

На правах рукописи



Смирнова Мария Николаевна

**ФОРМИРОВАНИЕ ГОМОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА**  
 **$\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$**

02.00.21 – Химия твердого тела

**Автореферат**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

Москва 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

**Научный руководитель:** Кецко Валерий Александрович, доктор химических наук, заведующий центром коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН

**Официальные оппоненты:** Кузьмина Наталия Петровна, доктор химических наук, профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет

Лысков Николай Викторович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики РАН

**Ведущая организация:** Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «29» ноября 2016 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Автореферат и диссертацию см. на сайте [www.igic.ras.ru](http://www.igic.ras.ru).

Автореферат разослан 25 октября 2016 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук

М.А. Рюмин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

Создание пленок ферритов на полупроводниковых подложках является одним из перспективных направлений материаловедения. Комбинация полупроводниковых активных компонентов и пассивных элементов на основе пленок ферритов позволит создавать устройства с характеристиками, недоступными современной микроэлектронике [1-6].

В настоящее время в результате исследований галлий-замещенных ферритов магния созданы материалы состава  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ , сочетающие магнитные (температура Кюри  $t_K = 180^0C$ ) и полупроводниковые (ширина запрещенной зоны  $\Delta E = 1.9$  эВ) характеристики [3-6].

Однако пленки  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$  микроэлектронного качества до сих пор не получены. Связано это с тем, что в процессе кристаллизации ферритов при высоких температурах происходят взаимодействия между компонентами гетероструктур, а также процессы диффузии на межфазной границе. Это негативно влияет на функциональные характеристики материала и существенно ограничивает их практическое использование.

В связи с этим цель работы – исследование закономерностей формирования гомогенных порошкообразных материалов  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$  для создания на их основе пленочных структур на подложках Si с минимизированными взаимодействиями и диффузионными процессами, протекающими между компонентами гетероструктур в процессе кристаллизации пленок.

В качестве объектов исследования были выбраны нанокристаллические порошкообразные материалы  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ , их предшественники (растворы и гели с брутто-отношением  $Mg:Fe:Ga = 1:1.6:0.4$ ), а также пленочные гетероструктуры  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4/Si$  с наноразмерными барьерными слоями  $SiO_2$  и  $TiO_2$ .

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование особенностей формирования гомогенных порошкообразных материалов состава  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ , полученных методом сжигания геля;
- разработка методики расчета температуры горения гелей и термических параметров, сопровождающих этот процесс;

- разработка способа получения гомогенных нанокристаллических порошкообразных гомогенных материалов  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  без углеродсодержащих примесей с узким распределением частиц по размерам;
- исследование магнитных свойств порошкообразных материалов  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  с помощью нейтронной дифракции и вибрационной магнитометрии;
- физико-химический анализ возможных взаимодействий  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  с  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , которые используются в качестве буферных слоев при создании пленочных структур;
- оценка стабильности межфазных границ в гетероструктурах, исходя из результатов анализа профилей их поперечных сечений;
- разработка методики получения пленок  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  на подложках Si с минимизированными процессами диффузионного обмена и взаимодействий на межфазных границах.

#### **Научная новизна.**

- экспериментально установлены особенности формирования порошкообразных материалов  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ , полученных методом сжигания с использованием в качестве восстановителей глицина, а также смесей глицина с уротропином, крахмалом и мочевиной;
- разработан способ получения гомогенных нанокристаллических порошкообразных материалов  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  без углеродсодержащих примесей с унимодальным распределением частиц по размерам;
- предложена методика определения температуры горения гелей и термических параметров, сопровождающих этот процесс;
- выявлены преимущества использования барьерного слоя диоксида кремния по сравнению с диоксидом титана для создания гетероструктур  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{Si}$  со стабильными межфазными границами;
- предложена методика создания поликристаллических пленок на подложках Si с минимизированными процессами диффузии на межфазных границах и взаимодействиями между компонентами гетероструктур.

#### **Практическая значимость.**

На основе разработанного способа получения порошкообразных материалов  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  и предложенной методики создания пленок  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  на подложках Si, при которых твердофазные взаимодействия

между компонентами и диффузионные процессы на межфазной границе минимизированы, могут быть созданы структуры, являющиеся перспективными для разработки нового класса магнитоэлектронных устройств.

**Основные положения, выносимые на защиту.**

– особенности процесса формирования геля и его термическое поведение при синтезе порошкообразных материалов  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  методом сжигания с использованием в качестве восстановителей глицина, а также смесей глицина с уротропином, крахмалом и мочевиной;

– способ получения гомогенных поликристаллических наноразмерных порошкообразных материалов  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  с функциональными характеристиками, необходимыми для создания пленочных гетероструктур  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  микроэлектронного качества;

– методика расчета температуры горения гелей и других термических параметров этого процесса;

– влияние используемых при сжигании восстановителей на свойства порошкообразных материалов  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ ;

– методика создания поликристаллических пленок  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  на подложках Si с барьерным слоем  $\text{SiO}_2$ .

**Личный вклад автора.** В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором за время учебы в очной аспирантуре в период 2012 – 2016 гг. в центре коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН.

Личный вклад диссертанта состоит в проведении основного объема описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных данных, подготовке и оформлении публикаций. Постановка задач исследования, определение способов их решения и обсуждение всех полученных результатов происходило при непосредственном участии автора.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в пунктах: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 3. Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе

зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов; 7. Установление закономерностей "состав – структура – свойство" для твердофазных соединений и материалов. 10. Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

Настоящая работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (гранты № 10-08-01122-а и № 13-08-12402), программ Президиума РАН 8П14 и 8П15, а также фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере («Умник», № 8555ГУ/2015).

**Апробация работы.** По материалам работы были представлены доклады на следующих международных и всероссийских научных конференциях и конкурсах: IV, V и VI Конференция молодых Ученых ИОНХ РАН (Москва, 2014, 2015, 2016), IV Международная научная конференция «Наноструктурные материалы - 2014: Беларусь-Россия-Украина» (Минск, 2014), III Международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследования неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Суздаль, 2014), XI и XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» ИМЕТ РАН (Москва, 2014, 2015), XIII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы» (Звенигород, 2014), Весенний и осенний финалы по программе «УМНИК» (Москва, апрель 2015, октябрь 2015), Всероссийская научная конференция «II Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2015), Форсайт-сессия «Индустрия тонкопленочных технологий» (Сколково, 2015), IX Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, май 2016).

**Публикации по теме диссертации.** Содержание работы опубликовано в 5 статьях в рецензируемых российских научных журналах из списка ВАК, а также в 12 тезисах докладов Всероссийских и Международных научных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов и списка литературы. Работа изложена на 132 страницах, содержит 58 рисунков и 20 таблиц.

# **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

## **Введение**

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, поставлены цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

## **1. Обзор литературы**

Обзор литературы состоит из 3-разделов. В первом разделе представлены краткие сведения о материалах, которые используются в спинтронных устройствах. Приведен сравнительный анализ магнитных полупроводниковых материалов, основные направления их поиска. Второй раздел посвящен методам синтеза ферритов и других оксидных порошков. При этом особое внимание уделено методу сжигания геля, как одному из наиболее перспективных. В третьем разделе рассматривается структура и свойства феррит-шпинелей. Результатом обзора литературы является обоснование актуальности работы, ее целей и задач.

## **2. Экспериментальная часть**

### ***2.1 Синтез порошкообразных материалов $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$***

Синтез порошков  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$  осуществлен методом сжигания геля. Исходный раствор нитратов металлов готовили путем растворения металлических магния (х. ч.), галлия (ос. ч.) и карбонильного железа (ос. ч.) в мольном соотношении 1 : 0.4 : 1.6 в разбавленной (1 : 3) азотной кислоте («ос.ч 18-4»). В качестве восстановителей (топлива) использовали глицин ( $H_2N-CH_2-C(O)OH$  «ч.д.а») и смеси глицина с уротропином ( $C_6H_{12}N_4$ , «ч.д.а»), крахмалом ( $C_6H_{10}O_5$  «ч.д.а») и мочевиной ( $(NH_2)_2CO$  «ч.д.а»). Стехиометрическое соотношение нитратов металлов и восстановителей/восстановительных смесей рассчитывалось методом кислородного баланса [5].

Полученные растворы упаривали в фарфоровых чашах при перемешивании на электрической плитке при  $\sim 100^\circ C$  до состояния гелей. При температуре  $> 100^\circ C$  начиналась интенсивная реакция горения, в результате которой образовывались порошки коричневого цвета. Дальнейшая термическая обработка порошков проводилась при  $600^\circ C$  (3ч) и  $700^\circ C$  (3ч).

### ***2.2. Синтез пленок***

Синтез пленок состава  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$  на подложках Si марки КБЭ-2 (100) диаметром 76 мм осуществлялся методом ионно-лучевого распыления керамической мишени пучком ионов аргона с энергией от 500 до 2000 эВ, плотность тока пучка при этом изменялась от 0.2 до 0.5  $mA/cm^2$ , скорость

осаждения пленки - 0.15–0.42 мкм/ч. Предельный вакуум составлял менее  $5 \times 10^{-4}$  Па, а рабочее давление после напуска аргона не превышало  $2 \cdot 10^{-2}$  Па.

Перед напылением  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  с поверхности кремния предварительно удаляли естественный слой  $\text{SiO}_2$ , а затем в едином вакуумном цикле  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  распыляли либо непосредственно на Si, либо на слои  $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$  толщиной 10–40 нм. Слои  $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$  на Si, в свою очередь, были предварительно сформированы в едином вакуумном цикле перед распылением  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ . Последующую кристаллизацию осажденных аморфных пленок проводили на воздухе, варьируя скорость нагрева, а также длительность и температуру отжига.

### **2.3 Методы исследования.**

Содержание катионов в реакционных смесях и порошках  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  контролировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с помощью ИСП-масс-спектрометра (Agilent 7500 ce Agilent Technologies, ИФХЭ РАН). ИК-спектры упаренных ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) реакционных смесей и гелей в области  $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1\text{ см}^{-1}$  записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИНФРАЛИУМ ФТ-02 (НПФ АП «Люмекс, ИОНХ РАН»). Образцы готовили либо в виде суспензии в вазелиновом масле, либо в виде пленок. Термический анализ гелей проводили в потоках воздуха и аргона с помощью синхронного термоанализатора ТГ/ДСК/ДТА (SDT Q600, ИОНХ РАН). Температуру пламени при горении гелей измеряли универсальным цифровым вольтметра-мультиметром (GW Instek, GDM8145, ИОНХ РАН). СНN-анализ проводили на анализаторе EA 3000 EuroVector, ИОНХ РАН. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8, ИОНХ РАН (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ) в интервале углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$  с шагом сканирования  $0.0133^\circ$ . Обработка результатов производилась с помощью программного пакета для анализа рентгеновских данных DIFFRAC.EVA. Средний диаметр кристаллитов рассчитывали с использованием формулы Селякова-Шеррера. РФА пленок выполнен на дифрактометре ДРОН-3М (ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению"). Микроструктуру порошков  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  анализировали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на базе двухлучевой системы (FIB/SEM) NVision 40 (CarlZeiss, Германия, ИОНХ РАН). Состояние поверхности, поперечных сечений, а также толщины пленочных гетероструктур исследовали с помощью установки (FIB/SEM) Helios NanoLab (FEI Company, США, МИРЭА). Исследования магнитных характеристик образцов проводили на вибрационном магнитометре «Liquid Helium Free High Field Measurement System» (Cryogenic LTD,

Великобритания, ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению"). Исследование кристаллической и магнитной структуры порошкообразных образцов проводили с помощью импульсного реактора ИБР-2 (Дубна). Измерение нейтронограмм высокого разрешения осуществлялось детекторами, расположенными при средних углах рассеяния  $\pm 152^\circ$ , в интервале межплоскостных расстояний от 0.6 до 3.6 Å. Анализ нейтронограмм по методу Ритвельда выполнялся с использованием программного пакета FullProf.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Исследование исходного раствора нитратов металлов и структуры гелей

Для выявления особенностей начальных стадий формирования порошкообразных материалов  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ , полученных методом сжигания, проведены ИК-спектральные исследования исходных реагентов и приготовленных на их основе гелей. Показано, что образование полимерной структуры гелей происходит главным образом за счет формирования разветвленной системы водородных связей с участием  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ -групп и молекул воды. При этом, глицин во многом способствует этому процессу, выполняя роль бидентатного лиганда. Данные особенности структуры гелей определяют гомогенность конечного продукта.

#### 3.2. Термические исследования гелей

При нагревании гелей в потоке воздуха в диапазоне 25-600 °С происходит многоступенчатое уменьшение их масс (рис. 1). При этом общие потери массы образцов составляют от 75 до 80 %. Эти данные использовались для определения содержания воды в гелях, формальный состав которых можно представить следующим образом:



При составлении формул не учитывали возможные химические превращения глицина и других восстановителей.

Исходя из результатов ТГ, на примере геля с глицином (гель (1)), показано, что возгоранию образца предшествуют процессы частичного восстановления-окисления катионов железа ( $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) с участием некоторого количества образующегося аммиака и кислорода. Это предположение подтверждено результатами ТГА-ДСК геля (1) в потоке аргона, а также геля, не

содержащего катионы  $Fe^{3+}$ , который был получен при синтезе порошка  $MgAl_2O_4$ .

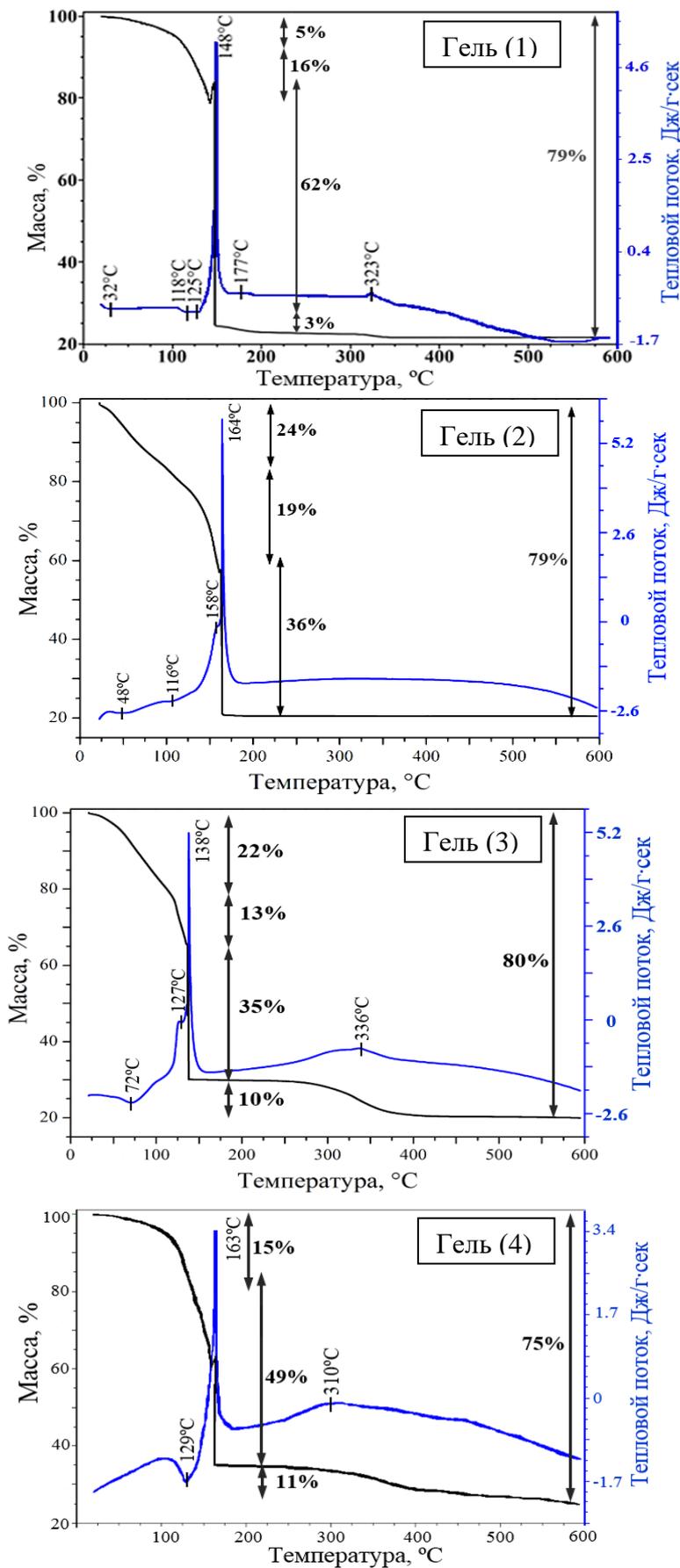


Рис. 1.  
ТГА–ДСК гелей  
(1), (2), (3) (4)

При температуре  $\sim 135-165$  °С (рис. 1) наблюдается резкая потеря массы, сопровождаемая значительным экзотермическим эффектом на кривой ДСК. Это связано с горением гелей. Очевидно, что данный температурный интервал характеризует возгорание гелей, а реальная температура горения образцов значительно выше. В связи с этим, для определения температуры горения гелей была разработана методика расчета, основанная на результатах ДСК.

Для расчета температуры горения была рассмотрена зависимость теплового потока ( $q$ ) от времени ( $\tau$ ) при нагревании гелей. На примере геля (1) (восстановитель-глицин) показано, что во время горения тепловой поток ( $q$ ) положителен, а на остальном временном интервале - отрицателен (рис.2).

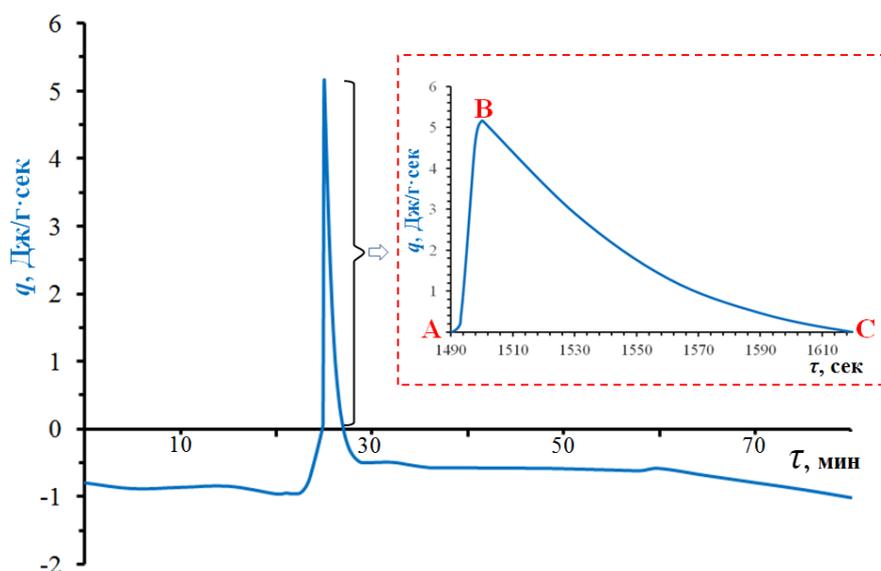


Рис. 2. Зависимость теплового потока ( $q$ ) от времени протекания реакции ( $\tau$ ).

Площадь фигуры  $ABC$  при  $q > 0$  отображает количество тепла ( $Q_{об}$ ), которое выделяется при горении геля и расходуется на обогрев тигля с образцом. Для определения  $Q_{об}$  кривая  $ABC$  была аппроксимирована формулой вида:

$$Q_{об} = \int_a^{130} 0.9 \cdot \tau^b \cdot e^{c\tau} d\tau$$

где  $b = 0,27$  и  $c = - 0,03$ . Таким образом, значение  $Q_{об}$  составило 272 Дж/г.

С другой стороны,  $Q_{об}$  можно рассчитать, исходя из массы тигля и разности температур внутренней ( $t_{об.2}$  – искомая температура горения гелей) и внешней поверхностей дна тигля ( $t_{об.1}$  – температура, фиксируемая термоанализатором во время горения геля, равна  $\sim 150$ °С), а также

теплоёмкости материала (алунд), из которого изготовлены тигли ( $C_{p.a.} = 0,96$  Дж/г·К при 150°C) [6, 7]:

$$Q_{об} = m_T \cdot C_{p.a.} \cdot (t_{об.2} - t_{об.1})$$

Отсюда следует, что

$$t_{об.2} = Q_{об} / (m_T \cdot C_{p.a.}) + t_{об.1}.$$

В итоге, используя метод последовательных приближений, была определена температура горения ( $t_{об.2}$ ) геля (1), равная 1100°C. Полученный результат был подтвержден с помощью прямого измерения температуры пламени во время горения этого геля малоинерционной платина-платинородиевой термопарой ( $d = 0,2$  мм).

Результаты ДСК-ТГ также указывает, что в процессе горения гелей происходит значительный разогрев не только тигля с образцом, но и эталонного тигля ( $t_3$ ).

Данные термического анализа и рассчитанные, согласно следствию из закона Гесса, тепловые эффекты реакций получения  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ , позволили определить температуру газов ( $t_{газ.см.}$ ), выделяющихся при горении гелей и удаляющихся вместе с потоком воздуха (100мл/мин). Данные тепловые эффекты также использовались для расчета температуры адиабатического горения образцов ( $t_{ad.}$ ):

$$t_{ad} = t_0 + (Q / \sum n \cdot C_{p0})$$

где  $Q$  (-ΔH) – тепловой эффект реакции (кДж/моль);  $t_0$  – температура, равная 25°C;  $\sum n \cdot C_{p0}$  – сумма теплоемкостей продуктов реакции (кДж/моль·град) при постоянном давлении, с учетом стехиометрических коэффициентов уравнений реакций получения  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ .

Такой подход дает существенно завышенные результаты относительно реальной температуры горения (табл. 4). Это связано с тем, что в данном случае горение рассматривается как изолированный процесс, при котором не происходит обмена теплотой и веществом.

Таблица 4. Параметры горения гелей

№ геля (топливо)	Масса газов на 1г. геля, г	$t_{об}$ , °C	$t_3$ , °C	$t_{газ.см.}$ , °C	$t_{ad}$ , °C
1 (глицин)	0.79	1100	570	245	3000
2 (глицин+уротропин)	0.81	1040	580	220	3200
3 (глицин+крахмал)	0.81	920	560	180	2900
4 (глицин+мочевина)	0.80	815	480	250	2600

Результаты расчетов параметров горения гелей, согласно выше представленному описанию, представлены в табл. 4.

Таким образом, термические исследования указывают, что наиболее высокая температура горения характерна для геля (1). Вероятно, это связано с тем, что данный образец содержит наибольшее количество глицина. Уменьшение его содержания в гелях (2), (3), (4) привело к снижению температуры горения. Следует отметить, что согласно результатам ТГ-ДСК (рис. 1) самое быстрое протекание реакции горения (78 сек.) характерно для образца (2), содержащего в качестве восстановителя смесь глицина с уротропином.

### **3.3. Физико-химический анализ порошков $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$**

Результатом сжигания гелей (1), (2), (3), (4) является образование порошков коричневого цвета (1), (2), (3), (4), соответственно.

Данные ТГ-ДСК и элементного С, N, H – анализа порошков свидетельствуют о том, что после синтеза они содержат незначительное количество углеродсодержащих примесей. На рентгенограммах (рис. 3) порошков после сжигания и охлаждения зафиксированы рефлексы кристаллического  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$  ( $2\theta = 30,179^\circ, 35,555^\circ, 57,150^\circ, 62,800^\circ, 43,214^\circ, 53,611^\circ$ ). Доля аморфной фазы в них незначительна и составляет ~1-2 %. Это оценивалось по отношению интенсивности рефлексов аморфной и кристаллической фаз.

В результате отжига при 600 и 700 °С были получены однофазные поликристаллические порошки с унимодальным распределением частиц по размерам без углеродсодержащих примесей (рис. 3.). При этом средний размер кристаллитов, рассчитанный из данных РФА, в пределах погрешности согласуются с результатами исследований РЭМ порошков (рис. 3.). Полученные данные свидетельствуют, что наиболее мелкодисперсными являются порошки (2, глицин+уротропин ) и (3, глицин+крахмал). Очевидно, это связано с определяющей ролью восстановителей в образовании структуры гелей и горении. При этом отметим, что согласно РЭМ-изображениям, наиболее унимодальным в распределении частиц/кристаллитов по размерам является порошок (2).

Рассчитанный на основе результатов РФА параметр элементарных ячеек (а) порошков в пределах погрешности не зависит от применяемых при синтезе восстановителей и составляет  $8,360 \pm 0,008 \text{ \AA}$ . С учетом этих данных были рассчитаны рентгеновская плотность порошков ( $d_x$ ), радиус тетраэдрических ( $r_{8a}$ ) и октаэдрических ( $r_{16d}$ ) пустот, среднее расстояние металл – кислород ( $d_{8a}$ ,

$d_{16d}$ ) (табл. 5). При сопоставлении характеристик полученных порошков  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$  с данными литературы [2, 3], видно, что для исследуемых образцов намагниченность насыщения несколько меньше. Очевидно, это объясняется размерным фактором.

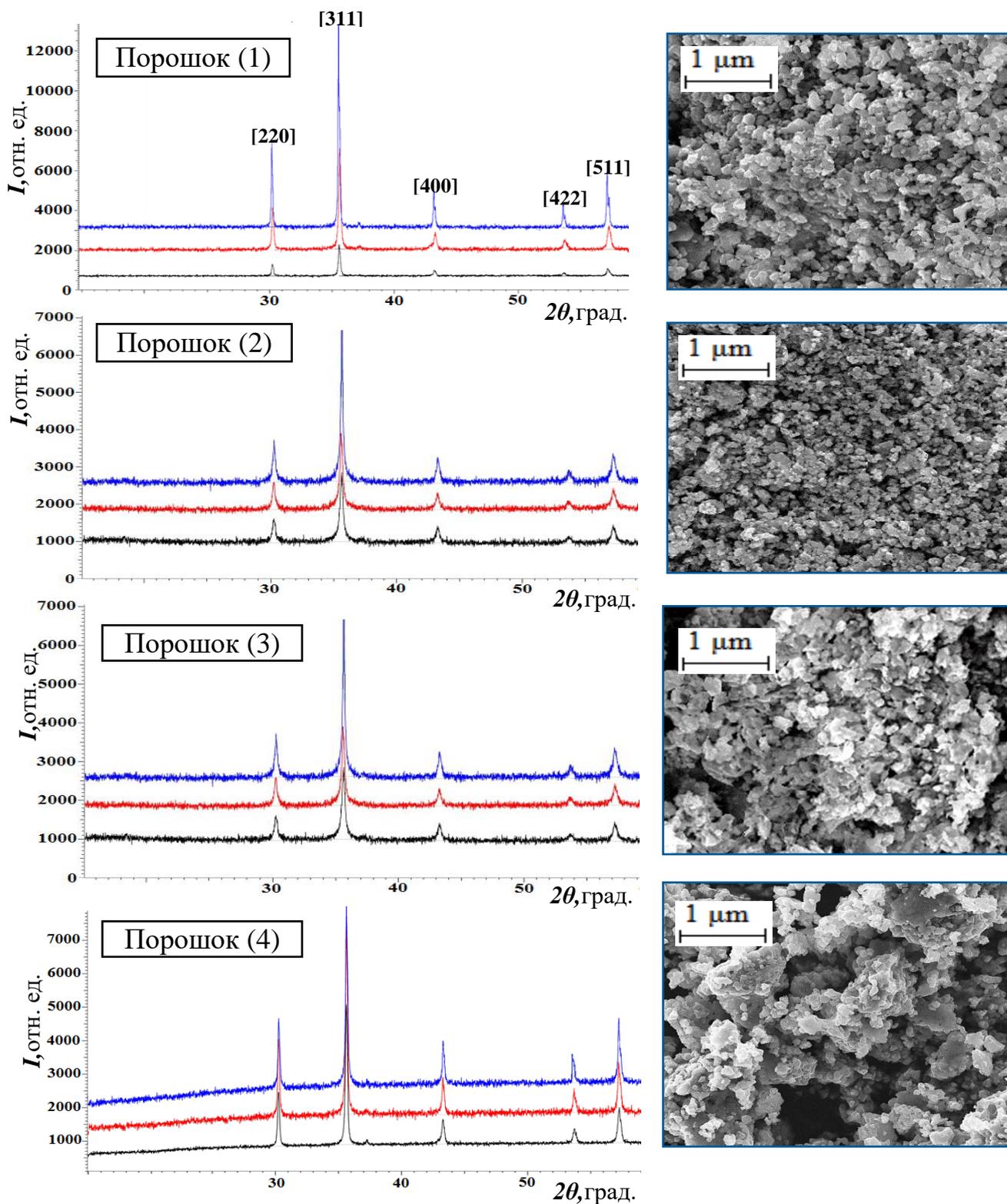


Рис. 3. Результаты РФА-анализа (черный – после синтеза, красный и синий – отжиг 600 и 700°C) и РЭМ-изображения порошков  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$

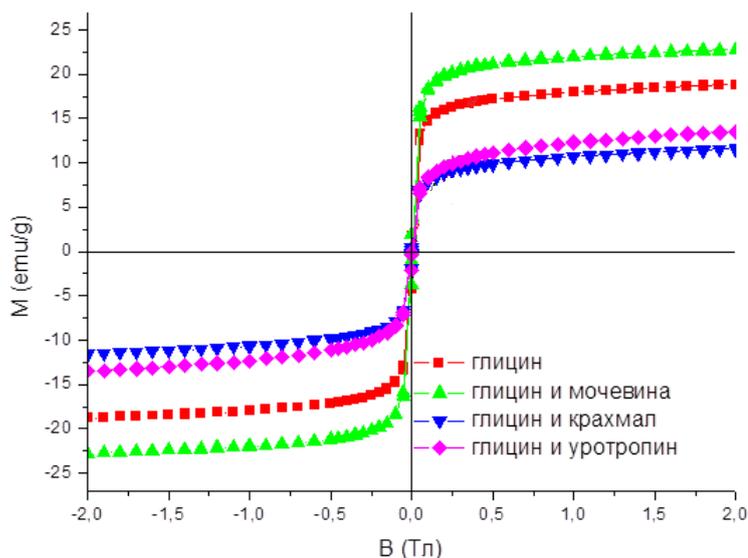


Рис. 4.  
Полевые зависимости удельной намагниченности порошков  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$  в зависимости от используемых восстановителей.

Определенные экспериментально значения намагниченности порошков в состоянии насыщения использованы для расчета магнитного момента и распределения катионов  $Fe^{3+}$  в тетраэдрических (8A) и октаэдрических (16d) пустотах (табл. 6). В пределах погрешности для порошков характерно распределение катионов железа в пустотах равное в среднем: 0,74 – в тетраэдрических и 0,86 – в октаэдрических пустотах от общего количества катионов железа.

Таблица 5. Характеристики кристаллических порошков  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ , после термической обработки

Порошок	$a \pm 0,008$ , Å	D, нм	$d_x$ , г/см <sup>3</sup>	Радиус пустот		Среднее расстояние M-O	
				$r_{8A}$ , Å	$r_{16d}$ , Å	$d_{8A}$ , Å	$d_{16d}$ , Å
1	8,361	45	4,671	0,483	0,648	1,883	2,049
2	8,360	23	4,672	0,482	0,648	1,882	2,049
3	8,362	20	4,669	0,483	0,649	1,883	2,050
4	8,359	38	4,674	0,482	0,648	1,882	2,049

Кристаллическая и магнитная структура образца (2) (восстановитель: глицин+уротропин), отличающегося наиболее унимодальным распределением частиц по размерам, была уточнена с помощью нейтронной дифракции. Параметр ячейки  $a$  (пространственная группа  $Fd \bar{3}m$ ) составил 8.361Å, что согласуется со значением, рассчитанным по результатам РФА (табл.5). Суммарный магнитный момент образца (2), по данным нейтронографии, равный 0.26  $\mu B$  (магнитный момент железа в тетраэдрических позициях равен 1.21  $\mu B$ , в октаэдрических – 1.47  $\mu B$ ), меньше рассчитанного из вибрационной магнитометрии. Это объясняется тем, при исследовании магнитных свойств

образца методом магнитометрии, в отличие от нейтронографии, на упорядочение катионов в пустотах, а значит и на значения магнитных моментов, влияет энергия прикладываемого магнитного поля.

Таблица 6. Магнитные свойства порошков  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$

№ порошка	Намагниченность етл/g	Магнитный момент $\mu B/1$ ф.е.	Распределение $Fe^{3+}$	
			8А	16d
1	18	0,662	0,73	0,87
2	14	0,515	0,75	0,85
3	12	0,442	0,76	0,84
4	23	0,846	0,72	0,88

### 3.4. Анализ взаимодействий порошкообразного $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ с $TiO_2$ и $SiO_2$

Для выбора оптимального барьерного слоя с целью изготовления гетероструктур  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4/Si$  с относительно стабильными межфазными границами проанализированы возможные взаимодействия  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$  с  $SiO_2$  и  $TiO_2$ , которые могут протекать в процессе кристаллизации пленок на подложках Si. При этом используется два подхода:

- термодинамический анализ взаимодействий (рис. 5);
- рентгенофазовый анализ смесей  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$  с  $SiO_2$  и  $TiO_2$  после их отжига (рис. 6).

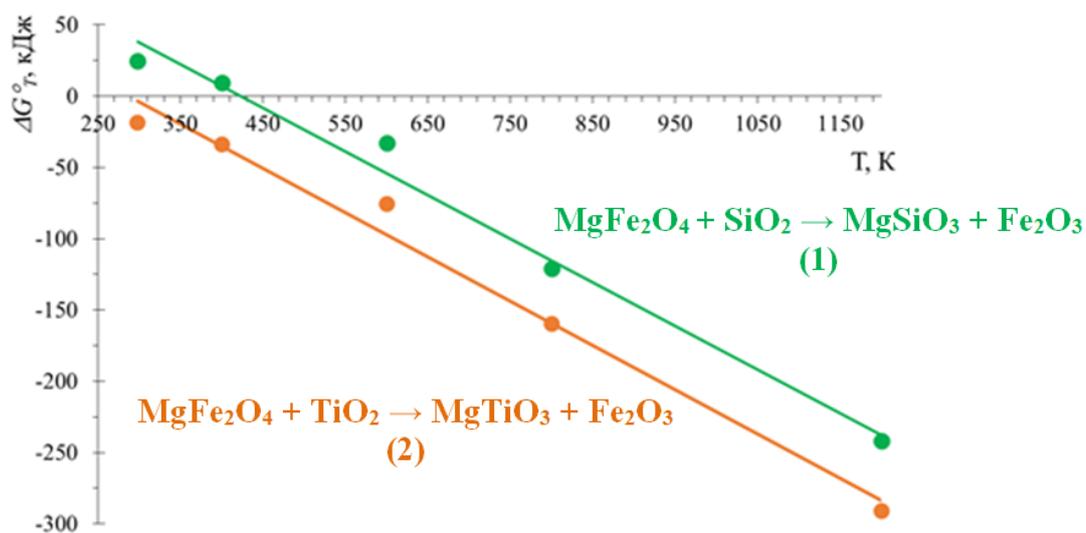


Рис.5. Зависимость  $\Delta G^\circ_T$  реакций (1) и (2) от температуры. Выбор  $MgFe_2O_4$  для расчетов обусловлен отсутствием термодинамических данных для исследуемого состава  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ , необходимые для расчетов справочные данные брали из [6].

Согласно изменению величин свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^{\circ}_T$ ) в интервале 298 ÷ 1000 К, термодинамическая вероятность протекания реакции (2) (с  $\text{TiO}_2$ ) выше, чем реакции (1) (с  $\text{SiO}_2$ ) (рис. 5).

Результаты термодинамических расчетов были сопоставлены с экспериментальными данными. Для этого эквимольные смеси  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  с  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  перетирались и отжигались при  $900^{\circ}\text{C}$ .

В смеси  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  с  $\text{TiO}_2$  (рис. 6) зафиксированы рефлексы  $\text{MgTiO}_3$ , что подтверждает данные термодинамического анализа. При этом также не исключена вероятность образования  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  (рефлекс при  $25.3^{\circ}$ ). Следует отметить, что  $\text{TiO}_2$  после отжига при  $900^{\circ}\text{C}$  кристаллизуется в полиморфную модификацию рутил.

Взаимодействий между компонентами смеси  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  с  $\text{SiO}_2$  согласно результатам РФА не происходит.

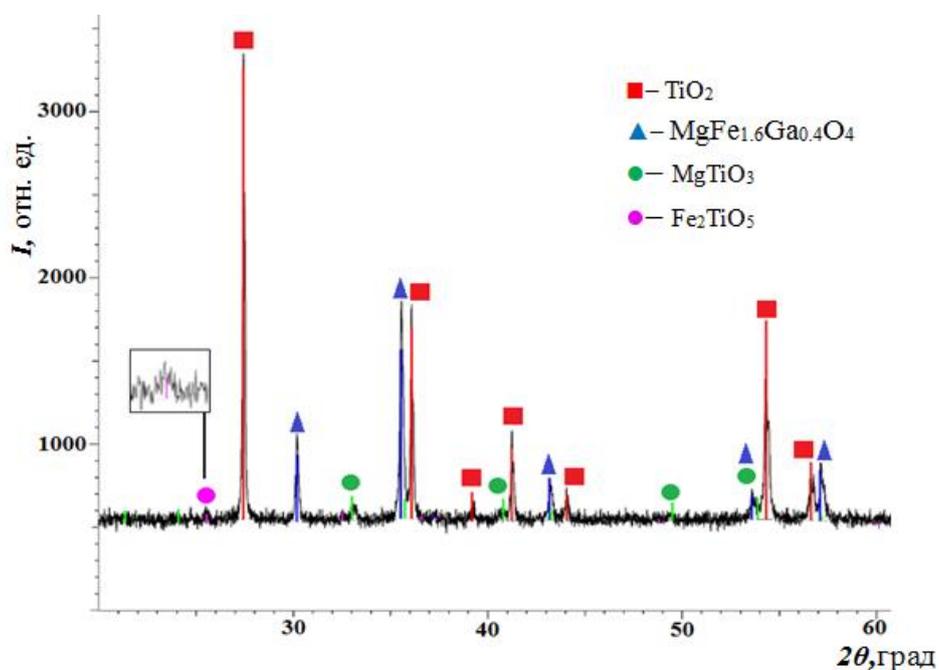


Рис.6 Результаты РФА порошкообразной смеси  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  с  $\text{TiO}_2$  после отжига  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 60 мин.

Таким образом,  $\text{SiO}_2$  обладает меньшей реакционной способностью с материалом пленки по сравнению с  $\text{TiO}_2$ . Однако более достоверную информацию можно получить, используя анализ гетероструктур с помощью метода электронной микроскопии.

### 3.5. Анализ поперечных сечений пленочных гетероструктур с использованием сфокусированных ионных пучков

Пленки  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  на подложках Si получены методом ионно-лучевого напыления из мишени, скомпактированной из гомогенного, нанокристаллического порошка (2, глицин+ уротропин), характеризующегося наибольшей унимодальностью распределения частиц по размерам. Использование такого порошкообразного материала способствует уменьшению рассеивания энергии при напылении пленок и повышает равномерность осаждения.

На рис. 7 представлены РЭМ-изображения поперечных срезов гетероструктур  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{Si}$  (толщина пленки 400 нм) с барьерными слоями  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  (10 нм) после термической обработки при  $900^\circ\text{C}$ . Данная температура позволяет закристаллизовать пленку, но приводит к нарушению сплошности барьерных слоев, то есть межфазные границы содержат отдельные участки поверхности, не подверженные деградации, а также участки, на которых отчетливо видны нарушения. При этом количество разрушений слоя  $\text{SiO}_2$  меньше по сравнению с  $\text{TiO}_2$ . В связи с этим последующий анализ поперечных сечений проводился для структур с буферным слоем  $\text{SiO}_2$ . Данный анализ был направлен на определение минимальной температуры кристаллизации пленок  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  различной толщины, при которой в то же время не фиксируется нарушений барьерного слоя  $\text{SiO}_2$ .

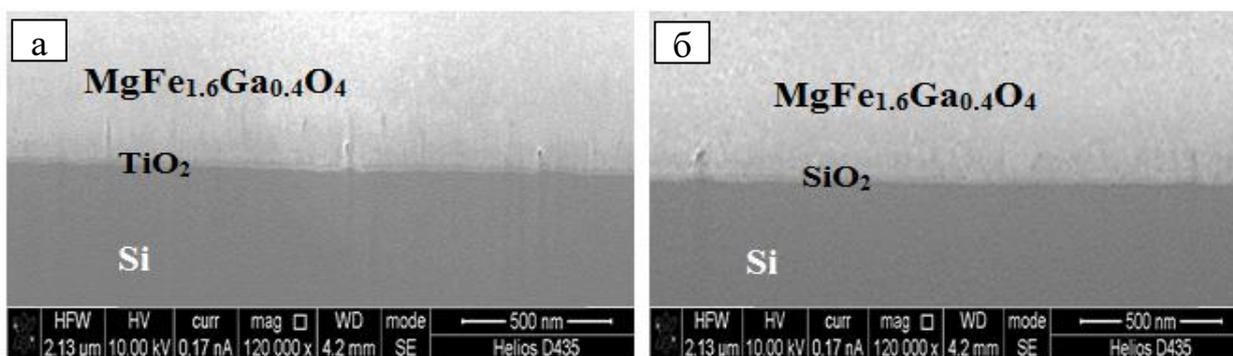


Рис. 7 РЭМ-изображение поперечного среза гетероструктур и  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Si}$  (а)  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (б): толщина пленок 400 нм, толщина барьерных слоев  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2 \sim 10$  нм

В результате проведенных исследований было установлено, что кристаллизация пленок  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  толщиной 200 нм, фиксированная методом РФА (рис. 8), протекает при  $820\text{-}840^\circ\text{C}$  (30 мин). При этом нарушений барьерного слоя  $\text{SiO}_2$  не обнаружено. Однако данная термическая обработка

способствует образованию дефектов в объеме пленок, их появление обусловлено особенностями кристаллической структуры  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ . (рис. 9 а). При этом наименее дефектной является часть пленки  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  толщиной  $\sim 30\text{-}40$  нм, обращенная к подложке.

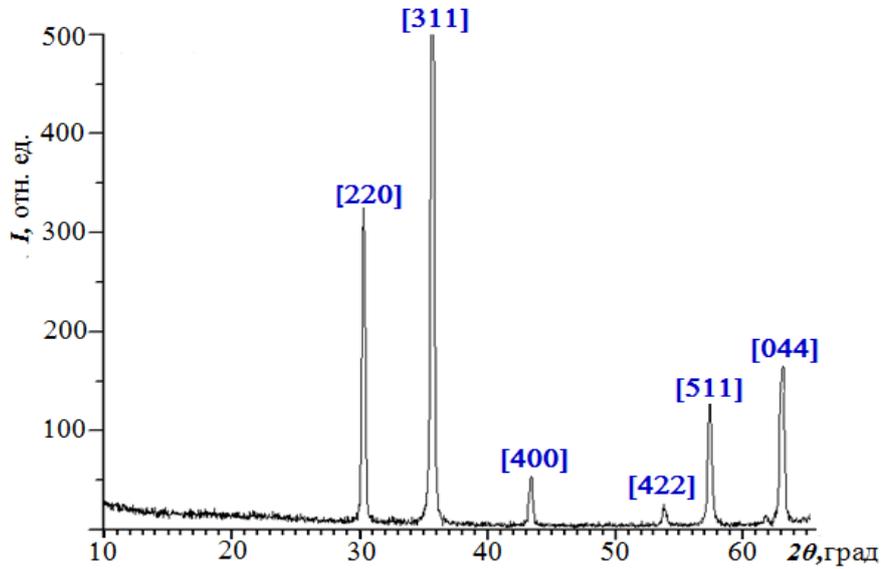


Рис. 8. РФА пленки  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  толщиной 200 нм на подложке Si (температура кристаллизации пленки  $820^\circ\text{C}$ )

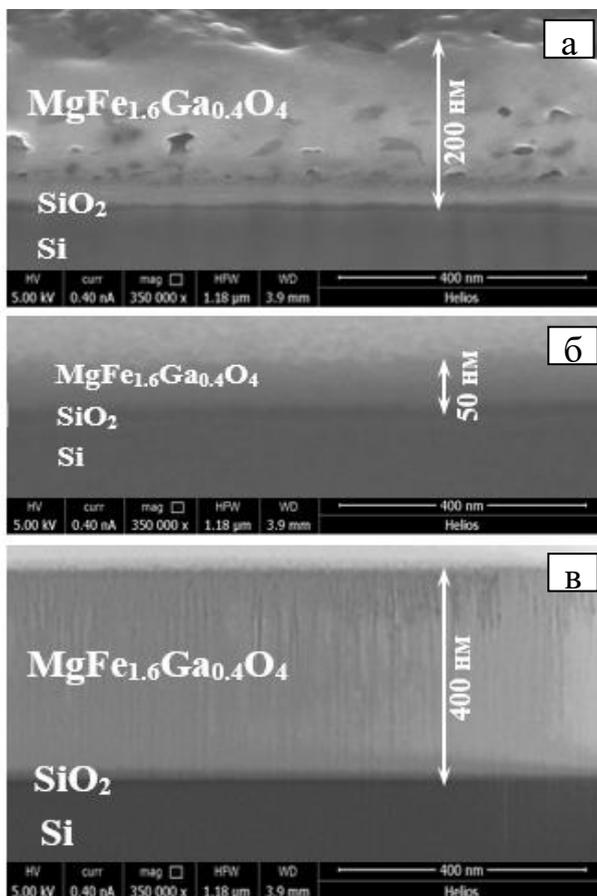


Рис. 9 РЭМ-изображения поперечных срезов гетероструктур  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$

В связи с этим исследуемая поликристаллическая пленка  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  распылялась ионно-лучевым методом до толщины  $\sim 40\text{-}50$  нм (рис. 9 б). Таким образом, происходило удаление объемных и поверхностных дефектов пленки  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ .

Далее ионно-лучевым методом проводилось напыление пленки  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  до заданной толщины (рис. 9 в), рост которой носил квазиэпитаксиальный характер. Это способствовало снижению температуры кристаллизации свеженанесенной пленки до  $700 - 720^\circ\text{C}$  и минимизации дефектов в гетероструктурах  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

На основании результатов проведенных исследований может быть разработана методика создания пленок ферритов микроэлектронного качества на полупроводниковых подложках.

### Выводы

1. Предложена методика создания поликристаллических пленок состава  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  с наноразмерными барьерными слоями  $\text{SiO}_2$  на подложках  $\text{Si}$ .

2. Исследованы стадии формирования гомогенных порошкообразных материалов  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ , полученных методом сжигания гелей. Показано влияние восстановителей на образование полимерной структуры гелей.

3. Выявлены особенности термического поведения гелей. На основе результатов термогравиметрического анализа установлено, что возгоранию гелей предшествуют процессы частичного восстановления-окисления катионов железа.

4. Предложена методика расчета температуры горения гелей и термических параметров этого процесса.

5. Основываясь на данных о формировании структуры геля, особенностях его термического поведения, а также результатах физико-химического анализа полученных порошков, разработан способ получения гомогенных, поликристаллических материалов  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  без углеродсодержащих примесей с унимодальным распределением частиц по размерам.

6. Методами вибрационной магнитометрии и нейтронной дифракции исследована магнитная структура порошкообразного  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ , рассчитан магнитный момент ионов железа в тетраэдрических и октаэдрических позициях.

7. Показаны преимущества использования барьерного слоя  $\text{SiO}_2$  для создания гетероструктур  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{Si}$  со стабильными межфазными границами.

### Список цитируемой литературы:

1. Нипан, Г.Д. Оксидные магнитные полупроводники: покрытия и пленки / Г.Д. Нипан, А.И. Стогний, В.А. Кецко // Успехи химии – 2012. – № 5. – С. 458–475.
2. Panda, J. Low temperature junction magnetoresistance properties of  $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$  magnetic diode like heterostructure for spin-electronics / J. Panda, T.K. Nath // Thin Solid Films – 2016. – Vol. 601. – P. 111-118
3. Trukhanov A.V., Стогний А.И., Trukhanov S.V., Vasiliev A.N., Ketsko V.A. Structure, Magnetic and Magnetotransport Properties of  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$  Thin Films on Si Substrates. // Journal of Spintronics and Magnetic Nanomaterials – 2012. – Vol. 1. – P. 128–134.
4. Zahir, R. Structural, magnetic and electrical characterization of Cd-substituted Mg ferrites synthesized by double sintering technique / R. Zahir, F.Z Chowdhury, M.M. Uddin, M.A. Hakim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 410. – P. 55–62
5. Кецко, В.А. Нанопорошки окисей и реакции окисления-восстановления в гелях / В.А. Кецко, Э.Н. Береснев, В.И. Чмырёв, А.С. Алиханян, М.А. Копьева, Н.Т. Кузнецов - Москва: Спутник, 2011. – 92с.
6. Chase, M.W. JANAF Thermochemical Tables Third Edition / M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud. J. // Phys. Chem. Ref. Data – 1985 – Vol. 14. - № 1 – 1856 p.
7. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин – М.: Химия, 2004. – 784с.

### Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Смирнова, М.Н. Кристаллизация пленок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$  на Si с буферными слоями  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ / М. Н. Смирнова, А. А. Гераськин, А. И. Стогний, О. Л. Голикова, А. В. Беспалов, А. В. Труханов, М. А. Копьева, Э. Н. Береснев, В. А. Кецко // Журн. неорган. химии – 2014 – Т. 59, - № 7 – С. 993–997.
2. Смирнова, М.Н. Особенности синтеза  $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$  глицин-нитратным методом / М. Н. Смирнова, А. А. Гераськин, Г. Е. Никифорова, М. А. Копьева, Э. Н. Береснев, О. Н. Кондратьева, В. А. Кецко // Журн. неорган. химии – 2015 – Т. 60, - № 8, – С. 1028-1031.
3. Стогний, А.И. Влияние толщины слоя кобальта на магнитоэлектрические свойства гетероструктур  $\text{Co}/\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3/\text{Co}$  / А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, С.А. Шарко, А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, А.

Sazanovich, V. Dyakonov, N. Szymczak, M.H. Смирнова, В. А. Кецко // Неорганические материалы – 2013 – Т. 49, - № 10 – С. 1090–1094.

4. Береснев, Э.Н. Исследование процесса разложения геля и образования порошка  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$  / Э. Н. Береснев, М. Н. Смирнова, Л. В. Гоева, Н. П. Симоненко, М. А. Копьева, В. А. Кецко // Журн. неорган. химии – 2016 – Т. 61, - № 8, – С. 1078–1083.

5. Смирнова, М. Н. Особенности образования гелей при синтезе  $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$  глицин-нитратным методом / М. Н. Смирнова, Л. В. Гоева, Н. П. Симоненко, Э. Н. Береснев, М. А. Копьева, В. А. Кецко // Журнал неорган. химии – 2016 – Т. 61, - № 10, – С. 1354–1359.

6. Смирнова, М. Н. Синтез и кристаллизация материалов состава  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  на подложках Si с буферными слоями  $SiO_2$  и  $TiO_2$  / М. Н. Смирнова // Сборник тезисов IV Конференции молодых Ученых ИОНХ РАН, М. – 2014, с. 120 – 121.

7. Смирнова, М. Н. Особенности создания пленок  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  на подложках Si / М. Н. Смирнова // Сборник тезисов IV Международной научной конференции «Наноструктурные материалы - 2014: Беларусь-Россия-Украина», Белорусская наука, 2014, с. 334 – 335.

8. Смирнова, М. Н. Синтез и кристаллизация материалов состава  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$  на подложках Si с буферными слоями  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  / М.Н. Смирнова, А.А. Гераськин // Тезисы докладов Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследования неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», Суздаль – 2014, с. 76.

9. Смирнова, М. Н. Особенности кристаллизации пленок  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  на подложках Si / М. Н. Смирнова // Сборник материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", ИМЕТ РАН - 2014, с. 538 – 540.

10. Смирнова, М. Н. Создание гетероструктур  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$  с барьерными слоями  $SiO_2$  и  $TiO_2$  / М. Н. Смирнова // Программа лекций и тезисы докладов XIII конференции молодых ученых Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы, Звенигород - 2014, с. 137-138.

11. Смирнова, М. Н. Синтез порошков  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  для устройств спинтроники / М. Н. Смирнова // Сборник тезисов V Конференции молодых Ученых, ИОНХ РАН - 2015, с. 187 – 188.

12. Смирнова, М. Н. Создание гетероструктур  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/Si$  для устройств спинтроники / М. Н. Смирнова // Сб. тезисов Весеннего финала по программе «Умник», РАН, 2015, с. 48 – 50.

13. Кецко, В. А. Материалы и пленочные гетероструктуры с магнитоэлектрическим эффектом / В.А. Кецко, М. Н. Смирнова, О.Н. Кондратьева, А.И. Стогний // Материалы Всероссийской научной конференции «II Байкальский материаловедческий форум», Бурятский научный центр СО РАН - 2015, с. 58.

14. Смирнова, М. Н. Гетероструктуры  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/Si$  для устройств спинтроники / М. Н. Смирнова, О.Н. Кондратьева, А.А. Евдокимов, В.А. Кецко // Материалы Всероссийской научной конференции «II Байкальский материаловедческий форум», Бурятский научный центр СО РАН - 2015, с. 122-123.

15. Смирнова, М. Н. Синтез материалов состава  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  для создания устройств спинтроники // Сборник материалов XII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», ИМЕТ РАН - 2015, с. 104 – 106

16. Смирнова, М. Н. Особенности формирования  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  / М. Н. Смирнова // Сборник тезисов VI Конференции молодых Ученых ИОНХ РАН, М. – 2016, с. 205 – 206.

17. Смирнова, М. Н. Исследование процессов образования и разложения геля при синтезе  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  / Смирнова М.Н., Береснев Э.Н., Копьева М.А., Кецко В.А. // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар – 2016, с. 190-191.

## БЛАГОДАРНОСТИ

*Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю В.А. Кецко за неоценимую помощь и безусловную поддержку на всех этапах выполнения работы.*

*Автор искренне признателен Э.Н. Бересневу и М.А. Копьевой за помощь в обучении методам синтеза и исследования, тщательное, детальное обсуждение результатов, моральную поддержку и понимание.*

*Особую благодарность автор выражает А.И. Стогнию, А.В. Беспалову, О.Л. Голиковой за помощь в проведении экспериментальных исследований и конструктивные советы.*

*Автор благодарен Г.Д. Нипану, А.С. Алиханяну, К.С. Гавричеву, В.Н. Гуськову за ценные консультации и полезные замечания.*

*Автор признателен Н.П. Симоненко, Г.Е. Никифоровой, Л.В. Гоевой, С.В. Макаеву, А.В. Труханову, К.И. Турченко, К.И. Янушкевичу, А.Е. Баранчикову, О.И. Ляминой, В.И. Жилову за внимание, оказанное работе, помощь в проведении исследований и реализации научных идей.*

*Автор выражает благодарность Л.Б. Свешниковой, В.С. Попову, О.Н. Кондратьевой, А.А. Гераськину за конструктивную критику, ценные советы и консультации на разных этапах выполнения работы.*

*Автор благодарит свою семью за терпение и моральную поддержку.*