

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Кузьминой Алины Сергеевны «Структура и физические свойства тонкоплёночных разбавленных магнитных полупроводников на основе оксида цинка, полученных методом импульсного лазерного осаждения», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Кузьминой А.С. охватывает очень актуальную и активно исследуемую в настоящее время тематику – так называемую полупроводниковую спинтронику. В качестве объекта исследования взят оксид цинка, являющийся широкозонным полупроводником. Достаточно интересным и не до конца понятным свойством этого материала является возможность реализации высокотемпературного ферромагнетизма. Ясно, что в соединении ZnO появление магнитных свойств возможно при некотором нарушении структурного порядка, состава (частичного замещения), стехиометричности и т.п. И в наибольшей степени указанные пути воздействия на такой материал могут проявляться для плёночных образцов или наноразмерных частиц. И здесь появляется уникальная возможность получения полупроводникового материала, обладающего магнитными (ферромагнитными) свойствами, что даёт возможность использования такого материала в качестве элемента устройств, использующих спин электрона, т.е. устройств, обладающих магнитосопротивлением. Вышесказанное определяет и актуальность, и практическую значимость диссертационной работы Кузьминой А.С.

Диссертация содержит введение, обзор литературы, методическую главу, три оригинальных главы, по исследованию тонких плёнок ZnO, легированных, соответственно, кобальтом, марганцем и литием, а также заключение и список литературы.

Во введении и первой главе, помимо обоснования актуальности, новизны и практической значимости работы, определения цели работы и формулировки положений, выносимых на защиту, дан развёрнутый обзор, посвящённый истории развития полупроводниковой спинтроники, самому материалу – оксиду цинка, а также основным деталям и нюансам, возникающим при получении тонких плёнок, и современному состоянию исследованию легированных ZnO материалов. Отдельно отмечу качественный уровень обзора (пункты 1.3–1.5), в котором даны как общие определения классификации тонких плёнок, так методы их получения, и особое внимание уделено методу импульсного лазерного осаждения, используемому в диссертационной работе. Несомненно, что эта часть

обзорной главы (пункты 1.3–1.5) достойна отдельной публикации в качестве учебного пособия студентов технических и физических специальностей. В результате, в первой обзорной главе автор «подводит» читателя к выводу о необходимости исследований тонких плёнок ZnO с различным легированием и, фактически, обосновывает цель и задачи работы. Отмечу, что в начале каждой из оригинальных глав, на основании выводов к главе 1, дополнительно обосновываются задачи, решаемые в этих главах.

Вторая глава диссертации посвящена описанию экспериментальных методик и установок, используемых в диссертационной работе. Это и установки для импульсного лазерного осаждения, использованные для получения плёнок, и условия синтеза полученных плёнок  $Zn_{1-x}L_xO$ , где  $L = Mn, Co, Li$ , и методы характеристики плёнок (рентгеновская дифракция, атомно-силовая микроскопия, растровая электронная микроскопия и др.), и методы исследования физических свойств (магнитометрия, эффект Холла). Приятно отметить комплексный подход, применяемый для характеристики получаемых объектов и исследования их физических свойств.

Далее в следующих трёх главах (третья, четвёртая и пятая главы) автор методично описывает получаемые экспериментальные результаты и проводит их анализ с использованием современных подходов, применяемых к подобным объектам, причём, делаемые выводы и предположения проходят «проверку на прочность», в том числе, на основании подробной характеристики плёнок. Эти три главы, по очереди, посвящены результатам, полученным на плёнках  $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $Zn_{1-x}Mn_xO$ ,  $Zn_{1-x}Li_xO$ . Отмечу, что в каждом случае есть подробные результаты состава, структуры и морфологии получаемых плёнок, электрические (эффект Холла, удельное электросопротивление) свойства, магнитные свойства. Отмечу основные результаты, полученные автором в обсуждаемых главах.

В третьей главе показано, что наблюдаемые магнитные свойства  $Zn_{1-x}Co_xO$  связаны с тем, что при концентрации  $x \approx 0.1$  начинает формироваться «металлический» кобальт, а при концентрации  $x \approx 0.13$  образуется оксид кобальта ( $Co_3O_4$ ). Концентрация носителей (электронов) вследствие легирования изменяется в пределах  $0.5-8.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

В четвёртой главе установлено, что при замещении цинка на марганец до  $x = 0.08$  посторонних фаз не образуется, концентрация электронов составляет  $\sim 10^{20}-10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Кроме того, исследованные плёнки демонстрируют ферромагнитное поведение при комнатной температуре, которое, по мнению автора, может быть следствием двух механизмов: ферромагнитный обмен между катионами  $Mn^{2+}$  посредством кислородных вакансий и суперобменное взаимодействие между кислородными вакансиями. Обнаружено

колоссальное (до 200%) магнитосопротивление при низких температурах. Причём, функция магнитосопротивления от внешнего магнитного поля немонотонна: есть участок в области слабых полей с положительным магнитосопротивлением (механизм Шкловского), участок колоссального отрицательного магнитосопротивления (при переходе от прыжковой к зонной проводимости), и далее – в области полей более 10 Т участок с отрицательным магнитосопротивлением, линейным по полю. Указанные результаты, пожалуй, можно назвать самыми интересными и значимыми результатами данной диссертационной работы.

В пятой главе исследовано влияние замещения ZnO на Li (до 6 ат. %). Получаемые плёнки обладают электронной проводимостью, и автором предложена методика получения дырочной проводимости, позволяющая получать концентрацию дырок в диапазоне  $10^{16}$ - $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Кроме того, по результатам исследования магнитных свойств установлено, что полученные плёнки  $Zn_{1-x}Li_xO$  демонстрируют слабый ферромагнетизм при комнатной температуре.

Указанные выше результаты, полученные в этих трёх главах диссертации, несомненно, имеют научную новизну, получены впервые и являются важными для понимания физических механизмов, определяющих транспортные, магнито-транспортные и магнитные свойства тонких плёнок на основе оксида цинка.

Практическая значимость работы заключается в развитии технологических методик получения тонкоплёночных наноразмерных материалов, обладающих рядом физических свойств, таких как полупроводниковое поведение, высокотемпературный ферромагнетизм, магниторезистивный эффект, необходимых для дальнейших применений этих перспективных материалов в микроэлектронике.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Автором используются сертифицированные установки, апробированные методики физических исследований и общепринятые подходы к анализу получаемых результатов. Результаты опубликованы в рецензируемых журналах (четыре статьи в журналах из перечня ВАК). Особо отмечу публикацию в высокорейтинговых журналах Mat. Chem. Phys. и Scientific Reports.

Работа написана грамотным языком, и только при очень внимательном прочтении я нашёл, пожалуй, единственный стилистический недочёт: на стр. 5 диссертации (и стр. 3 автореферата) присутствует фраза «... физическая природа возникновения этих параметров, причём, под «параметрами» понимаются и концентрация носителей, и электросопротивление, и ферромагнитное упорядочение.

Замечания к диссертации касаются, в основном, недостатка анализа магнитных свойств плёнок для случаев легирования кобальтом и марганцем. В первом случае (глава 3, п.п. 3.4) автор аппроксимирует кривые намагничивания при комнатной температуре и получает значения коэрцитивной силы  $H_c$ . Ввиду малости магнитного сигнала значения  $H_c$  определены с большой погрешностью и это видно на вставке рис. 3.15 – петли сдвинуты по оси  $H$ , что явно является следствием погрешности. Возможно для этого случая и не стоило приводить данные в области малых полей (где относительная погрешность большая), поскольку ясно, что коэрцитивная сила составляет всего десятки Эрстед, и это практически не сказывается на выводах к главе 3, из которых следует, что «высокотемпературный ферромагнетизм имеет кластерную природу...», т.е., фактически, определяется наночастицами кобальта в металлическом состоянии.

Для плёнок  $Zn_{1-x}Mn_xO$  автор приводит температурные зависимости намагниченности, измеренные в режимах охлаждения без внешнего поля и в поле – рис. 4.7. И единственным комментарием к этим данным (совпадение зависимостей  $J(T)$  при различных режимах) является «отсутствие суперпарамагнитной и антиферромагнитной фаз в синтезированных плёнках». С этим можно согласиться, но автор не интерпретирует наблюдаемое из данных рис. 4.7 сильное возрастание магнитного момента (намагниченности) в области низких температур (ниже  $\sim 20$  К). По версии оппонента, это может быть спин-стекольное состояние (переходящее в парамагнитное) части атомов марганца, но для интерпретации данных необходимы дополнительные измерения кривых намагничивания в области низких температур и более подробные прецизионные исследования температурных зависимостей магнитного момента плёнок.

Кроме того, достаточно слабо прокомментирован линейный участок магнитосопротивления плёнок  $Zn_{1-x}Mn_xO$  в области сильных магнитных полей. Использование диапазона полей до  $\sim 13$  Т для исследования магнитосопротивления является «украшением» (сильным моментом) диссертации, однако механизм отрицательного линейного магнитосопротивления не ясен. Автор ограничивается фразой, что это «... связано с процессом магнитного рассеяния ионов  $Mn^{2+}$  в пара- или антиферромагнитном состоянии». Хотя, возможно, только последующие исследования могут пролить свет на этот вопрос.

Естественно, указанные замечания не влияют ни на выводы к главам диссертации, ни на общие выводы диссертационного исследования, с которыми оппонент согласен, ни на общее положительное впечатление от диссертационной работы.

Считаю, что диссертационная работа Кузьминой А.С. является законченным научным исследованием с чётко поставленной целью работы, достигнутой за счёт применения современных методов приготовления образцов, их характеристики и физических исследований, а также корректно проведённого анализа полученных результатов. Содержание автореферата соответствует содержанию и выводам диссертации.

Результаты диссертации могут быть рекомендованы к дальнейшему использованию в ВУЗах и академических институтах, таких как ИФ им. Киренского СО РАН, ИФП СО РАН, ИФМ УрО РАН, СФУ и др.

Можно заключить, что диссертационная работа Кузьминой А.С. соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Кузьмина А.С., несомненно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук

(01.04.07 – физика конденсированного

состояния), доцент, директор Института

физики им. Л. В. Киренского Сибирского

отделения Российской академии наук –

обособленного подразделения

ФИЦ КНЦ СО РАН (ИФ СО РАН)

*Согласен на обработку персональных данных*



Балаев Дмитрий Александрович

Адрес: 660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 38

Тел.: + 7 (391) 243-26-35

E-mail: [dabalaev@iph.krasn.ru](mailto:dabalaev@iph.krasn.ru)

Подпись Д.А. Балаева заверяю:

Учёный секретарь ИФ СО РАН

кандидат физико-математических наук



Злотников Антон Олегович

«01» сентября 2017 г.