

На правах рукописи



Кондратьева Ольга Николаевна

**ГАЛЛИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ ФЕРРИТЫ МАГНИЯ: СВОЙСТВА И
ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПЛЕНОК НА ПОДЛОЖКАХ GaN**

02.00.21 – Химия твердого тела

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2018

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: **Казин Павел Евгеньевич**, доктор химических наук, профессор химического факультета ФГБОУ Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Альмяшева Оксана Владимировна, кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой физической химии ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН**

Защита диссертации состоится «07» июня 2018 г. в 11 часов 00 минут 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 и на сайте <http://www.igic.ras.ru/>.

Автореферат разослан «25» апреля 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



М.А. Рюмин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время интенсивно развивается направление исследований, связанное с созданием высокочастотных, сверхмощных электронных устройств на основе широкозонных полупроводников GaN и его твердых растворов. Указанные материалы характеризуются высокой радиационной стойкостью, теплопроводностью и термической стабильностью. К тому же, устройства на базе GaN могут функционировать в агрессивных средах и при высоких температурах.

Особое место в этом направлении исследований занимает перспектива использования материалов на основе GaN в качестве подложек для создания спинтронных устройств с высокими коэффициентами усиления и большими значениями рабочих токов и напряжений. В качестве пленок на подложках GaN для устройств спинтроники могут быть использованы магнитные полупроводники состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ с температурой Кюри 490 К.

Пленки $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ микроэлектронного качества на подложках GaN до сих пор не получены. Связано это с тем, что в процессе кристаллизации пленок ферритов при высоких температурах на межфазной границе из-за рассогласования кристаллографических параметров решеток возникают упругие напряжения. Помимо этого, на межфазной границе могут происходить взаимодействия между компонентами гетероструктуры, а также протекать процессы диффузии. Указанные факторы негативно влияют на функциональные характеристики пленочных гетероструктур и существенно ограничивают их практическое использование.

В связи с этим **цель работы** – разработка способа формирования и подбор оптимальных параметров получения пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на подложках GaN без упругих напряжений на межфазной границе на основании результатов анализа физико-химических характеристик галлий-содержащих ферритов магния, полученных экспериментальными и расчетными методами.

В качестве **объектов исследования** были выбраны поликристаллические образцы $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ с $x = 0.2; 0.4; 1$, а также пленочные гетероструктуры $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4 / Al_2O_3 / GaN$.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка способа формирования пленочных гетероструктур $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4 / Al_2O_3 / GaN$ с минимальными внутренними напряжениями на межфазных границах.

2. Выбор термодинамической модели для оценки оптимальных толщин пленки $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ и барьерного слоя Al_2O_3 .

3. Синтез $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ с $x = 0.2; 0.4; 1$ методом сжигания геля и их характеристика с помощью рентгенофазового анализа (РФА), термического анализа (ТГА-ДСК), элементного СНН-анализа и оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ОЭС-ИСП).

4. Изучение температурных зависимостей теплоемкости образцов $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ с $x = 0.2; 0.4; 1$ калориметрическими методами в широком интервале температур.

5. Расчет температурных зависимостей стандартных термодинамических функций и оценка характеристических температур Дебая для $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2; 0.4; 1$, необходимых для расчета толщины пленки.

6. Измерение полевых и температурных зависимостей намагниченности $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 с помощью СКВИД-магнитометрии.

7. Оценка оптимальных параметров (температура кристаллизации, толщины пленки и аморфного барьерного слоя) получения пленочных гетероструктур $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{GaN}$ с использованием выбранной термодинамической модели.

8. Получение пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с аморфным барьерным слоем Al_2O_3 методом ионно-лучевого напыления с использованием предложенных параметров; их исследование методами РФА, атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронно-ионной микроскопии (РЭМ/ФИП).

Научная новизна работы

- Предложен способ формирования пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с барьерным слоем Al_2O_3 без упругих напряжений на межфазной границе.
- Применение термодинамической модели позволило оценить оптимальные параметры получения пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с барьерным слоем Al_2O_3 .
- Изучены температурные зависимости теплоемкостей $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2; 0.4; 1$ и рассчитаны стандартные термодинамические функции. Показано, что в MgGa_2O_4 в изученном интервале температур (7–1200 К) отсутствуют фазовые превращения. Для образцов с $x = 0.2$ и 0.4 на температурной зависимости теплоемкости обнаружена широкая аномалия с размытыми максимумами при 14 и 10 К, соответственно.
- Результаты измерения магнитных свойств показали, что $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 характеризуются размытым фазовым переходом из ферромагнитного в парамагнитное состояние с температурой Кюри в интервалах $T_C \approx 480\text{--}525$ К и $260\text{--}315$ К, соответственно. На температурной зависимости теплоемкости в области температуры Кюри указанный переход не зафиксирован.
- Выявлена корреляция между тепловыми и магнитными свойствами образцов в области низких температур. Полученные результаты позволяют предположить, что в образце $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ при температуре ниже 10 К реализуется состояние спинового стекла.

Практическая значимость работы

1. На основе предложенного способа формирования поликристаллических пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN, могут быть созданы пленочные гетероструктуры, имеющие широкие перспективы практического применения при разработке магнитоэлектронных устройств.

2. Рассчитанные значения стандартных термодинамических функций могут быть использованы при моделировании химических процессов с участием изученных соединений.

3. Полученные в результате проведенного исследования сведения о термодинамических и магнитных свойствах $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4; 1$) могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Способ формирования пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с аморфным барьерным слоем Al_2O_3 ;

2. Результаты экспериментального исследования низко- и высокотемпературной зависимости теплоемкости $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2; 0.4; 1$ калориметрическими методами и расчет стандартных термодинамических функций в широком интервале температур;

3. Результаты экспериментального изучения магнитного поведения $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 , а также сопоставление температурных зависимостей намагниченности и магнитных вкладов в теплоемкость;

4. Оценка оптимальных параметров получения сплошных пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с барьерным слоем Al_2O_3 , при которых происходит кристаллизация пленки, а барьерный слой сохраняется в аморфном состоянии;

5. Результаты экспериментальной проверки подобранных условий формирования пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с барьерным слоем Al_2O_3 .

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

Личный вклад диссертанта состоит в проведении основного объема описанных в работе исследований; обработке, анализе и интерпретации результатов физико-химического анализа, данных калориметрических и магнитных измерений; в проведении термодинамических расчетов; подготовке и оформлении публикаций, представлении результатов работы в виде докладов на конференциях. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – Химия твердого тела в пунктах: 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов; а также паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в пунктах: 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; 5. Изучение физико-химических свойств

систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 13-08-12402, 16-08-00933 и 16-29-05204).

Апробация работы. Результаты проведенных исследований были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (Москва, 2015); 10-й Всероссийский симпозиум “Термодинамика и материаловедение” (Санкт-Петербург, 2015); XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физико-химия и технология неорганических материалов” ИМЕТ РАН (Москва, 2015); VII Всероссийская конференция “Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2015” (Воронеж, 2015); VI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (Москва, 2016); XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016) (Санкт-Петербург, 2016); 11-й Всероссийская конференция “Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы” (Москва, 2017); XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017) (Akademgorodok, Novosibirsk, 2017).

Публикации по теме диссертации. Содержание работы опубликовано в 5 статьях в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также в 9 тезисах докладов всероссийских и международных научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы, включающего 137 ссылок, и двух приложений. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 36 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы и выбор объектов, сформулированы цель и задачи исследования. Изложены научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 Литературный обзор

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации. В первом разделе рассмотрена кристаллическая структура ферритов со структурой шпинели, а также известные к настоящему времени магнитные и термодинамические свойства Ga-содержащих ферритов магния $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ в области низких и высоких температур. Во втором разделе рассмотрены особенности получения пленок ферритов-шпинелей на GaN. Приведена

классификация и метод выращивания ростовых дефектов подложек GaN. Дан краткий обзор существующих методов оценки межфазного взаимодействия и толщин пленок. В заключение приведены выводы, на основании которых сформулированы задачи данного исследования.

Глава 2 Экспериментальная часть

Во второй главе описаны методы синтеза поликристаллических образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4; 1$) и пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN и методы их идентификации. Дано описание экспериментального оборудования, методик и методов измерений тепловых и магнитных свойств поликристаллических, а также пленочных образцов.

Поликристаллические образцы $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1) получали методом сжигания геля [1]. Полученные порошки отжигали при 1073 K в течение 6 ч .

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на автоматическом порошковом дифрактометре D 8 Advance (Bruker, Германия). Для интерпретации результатов эксперимента использовали программу Bruker EVA и базу данных ICDD PDF-2. Определение параметров элементарных ячеек было выполнено с помощью полнопрофильного анализа с использованием программного обеспечения TOPAS.

Термическую стабильность образцов изучали с помощью термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГА-ДСК) с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter® (NETZSCH, Германия).

Исследование химического состава образцов проводили на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 (Shimadzu, Япония). Наличие углеродсодержащих примесей в образцах контролировали с помощью СН-анализатора EA 3000 (EuroVector, Италия).

Микрофотографии образцов получали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе NVision 40 (Carl Zeiss, Германия).

Температурную зависимость теплоемкости образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1) от гелиевых температур до 350 K измеряли методом адиабатической калориметрии (АК) с использованием автоматизированной теплофизической установки БКТ-3 (АОЗТ “Термис”, Россия). Погрешность измерений теплоемкости веществ при $T < 15 \text{ K}$ составляет $\pm 2\%$, уменьшается до $\pm 0.4\%$ при $15 < T, \text{ K} \leq 40 \text{ K}$ и равна $\pm 0.2\%$ в интервале $40 < T, \text{ K} \leq 350 \text{ K}$.

Теплоемкость в области высоких температур была изучена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter® (NETZSCH, Германия) в потоке аргона (99.9995%) в платиновых тиглях с крышкой. Погрешность измерений теплоемкости не превышает 2.85% , что соответствует паспортным данным прибора.

Исследование температурных и полевых зависимостей намагниченности проводили на вибрационном СКВИД-магнитометре MPMS SQUID VSM (Quantum Design Inc., США). Температурные зависимости намагниченности измеряли в интервалах температур $1.8 \leq T, \text{ К} \leq 400$ и $400 \leq T, \text{ К} \leq 800$ в слабых и сильных магнитных полях. При измерении температурной зависимости намагниченности $\sigma(T)$ использовали стандартную методику ZFC–FC измерений (Zero Field Cooling, Field Cooling). Полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ измеряли в магнитных полях до $H = 50$ кЭ при температурах $T = 1.8, 300, 400$ и 800 К для образца с $x = 0.2$ и $T = 1.8, 300, 400$ К для образца с $x = 0.4$.

Пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN были получены методом ионно-лучевого напыления по методике, изложенной в [2]. Подложки GaN, содержащие дефекты в планарной плоскости, были предварительно сглажены слоем оксида алюминия согласно методике, предложенной в работе [3]. Компактированные мишени состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ распылялись высокоэнергетическим пучком ионов кислорода при ускоряющем напряжении 1.4–1.6 кВ и плотности тока пучка ионов кислорода от 0.2 до 0.3 мА/см² при рабочем давлении кислорода менее 0.4 Па. Поток распыляемого материала пленки при комнатной температуре осаждался со скоростью ≈ 2.3 нм/мин. Кристаллизацию осажденных аморфных пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ проводили путем отжига на воздухе, варьируя его длительность и температуру.

РФА пленок проводили на дифрактометре ДРОН-3М (НПП «Буревестник», Россия). Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных JCPDS-PDF-2.

Для исследования морфологии поверхности пленок, их толщины, а также поперечных сечений гетероструктуры использовался двухлучевой электронно-ионный аналитический комплекс Helios NanoLab 400 DualBeamTM (FEI Company, США).

Глава 3 Результаты и их обсуждение

3.1 Идентификация образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2; 0.4$ и 1

Результаты РФА (рис. 1а–в) подтвердили, что синтезированные образцы $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1) были однофазными. Из дифракционных данных для всех образцов были рассчитаны параметры элементарных ячеек a (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и объем V , оценены рентгенографическая плотность ρ_{XRD} и размер кристаллитов D_{XRD} . За размер кристаллитов в исследуемых образцах был принят размер областей когерентного рассеяния (ОКР), оцененный по уравнению Шеррера. Полученные значения параметров элементарных ячеек a , их объем V , рентгенографическая плотность ρ_{XRD} и размер кристаллитов D приведены в Таблице 1.

На рис. 1г–е приведены результаты термического анализа синтезированных образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1). Согласно результатам ТГА–ДСК, все образцы термически устойчивы в исследуемом температурном интервале ($300 \leq T, \text{ К} \leq 1100$) и не претерпевают фазовых превращений.

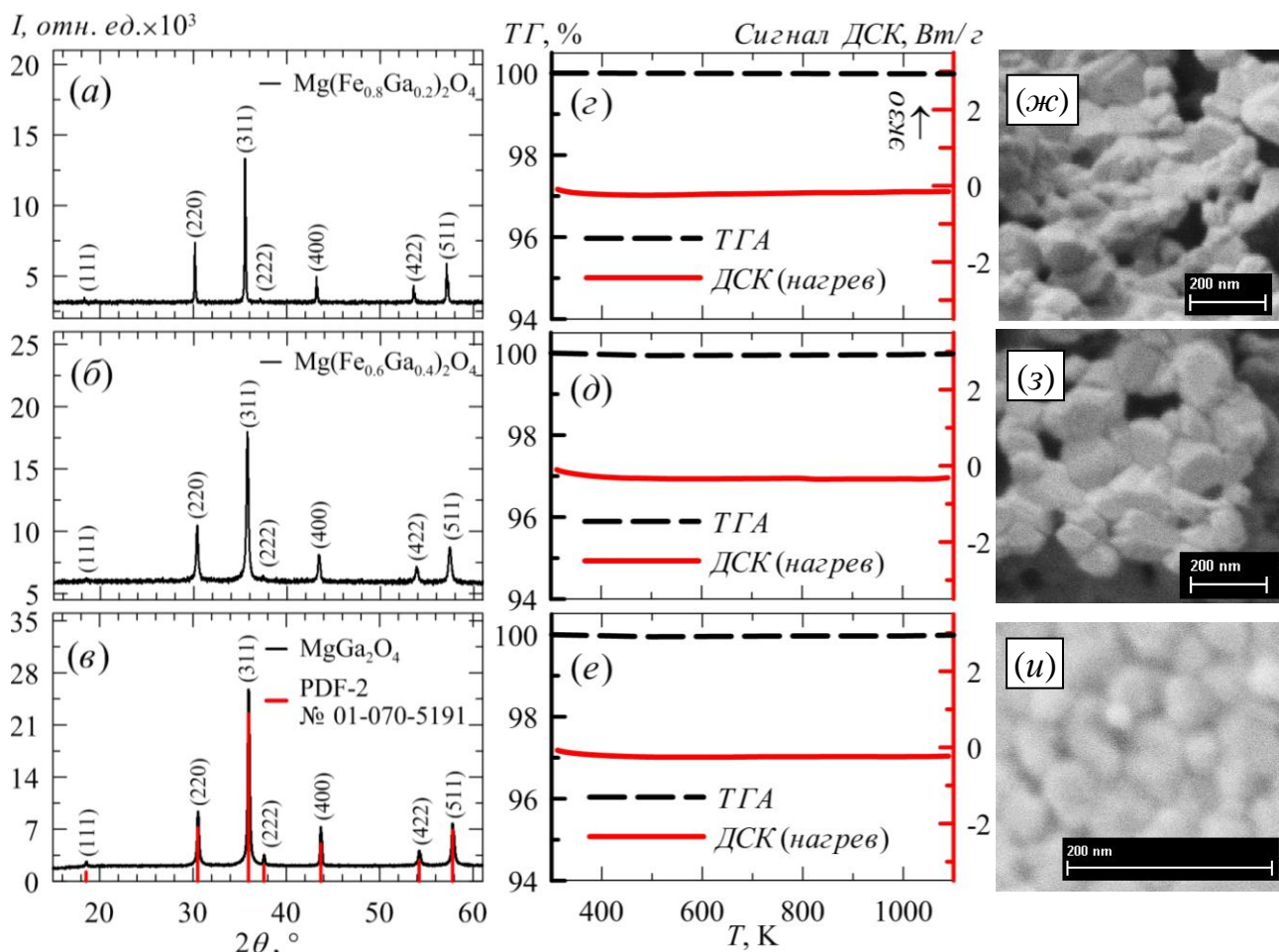


Рис. 1. Результаты РФА (а–в), ТГА-ДСК (з–е) и РЭМ (ж–и) образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2; 0.4$ и 1 .

РЭМ-изображения образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1) приведены на рис. 1ж–и. Размер частиц по данным РЭМ удовлетворительно согласуется с размерами ОКР для данных образцов.

Результаты ИСП-ОЭС свидетельствуют, что соотношения металлов в образцах сохраняются близкими к стехиометрически заданным и находятся в пределах погрешности данного метода ($\pm 10\%$). Результаты СНН-анализа подтвердили отсутствие углеродсодержащих примесей.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек a , объем V , рентгенографическая плотность ρ_{XRD} и размер кристаллитов D .

Состав	Из данных РФА				РЭМ
	a (Å)	V (Å ³)	ρ_{XRD} (г/см ³)	D_{XRD} (нм)	D_{SEM} (нм)
$\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$	8.356(8)	583.6(2)	4.67(9)	80	70–150
$\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$	8.334(3)	578.8(1)	4.84(5)	35	20–90
MgGa_2O_4	8.287(6)	569.2(3)	5.31(5)	40	20–60

Таким образом, все синтезированные образцы соответствуют заданному химическому составу, являются однофазными и обладают термической стабильностью вплоть до $T = 1100$ К.

3.2 Теплоемкость и термодинамические свойства образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1)

Низкотемпературная теплоемкость. Экспериментальные значения теплоемкости образцов определены в интервалах 7.82–348.75 К ($x = 0.2$), 4.56–343.51 К ($x = 0.4$) и 6.93–347.06 К ($x = 1$) и приведены на рис. 2а–в. Для образцов с $x = 0.2$ и 0.4 ниже 55 К имеется слабовыраженная размытая аномалия (вставки рис. 2а–б) с максимумами при 14 и 10 К, соответственно. Поскольку обе зависимости $C_p^\circ(T) = f(T)$ имеют сложный характер, то для сглаживания экспериментальных данных каждая из них была разделена на три участка.

Уравнения для сглаживания экспериментальных данных по теплоемкости приведены в Таблице 2. Полученные кривые $C_p^\circ(T)$ стыкуются в точках 13.94 и 53.84 К для образца с $x = 0.2$, и в точках 9.60 и 54.25 К – для образца с $x = 0.4$.

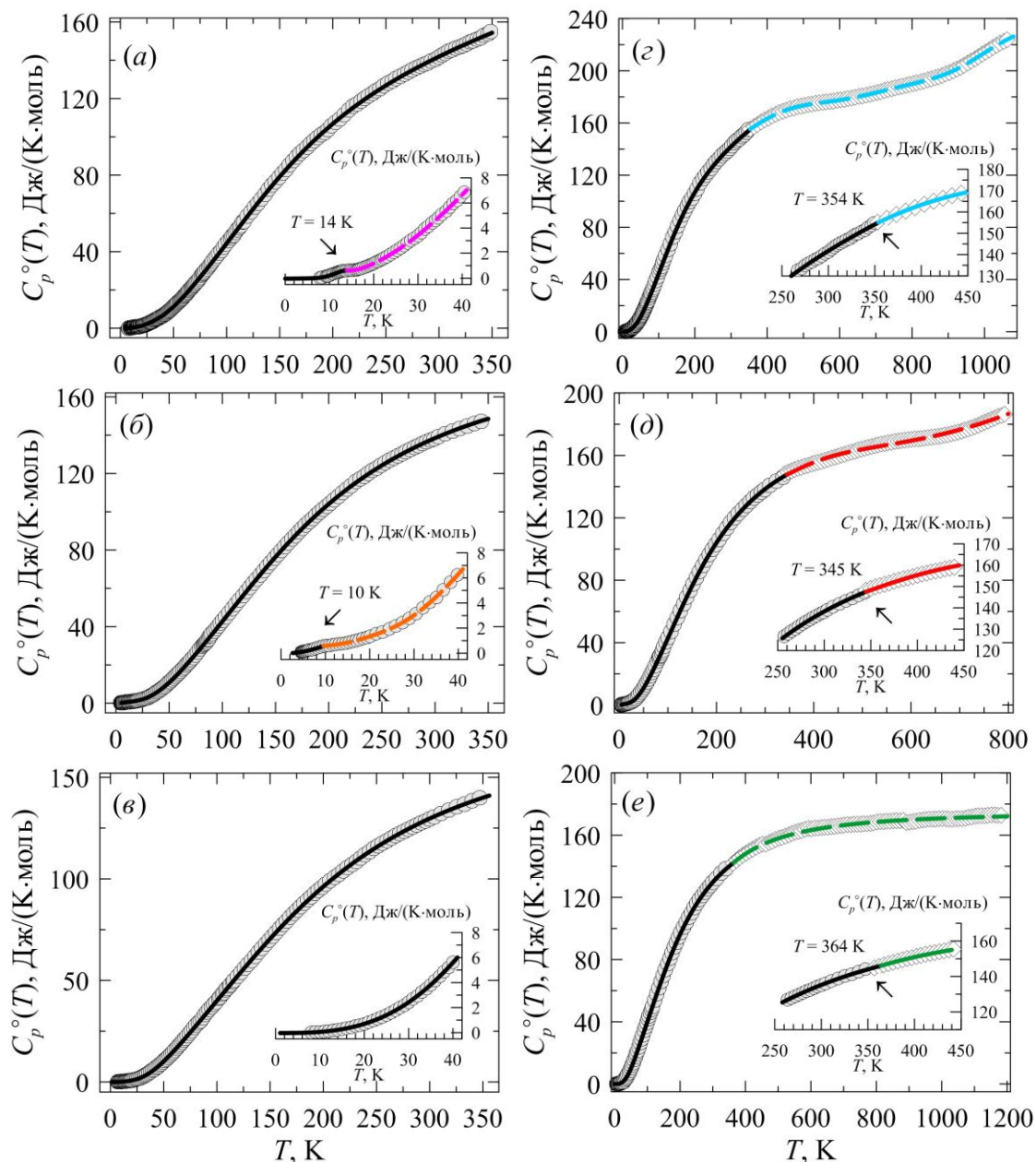


Рис. 2. Низко- и высокотемпературная зависимости теплоемкости образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$: а, в – $x = 0.2$; б, д – $x = 0.4$; в, е – $x = 1$.

Таблица 2. Уравнения¹ для сглаживания температурных зависимостей теплоемкости в низко- и высокотемпературной областях

<i>Область низких температур</i>			
Образец	Интервал температур, К	Уравнение	σ^2
$x = 0.2$	7.82–14.45	$C_p^\circ(T) = \sum_{n=3,5} B_n T^n + B_{fsw} T^{3/2} e^{-\Delta/T}$	0.0003
	13.88–56.03	$C_p^\circ(T) = \sum_{j=1}^m A_j T^j, j = 1, 2, 3, \dots, m$	0.0010
	54.38–348.75	$C_p^\circ(T) = n \left[(1/3) \sum_{j=1}^3 a_j D(\Theta_j / T) + a_4 E(\Theta_E / T) \right]$	0.0900
$x = 0.4$	4.56–10.00	$C_p^\circ(T) = aT^2$	0.0001
	9.54–55.89	$C_p^\circ(T) = \sum_{j=0}^m A_j T^j, j = 0, 1, 2, 3, \dots, m$	0.0007
	54.27–343.51	$C_p^\circ(T) = n \left[(1/3) \sum_{j=1}^3 a_j D(\Theta_j / T) + a_4 E(\Theta_E / T) \right]$	0.0380
$x = 1$	6.93–347.06		0.0290
<i>Область высоких температур</i>			
$x = 0.2$	353.15–1093.15	$C_p^\circ(T) = k_0 + k_{ln} \ln T + k_1 T^{-1} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3}$	0.9936
$x = 0.4$	304.9–804.9		1.354
$x = 1$	321.9–1201.9	$C_p^\circ(T) = a + bT + cT^{-2}$	0.3396

Температурная зависимость теплоемкости $MgGa_2O_4$ представляет собой монотонно возрастающую кривую без видимых аномалий. Уравнение, с помощью которого была проведена аппроксимация экспериментальных данных по $C_p^\circ(T)$, приведено в Таблице 2.

Высокотемпературная теплоемкость. Экспериментальные данные по теплоемкости образцов были получены в интервалах 353.15–1093.15 К ($x = 0.2$), 304.9–804.9 К ($x = 0.4$) и 321.9–1201.9 К ($x = 1$) и приведены на рис. 3з–е. Полученные значения теплоемкости в области высоких температур были сглажены с помощью уравнений, приведенных в Таблице 2.

¹ σ^2 – дисперсия, выражена в Дж²/(К²·моль²)

$\sum_{n=3,5} B_n T^n$ – решеточный вклад в теплоемкость; $B_{fsw} T^{3/2} e^{-\Delta/T}$ – вклад спиновых волн в

низкотемпературную теплоемкость ферромагнетика; B_{fsw} – константа, пропорциональная молярному объему вещества и постоянной жесткости спиновой волны, Δ – спин-волновая щель, К.

a ; A_j ; k_0 , k_{ln} , k_1 , k_2 , k_3 ; a , b , c – коэффициенты полиномов, их значения были определены методом наименьших квадратов (МНК).

n – число атомов в молекуле вещества ($n = 7$);

D и E – функции Дебая и Эйнштейна; Θ_1 , Θ_2 , Θ_3 , Θ_E – характеристические температуры; a_1 , a_2 , a_3 , a_4 – линейные коэффициенты. Значения характеристических температур и линейных коэффициентов определены нелинейным МНК по методике [4].

Поскольку зависимость $C_p^\circ(T)$ для образца с $x = 0.2$ в интервале 348.75–353.15 К экспериментально не охарактеризована, то по этой причине низкотемпературная ветвь теплоемкости была экстраполирована до 366 К.

При согласовании низко- и высокотемпературных ветвей теплоемкости образцов были использованы участки, на которых наблюдалось минимальное расхождение кривых $C_p^\circ(T)$, лежащее в пределах ошибки эксперимента (вставки рис. 3з–е). Зависимости $C_p^\circ(T)$ стыкуются при температурах $T = 354$ К ($x = 0.2$), 345 К ($x = 0.4$) и 364 К ($x = 1$).

На основании полученных уравнений для всех образцов были рассчитаны температурные зависимости стандартных термодинамических функций: теплоемкости $C_p^\circ(T)$, абсолютной энтропии $S^\circ(T)$, изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$.

Энтальпия и энергия Гиббса образования из простых веществ. Поскольку информация об энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К})$ составов с $x = 0.2$ и $x = 0.4$ в литературе отсутствует, то оценка этих величин была проведена по методу аддитивности с использованием величин энтальпий образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К})$ MgGa_2O_4 [5] и MgFe_2O_4 [6].

Для оценки стандартных энергий Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ К})$ составов с $x = 0.2$ и $x = 0.4$ были использованы значения их абсолютных энтропий S° , полученные в данной работе, и S° простых веществ (Mg , Fe , Ga и O_2), взятые из справочника [7]. В расчете стандартной энергии Гиббса образования MgGa_2O_4 из простых веществ $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ К})$ также использовали величину энтальпии образования, полученную в работе [5].

Значения стандартных термодинамических функций $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$; 0.4 и 1 при $T = 298.15 \text{ К}$ представлены в Таблице 3. Там же для сравнения приведены данные для MgFe_2O_4 . Из Таблицы 3 видно, что значения $C_p^\circ(298.15 \text{ К})$ и $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0)$ возрастают от MgGa_2O_4 к MgFe_2O_4 . Однако, значения $S^\circ(298.15 \text{ К})$ и, как следствие, $\Phi^\circ(298.15 \text{ К})$ для MgFe_2O_4 занижены по сравнению с аналогичными для образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ ($x = 0.2$). Возможными причинами такого расхождения могут служить как различная термическая предыстория образцов, так и неучтенный аномальный вклад в абсолютную энтропию MgFe_2O_4 .

Случайные ошибки определения $\delta C_p^\circ(298.15 \text{ К})$, $\delta S^\circ(298.15 \text{ К})$, $\delta[H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0)]$ и $\delta\Phi^\circ(298.15 \text{ К})$ оценены по методике, описанной в [9].

Характеристическая температура Дебая Θ_D . Значения температуры Дебая Θ_D для всех образцов (Таблица 4) были оценены из данных по низкотемпературной зависимости теплоемкости с использованием модели фрактала для неорганических соединений [10].

Температура Дебая Θ_D индивидуального соединения MgGa_2O_4 также была оценена по усредненной скорости звука в кристалле с использованием литературных данных по упругим константам [11] по методике, изложенной в работе [12]. Значения температуры Дебая Θ_D MgGa_2O_4 , полученные разными методами, согласуются между собой.

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2; 0.4$ и 1 при $T = 298.15$ К

Термодинамические функции	$\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$			
	$x = 0$	$x = 0.2$	$x = 0.4$	$x = 1$
$C_p^\circ(298.15 \text{ К}),$ Дж/(К·моль)	147.30 ± 0.15 [8]	141.47 ± 0.16	138.07 ± 0.08	129.31 ± 0.06
$S^\circ(298.15 \text{ К}),$ Дж/(К·моль)	122.91 ± 0.12 [8]	123.43 ± 0.22	120.21 ± 0.17	110.83 ± 0.24
$H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0),$ кДж/моль	21.897 ± 0.002 [8]	21.661 ± 0.033	21.082 ± 0.021	19.571 ± 0.018
$\Phi^\circ(298.15 \text{ К}),$ Дж/(К·моль)	49.47 ± 0.12 [8]	50.78 ± 0.11	49.50 ± 0.10	45.19 ± 0.18
$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К}),$ кДж/моль	- 1428.42 ± 1.841 [6]	- 1486.6	- 1544.7	- 1719.2 ± 4.2 [5]
$\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ К}),$ кДж/моль	- 1317.004 ± 1.883 [6]	- 1373.4	- 1429.0	- 1596.4 ± 4.3

Примечание: курсивом выделены значения, полученные оценкой.

Таблица 4. Характеристические температуры Дебая $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2; 0.4$ и 1

Характеристическая температура Дебая Θ_D , К				
из данных по низкотемпературной теплоемкости $C_p^\circ(T)$			по усредненной скорости звука через упругие константы	
			GGA*	LDA**
$x = 0.2$	$x = 0.4$	$x = 1$		
680	660	750	730	770

* - данные, полученные методом обобщенного градиентного приближения (GGA);

** - данные, полученные методом приближения локальной плотности (LDA).

3.3 Магнитные свойства образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4

Полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$. Полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ для образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 (рис. 3а–б) имеют вид, характерный для магнитомягких материалов. Для образца с $x = 0.2$ насыщение достигается в сравнительно небольших магнитных полях (1–2 кЭ). В случае образца с $x = 0.4$ видно, что зависимость $\sigma(H)$, измеренная при $T = 1.8$ К, практически не выходит на насыщение вплоть до максимальной напряженности поля (50 кЭ). Величины коэрцитивной силы H_C , остаточной намагниченности σ_R и намагниченности насыщения σ_S , полученные на основе анализа петель гистерезиса обоих образцов, приведены в Таблице 5.

Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ – $\sigma(T)_{FC}$. На рис. 4а, б, г, д приведены температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ для образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 в интервале температур $T = 1.8$ –400 К и в постоянных магнитных полях $H = 100$ и 1000 Э.

Расчет значений температуры Кюри T_C для обоих образцов осуществлялся по температурным зависимостям $\sigma(T)$, измеренным в магнитном поле $H = 1000$ Э.

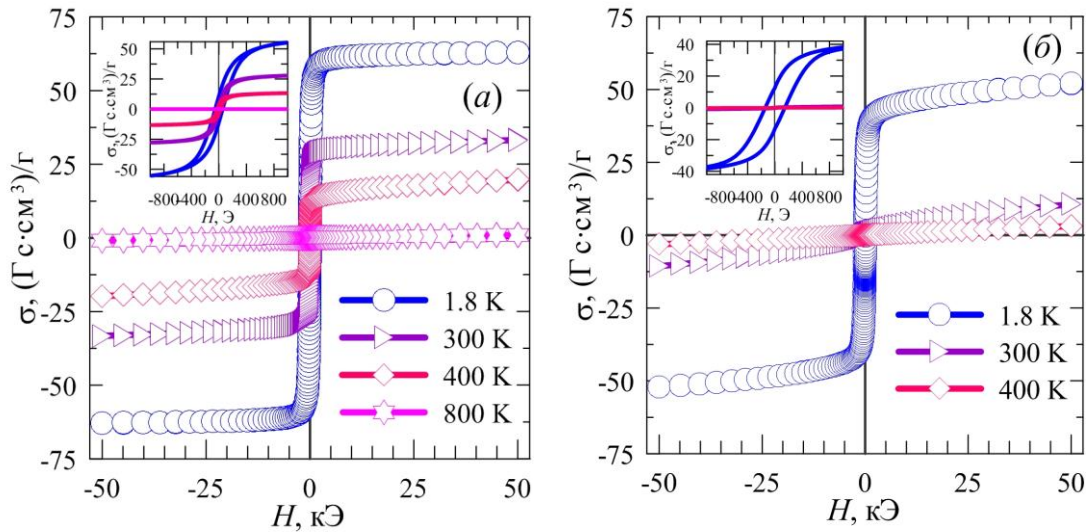


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$: $a - x = 0.2$; $b - x = 0.4$. На вставках показана область низких полей.

Поскольку температура Кюри T_C состава с $x = 0.2$ лежит выше 400 К, то для ее определения температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ были измерены в области 400–800 К (рис. 4в). Значения T_C (рис. 4в, е) и вставки к ним) были определены экстраполяцией кривой намагниченности $\sigma_{FC}(T)$ и линейного участка температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi_{FC}(T)$ на ось температур. Для обоих образцов наблюдался довольно размытый магнитный фазовый переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние с температурой Кюри $T_C \approx 480\text{--}525$ К ($x = 0.2$) и $T_C \approx 260\text{--}315$ К ($x = 0.4$), соответственно.

Таблица 5. Магнитные свойства образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 .

$T, \text{ К}$	$\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$					
	$x = 0.2$			$x = 0.4$		
	$H_C,$ Э	$\sigma_S,$ (Гс·см ³)/Г	$\sigma_R,$ (Гс·см ³)/Г	$H_C,$ Э	$\sigma_S,$ (Гс·см ³)/Г	$\sigma_R,$ (Гс·см ³)/Г
1.8	54.2	62.9	11.0	143.5	52.1	12.9
300	11.6	33.2	2.4	29.6	10.6	0.2
400	26.7	19.7	4.2	—	—	—

Зависимости $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$, измеренные в магнитном поле $H = 100$ Э, для $x = 0.2$ (рис. 4а) и $x = 0.4$ (рис. 4з) совпадают вплоть до температуры необратимости T_{irr} . Кроме того, на кривых $\sigma(T)_{ZFC}$ наблюдаются достаточно размытые максимумы T_{max} , положения которых определены в точках 254 К ($x = 0.2$) и 150 К ($x = 0.4$), соответственно. Ниже T_{max} $\sigma(T)_{ZFC}$ –намагниченности обоих образцов слабо зависят от температуры вплоть до $T \approx 60$ К. Затем для обоих образцов характерно уменьшение $\sigma(T)_{ZFC}$ намагниченности, причем, для образца с $x = 0.4$ она резко убывает при $T \approx 10\text{--}15$ К. Из рис. 4а, б видно, что зависимость $\sigma(T)_{FC}$ для образца с $x = 0.2$ монотонно возрастает в исследуемом интервале температур и особенностей не имеет, в отличие от образца с $x = 0.4$, для которого при $T \approx 55$ К на зависимости $\sigma(T)_{FC}$ наблюдается максимум (рис. 4з), после чего зависимость $\sigma(T)_{FC}$ убывает с уменьшением температуры.

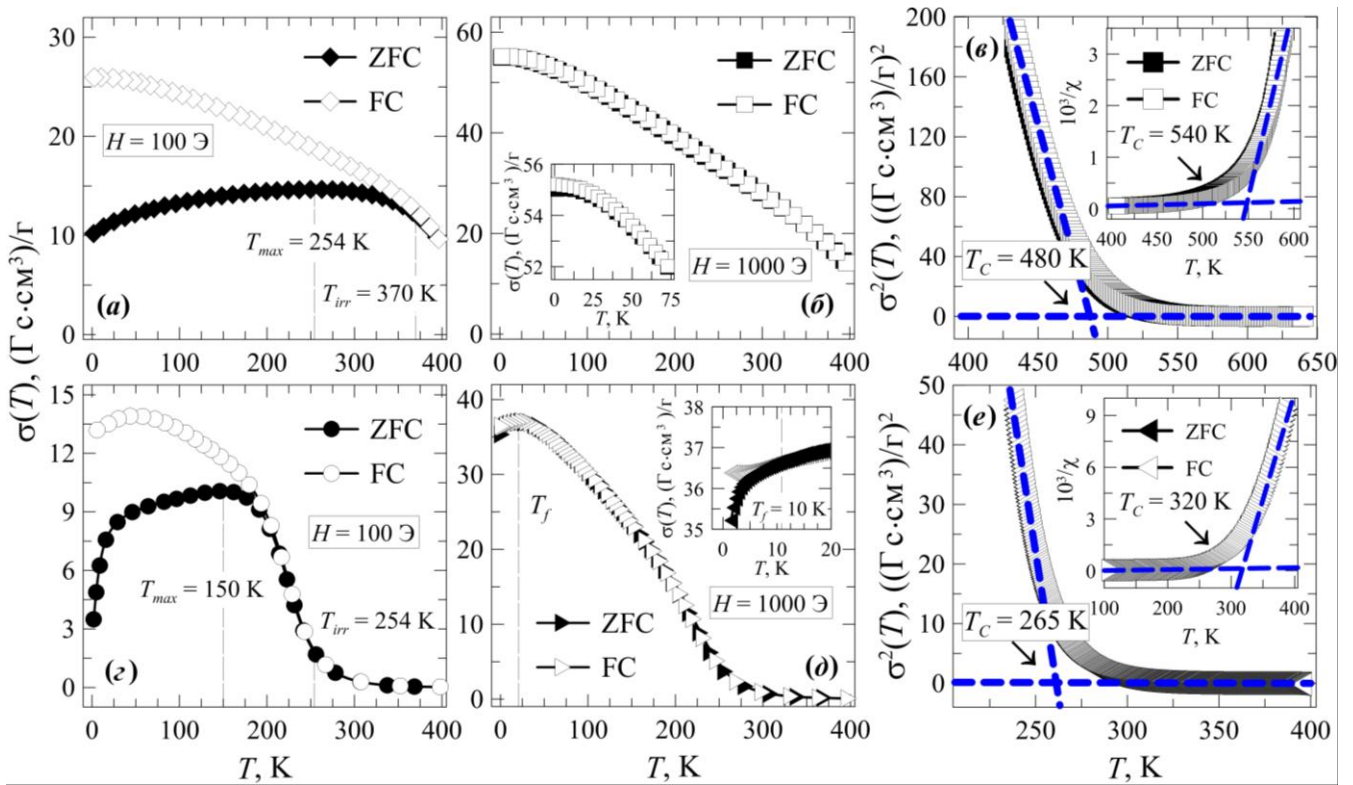


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$, измеренные в магнитных полях 100 и 1000 Э: *a, б* – $x = 0.2$; *з, д* – $x = 0.4$. На рис. 4*в, е* приведены температурные зависимости квадрата намагниченности и обратной восприимчивости.

В магнитном поле $H = 1000$ Э зависимости $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ для образца с $x = 0.2$ практически полностью совпадают (рис. 4*б*), что указывает на восстановление в образце дальнего ферромагнитного порядка. В случае образца с $x = 0.4$ кривые $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ совпадают вплоть до температуры $T \approx 10$ К (рис. 4*д*), а затем наблюдается их расхождение.

3.4 Сопоставление поведения теплоемкости и магнитных свойств образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4

Область низких температур. Из низкотемпературных зависимостей теплоемкости $C_p^\circ(T)$ для образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 были выделены магнитные вклады. Магнитный вклад в теплоемкость определяли как разность общей $C_p^\circ(T)$ и решеточной $C_{latt}(T)$ теплоемкостей. Последнюю рассчитывали с помощью экстраполяции уравнения, представляющего собой комбинацию функций Дебая и Эйнштейна, к $T \rightarrow 0$ К. Результаты исследования температурных зависимостей магнитных $C_m(T)$ вкладов в теплоемкость представлены на рис. 5. Там же, для сравнения, приведены данные для MgFe_2O_4 ($x = 0$), заимствованные из работы [13].

Сравнивая ход зависимостей $C_m(T)$ для образцов с $x = 0, 0.2$ и 0.4 , можно отметить, что закон $C_m(T) \sim T^{3/2}$, который выполняется для феррита магния, не выполняется для обоих Ga-содержащих образцов. При этом очевиден переход зависимостей от вида $C_m(T) \sim T^{3/2}$ ($x = 0$) к $C_m(T) \sim T^2$ ($x = 0.4$) через

промежуточную форму $C_m(T) \sim T^{3/2} \exp(-\Delta/T)$ ($x = 0.2$). По-видимому, последняя форма характерна для неколлинеарного ферримагнетика.

В соответствии с перечисленными особенностями поведения теплоемкости (в т.ч., ее магнитной части) и магнитных свойств можно сделать вывод, что образец $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ в области низких температур является ферримагнетиком с локальными нарушениями в виде неколлинеарности спинов, которая ответственна за возникновение протяженной аномалии на зависимости $C_p^\circ(T)$ и уменьшение намагниченности $\sigma_{ZFC}(T)$ при $T < 60$ К. Выше этой температуры магнитная структура переходит в коллинеарную.

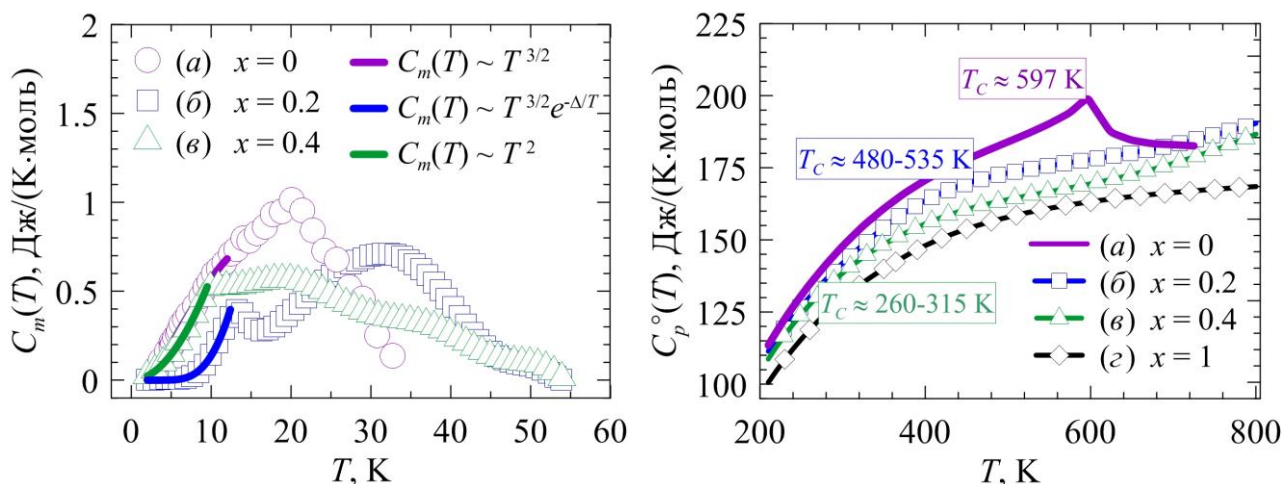


Рис. 5. Температурные зависимости магнитных вкладов $C_m(T)$ в теплоемкость образцов в области низких температур: (а) $x = 0$ [13]; (б) $x = 0.2$; (в) $x = 0.4$

Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкости образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0$ [16]; 0.2; 0.4 и 1) в области высоких температур.

Для образца с $x = 0.4$ с увеличением содержания ионов Ga^{3+} доля скошенных спинов увеличивается, и, следовательно, неоднородностями могут становиться целые области (кластеры). В этом случае при $T < 60$ К на зависимости $C_p^\circ(T)$ также возникает протяженная аномалия, наблюдается уменьшение обеих намагниченностей $\sigma(T)_{ZFC} - \sigma(T)_{FC}$ при $T \approx 55$ К и резкое уменьшение $\sigma(T)_{ZFC}$ намагниченности при $T \approx 10-15$ К, которое совпадает с положением максимума на зависимости $C_p^\circ(T)$.

Квадратичная зависимость магнитной части теплоемкости $C_m(T)$, наблюдаемая для образца с $x = 0.4$ при $T \rightarrow 0$ К и переходящая в максимум при $T \approx 10$ К, свойственна для магнитных неупорядоченных состояний типа спинового стекла [14]. Согласно [15] для спиновых стекол ниже T_f реализуется $1/3$ магнитной энтропии, соответствующей отсутствию магнитного порядка. Значение магнитной энтропии S_m для аномалии при $T < 60$ К рассчитано путем интегрирования магнитного вклада в теплоемкость: $S_m = \int C_m T^{-1} dT$. Для образца с $x = 0.4$ величина S_m равна ≈ 1.0 Дж/(моль К). Значение S_m при $T < 10$ К составило ≈ 0.29 Дж/(моль К), что приблизительно равно $\sim 1/3$ от общей магнитной энтропии.

Таким образом, в образце с $x = 0.4$ с понижением температуры последовательно происходят два перехода – из парамагнитного в ферримагнитное состояния при температуре Кюри $T_C \approx 260\text{--}315$ К, а затем в состояние возвратного спинового стекла при $T_f \approx 10$ К с выраженной необратимостью кривых намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ в сильном магнитном поле.

В пользу этого вывода свидетельствуют вид полевой зависимости намагниченности $\sigma(H)$ (рис. 3б) при $T = 1.8$ К и отсутствие насыщения вплоть до максимальной напряженности магнитного поля $H = 50$ кЭ, а также квадратичная зависимость теплоемкости и величина магнитной энтропии.

Область высоких температур. Результаты исследования высокотемпературной теплоемкости образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0$ [16]; 0.2; 0.4 и 1) приведены на рис. 6. На температурной зависимости теплоемкости MgFe_2O_4 наблюдается λ -образная аномалия, соответствующая магнитному фазовому переходу из ферримагнитного в парамагнитное состояние при T_C . Однако, для обоих образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 на температурной зависимости $C_p^\circ(T)$ эта аномалия отсутствует. Следует отметить, что в рассматриваемых образцах также наблюдается пологий ход температурных зависимостей намагниченности в области T_C (рис. 4в, е). Для ферримагнетиков, как правило, магнитный фазовый переход в парамагнитное состояние размыт по температуре, а диамагнитное разбавление ионами Ga^{3+} еще в большей мере усиливает размытие фазового перехода и, по-видимому, приводит к подавлению эффекта на температурных зависимостях $C_p^\circ(T)$.

3.5 Оценка оптимальных параметров получения пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с барьерным слоем Al_2O_3

Предварительные результаты кристаллизации пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложке GaN с барьерным слоем Al_2O_3 показали, что при температуре отжига 1173 К происходит нарушение сплошности пленки. Несовершенство пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ может быть связано с высокой температурой кристаллизации, при которой происходит взаимодействие компонентов на межфазной границе, и/или с кристаллизацией барьерного слоя Al_2O_3 .

В связи с этим были проанализированы реакции, которые могут протекать на межфазных границах $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ (рис. 7а–в) в процессе кристаллизации пленочной гетероструктуры. На основе анализа литературных данных, термодинамического анализа возможных реакций и изучения дифрактограмм смеси порошков $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ и Al_2O_3 , отожженных в разных температурно-временных режимах, было установлено, что взаимодействия компонентов гетероструктуры на межфазных границах начинаются выше 1073 К. Следовательно, температуру кристаллизации пленки необходимо снизить до 1073 К.

Формирование пленочных гетероструктур требует использования тонких аморфных барьерных слоев. Для оценки толщины барьерного слоя Al_2O_3 была использована термодинамическая модель [17], согласно которой тонкие аморфные

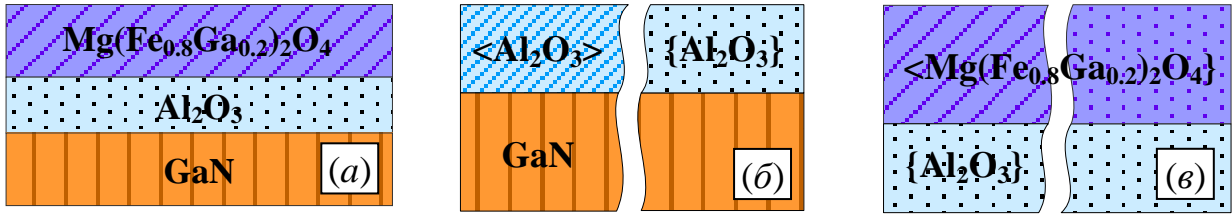


Рис. 7. Схематическое изображение пленочной гетероструктуры Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄/Al₂O₃/GaN (a) и ее межфазных границ (б), (в).

пленки, сформированные на поверхности твердых тел, могут быть термодинамически устойчивы вплоть до некоторой критической толщины, при условии, что разница в энергиях Гиббса образования объемных аморфной и кристаллической фаз может быть скомпенсирована суммой поверхностных и межфазных энергий Гиббса аморфной и кристаллической фаз.

В общем виде разницу в энергиях Гиббса единичных ячеек вещества в аморфном и кристаллическом состояниях можно выразить уравнением:

$$\Delta G^{cell} = \Delta G_{\{A\}}^{cell} - \Delta G_{\langle A \rangle}^{cell} = h_{\{A\}} \cdot \left(\frac{\Delta_f G_{\{A\}}^o - \Delta_f G_{\langle A \rangle}^o}{V_{\{A\}}} \right) + \gamma_{\{A\}}^S + \gamma_{\{A\}|\langle B \rangle} - \chi \cdot (\gamma_{\langle A \rangle}^S + \gamma_{\langle A \rangle|\langle B \rangle}) \quad (i)$$

где $\Delta_f G^o\{A\}$ и $\Delta_f G^o\langle A \rangle$ – стандартные энергии Гиббса образования 1 моль вещества A в аморфном и кристаллическом состояниях, кДж/моль; $V\{A\}$ – молярный объём вещества A , м³/моль; $\gamma^S\{A\}$ и $\gamma^S\langle A \rangle$ – удельные поверхностные энергии Гиббса вещества в аморфном и кристаллическом состояниях, Дж/м²; $\gamma\{A\}|\langle B \rangle$ и $\gamma\langle A \rangle|\langle B \rangle$ – удельные межфазные энергии Гиббса для межфазных границ $\{A\}|\langle B \rangle$ и $\langle A \rangle|\langle B \rangle$, Дж/м²; χ – коэффициент, определяющий соотношение площадей поверхности вещества в аморфном и кристаллическом состояниях.

Из вышеприведенной модели следует, что при выполнении условия $\Delta G^{cell} < 0$ тонкая пленка аморфного оксида алюминия термодинамически устойчива вплоть до некоторой критической толщины $h\{Al_2O_3\}$. Для определения зависимости критической толщины слоя $h\{Al_2O_3\}$ от температуры кристаллизации пленки, вплоть до которой оксид алюминия будет оставаться в аморфном состоянии, было использовано уравнение:

$$h_{\{Al_2O_3\}}(T) = \frac{\left[\chi \cdot (\gamma_{\langle Al_2O_3 \rangle}^S + \gamma_{\langle Al_2O_3 \rangle|\langle GaN \rangle}) - \gamma_{\{Al_2O_3\}}^S - \gamma_{\{Al_2O_3\}|\langle GaN \rangle} \right]}{\left[\frac{\Delta_f G_{\{Al_2O_3\}}^o - \Delta_f G_{\langle Al_2O_3 \rangle}^o}{V_{\{Al_2O_3\}}} \right]} \quad (ii)$$

Результаты оценки критической толщины барьерного слоя $h^{cr}\{Al_2O_3\}$ от температуры кристаллизации пленки приведены на рис. 8. Установлено, что при выбранной температуре кристаллизации пленки ($T = 1073$ К) толщина барьерного слоя Al₂O₃ не должна превышать 2 нм.

Минимальную толщину пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, термодинамически стабильной ($\Delta G^{cell} > 0$) в кристаллическом состоянии при температуре кристаллизации, можно оценить исходя из той же термодинамической модели. Из уравнения (i) следует, что чем больше толщина пленки, тем меньше влияние вкладов поверхности и межфазных границ на знак ΔG^{cell} .

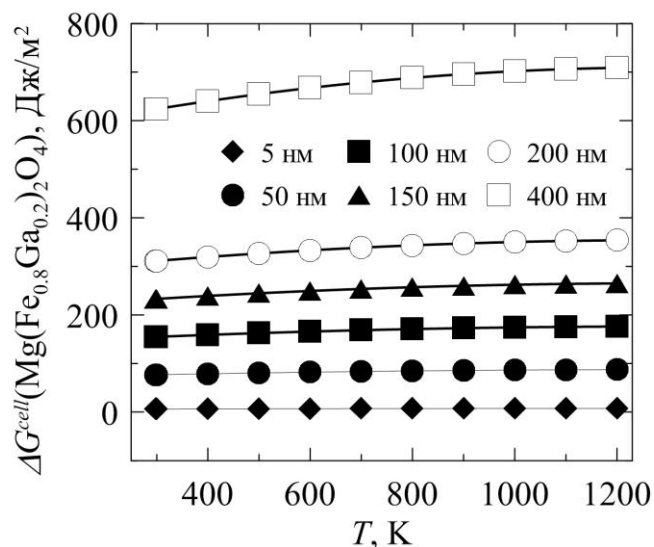
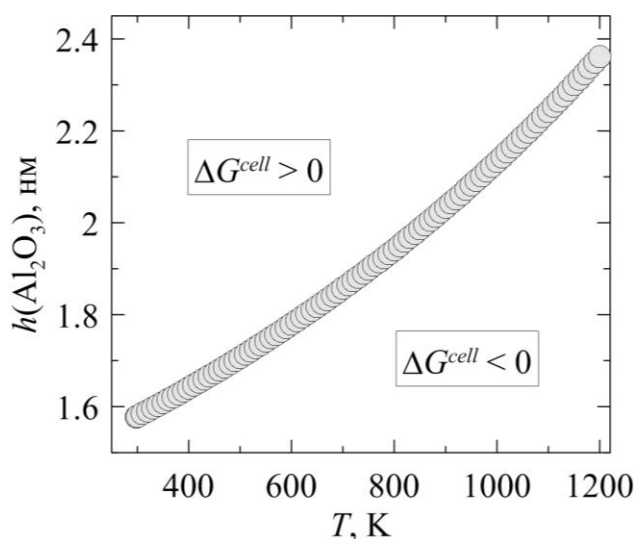


Рис. 8. Зависимость критической толщины аморфного барьерного слоя оксида алюминия от температуры кристаллизации пленки.

Рис. 9. Температурные зависимости разницы в энергиях Гиббса ΔG^{cell} единичных ячеек аморфной и кристаллической шпинели $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$.

Температурная зависимость энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(T)$ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ из простых веществ, необходимая для расчета толщины пленки, была оценена по методу аддитивности с использованием данных о $\Delta_f G^\circ(T)$ для MgFe_2O_4 [6] и MgGa_2O_4 , а также с использованием значений $\Delta_f H^\circ(T)$, $S^\circ(T)$ и $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K})$ для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, полученных в данной работе. Оцененные указанными способами значения $\Delta_f G^\circ(T)$ практически полностью совпадают во всем изученном интервале температур (298.15–1200 K).

Результаты расчета приведены на рис. 9. Видно, что чем больше толщина пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, тем выше значение ΔG^{cell} и, соответственно, тем термодинамически стабильнее будет кристаллическое состояние пленки ($\Delta G^{cell} > 0$), при этом минимальная толщина пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ составляет 5 нм. При создании пленочных структур $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ было показано, что чем толще пленка, тем лучше степень кристаллическости ее структуры, и как следствие, тем выше значения ее удельной намагниченности [18].

Таким образом, были сформулированы оптимальные параметры формирования пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с барьерным слоем Al_2O_3 : температура кристаллизации пленки не должна превышать 1073 K, толщина барьерного слоя должна составлять не более 2 нм, толщина пленки – не менее 5 нм.

На рис. 10 представлен поперечный срез пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной 150 нм, закристаллизованной на подложке GaN с аморфным

барьерным слоем Al_2O_3 толщиной ≈ 2 нм. Отсутствие отслоения пленки от подложки свидетельствует о минимальных напряжениях на межфазной границе и по толщине пленки. В пленочной структуре наблюдаются лишь отдельные дефектные области с размерами 30–50 нм, которые могут быть обусловлены несовершенством подложки GaN.

Результаты РФА пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной 150 нм, закристаллизованной при $T = 1073$ К в течение 1 ч на воздухе, приведены на рис. 11. Снижение температуры до $T = 1073$ К привело к кристаллизации пленки и формированию структуры шпинели.

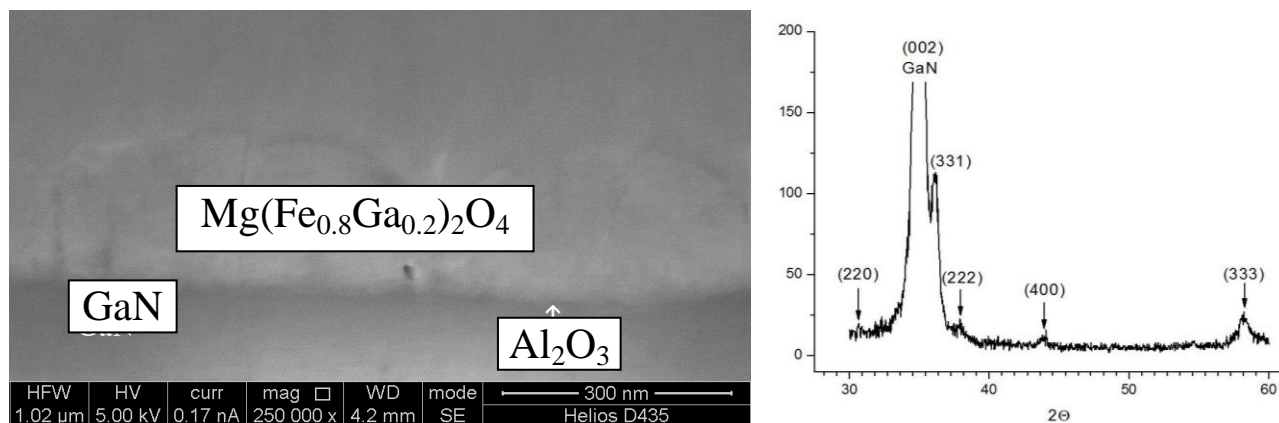


Рис. 10. Поперечное сечение пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной 150 нм на подложке GaN с аморфным барьерным слоем Al_2O_3 (отжиг при $T = 1073$ К в течение 1 ч на воздухе).

Рис. 11. РФА пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной 150 нм (отжиг при 1073 К в течение 1 ч на воздухе).

Таким образом, было получено экспериментальное подтверждение результатов теоретической оценки оптимальных параметров (температура кристаллизации, толщины пленки и аморфного барьерного слоя) получения пленочных структур $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{GaN}$ без упругих напряжений на межфазной границе.

Основные результаты и выводы

1. На основании данных экспериментальных исследований и термодинамических расчетов предложены способ формирования и оптимальные параметры (температура кристаллизации, толщины пленки и аморфного барьерного слоя), позволяющие получать сплошные пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с барьерным слоем Al_2O_3 .
2. Используя выбранную термодинамическую модель, были рассчитаны минимальная толщина пленки и зависимость толщины барьерного слоя от температуры отжига, при которых происходит кристаллизация пленки, а барьерный слой сохраняется в аморфном состоянии.
3. На основании результатов измерения теплоемкости галлий-содержащих ферритов магния методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурные зависимости стандартных

термодинамических функций и температура Дебая, необходимые для расчета толщины пленки.

4. Результаты измерения магнитных свойств показали, что $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 характеризуются размытым фазовым переходом из ферромагнитного в парамагнитное состояние с температурой Кюри в интервалах $T_C \approx 480\text{--}525$ К и $260\text{--}315$ К, соответственно. На температурной зависимости теплоемкости в области температуры Кюри указанный переход не зафиксирован.

5. Исходя из совместного анализа теплоемкости и магнитных свойств $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 , показано, что ниже 60 К реализуется неколлинеарная магнитная структура. С большой долей вероятности можно утверждать, что $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ ниже 10 К переходит в состояние возвратного спинового стекла.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **Кондратьева, О.Н.** Теплоемкость и термодинамические функции $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в области высоких температур / **О.Н. Кондратьева, А.В. Хорошилов, В.А. Кецко, К.С. Гавричев** // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. – 60. – N 12. – С.1686-1689.

2. **Кондратьева, О.Н.** Особенности синтеза пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN / **О.Н. Кондратьева, А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, Г.Е. Никифорова, М.Н. Смирнова, В.А. Кецко** // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – N 9. – С. 1136-1140.

3. **Kondrat'eva, O.N.** Thermodynamic functions of magnesium gallate MgGa_2O_4 in the temperature range 0-1200 K / **O.N. Kondrat'eva, A.V. Tyurin, G.E. Nikiforova, A.V. Khoroshilov, M.N. Smirnova, V.A. Ketsko, K.S. Gavrichev** // Thermochemica Acta. – 2016. – V. 641. – P. 49-54.

4. **Кондратьева, О.Н.** Теплоемкость и термодинамические свойства $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в области 0-800 К / **О.Н. Кондратьева, А.В. Тюрин, Г.Е. Никифорова, А.В. Хорошилов, В.А. Кецко, К.С. Гавричев** // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – N 2. – С. 211-217.

5. **Kondrat'eva, O.N.** Thermodynamic and magnetic properties of magnesium-gallium ferrite ceramics / **O.N. Kondrat'eva, G.E. Nikiforova, A.V. Tyurin, E.V. Shevchenko, E.V. Andrusenko, M.N. Smirnova, V.A. Ketsko, K.S. Gavrichev** // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – N 4. – P. 4367-4374.

6. **Кондратьева, О.Н.** Расчет толщины барьерного слоя оксида алюминия в гетероструктуре $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{GaN}$ / **О.Н. Кондратьева** // Тезисы докладов V конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва. – 2015. – С. 107-108.

7. **Кондратьева, О.Н.** Термодинамический анализ формирования межфазных границ в гетероструктуре $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{GaN}$ / **О.Н. Кондратьева** // Тезисы докладов 10-й Всероссийского симпозиума “Термодинамика и материаловедение”, Санкт-Петербург. – 2015. С. 20.

- 8. Кондратьева, О.Н.** Термодинамические функции $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ в области 298–1153 К / **О.Н. Кондратьева**, А.В. Хорошилов, В.А. Кецко, К.С. Гавричев // Тезисы докладов 10-й Всероссийского симпозиума “Термодинамика и материаловедение”, Санкт-Петербург. – 2015. – С. 62.
- 9. Кондратьева, О.Н.** Определение толщины аморфного оксида алюминия в гетероструктуре $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4 / Al_2O_3 / GaN$ / **О.Н. Кондратьева** // Сборник материалов докладов XII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов “Физико-химия и технология неорганических материалов” ИМЕТ РАН, Москва. – 2015. – С. 434-435.
- 10. Кондратьева, О.Н.** Термодинамический анализ межфазной границы, образованной оксидом алюминия и нитридом галлия / **О.Н. Кондратьева** // Материалы VII Всероссийской конференции “Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2015”, Воронеж. – 2015. – С. 213-214.
- 11. Кондратьева, О.Н.** Исследование теплоемкости галлата магния в широком интервале температур / **О.Н. Кондратьева**, А.В. Тюрин, Г.Е. Никифорова, А.В. Хорошилов // Тезисы докладов VI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва. – 2016. – С. 123-124.
- 12. Кондратьева, О.Н.** Термодинамические функции галлий-замещенного феррита магния в области 0-800 К / **О.Н. Кондратьева**, А.В. Тюрин, Г.Е. Никифорова, А.В. Хорошилов, В.А. Кецко, К.С. Гавричев // Труды XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016), Санкт-Петербург. – 2016. - С. 256-259.
- 13. Кондратьева, О.Н.** Особенности синтеза пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на подложках GaN / **О.Н. Кондратьева**, А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, Г.Е. Никифорова, М.Н. Смирнова, В.А. Кецко // Тезисы докладов 11-й Всероссийской конференции “Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы”, Москва. – 2017. – С. 58-59.
- 14. Kondrat'eva O.N.** Heat capacity and thermodynamic functions of $MgGa_2O_4$ – $MgFe_2O_4$ spinels / **O.N. Kondrat'eva**, A.V. Tyurin, G.E. Nikiforova, A.V. Khoroshilov, V.A. Ketsko, K.S. Gavrichev // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017), Akademgorodok, Novosibirsk. – 2017. – P. 137.

Список цитируемой литературы

1. 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 – М.: Спутник, 2011. – 92 с.
2. Стогний, А.И. Ионно-лучевая установка для получения оксидных плёнок / А.И. Стогний, В.Т. Свиринов, С.Д. Тушина, Н.Н. Новицкий // Приборы и техника эксперимента. – 2001. – N. 3. – С. 151-154.
3. Беспалов, А.В. Модификация эпитаксиальных слоев нитрида галлия в области дефектов роста методом периодического ионно-лучевого осаждения-распыления: дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06 / Беспалов Алексей Викторович. – М., 2010. – 118 с.
4. Гуревич, В.М. Калориметр для определения теплоемкости веществ в области температур 50–300 К. Низкотемпературная теплоемкость когаркоита $Na_3SO_4F(k)$ / В.М. Гуревич, В.Е. Горбунов, К.С. Гавричев // Геохимия. – 1999. –N. 4. – С. 423-434.

5. Navrotsky, A. Thermodynamics of formation of simple spinels / A. Navrotsky, O.J. Kleppa // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1968. – V. 30. – N. 2. – P. 479-498.
6. Robie, R.A. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures / R.A. Robie, B.S. Hemingway, J.R. Fisher – U.S. Geol. Surv. Bull. 1452. – 1978. – 456 p.
7. Chase, M.W. NIST-JANAF Thermochemical tables. New York: American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology. (Journal of physical and chemical reference data. Monograph; N 9). Part I: Al–Co. / M.W. Chase – 1998. – 957 p.
8. Turkin, A.I. Low-temperature heat capacity of magnesioferrite, $MgFe_2O_4$ / A.I. Turkin, V.A. Drebuschak, Y.A. Kovalevskaya, I.E. Paukov // J. Therm. Anal. Calorim. – 2008. – V. 92. – N. 3. – P. 717-721.
9. Гуревич, В.М. Низкотемпературная теплоемкость стронцианита $SrCO_3(\kappa)$ / В.М. Гуревич, К.С. Гавричев, В.Е. Горбунов // Геохимия. – 2001. – N. 7. – С. 744-751.
10. Шебершнева, О.В. Метод обработки низкотемпературной теплоемкости с учетом мультифрактальности колебательных состояний атомов / О.В. Шебершнева, А.Д. Изотов, К.С. Гавричев, В.Б. Лазарев // Неорг. матер. – 1996. – Т. 32. – N. 1. – С. 36-40.
11. Bouhemadou, A. Ab initio study of the structural and elastic properties of spinels MgX_2O_4 (X= Al, Ga, In) under pressure / A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga // Eur. Phys. J. B. – 2007. – V. 56. – N. 1. – P.1-5.
12. Anderson, O.L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants / O.L. Anderson // J. Phys. Chem. Solids. – 1963. – V. 24. – N. 7. –P. 909-917.
13. Ho, J.C. A comparative study of low temperature heat capacities between zinc ferrite and magnesium ferrite nanoparticles / J.C. Ho, H.H. Hamdeh, S.H. Lin, Y.Y. Chen, Y.D. Yao, R.J. Willey // Chin. J. Phys. – 1995. – V. 33. – N. 6. – P. 707-715.
14. Korobanik, J.T. The effects of magnetic dilution and applied pressure on several frustrated spinels: PhD Thesis / Jory T. Korobanik. – Canada, Brock University, 2016. – 91 p.
15. Buschow, K.H.J. Handbook of Magnetic Materials: Vol. 24. / K.H.J. Buschow – Elsevier Science B.V., North-Holland, Amsterdam, 2015. – 460 p. – ISBN: 978-0-444-63634-8.
16. Turkin, A.I. Synthesis and calorimetric investigation of stoichiometric Fe-spinels: $MgFe_2O_4$ / A.I. Turkin, V.A. Drebuschak // J. Cryst. Growth. – 2004. – V. 265. – N. 1-2. – P. 165-167.
17. Jeurgens, L.P.H. Thermodynamics of reactions and phase transformations at interfaces and surfaces / L.P.H. Jeurgens, Z. Wang, E.J. Mittemeijer // Int. J. Mater. Res. – 2009. – V. 100. – N. 10. – P. 1281-1307.
18. Труханов, А.В. Кристаллическая структура и магнитные свойства наноразмерных пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ на подложках кремния / А.В. Труханов, А.И. Стогний, С.В. Труханов, А.А. Гераськин, В.А. Кецко // Кристаллография. – 2013. – Т. 58. – №3. – С. 490-497.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Кецко Валерию Александровичу за руководство научной работой и обсуждение результатов на всех этапах ее выполнения.

Автор искренне признателен Г.Е. Никифоровой за тщательное и детальное обсуждение полученных результатов, моральную поддержку и понимание.

Автор благодарен А.В. Тюрину, А.В. Хорошилову, М.Н. Смирновой, Е.В. Шевченко, А.И. Стогнию, А.В. Беспалову, О.Л. Голиковой, К.И. Янушкевичу и Новицкому Н.Н. за помощь в проведении экспериментальных исследований.

Автор признателен К.С. Гавричеву, О.Г. Эллерт и В.В. Волкову за внимание, проявленное к работе, ценные консультации и полезные замечания.