УТВЕРЖДАЮ

Директор федерального

государственного

бюджетного учреждения науки

Института катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения РАН

Академик, Пармон В. Н.

«19» января 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Мацынина Алексея Александровича «Фазовые, структурные и магнитные превращения в пленочных системах Fe/Mn и Mn/Ge при вакуумном отжиге», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Детальные исследования фазовых, структурных и магнитных превращений в двухслойных и многослойных пленках представляют не только практический интерес для разработки и совершенствования технологий изготовления функциональных покрытий различного назначения, которые могут быть востребованы, например, в микроэлектронике, но и существенно расширяют фундаментальные знания о процессах массопереноса при взаимодействии компонентов в низкоразмерных структурах, механизме формирования промежуточных фаз и последовательности образования этих соединений.

Тонкопленочная система Fe-Mn интересна с научной и практической точки зрения благодаря уникальным свойствам, среди которых можно отметить инварный эффект и низкотемпературные мартенситные

превращения. Использование таких свойств в совокупности с нетривиальными магнитными характеристиками делают перспективным применение слоистых Fe-Mn структур в различных элементах электроники. Fe_xMn_{1-x} сплавы с малым содержанием Mn, относятся к разбавленным магнитным полупроводниками. Следует отметить, что механизмы, приводящие к возникновению ферромагнетизма в таких системах, до сих пор однозначно не выяснены, что не позволяет решить одну из основных проблем использования разбавленных магнитных полупроводников – повышение их температуры Кюри.

В последнее время все больше усилий исследователей направлены на поиск и синтез наноматериалов, сохраняющих ферромагнитный порядок выше комнатной температуры. В данном контексте для электроники и спинтроники интересна система Mn-Ge, в которой может существовать ферромагнитная фаза Mn_5Ge_3 с температурой Кюри выше комнатной. Развитие технологии и способов получения данной фазы являются одним из приоритетных направлений в области разработки методов синтеза и исследования свойств магнитных полупроводников Mn_xGe_{1-x}.

Межатомные взаимодействия в системах на основе Mn, Fe и Ge имеют достаточно сложный характер и в настоящее время остаются недостаточно изученными. Изучение твёрдофазных реакций с участием Mn и Ge, Mn и Fe и фазовых превращений в низкоразмерных структурах на их основе могут создать необходимый фундамент для понимания условия формирования магнитных фаз в таких системах. Таким образом, диссертационная работа А.А. Мацынина, посвященная исследованию фазовых, структурных и магнитных превращений в пленочных системах Fe/Mn и Mn/Ge при вакуумной отжиге, несомненно, является актуальной.

Диссертация построена достаточно традиционным образом: изложена на 110 стр. машинописного текста, включая 35 рисунков и 4 таблицы, и состоит из введения, обзора литературы, методической главы, содержащей

описание технологии получения, обработки и методов исследования образцов, и 4 глав, посвященных изложению экспериментальных результатов, основных выводов и списка использованных литературных источников (135 наименований).

Литературный обзор посвящен рассмотрению твердофазных реакций и их особенностей в массивных образцах и тонких пленках. Описываются известные особенности сплавов Fe-Mn и Mn-Ge бинарных систем. Рассматриваются различные аспекты, относящихся к разбавленным магнитным полупроводникам, такие как происхождение ферромагнетизма, особенности спинодального распада твердых растворов, а также возможность изменения физических свойств с помощью образования фаз Новотного. По результатам обзора литературы достаточно полно сформулированы задачи и нерешенные проблемы в данной области научных исследований. А.А. Мацынин использует в работе широкий набор современных методов исследования структуры, электронных и магнитных свойств слоистых структур. Корректность выполненных с их применением исследований, и достоверность полученных экспериментальных результатов не вызывает сомнения.

Для синтеза материалов автором использован метод последовательного вакуумного отжига, предварительно нанесенных в высоком вакууме двухслойных Fe/Mn и Mn/Ge плёнок. А. А. Мацыниным осуществлен синтез Fe_xMn_{1-x} сплавов, используя отжиг как поликристаллических Fe/Mn плёнок на стеклянных подложках, так и эпитаксиальных Mn/Fe(001) образцов, выращенных на подложке MgO(001). Представлен анализ магнитных свойств и структурных изменений, полученных автором образцов, содержащих аустенитную и мартенситную фазы, в зависимости от температуры отжига. Установлена фазовая последовательность синтезируемых пленок в зависимости от температуры термообработки. Отмечено и объяснено частичное восстановление Fe после отжига, связанное с окислением Mn в

Fe_xMn_{1-x} образцах выше 600 °C. Важно заметить, что восстановленные кристаллиты железа эпитаксиально связаны с подложкой MgO(001).

Обнаружено, что температура инициирования твердофазной реакции совпадает с температурой обратного мартенситного перехода системы Fe-Mn. Показано, что температура твердофазной реакции между слоями железа и марганца составляет около 220 °C. Установленные магнитные и структурные изменения при отжиге Fe/Mn плёнок позволяют предложить достаточно простой способ изготовления тонкопленочных Fe_xMn_{1-x} материалов с заданными характеристиками. Обсуждение результатов проведено на высоком профессиональном уровне с использованием современных научных представлений.

Последующие три главы посвящены изучению тонкопленочной системы Mn-Ge различного состава. Установлены фазовые последовательности и магнитные свойства плёнок 20Mn/80Ge, 60Mn/40Ge, 80Mn/20Ge составов при твердофазной реакции, определена температура (120°C) начала твердофазного синтеза. Полученные данные указывают на низкую температуру начала синтеза, что необходимо учитывать при изготовлении и эксплуатации элементов электроники на основе обсуждаемых структур. Экспериментально показано, что вне зависимости от состава первой образуется ферромагнитная фаза Mn_5Ge_3. Отмечено, что температура инициирования реакции в Mn/Ge плёнках совпадает с температурой спинодального распада в Mn_xGe_{1-x} твёрдом растворе.

На основании экспериментальных и литературных данных сделано достаточно обоснованное предположение, что причиной ферромагнетизма в разбавленном магнитном полупроводнике Mn_xGe_{1-x} является образование кластеров Mn_5Ge_3. Предложен способ увеличения температуры Кюри ферромагнитной фазы в результате образования фазы Новотного. Интересном результатом, полученным автором работы, является участие не только углерода, но и кислорода в образовании фазы Новотного. Изучение

условий образований таких фаз является одним из ключевых вопросов при разработке технологии изготовления материалов для спинтроники, которые имели бы наиболее высокие значения намагниченности насыщения и температуры Кюри.

А.А. Мацыниным представлена интересная, детально проработанная экспериментальная работа. Достоверность и корректность представленных результатов не вызывает сомнений. Полученные результаты согласуются с литературными данными. Сделанные выводы обоснованы. Автореферат отражает содержание диссертационной работы. Результаты достаточно полно опубликованы в реферируемых изданиях, прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях.

По диссертационной работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. в литературном обзоре диссертации процитированы работы (стр.23), в которых показано, что мартенситные превращения могут стимулировать твердофазные реакции. Применим ли данный тезис для пленочных систем, исследованных в данной работе. Было бы полезно, если бы автор перечислил соответствующие аргументы;
2. не совсем понятно, что автор подразумевает под химическим взаимодействием Ge с Mn, которое «является движущей силой атомного переноса во время твердофазного синтеза Mn_5Ge_3 фазы» (стр. 81). Слово «химическое» в данном контексте, на наш взгляд, не является информативным;
3. автор резонно отмечает, что влияние кислородных загрязнений на синтез Mn_5Ge_3 фазы нельзя избежать и в ультравысоком вакууме. Вместе с этим особенности образования фаз $Mn_5Ge_3C_xO_y$ в пленочных системах Mn/Ge (состава 80Mn/20Ge), по-видимому, зависят от остаточного давления кислорода над образцом, которое, к сожалению, практически не контролировалось в эксперименте при общем

остаточном давлении 10^{-6} Торр. Можно ли сделать оценки об условиях образования фаз $Mn_5Ge_3C_xO_y$, имеющих свойства, описанные в работе?

4. с какой точностью воспроизводятся температурные зависимости намагниченности для слоистых Mn-Ge систем с примесными атомами кислорода и/или углерода. Известно, что при подобных измерениях, когда происходит переход через точку Кюри для некоторых фаз, составляющих систему, примесные атомы могут сегрегировать на поверхность вследствие эффекта магнитострикции (см., например, [1]).
5. При создании многослойных пленок в работе автор использовал несколько типов подложек. Какова, по мнению автора, причина в различии свойств образцов, полученных на различных подложках (ср., например, спектры РФА на рис.21 и 23).

Диссертационная работа написана грамотно и легко читается. Вместе с этим текст диссертации, к сожалению, не лишен опечаток и неудачных выражений. Так, на странице 55 можно найти: «…реактивная способность марганца…» вместо «реакционная способность марганца» или «…для разрыва химической связи требуется температура плавления.» (на стр.5); некоторые опечатки: «…формированием слабомагнитных соединениях, имеющих температуру инициирования T ~ 300 °C.» (стр.86) и «…происходит за счет миграцией углерода и кислорода в Mn_5Ge_3 решетку…» (стр. 91) и др. На рисунке 19 не обозначены участки кривых, которые обсуждаются в тексте и на которые ссылаются на стр.58. Также на наш взгляд не совсем корректно говорить, что намагниченность одной из фаз имеет максимальное значение при температуре ~500 °C, если измерения не проводили при более высоких температурах (рис. 28 на ср.75, рис.33 на стр. 85).

Отмеченные недостатки диссертационной работы не меняют общей положительной оценки работы, не умаляют ее научных достоинств и высокой практической значимости. Диссертация А. А. Мацынина

---

[1] G. Ertl, Catalysis and surface phase transformation: Surface Science **152-153**, 1985, pp. 328-337.

представляет собой законченную самостоятельную научную работу в актуальной области, содержащую большой экспериментальный материал, имеющий принципиальную научную новизну.

По формальным признакам, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Мацынин Алексей Александрович заслуживает присвоение искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Диссертационная работа рассмотрена на семинаре лаборатории адсорбции 19.01.2015 года.

Полученные данные позволяют изготавливать тонкопленочные материалы систем Mn-Fe и Mn-Ge с прогнозированным фазообразованием, и требуемыми свойствами. Возникновения фазы Новотного с более высокими магнитными характеристиками простым способом дает огромный вклад в развитие материалов для спинтроники. Изученные в двух системах условия протекания твердофазных реакций, вносят существенный вклад в понимание механизмов этих реакций.

Зам. директора по науке ИК СО РАН,
зав. лабораторией адсорбции, д.х.н. О.Н. Мартьянов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5
Тел. (383) 330 96 87, e-mail oleg@catalysis.ru

Подпись О.Н. Мартьянова заверяю
Ученый секретарь ИК СО РАН,
к.х.н. А.А. Ведягин

СПИСОК

Опубликованных научных и учебно-методических работ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

№ п/п	Наименование работы	Вид работы	Выходные данные	Соавторы
1	2	3	4	5
1.	Состояние железа в наночастицах, полученных методом пропитки силикагеля и оксида алюминия раствором FeSO4	статья	Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – С. 771-781.	Бухтиярова Г.А., Якушкин С.С., Шуваева М.А., Баюков О.А.,, Мартьянов О.Н.
2.	Немонотонное поведение магнитосопротивлени е, гистерезис R (H) и низкотемпературная теплоемкость в магнитном поле сверхпроводника BaPbo.75Bio.25O3. Возможное проявление фазового расслоения	статья	ЖЭТФ. – 2010. – Т. 137. – Вып. 4. – С. 664-674.	Балаев Д.А., Дубровский А.А., Попков С.И., Шайхутдинов К.А. , Петров М.И., Мартьянов О.Н.
3.	Features of EPR Application to Systems Containing Paramagnetic Centers and Ferromagnetic Nanoparticles	статья	Applied Magnetic Resonance. – 2010. – Vol. 38. – P. 495-500.	Yakushkin S.S., Trukhan S.N., Yudanov V.F., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N.
4.	Facile synthesis of nanosized ε-Fe_2O_3 particles on the silica support	статья	J. of Nanoparticle Research. – 2011. – Vol. 13. – P. 5527-5534.	Martyanov O.N., Bukhtiyarova G.A., Shuvaeva M.A., Bayukov O.A., Yakushkin S.S.

5.	Magnetic properties of few nanometers epsilon-Fe_2O_3 nanoparticles supported on the silica	статья	J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 044312 – 044315.	Yakushkin S.S., Dubrovskiy A.A., Balaev D.A., Shaykhutdinov K.A., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N.
6.	Effect of calcination temperature on the physicochemical and catalytic properties of $FeSO_4/SiO_2$ in hydrogen sulfide oxidation	статья	Kinetics and Catalysis. – 2011. – V. 52. – P. 896-906.	Shuvaeva M.A., Delii I.V., Mart'yanov O.N., et al.
7.	Магнитные свойства вещества. Часть 1. Основы строения	учебно-методическое пособие	Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – 2012.	Трухан С.Н., Мартьянов О.Н.
8.	Hyperfine Interactions of Narrow-line Trityl Radical with Solvent Molecules	статья	Journal of Magnetic Resonance. – 2013. – Vol. 233. – P. 29 – 36.	Trukhan S.N., Yudanov V.F., Tormyshev V.M., Rogozhnikova O.Y., Trukhin D.V., (всего 9 чел.)
9.	Ферромагнитный резонанс дисперсных магнетиков. Дополнение к курсу лекций «Магнитные свойства вещества»	учебно-методическое пособие	Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – 2013.	Трухан С.Н., Якушкин С.С., Мартьянов О.Н.

10.	Условия формирования магнитоупорядоченной фазы epsilon-Fe_2O_3. Исследование методом ФМР in-situ	статья	ЖСХ. – 2013. – Т. 54. – С. 838 – 844.	Якушкин С.С., Бухтиярова Г.А., Мартьянов О.Н.
11.	Surface effects and magnetic ordering in few-nanometer-sized - Fe_2O_3 particles	статья	J. of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114. – P. 163911 – 163915.	Balaev D.A., Dubrovskiy A.A., Shaykhutdinov K.A., Bayukov O.A., Yakushkin S.S., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N.
12.	Size control in the formation of magnetite nanoparticles in the presence of citrate ions	статья	Materials Chemistry and Physics. – 2014. – Vol. 145. – P. 75 – 81.	Kirillov V.L., Balaev D.A., Semenov S.V., Shaikhutdinov K.A., Martyanov O.N.

Список верен:

Директор ИК СО РАН _____ В.Н. Пармон
расшифровкой

Ученый секретарь ИК СО РАН _____ А.А. Ведягин
расшифровкой