

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Смирнова Мария Николаевна

ФОРМИРОВАНИЕ ГОМОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА



02.00.21 – Химия твердого тела

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н. В.А. Кецко

Москва 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	7
1.1. Материалы спинтроники	7
1.2. Методы синтеза ферритов и других оксидных порошков	18
1.3. Методы создания пленок	50
1.4. Структура и свойства ферритов	52
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	66
2.1. Используемые реагенты	66
2.2. Синтез порошка $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$	66
2.3. Синтез пленок $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$	70
2.4. Методы исследования и приборы	71
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	73
3.1. Исследования исходного раствора нитратов металлов и структуры гелей	73
3.2. Термические исследования гелей	80
3.3. Физико-химический анализ порошков $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$	97
3.4. Анализ взаимодействий порошкообразного $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ с TiO_2 и SiO_2	105
3.5. Анализ поперечных сечений пленочных гетероструктур с использованием сфокусированных ионных пучков	108
ВЫВОДЫ	112
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	113

ВВЕДЕНИЕ

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 $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$, 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 SiO_2 и 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 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 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.

ГЛАВА 1

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Материалы спинтроники

В последнее время число исследований, посвященных поиску материалов, обладающих магнитными и полупроводниковыми характеристиками, значительно возросло. Это объясняется тем, что в самое ближайшее время возможности микроэлектроники, связанные с увеличением объемов и скорости передачи информации, будут исчерпаны из-за физических, (технологических) ограничений дальнейшего уменьшения размеров активных элементов. Такая ситуация послужила стимулом для развития новых областей науки и техники, среди которых, одной из наиболее перспективных, является спинтроника, основанная на использовании не только заряда, но и спина электрона для приема, хранения, обработки и передачи информации [1-7].

Известно, что спин является квантовой характеристикой электрона (собственный момент импульса), поэтому он может быть передан без потери энергии или рассеяния. При этом спинтронные устройства обеспечат хранение информации даже после отключения электропитания, что не происходит в традиционных (стандартных) электронных устройствах [8-11].

Впервые спин электрона зафиксировали в 2005 году сотрудники IBM Research Division (США), используя для этих целей так называемую магнитную резонансную силовую микроскопию (magnetic resonance force microscopy, MRFM) [12]. Однако интерес к спинтронике возник значительно раньше, в 1988 году, в связи с открытием двумя научными коллективами, возглавляемые Альбертом Фертом и Петером Грюнбергом, эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМС). За это открытие А. Ферту и П. Грюнбергу в 2007 году была присуждена Нобелевская премия по физике. В основе эффекта ГМС лежит зависимость скорости рассеяния электронов от параллельной или антипараллельной ориентации их спинов относительно локальной намагниченности [13]. Данное спин-зависимое рассеяние может наблюдаться,

например, в слоях ферромагнетиков, взаимодействующих друг с другом через тонкую прослойку немагнитного материала [14].

В настоящее время наноразмерные магнитные структуры и материалы с эффектами ГМС находят широкое применение. Например, их используют для создания спиновых клапанов (рис. 1.1.), которые состоят из двух магнитных слоев и немагнитной прослойки. При этом направление магнитного момента одного из слоев фиксировано, намагниченность второго слоя может изменяться под воздействием внешнего магнитного поля. На основе таких структур созданы считывающие ГМС-головки в жестких магнитных дисках [15]. При этом, изменяя материал, толщину, последовательность слоев, их шероховатость на межфазных границах, можно оптимизировать магнитные и электрические свойства подобных структур и расширить область их практического применения. С момента открытия спиновых клапанов, было создано и исследовано не менее одиннадцати их видов [13].

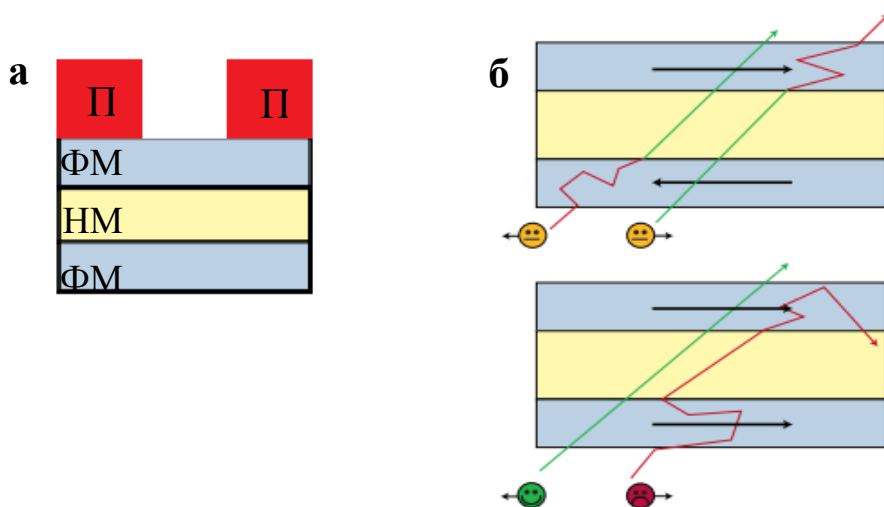


Рис. 1.1. Спиновый вентиль: а – схемы размещения спиновых клапанов в считывающей головке. *П* - проводники, по которым подается ток на сенсор, *ФМ* и *НМ* – ферромагнитный и немагнитный слои в сенсоре. б – схематическое изображение эффекта спинового клапана: когда слои *ФМ* намагничены параллельно (нижняя схема), то электроны могут проходить через структуру почти без рассеяния, обеспечивая проводимость и низкое сопротивление. В противоположном случае (верхняя схема) электроны «сталкиваются» со слоем *ФМ*, что приводит к повышению сопротивления [15].

В 1990 г. американские исследователи Суприйо Датта и Бисуоджит Дас рассмотрели возможность создания полевого транзистора, работа которого основана на использовании спинового токопереноса [14].

К следующему поколению спинтронных материалов относят структуры, состоящие из слоев ферромагнетика, разделенных изолятором, принцип действия которых основан на явлении магнитного туннельного перехода [15]. Данные структуры используются в качестве считывающих головок в жестких дисках, а также для создания элементарных ячеек магниторезистивной оперативной памяти (MRAM). [15].

Общим для вышеперечисленных структур и устройств является то, что в их основе лежат типичные проводники - металлы. Существенными недостатками такого подхода являются невозможность усиления сигналов и сложность их интегрирования с традиционными полупроводниковыми устройствами. Поэтому в настоящее время интерес исследователей в большей степени связан с ферромагнитными полупроводниками. Для того чтобы их можно было использовать для реализации целей микроэлектроники (спинтроники), они должны удовлетворять трем основным критериям [16, 17]: простота и надежность методик синтеза материалов, возможность включения изделий, полученных из этих материалов, в стандартные полупроводниковые схемы; сохранение в магнитных полупроводниках физико-химических свойств исходных полупроводниковых матриц без ухудшения их функциональных характеристик, сохранение магнитной ориентации в полупроводниках с *n*- и *p*- подвижными носителями тока при температурах выше комнатных.

Считается, что первый ферромагнитный полупроводник был открыт в 1961 г. – им оказался монооксид европия EuO [18]. Ферромагнитное упорядочение в EuO и его полупроводниковые свойства определяются особенностями электронного строения катиона европия. Находясь в наименьшей для редкоземельных металлов степени окисления, Eu^{2+} обладает максимально возможным количеством неспаренных электронов на 4f- уровне [19]. Однако создание гетероструктур для устройств микроэлектроники на

основе EuO затруднительно из-за низкой температуры Кюри (69,4 К) и не стабильности материала в атмосфере воздуха [18]. Отмечено [4, 20], что t_K оксида европия может быть повышена до 130 К путем растворения в нем монооксидов самария SmO или иттербия YbO . Однако дальнейший рост температуры Кюри ограничивается предельной растворимостью SmO и YbO в EuO . Кроме того, твердые растворы $\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}$, как и EuO , являются химически нестойкими. Отдельная сложная проблема – кислородная нестехиометрия EuO , заметно влияющая на его ферромагнитные и полупроводниковые характеристики.

Попытки получить соединения EuS и EuSe также не решило проблему повышения температуры Кюри, которая составила 16.5 и 3.8 К, соответственно [4].

Анализ данных литературы (рис. 1.2.) свидетельствует, что созданию ферромагнитных полупроводников посвящено достаточно большое число работ, количество которых увеличивается с каждым годом.

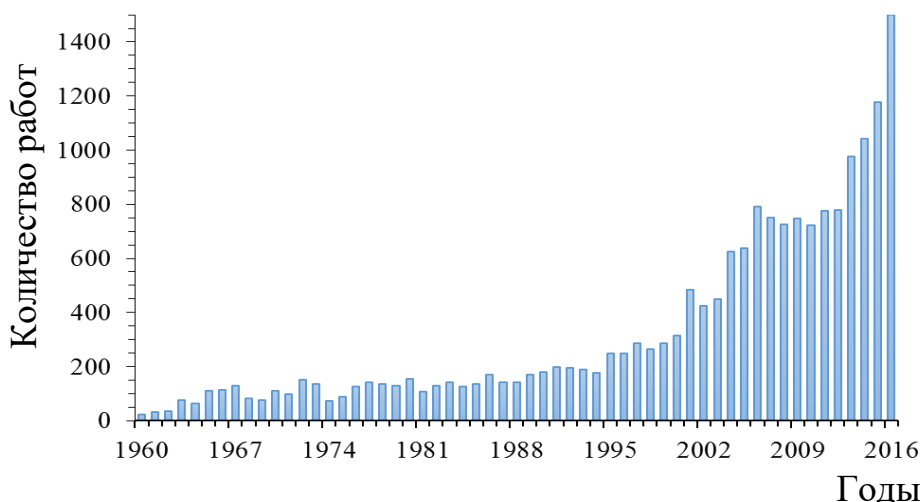


Рис. 1.2. Количество работ, посвященных ферромагнитным полупроводникам (ferromagnetic semiconductor), за 1960 – 2016 гг. (2016 г – прогнозируемый результат) по данным сайта <http://www.sciencedirect.com>

Среди них отметим работы по синтезу ферромагнитных халькогенидных шпинелей $\text{AB}_{1\pm x}\text{C}_{4\pm y}$ (A – Cd, Hg, Zn, Cu; B – Cr, Fe, Ga; C – S, Se, Te) [21 - 24], арсенидов и нитридов галлия-марганца $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x \leq 5\%$)

[25-28], твердого раствора $Zn_{1-x}Co_xO$ [4, 29-39], а также оксидов TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , HfO_2 , CeO_2 , MgO [40-48]. Главными недостатками данных материалов являются относительно низкие значения величины намагниченности и температуры Кюри (t_K ниже 300 K), отсутствие воспроизводимости магнитных свойств при использовании различных методов синтеза. Вероятно, это связано с неоднородностью конечного продукта, неконтролируемым распределением примесей в нем, возникновением дефектов в кристаллической решетке, летучестью некоторых компонентов, чувствительностью измерительных приборов («инструментальная иллюзия»). Таким образом, сообщения о магнетизме таких материалов неоднозначны и имеют противоречивый характер.

В качестве перспективного материала для создания спинтронных устройств также рассматривается мультиферроик $BiFeO_3$ [49-54]. Он обладает весьма привлекательными свойствами: его ромбоэдрически искаженная перовскитная структура [51, 53] схожа с той, в которой кристаллизуются некоторые известные магнитные полуметаллы, что позволяет комбинировать их друг с другом в эпитаксиальных гетероструктурах. При этом $BiFeO_3$ проявляет сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочение при комнатной температуре, что является необходимым условием для практического применения мультиферроиков. Однако несоизмерность сегнетоэлектрического и циклоидального магнитного упорядочения способствуют подавлению магнитоэлектрического эффекта в $BiFeO_3$. Переход к пропорциональному ферромагнитному упорядочению требует воздействия магнитных полей не менее 20 Тл [54], что значительно затрудняет практическое использование данного мультиферроика.

Учитывая вышесказанное, с большой долей вероятности можно утверждать, что поиск новых материалов и гетероструктур, обладающих одновременно полупроводниковыми и магнитными характеристиками при температурах выше комнатных, ведется по двум основным направлениям [4, 17]. Первое направление связано с получением пленочной композитной

структуры «ферромагнетик-полупроводник», путем последовательного послойного распыления ферромагнетика и полупроводника (диэлектрика). Такую гибридную структуру можно рассматривать как обменно-связанную. Недостатком такого подхода является малое время релаксации спина, которое ограничивает применение таких структур. Второе направление основывается на создании гомогенных материалов, сочетающих полупроводниковые и магнитные свойства, с t_K выше рабочих интервалов температур функционирования микроэлектронных устройств ($>150^\circ\text{C}$). При этом способ их получения должен быть совместим со стандартной полупроводниковой технологией. Этот фактор определяет возможность последующего их использования для создания электронных устройств групповыми методами. Для реализации этих целей не подходят материалы, ферромагнетизм которых обусловлен вакансиями или дефектами кристаллической решетки, так как в этом случае каждый отдельный элемент электронного устройства будет характеризоваться различными функциональными свойствами. При этом также отметим, что особое внимание при создании гетероструктур следует уделять процессам, протекающим на межфазной границе, пренебрежение которыми приводит к потере функциональных свойств материала. В связи с этим особого внимания заслуживают работы [3-6, 55-59] по исследованию твердых растворов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$, в одном из которых $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ наряду с ферримагнитным упорядочением ($t_K = 450 \text{ K}$) была обнаружена полупроводниковая проводимость. При этом были показаны преимущества метода сжигания геля (пирогидролитического метода) по сравнению с твердофазным синтезом для получения гомогенных материалов [56].

Следующим этапом исследований авторов [4-6, 58, 59] явилось получение методом ионно-лучевого распыления аморфных пленок (толщина 200 – 2000 нм) на подложках кремния из спрессованных мишеней $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$. Для кристаллизации пленок использовалась термическая обработка при различных режимах. В результате исследований было показано, что пленки, отожженные при 800°C , характеризуются широкими рефлексами, не превышающими

уровень шума более чем в три раза (рис. 1.3., а). Это указывает на формирование небольших по размерам кристаллитов (менее 10 нм), а также на присутствие в пленках значительного количества аморфной фазы. Повышение температуры отжига приводило к «сужению» пиков РФА и увеличению их интенсивности (рис. 1.3., б, в). Однако при температуре отжига 1000 °С, вследствие интенсивных взаимодействий на интерфейсе пленка/подложка, были зафиксированы примесные фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ («размытый» пик в районе 33° и характерный пик в области 24°), полиморфная модификации оксида кремния – тридимита (пик в районе 20°), а также силиката магния MgSiO_3 (расщепление пика в районе структурного рефлекса шпинели – 30°) - результат взаимодействия материала пленки и подложки – (рис. 1.3., в) [58, 59].

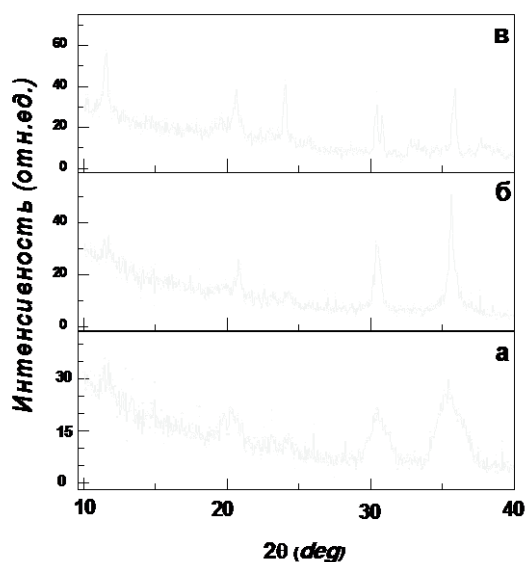


Рисунок 1.3. – Рентгенограммы пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ толщиной 200 нм на Si после отжига в течение 30 мин: а - 800°С, б – 900°С, в – 1000°С. [58, 59]

Данные послойного оже–анализа (рис. 1.4.) подтвердили предположение о том, что с повышением температуры отжига до 1000 °С происходит уширение интерфейсной области от 20 нм до 100 нм. При этом величина намагниченности насыщения пленки толщиной 200 нм после отжига при температуре 900°С не превышала $4 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$, что составляет не более 15% от намагниченности насыщения объемного аналога ($28 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$).

Для подавления процессов химического взаимодействия материала между компонентами гетероструктур $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{Si}$ в условиях кристаллизация пленки в работах [58, 59] использовался барьерный слой TiO_2 . При этом отметим, что его выбор авторами [58, 59] не был обоснован. АСМ и РЭМ изображения полученных пленок приведены на рис. 1.5. Видно, что поверхность пленки характеризуется развитым рельефом с шероховатостью ~ 15 нм, кристаллиты имеют шестигранную форму.

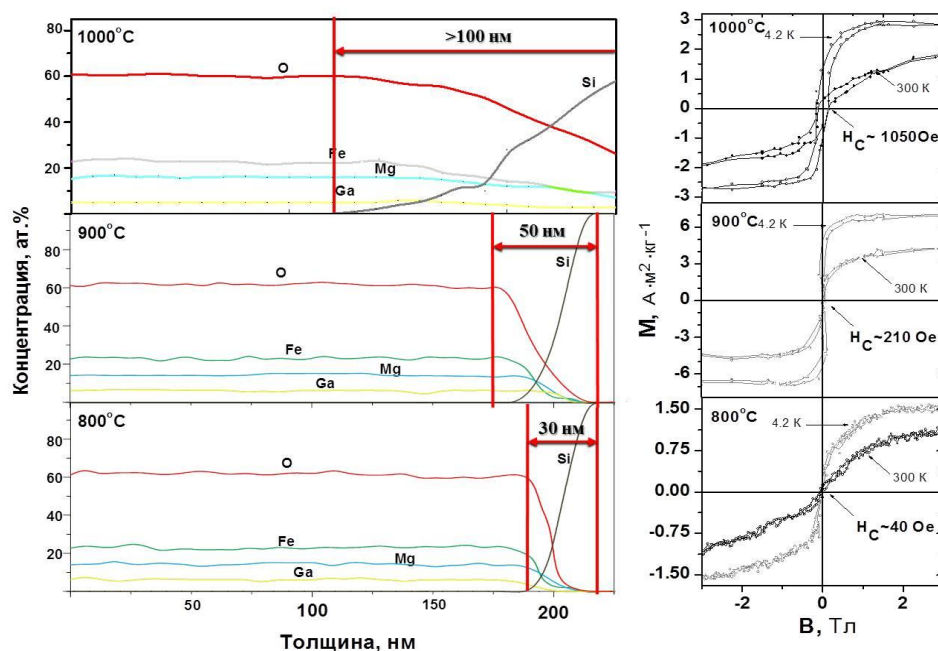


Рисунок 1.4. Результаты послойного оже-анализа и намагниченности пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной 200 нм на Si после отжига в течение 30 мин: а - 800°C, б – 900°C, в – 1000°C [58, 59].

На рисунке 1.6. представлены результаты РФА пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной ~ 200 нм на Si с TiO_2 после отжига при 900 и 1000°C. Из этих данных следует, что после кристаллизации пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на межфазной границе не наблюдается образование гематита или силиката магния. В тоже время наличие пика при 20° (рис.1.6.) может свидетельствовать об образовании полиморфной модификации оксида кремния. Возможно, появление данной фазы на межфазной границе связано с процессами предростовой обработки

пластин кремния в кислородной плазме СВЧ-разряда, или является результатом взаимодействия кремния с TiO_2 .

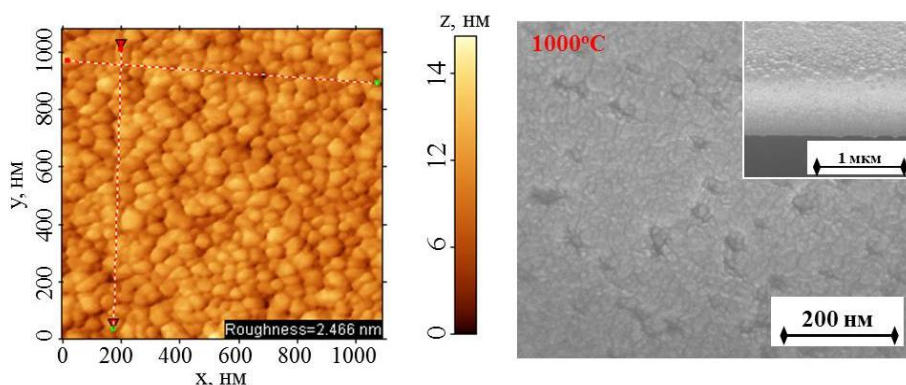


Рис. 1.5. Морфология поверхности пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$, полученной с применением барьерного слоя TiO_2 и отожженной при температуре 1000°C . Слева АСМ изображение, справа РЭМ изображение [58].

Таким образом, авторами [58, 59] было установлено, что барьерный слой TiO_2 не препятствует образованию SiO_2 на межфазной границе в процессе кристаллизации пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ (900°C).

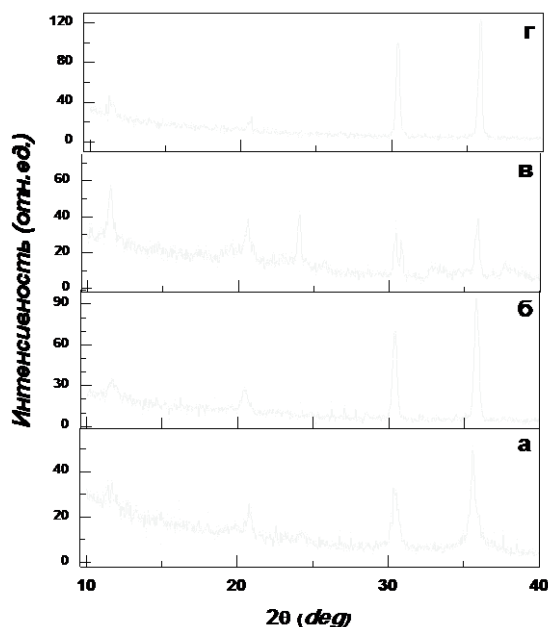


Рис. 1.6. РФА пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ на Si: а – $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ отжиг 900°C ; б – $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Si}$ отжиг 900°C ; в – $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4/\text{Si}$ отжиг 1000°C ; г – $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Si}$ отжиг 1000°C [58].

Следующий шаг по созданию бездефектных гетероструктур $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4/\text{Si}$ был связан с использованием в качестве барьерного слоя SiO_2 [58, 59]. Сравнительный анализ результатов РФА, показал, что пленка по основным рефлексам в области 30.24° [220], 35.6° [311], 43.24° [400], 57.2° [511] соответствует своему объемному аналогу. Интенсивный рефлекс в области 34° соответствует барьерному слою SiO_2 [111] (рис.1.7).

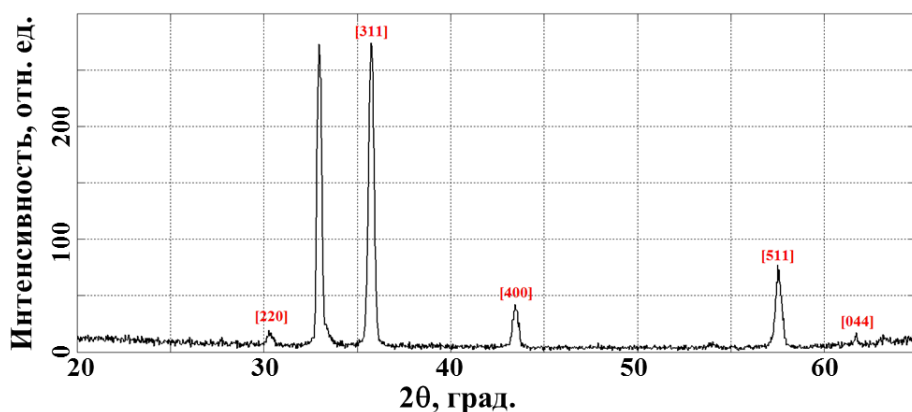


Рис.1.7. Рентгенограмма пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 400 нм на Si с буферным слоем SiO_2 толщиной 40 нм [58].

Отсутствие рефлекса шпинели в области $53,64^\circ$, а также отличие относительной интенсивности пиков пленки от керамического аналога, свидетельствуют о текстурированности пленки, и, возможно, о наличии выделенного направления роста. РЭМ–исследования показали, что поверхность данных пленок имеет развитый рельеф (рис. 1.8.), обусловленный формированием относительно крупных кристаллитов в поверхностном слое, кристаллиты имеют характерную огранку, и их размеры лежат в диапазоне от 300 до 500 нм. При этом пленка является не однородной по толщине (рис. 1.8.) и состоит, по крайней мере, из двух областей с нечеткими границами, шероховатость которых увеличивается по направлению к поверхности. Верхняя область характеризуется крупными кристаллитами, которые формируют рельеф пленки. Промежуточная область сформирована на порядок меньшими по сравнению с верхней областью кристаллитами. Такая неоднородная кристаллическая структура обусловлена механизмами

кристаллизации шпинели на подложке кремния в условиях постростового отжига, а также вероятно размерной разнородностью частиц/кристаллитов исходной порошкообразной шпинели.

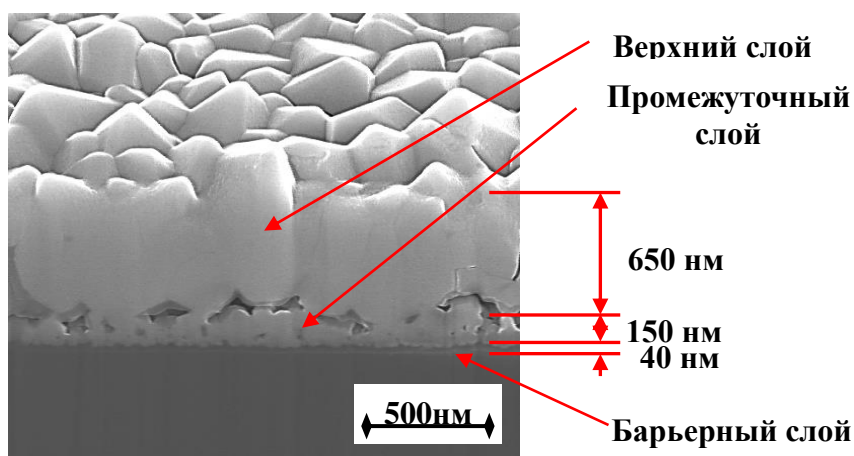


Рис. 1.8. РЭМ изображение поверхности и поперечного среза пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ с буферным слоем SiO_2 толщиной 800 нм на Si [58].

Таким образом, свойства феррита $\text{MgFe}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_4$ дают основания рассматривать его в качестве перспективного материала для спинтроники. Согласно анализу данных литературы наиболее актуальным является разработка оптимального метода синтеза исходного порошкообразного $\text{MgFe}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_4$ для создания на его основе пленочных структур микроэлектронного качества.

В связи с этим в следующем разделе обзора праведен сравнительный анализ наиболее распространенных методов получения оксидных материалов, соответствующих требованиям спинтроники.

1.2. Методы синтеза ферритов и других оксидных порошков

Методы получения кристаллических оксидных порошков весьма разнообразны. Однако получение гомогенных материалов с унимодальным распределением частиц по размерам с воспроизводимыми структурно-чувствительными свойствами, является довольно сложной задачей [61-63].

В этой части обзора мы не стремились представить сведения обо всех известных способах синтеза оксидов, а выделили только те, которые позволили бы определить стратегию создания материалов для решения задач, поставленных в данной работе.

Твердофазный метод синтеза

Известно, что твердофазный метод синтеза не позволяет получать многокомпонентные материалы с вышеуказанными характеристиками из-за возникновения неоднородностей химического и фазового состава. К тому же процесс синтеза включает в себя несколько последовательно протекающих стадий, связанных, как правило, с образованием промежуточных продуктов [62, 64]. При этом синтез оксидов обычно проводится длительное время при достаточно высоких температурах ($t_{\text{отжига}}$), а его продукты характеризуются широким интервалом распределения частиц по размерам (табл. 1.1.)

Таблица 1.1. Материалы, полученные твердофазным методом синтеза.

Соединение	Исходные компоненты	$t_{\text{отжига}}, ^\circ\text{C}$	Время отжига, ч	Размер частиц, нм
$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.96}\text{Co}_{0.03}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{4+\delta}$ [65]	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{MnO}_2,$ $\text{Co}_3\text{O}_4, \text{Gd}_2\text{O}_3$	850	5	50 – 600
		600	10	
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [66]	$\text{CaCO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	700 – 900	10	50 – 300
		1100	2	
$\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$) [67]	$\text{MgO}, \text{CdO},$ Fe_2O_3	1000	3	800 – 6000
		1150	3	
$\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ [68]	$\text{BaO}, \text{PbO},$ $\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$	1150-	2-120	50 – 200
		1250		

Синтез порошков методом осаждения

Метод осаждения основан на совместном осаждении компонентов из раствора в виде нерастворимых солей или гидроксидов. При этом желательно чтобы используемый осадитель являлся таковым для нескольких катионов и скорость их одновременного осаждения была сопоставимой. В противном случае возможно последовательное их осаждение и образование неоднородностей. При удачном выборе условий осаждения можно получить после отжига агрегаты размером $\approx 0.3 - 3$ мкм, однако получить частицы с унимодальным распределением частиц по размерам практически не возможно [62].

Так, например, метод осаждения использован в работе [69] для получения $Zn_{1-x}Co_{0.5x}Ni_{0.5x}Fe_2O_4$ ($0.00 \leq x \leq 0.75$). При этом в качестве осадителя для исходных компонентов, содержащих соответствующие ионы металлов, был использован двухмолярный раствор аммиака. В процессе синтеза при $50-60$ °С смесь при перемешивании добавляли раствор NH_4OH до pH 9-10 и охлаждали до комнатной температуре. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой до значения pH=7, высушивали, измельчали и отжигали при 700 °С в течении нескольких часов. При этом согласно результатам РФА, полученные порошки содержали небольшое количество фазы $ZnFe_2O_4$. Стоит заметить, что в работе не учитывалась частичная растворимость гидроксидов цинка, кобальта и никеля в водном растворе аммиака [70].

Пренебрегли растворимостью амфотерных гидроксидов в щелочи [71] и авторы [72], которые получили порошок $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) осаждением катионов соответствующих металлов раствором NaOH. Это, вероятно, привело к тому, что содержание Zn^{2+} в конечном продукте оказалось меньше заданных значений x . Указанные в работе концентрации исходных реагентов свидетельствуют о недостатке осадителя (р-р NaOH), что не давало возможности авторам осадить катионов металлов в виде соединения $(1-x)Ni(OH)_2 \cdot xZn(OH)_2 \cdot 2Fe(OH)_3$, и образовывался $Ni_{1-x}Zn_xFe_2(Cl)_{1.7}(OH)_{6.3}$ (ионы

Cl^- компенсируют избыточный положительный заряд). Это значительно затрудняло одностадийное образование цинк замещенного феррита никеля [72].

Частичная растворимость оксалата магния в воде [73] не учитывалась в работе [74], которая посвящена получению порошка $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) осаждением катионов металлов при нагревании (80°C) из раствора, содержащего $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При этом в качестве осадителя использовался $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Таким образом, при использовании метода осаждения большое внимание необходимо уделять выбору оптимального осадителя, так как даже незначительная растворимость осадка может изменять состав конечного продукта. При этом, как можно видеть по работам [69, 72, 74], достаточно трудоемкой является стадия промывки осадка с целью удаления примесей.

Синтез порошков золь-гель методом

Золь-гель метод представляет собой гидролиз и последующую конденсацию солей металлов или алкоголятов [62, 75]. Реакция гидролиза путем добавления воды к раствору солей металлов, приводит к образованию реакционно-способных мономеров. В процессе конденсации происходит постепенное осаждение металлсодержащих полимеров. Таким образом формируется золь. Его вязкость увеличивается по мере протекания реакции конденсации, что в результате приводит к полному осаждению, то есть образованию геля. В связи с этим золь-гель технологию можно рассматривать как разновидность метода осаждения, где золь представляет собой стадию существования системы при недостатке осадителя.

В работе [76] на примере образования твердой фазы в системе $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1.11.) показано, как исходный раствор при изменении молярного соотношения реагентов $n = [\text{NaOH}]:[\text{Zr}(\text{SO}_4)_2]$ переходит в золь и далее в гель. В данном случае при $n \leq 1$ растворяется первоначально выпадающий осадок. Образование частиц твердой фазы состава $\text{Zr}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_{4-2x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (рис 1.2.2.) происходит, когда $1 < n \leq 3$. Эти частицы пептизируются неосажденными ионами Zr^{4+} , SO_4^{2-} и продолжительное время не

коагулируются, таким образом формируется золь. При $n > 3$ ионы циркония полностью отсутствуют в растворе, так как происходит быстрая коагуляция частиц твердой фазы и их осаждение. Выпавший осадок представляет собой гель, который содержит сульфат-ионы. Их удастся вытеснить либо гидроксил-ионами при $n \geq 4,5$, либо используя промывку водой.

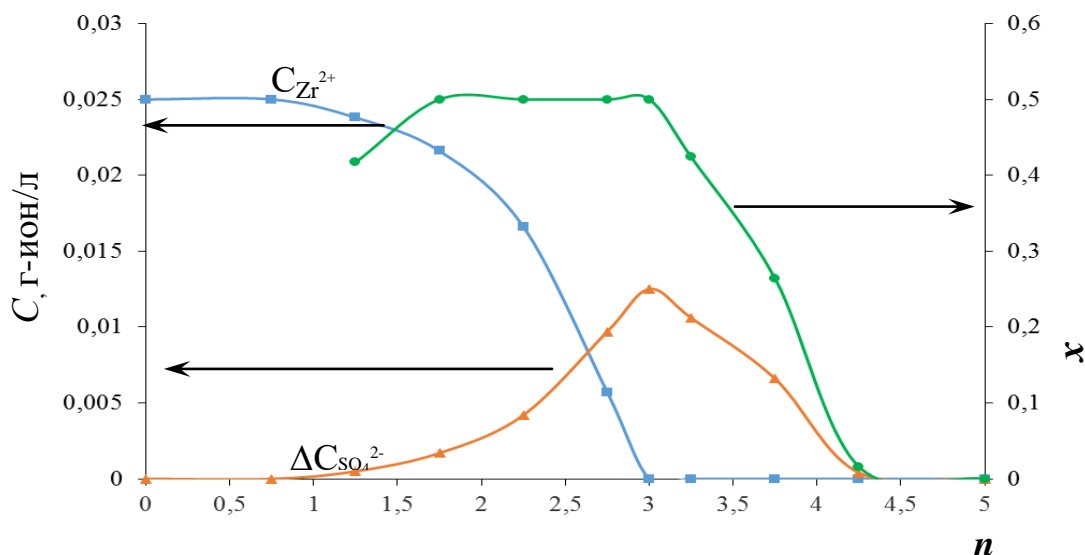


Рисунок 1.9. Зависимость концентраций ионов Zr^{2+} ($C_{Zr^{2+}}$) в растворе, SO_4^{2-} ($\Delta C_{SO_4^{2-}}$) в осадке $Zr(SO_4)_x(OH)_4$ и x от n [76]

Золь-гель метод использован в работе [77] для синтеза композита Ni- α - Al_2O_3 . При этом авторы применяют два подхода. Первый подход включает в себя введение дигидрата формиата никеля ($Ni(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O$) в раствор, содержащий изопрропилат алюминия ($Al(C_3H_7O)_3$) и этанол. В основе второго подхода лежит осаждение мицелл $[Ni(NH_3)_x]^{2+}$, полученных при добавлении к нитрату никеля концентрированного раствора аммиака, суспензией бемита ($AlO(OH)$). И в том и в другом случае переход к композитам Ni- α - Al_2O_3 осуществляется за счет обжига прекурсоров в восстановительной среде $1400^\circ C$.

Золь-гель метод также использован в работе [78] для получения алюмината бария. При этом используются также два подхода. Согласно первому, который авторы называют комплексоной гомогенизацией, в качестве источников катионов выступают нитраты металлов, в роли

хелатообразующего и полимеризующего агента - этилендиаминтетрауксусная кислота. Эти два раствора тщательно перемешивали, в результате чего происходила реакция конденсации с формированием комплексов ЭДТА с ионами металлов. Таким образом, образовывался золь, который затем переходил в гель. Для удаления оставшегося растворителя его упаривали на водяной бане и подвергли термической обработке в муфельной печи при 900°C. Согласно данным термического анализа [78], постадийное разрушение полимера сопровождалось параллельным окислением органических продуктов. Однако, используя данный подход, получить однофазный порошок BaAl₂O₄ не удалось.

Второй подход, являющийся, по мнению авторов, наиболее оптимальным, заключался в тщательном перемешивании в течение 6 часов карбоната бария, гидроксида алюминия и лимонной кислоты, что приводило к образованию золя. Гель и ксерогель получали высушиванием смеси в течение 6 часов при 130°C. Для получения однофазного порошка BaAl₂O₄ использовали 5-ти часовую отжиг при 900°C.

Необходимо отметить, что золь-гель технология интерпретируется по-разному в различных работах. Например, авторы [79] именно так называют метод получения порошков La(Y)FeO₃, используя при этом осаждение катионов Fe³⁺, Y³⁺, La³⁺ из раствора, содержащего соответствующие хлориды, раствором гидроксида аммиака. Результатом этого процесса являются гелеобразные осадки. Их промывали, высушивали и отжигали при температурах 650 – 900°C. Однофазность конечных продуктов контролировалась РФА.

Синтез порошков криохимическим методом

Суть данного метода заключается в распылении и замораживании предварительно приготовленных и смешанных в необходимом соотношении водных растворов соответствующих солей. Благодаря высокой скорости замораживания в полученном материале фиксируется пространственное распределение компонентов, близкое к раствору [80, 81].

Удаление растворителя, как правило, воды, из замороженного раствора производится путем сублимации его паров при низких температурах и давлениях (ниже тройной точки воды). Результатом этого процесса является образование мелкодисперсного, гомогенного порошка.

Криохимическая технология получения гексаферрита стронция представлена в работе [82]. В качестве исходных компонентов использовались нитраты соответствующих металлов в стехиометрическом для конечного продукта соотношении. Полученный нитратный раствор в виде монодисперсного потока капель подвергали криокристаллизации и последующей сублимационной сушке. Дальнейшее термическое разложение солевой массы производилось при температурах 1200–1220 °С в течение 4 ч. Удаление водорастворимых примесей осуществлялось путем обработки ферритового порошка дистиллированной водой при трехкратном ее избытке и температуре, близкой к кипению. Дополнительно использовалась ультразвуковая обработка водной суспензии ферритового порошка для разрушения агломератов частиц, образующихся на предыдущих стадиях. Сушка ферритового порошка проводится при температуре ~100 °С. В завершение использовался отжиг порошка в течение 25 мин при температуре от 1100–1300 °С. Согласно результатам РФА, представленным в работе [82], получить однофазный порошок не удалось. Наличие дополнительных фаз авторы [82] связывают с несовершенством методов приготовления исходной шихты.

Несмотря на определенные преимущества, криохимический метод имеет недостатки. Так, при быстром замораживании растворов кристаллизация солей протекает лишь частично, и в гранулах сохраняется значительное количество аморфных фаз, что может приводить к плавлению материала при последующей сублимационной сушке и, следовательно, способствовать сегрегации отдельных компонентов и нарушению гомогенности смешения, достигнутой при быстром замораживании [62].

Таким образом, главным недостатком всех вышеперечисленных методов синтеза является сложность получения однофазного конечного порошка. Для достижения этой цели используется высокотемпературный отжиг ($> 1000^{\circ}\text{C}$), в некоторых случаях длительный и многостадийный. Такая термическая обработка приводит к агломерированию частиц, гранулометрической неоднородности порошков и негативно влияет на их функциональные свойства. Более эффективным способом получения оксидной керамики является метод сжигания. Он был использован для производства более 1000 оксидов [83] различного функционального назначения. Его достоинства обусловлены удачным сочетанием химической гомогенизации исходных компонентов за счет использования комплексообразующих агентов, с высокотемпературной кратковременной термической стадией горения прекурсора в самоподдерживающемся режиме. В связи с этим данный метод синтеза рассмотрен более детально.

Синтез методом сжигания

Данный метод основан на сжигании органического геля, в котором равномерно распределены частицы веществ, вступающих во взаимодействие с образованием при повышенной температуре мелкодисперсного порошка. Так, сжиганием геля, образовавшегося при упаривании раствора, содержащего катионы металлов в соответствующем соотношении, лимонную кислоту, этиленгликоль и воду были получены мелкодисперсные порошки титанатов магния, кальция, стронция [84]. Такой метод получил название «метод Печини». Его особенностью является то, что на сжигание геля и распределённых в нём частиц расходуется кислород воздуха. Преимущества метода Печини состоят в том, что он позволяет приготовить сложные составы, обеспечивает хорошую однородность через смешение исходных компонентов на молекулярном уровне в растворе, позволяет контролировать стехиометрию в синтезируемых образцах, а также не требует высокотемпературного нагрева для реализации процесса. Схема получения керамики методом Печини представлена на рис. 1.10. [85].

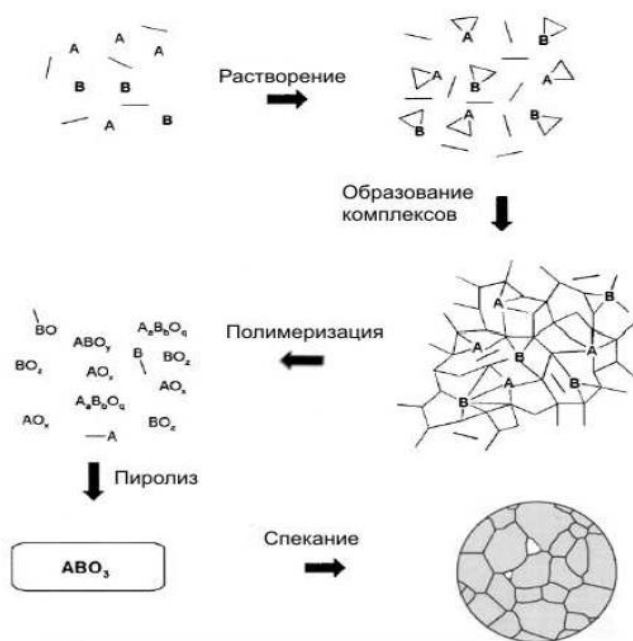


Рисунок 1.10. Схема получения керамики по методу Печини [85].

Метод Печини использовался авторами [86] для получения порошка иттрий-алюминиевого граната ($3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) с размером частиц не менее 50 нм. При этом были выявлены следующие недостатки метода: сохранение после термообработки остаточных органических веществ, агрегация частиц, неполное удаление из них углерода, который в процессе дальнейшего отжига (400 – 650°C) входит в кристаллическую решетку граната. Удаление углерода достигалось путем термообработки конечного продукта в среде водорода при 700°C.

Другой подход к проведению синтеза методом сжигания отличается от метода Печини тем, что окислитель, который специально добавляется в раствор - предшественник геля, является его составной частью. При этом во время протекания синтеза не исключено потребление некоторого количества кислорода из окружающей среды. Именно о таком варианте метода сжигания далее и пойдет речь. Одними из первых этот подход описали авторы [87]. Они, используя в качестве восстановителя лимонную кислоту («аморфный цитратный процесс»), синтезировали порошки Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , LaMnO_3 , SrMnO_3 и стронций-замещенных манганитов лантана. Окислителями являлись нитраты

соответствующих металлов. При этом, несмотря на то, что этиленгликоль (комплексобразователь и источник углерода) не использовался, возникла трудность с удалением углеродсодержащих примесей из конечного продукта. Чтобы решить эту проблему использовалась термическая обработка порошков при температуре выше 1000°C.

Методом сжигания геля, который содержит в своем составе окислитель, получены оксидные порошки различного состава (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Примеры оксидных порошков, полученных методом сжигания в работах [88-120]

Соединения	Окислитель	Восстановитель	Источник
MgAl ₂ O ₄	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	CO(NH ₂) ₂	[88]
		CO(NH ₂) ₂ , C ₂ H ₅ NO ₂	
		C ₆ H ₈ O ₇	[89]
		(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n , C ₂ H ₅ NO ₂	[90]
MgFe ₂ O ₄	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇	[91]
		C ₂ H ₅ NO ₂	[92]
	Mg(NO ₃) ₂ , Fe(NO ₃) ₃	C ₂ H ₅ NO ₂	[93]
CaAl ₂ O ₄	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	CO(NH ₂) ₂	[94]
CoFe ₂ O ₄	Co (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	C ₂ H ₅ NO ₂	[95, 96]
NiAl ₂ O ₄	Ni(NO ₃) ₂ , Al(NO ₃) ₃	C ₂ H ₅ NO ₂	[97]
NiFe ₂ O ₄	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇	[98]
ZnFe ₂ O ₄	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	C ₂ H ₅ NO ₂	[99]
	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	C ₄ H ₆ O ₆ , Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	[100]

Соединения	Окислитель	Восстановитель	Источник
BaFe ₂ O ₄ , BaFe ₁₂ O ₁₉	Ba(NO ₃) ₂ , Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, NH ₄ NO ₃	C ₆ H ₈ O ₇	[101]
BaAl ₂ O ₄	Ba(NO ₃) ₂ , Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	C ₂ H ₅ NO ₂	[102]
		CO(NH ₂) ₂	
		C ₆ H ₁₂ N ₄	
BiFeO ₃	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	CO(NH ₂) ₂	[103]
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	CO(NH ₂) ₂	[104]
		(CH ₂ CHOH) _n	[105]
YFeO ₃	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	C ₂ H ₅ NO ₂	[106]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Y(NO ₃) ₃ , Al(NO ₃) ₃	C ₂ H ₄ (OH) ₂ ,	[107]
		C ₆ H ₈ O ₇	
		C ₃ H ₅ (OH) ₃	
	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	C ₂ H ₅ NO ₂ ,	[108]
CO(NH ₂) ₂		[109]	
Y _{2.97} Nd _{0.03} Al ₅ O ₁₂	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	(C ₃ H ₇ O) ₃ Al	[110]
		C ₅ H ₈ O ₂	
Nd _x Y _{3-x} Fe ₅ O ₁₂ (x = 1.0, 1.5, 2.0)	Y(NO ₃) ₃ , Nd(NO ₃) ₃ , Fe(NO ₃) ₃	C ₆ H ₈ O ₇	[111]
CoCr _x Fe _{2-x} O ₄ (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇	[112]
Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O,	C ₂ H ₅ NO ₂	[113]

Соединения	Окислитель	Восстановитель	Источник
	NH_4NO_3		
$\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	[114]
LaMnO_{3+y}	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	[115]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	[116]
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	[117]
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	[118]
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{VO}_4$	NH_4VO_3 , LiNO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	[119]
$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0, 0.05, 0.1$)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	[120]

Несмотря на то, что условия синтезов в различных работах варьируют, как правило, можно выделить схожие особенности, описанные авторами [87]. Общая схема синтезов методом сжигания геля представлена на рис. 1.11.

Первая стадия представляет собой приготовление водного раствора, который содержит окислитель и восстановитель. В качестве окислителей, как правило, используются нитраты соответствующих металлов, смешанные в заданном мольном отношении. Возможно применение и других солей, например, ацетата [100], изопропилата [110], которые при этом выполняют

роль не окислителя, а восстановителя. Также встречаются работы, в которых при приготовлении исходного раствора используются соли аммония, например, NH_4VO_3 при синтезе $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{VO}_4$ [119]. Некоторые авторы, помимо солей металлов, в качестве дополнительных окислителей, используют нитрат аммония [101, 113], который добавляется для более полного протекания процесса горения. В качестве растворителя, как правило, используется вода. Стоит отметить, что даже если она специально не добавляется в смесь, вода присутствует в ней в виде адсорбированной и кристаллизационной [121]. Однако встречаются исключения - так в работе [100] при получении феррита цинка в качестве растворителя использовался этиловый спирт.

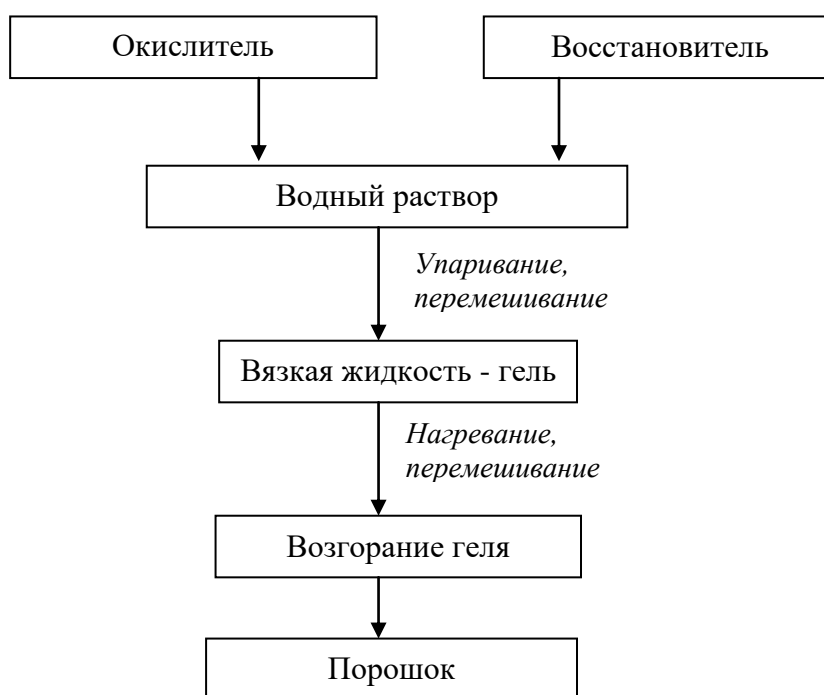


Рис. 1.11. Общая схема синтезов методом сжигания геля

Выбор восстановителя для приготовления водного раствора осуществляется согласно определенным требованиям. Во-первых, восстановитель должен образовывать комплексные соединения с солями металлов. Это способствует повышению растворимости исходных компонентов и предотвращает выпадение осадков при испарении воды. Вследствие этого достигается равномерное распределение ионов различных металлов в

гелеобразном прекурсор при сжигании которого, и последующей термообработке образуется однофазный высокодисперсный сложнооксидный продукт. Во-вторых, органический восстановитель должен способствовать самовоспламенению реакционной смеси, то есть генерировать достаточное количество теплоты при сгорании, выполняя тем самым роль топлива. В-третьих, органический восстановитель не должен вносить загрязнений в получаемый продукт [62, 121].

Согласно анализу данных литературы (табл. 1.2.), в качестве восстановителей наиболее часто используются лимонная кислота ($C_6H_8O_7$), глицин ($C_2H_5NO_2$), а также мочевины ($CO(NH_2)_2$), крахмал ($(C_6H_{10}O_5)_n$), уротропин ($C_6H_{12}N_4$), поливиниловый спирт ($(CH_2CHOH)_n$), глицерин ($C_3H_5(OH)_3$), этиленгликоль ($C_2H_4(OH)_2$), винная кислота ($C_4H_6O_6$), ацетилацетона ($C_5H_8O_2$). В некоторых работах используется смесь восстановителей [88, 90, 108, 109]. При этом, многие авторы анализируют несколько восстановителей (восстановительных смесей) [88, 102, 107], выявляя среди них, оптимальный. Критериями выбора, как правило, являются однофазность, мелкодисперсность конечного продукта, отсутствие в нем углесодержащих примесей.

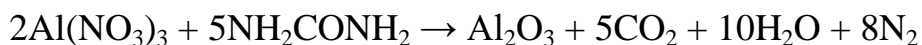
Особое внимание при приготовлении раствора следует уделять отношению окислитель : восстановитель. При его расчете используются различные принципы. Одни из них основаны на законах координационной химии [89-91, 93, 96, 99, 100, 102, 103, 105, 107, 110, 112, 114, 115, 119]. В этом случае количество восстановителя (лиганда), рассчитывается так, чтобы его отношение к металлам (комплексообразователям) составляло 1:1. Однако встречаются работы с другими соотношениями [93, 102, 119].

В работах [94, 98, 101, 106, 108, 109, 111, 113, 116-118, 120] соотношение окислитель : восстановитель рассчитывается методом кислородного баланса (КБ). Под КБ следует понимать количество молей атомарного кислорода, выделяющееся при восстановлении одного моля окислителя, или количество молей атомарного кислорода, необходимых для окисления (разложения) одного

моля восстановителя. При восстановлении окислителей, которыми, как правило, являются нитраты металлов, принимается, что: а) металлы, существующие в нескольких степенях окисления, изменяют свою валентность до того значения, которое характерно им в продуктах реакции; б) азот имеет в соединении нулевую валентность. При окислении восстановителя (топлива) считается, что: а) степень окисления углерода равна нулю, но при окислении – +4; б) у азота - 0 и выделяется он в виде N₂; в) водород в восстановителе и окислителе всегда соединяется с кислородом и образует воду [121].

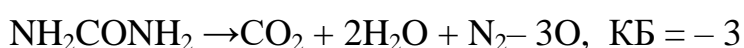
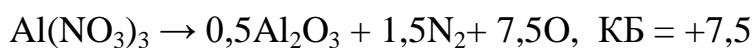
Встречаются работы, в которых для определения эквивалентного отношения исходных компонентов используется баланс между валентностями окислителя и восстановителя [88, 92, 95, 97, 104]. При этом считается, что энергия, выделяющаяся при сгорании смеси максимальна, когда отношение суммы валентностей окислителя к сумме валентностей восстановителя равно единице. Элементы С, Н и ионы металлов рассматриваются как восстановители, имеющие следующие валентности: С=+4, Н=+1, М²⁺=+2, М³⁺=+3, М⁴⁺=+4. Кислород рассматривается как окислитель с валентностью –2. Азот имеет нулевую валентность [122].

Метод КБ и метод валентностей приводят к одинаковым результатам. Например, авторы [122], использующие метод валентностей для расчета соотношения окислитель: восстановитель, представляют уравнение получения Al₂O₃ следующим образом:



где суммарная валентность окислителя Al(NO₃)₃ равна (+3–18) = –15, а валентность восстановителя NH₂CONH₂ равна (4+4–2) = 6, то есть отношение окислитель : восстановитель можно представить как 15/6·x = 1, отсюда x = 2,5. Следовательно, на 1 моль Al(NO₃)₃ требуется 2,5 моль мочевины.

Рассчитаем для этого случая соотношение исходных компонентов методом КБ:



Таким образом, соотношение окислитель:восстановитель также равно 2.5.

Некоторые авторы уделяют особое внимание контролю кислотности раствора [96, 98, 101], которая влияет на связывание катионов металлов в комплексы. Для этого, как правило, используют, раствор аммиака.

Следующей стадией метода сжигания является образование геля, который получают, упариванием исходного раствора. При этом используются различные способы и режимы нагрева, температура которого, как правило, не превышает 100°C , чтобы избежать преждевременного окисления топлива.

Гель с точки зрения коллоидной химии можно рассмотреть как коллоидную систему с жидкой дисперсионной средой, в которой частицы дисперсной фазы образуют пространственную структурную сетку [123]. В этом случае дисперсионной средой является вода, дисперсная фаза состоит частично из компонентов исходного раствора и в большей степени из продуктов их взаимодействия. В тоже время, согласно представлениям химии полимеров, гель построен из длинно-цепочных молекул, которые и далее постепенно сшиваются друг с другом, давая плотные сетки [62]. Для исследования процессов структурирования геля, как правило, используют ИК-спектральный метод анализа, метод динамической масс-спектроскопии.

В работе [105] ИК-спектральный метод анализа применяется для сравнения двух гелей, образующихся при синтезе $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. При этом для получения первого геля (1) в качестве исходных компонентов используются нитраты соответствующих металлов и ПВС, в случае второго геля (2) в раствор реагентов вводится нитрат аммония. Авторы [105] отмечают, что ИК-спектры образцов гелей 1 и 2 в целом идентичны (рис. 1.12.): фиксируются асимметричным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ групп (интенсивная полоса при 1650 см^{-1}), наблюдается наличие нитрат-ионов. При этом полосы поглощения последнего (интервал 1380 см^{-1}) на ИК-спектрах не приведены. Также отмечено, что в спектре геля 2 можно заметить дополнительную полосу в районе $\nu = 3350\text{ см}^{-1}$, которая свидетельствует о наличии в нем нитрата аммония. Таким образом, авторы приходят к выводу, что в процессе термической обработки гелей

происходит окислительная деструкция ПВС, сопровождаемая заменой функциональных групп -ОН на карбоксильные группы -СООН. При этом стоит отметить, что предположения о процессах структурирования геля и роли в них функциональных групп исходных компонентов в данной работе отсутствуют.

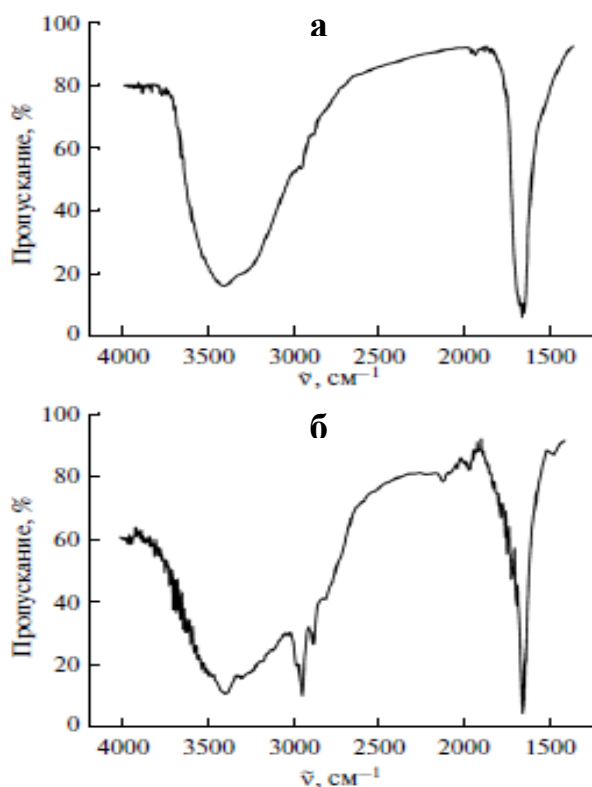


Рисунок.1.12. ИК – спектры гелей 1(а) и 2 (б), полученных в работе [105]

Таким образом, использование ИК-спектрального метода анализа не дает четких однозначных представлений о процессах структурирования геля, имеют место различные предположения и допущения. Формирование структуры геля, во время синтеза порошков NiFe_2O_4 , $\text{La}_{0,76}\text{Sr}_{0,24}\text{CrO}_4$ (рис. 1.13.), за счет образования различных металлорганических комплексов, предполагается авторами [98, 124].

Химизм процесса гелеобразования, когда в качестве восстановителей - комплексообразователей используется лимонная кислота и этиленгликоль («метод Печини») описывают авторы [85]. По их мнению, формирование полимерного «густого» прозрачного геля происходит за счет реакции полиэтерификации хелатов металлов с этиленгликолем. Например, в случае

нитрата трехвалентного металла процессы образования геля представлены авторами [85] следующими образом:

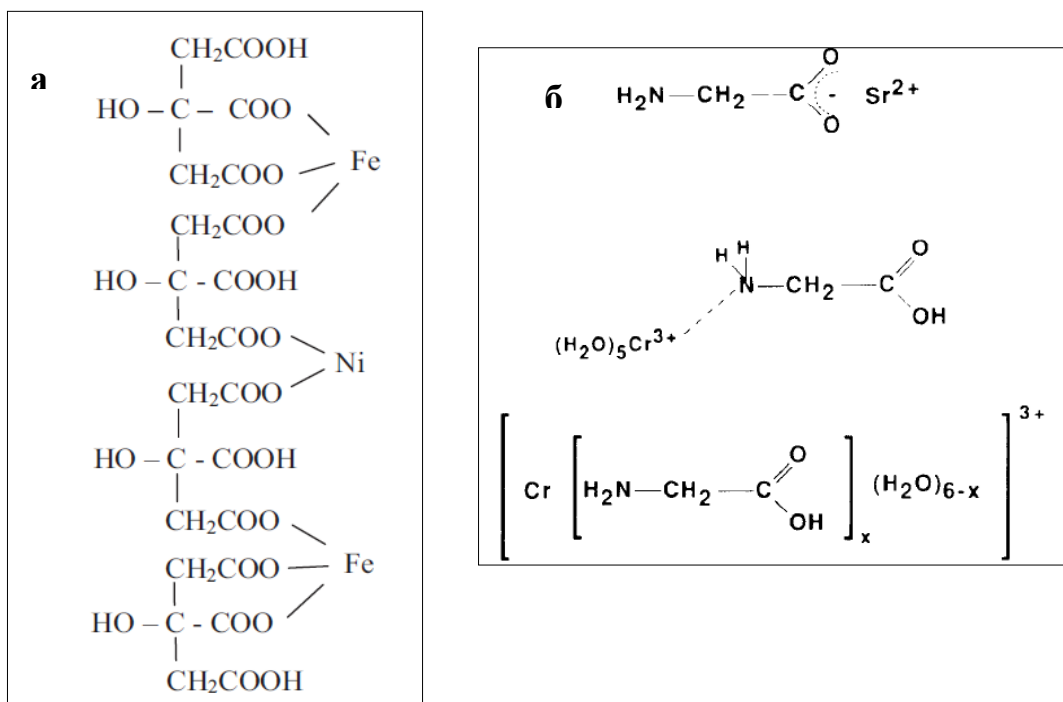
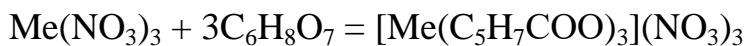


Рисунок 1.13. а - предлагаемая структура цитратного предшественника порошка NiFe_2O_4 [98], б – предполагаемые комплексы глицин-металл [124]

Очевидно, что формирование полимерной структуры геля во многом зависит от природы составляющих его компонентов (реакционная способность, наличие функциональных групп и др.) и может происходить за счет образования разветвленной цепи водородных связей, диполь-дипольного взаимодействия, дисперсионных сил, а также ионных и ковалентных химических связей [125].

При дальнейшей термической обработке геля происходит его самовоспламенение, в процессе горения формируются частицы оксидного продукта. Особенности поведения гелеобразного прекурсора при нагревании исследуются с помощью различных методов термического анализа.

На рис. 1.14., на примере синтеза Fe_2O_3 методом сжигания, представлена типичная температурно-временная зависимость процесса горения в системе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ [126].

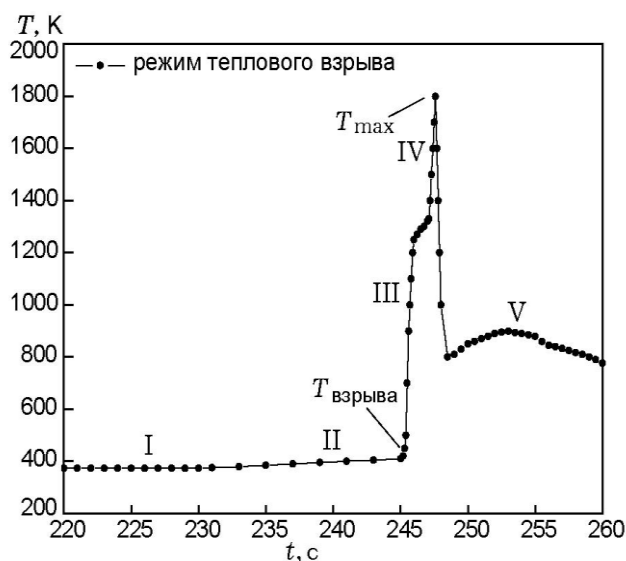


Рисунок 1.14. Температурно-временная зависимость процесса горения в системе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ [126]

Весь процесс в данном случае можно подразделить на несколько стадий. Температура зоны I зависит от количества воды в исходном растворе, мощности прогрева и держится постоянной до ее испарения. После этого следует короткая (несколько секунд) стадия прогрева реакционной смеси до температуры воспламенения (II). При температуре $\approx 130^\circ\text{C}$ происходит горение геля (III) с быстрым повышением (≈ 1000 К/с) температуры до ее максимального значения. На следующих стадиях (IV, V) наблюдается снижение температуры протекающих процессов [126].

Наиболее распространённым методом является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), основанная на непрерывной регистрации разности теплового потока от образца и эталона или к образцу и эталону как функция температуры или времени при нагревании образцов в соответствии с определенной программой в заданной газовой атмосфере.

Совместно с ДСК, как правило, используется термогравиметрический анализ (ТГ), позволяющий регистрировать изменение массы образца в зависимости от температуры. Полученные результаты, позволяют судить о термостабильности и составе образцов в начальном, конечном состояниях и на промежуточных стадиях синтеза.

Стоит отметить, что некоторые авторы [105] после полного испарения из гелеобразного прекурсора воды отмечают стадию образования ксерогеля. В этом случае процесс горения протекает менее интенсивно или может наблюдаться тление (рис. 1.15.)

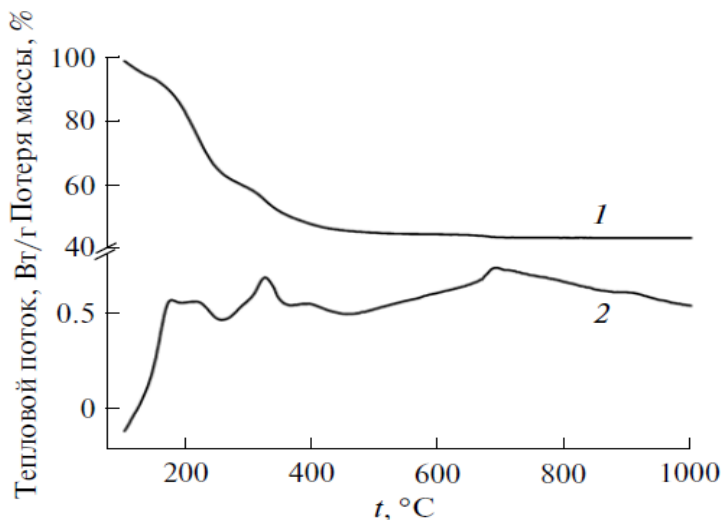


Рис. 1.15. Данные ТГ (кривые 1) и ДСК (кривые 2) для геля, образующегося во время синтеза порошка $Y_3Fe_5O_{12}$ с использованием в качестве восстановителя поливинилового спирта [105]

В некоторых работах особенности термического поведения гелей исследуются с помощью иных методов. Например, авторы [127] использовали оптическую пирометрию для определения температуры пламени при горении геля ($1500^{\circ}C$) – предшественника порошка $Ln_2Zr_2O_7$ во времени. Этот же метод анализа позволил авторам работы [128], посвященной синтезу металлокерамики NiO-YSZ (диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия), исследовать, каким образом различные добавки Al_2O_3 влияют на температуру горения реакционной смеси, содержащей $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, лимонную кислоту (рис. 1.18.).

На основании аналогичных исследований авторы [129] показывают, что максимальная температура горения геля при синтезе $Zn_{1-x}Mn_xO$ фиксируется при $x = 0.4$ (рис. 1.19.). Они также отмечают, что из-за очень быстрого сгорания образцов (несколько секунд), полученные данные носят оценочный характер.

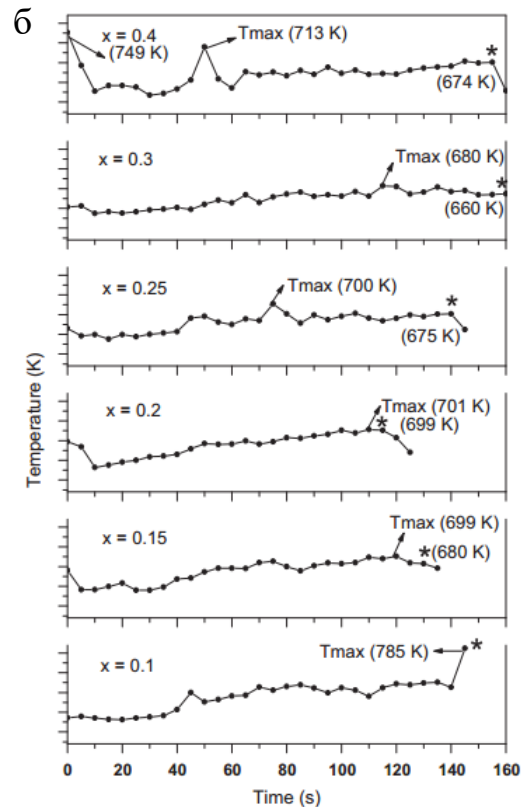
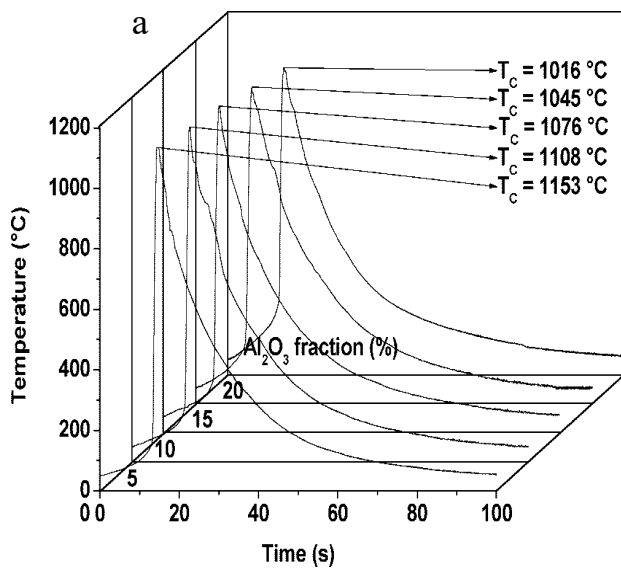


Рисунок. 1.16. Температурные профили при синтезе методом сжигания геля а – NiO-YSZ (в зависимости от добавки Al₂O₃) [128], б – Zn_{1-x}Mn_xO (в зависимости от значений x, * - температура горения)

Для визуальной оценки процессов горения гелей в некоторых работах используют макровидеосъемку. Этот метод анализа позволил авторам [126], исследующим систему «нитрат железа – глицин», предположить, что фронт горения в данном случае представляет собой множество очагов с высокой температурой, из которых растут столбики пористого тонкодисперсного оксида железа. При этом можно выделить несколько зон гелевой системы: плавления, промежуточной и основной реакций (рис. 1.17.).

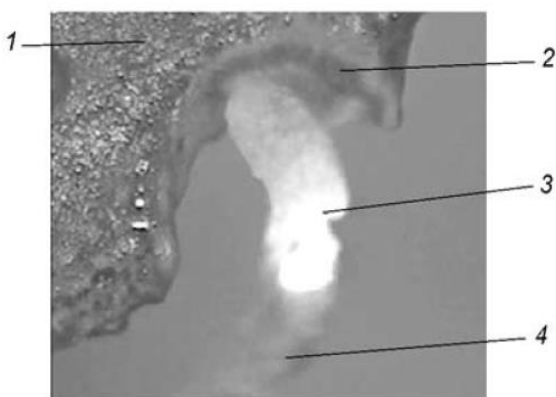


Рисунок 1.17. Макрофотография волны горения в гелевой системе глицин-нитрат железа: 1 – зона плавления, 2 – промежуточная реакция с образованием полупродукта, 3 – основная реакция, 4 – конечный твердофазный продукт [126]

Как можно видеть, термическое поведение гелей является предметом исследований различных работ, так как во многом влияют на свойства конечного продукта – порошка (размер частиц, гомогенность, наличие углесодержащих примесей и т.д.). При этом, как правило, учитываются «внешние» температуры протекания процессов, то есть заданные той или иной программой и/или фиксируемые прибором. Для определения более достоверной температуры горения образцов используются измерения с помощью термопар, находящихся в геле во время его горения. Но и в этом случае полученные данные не всегда являются объективными, так как значительно зависят от расположения горячего спая термопары в зоне пламени во время кратковременного горения геля (рис. 1.18.) [130].

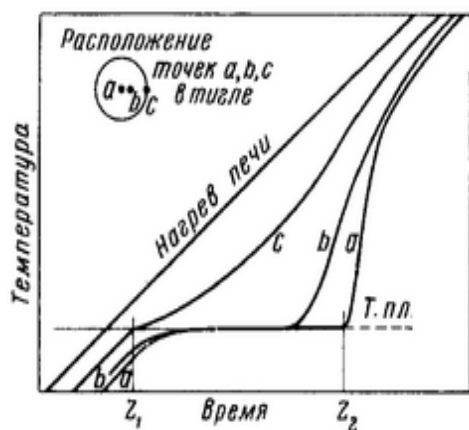


Рис. 1.18. Влияние положения горячего спая в веществе на запись термограмм [130]

Некоторые авторы [92, 95, 83] рассчитывают температуру адиабатического горения, то есть протекающего в изолированных системах, в которых (как предполагается) не происходит обмена теплотой и веществом [131]. Для этого используют следующее уравнение [92, 132]:

$$T_{ad} = T_0 + (Q/Cp_0)$$

где T_{ad} – температура пламени горения в адиабатических условиях, Q ($-\Delta H$) – тепловой эффект реакции; T_0 – температура, равная 298 К; Cp_0 – сумма теплоемкостей продуктов реакции. При расчетах, как правило, учитывается кристаллогидратная вода.

Как можно видеть, в данном случае теплоемкость считается постоянной величиной. Однако такая оценка приемлема лишь для разряженных, газовых

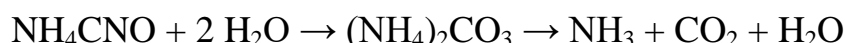
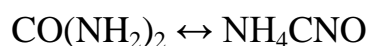
смесей, а для систем, с твердой и жидкой фазами, даст существенно завышенные значения [132]. Некоторые данные представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3. Примеры рассчитанной в работах [83, 92, 95, 96] температуры адиабатического горения

Полученный методом сжигания оксид	Топливо (восстановитель)	T_{ad} , К	Литература
Fe_2O_3	Глицин	1800	[83]
$MgFe_2O_4$		1711	[92]
$CoFe_2O_4$		1717	[95]
$CoFe_2O_4$	Лимонная кислота	1711	[96]

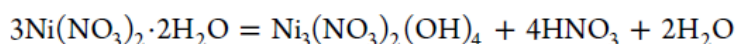
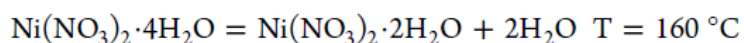
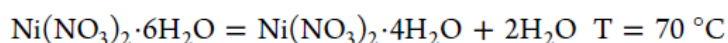
При горении геля происходит образование порошка оксида с выделением газовой смеси, состав которой очень разнообразен. Он может быть обусловлен различными превращениями органического топлива.

Например, мочевина при $t \geq 50^\circ C$ изомеризуется с образованием цианата аммония, который далее может переходить в карбонат и разлагаться до NH_3 , CO_2 , H_2O [133]:



Термическим превращениям глицина, который используется в качестве восстановителя при получении оксида никеля методом сжигания, уделяют внимание авторы [134, 135], приводя схемы протекания процессов, представленные на рис. 1.19.

При этом в данных работах описываются некоторые варианты разложения окислителя – гидрата нитрат никеля [135]:



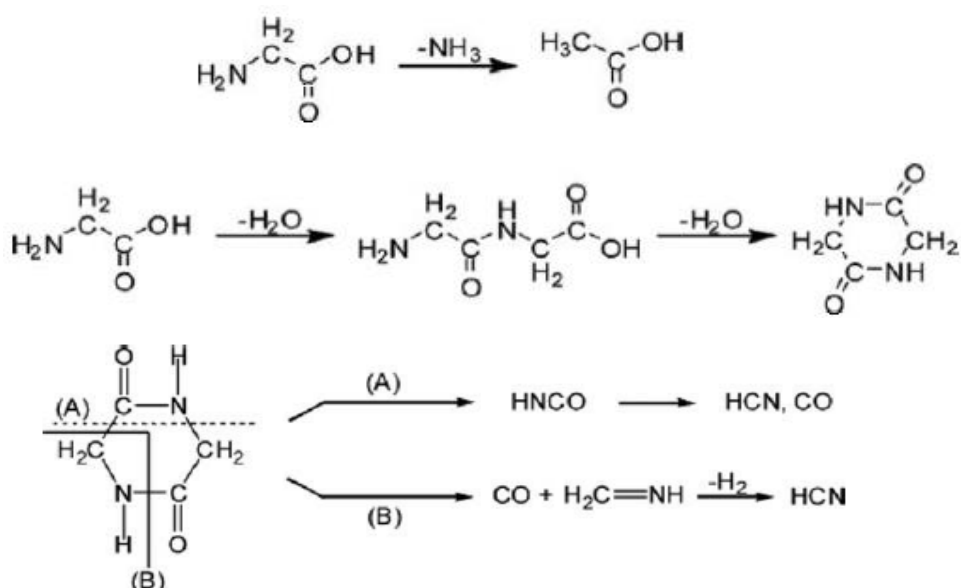
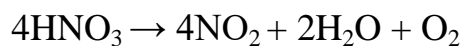


Рисунок 1.19. Термические превращения глицина при синтезе NiO и Ni методом сжигания геля [134]

Для экспериментального обоснования вышеуказанных предположений авторы [135] применяют динамическую масс-спектропию геля (МС), результаты которой свидетельствуют о выделении в процессе его горения NO, NO₂, HCN, HNCO, HNO₃, CO₂. Важно отметить, что в этом случае было зафиксировано полное отсутствие в образующейся газовой смеси NH₃ и N₂O, которые являются доминирующими при разложении предшественников геля: гидрата нитрата никеля и глицина (рис. 1.20.) [135]. Полученных данные авторы [135] обобщили на схеме протекания предполагаемых реакций при нагревании геля, содержащего гидрат нитрата никеля и глицин, в зависимости от температуры (на рис. 1.21.).

Стоит отметить, что некоторые выводы о качественном составе газов, образующихся в процессе горения, могут быть основаны на предполагаемых схемах разложения таких продуктов взаимодействия компонентов реакционной смеси, как HNO₃, NH₄NO₃ [136, 137], которые в то же время используются и для приготовления исходного раствора.



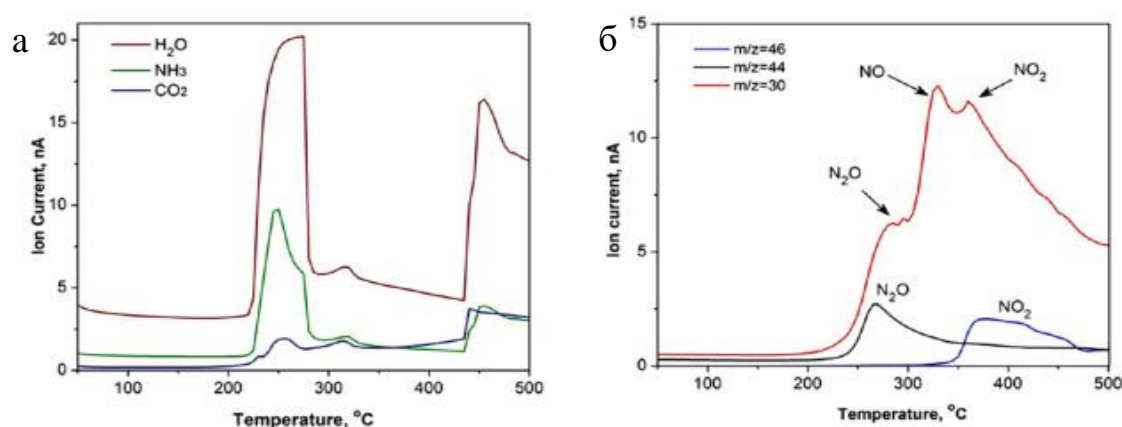
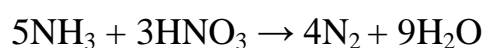
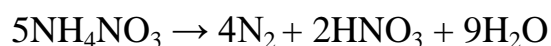
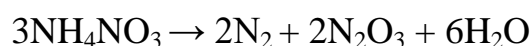
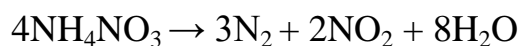
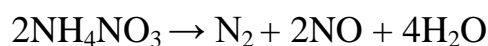
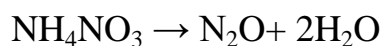
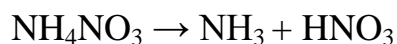
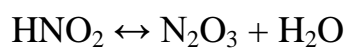


Рис. 1.20. Результаты МС – анализа глицина (а) и гидрата нитрата никеля (б) [135]

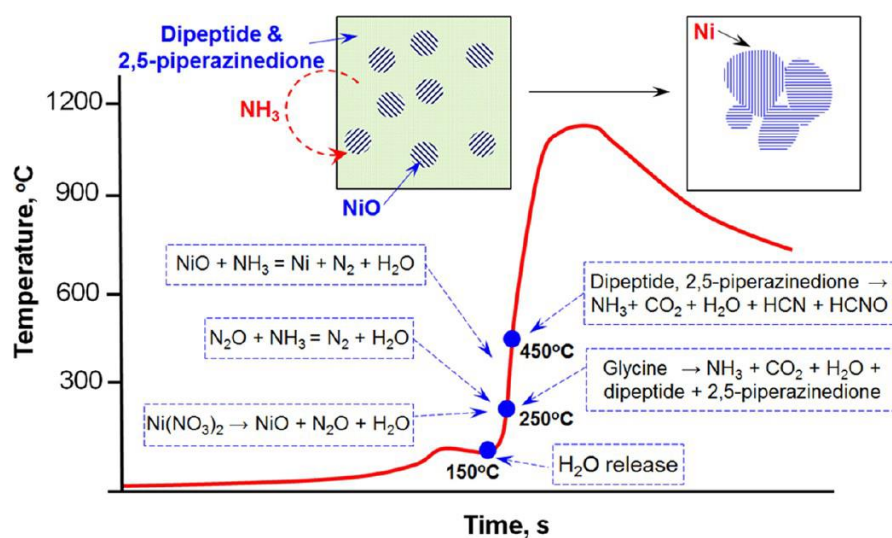
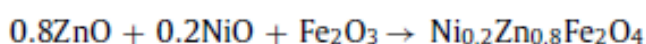
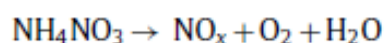
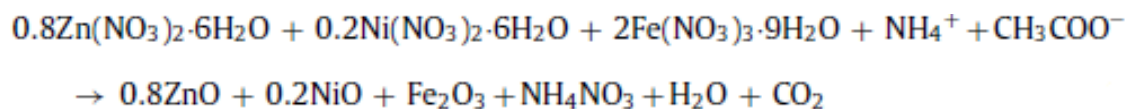
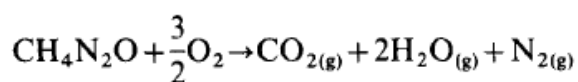
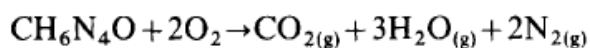
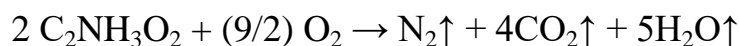


Рис. 1.21. Схематическое изображение процессов, протекающих в геле при формировании NiO и Ni [135]

Представлениями об образовании и последующем разложении NH_4NO_3 в процессе синтеза $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) с использованием в качестве восстановителя глицина руководствуются авторы [114], приводя следующую схему получения оксида:



Вышеуказанные примеры свидетельствуют о том, насколько неоднозначными могут быть выводы о реальном составе газовой смеси, образующейся при горении геля. В связи с этим во многих используется допущение о полном окислении органического топлива. В работах [122, 127] на примерах различных органических веществ, которые используются как топливо (восстановитель) при получении порошков оксидов методом сжигания геля, этот процесс описан следующими уравнениями реакций:



Конечной стадией метода сжигания является образование аморфного или частично кристаллического порошка, как правило, с углесодержащими примесями (карбонаты металлов, остатки органического топлива), также может фиксироваться адсорбированная вода [91]. Для оценки полученных порошков может применяться ИК-спектральный анализ.

Сравнительный анализ ИК-спектров прокаленного порошка MgAl_2O_4 и его гелевого предшественника представлен в работе [89]. Результаты этих исследований указывают, что термическая обработка при 500°C (рис. 1.22., б) позволяет удалить из образцов воду (1630 см^{-1}), азотсодержащие продукты

(NO₃ группы, 1384 - 829 см⁻¹), однако не позволяет избавиться от остатков органического восстановителя, в качестве которого использовалась лимонная кислота (-ОН группы, 3400 см⁻¹ и С-Н группы, 2800-2900 см⁻¹). Это удается сделать при более высокой температуре. При этом наблюдается усиление полосы поглощения при 600 см⁻¹, соответствующей связи металл-кислород (М-О-М) (рис. 1.22., с).

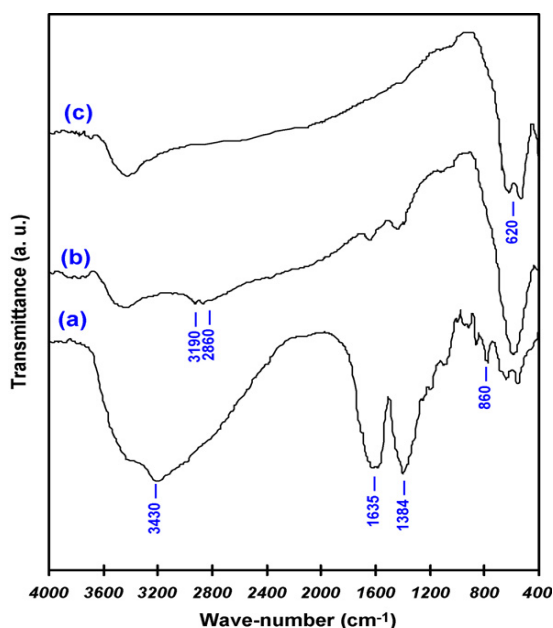


Рис. 1.22. ИК-Фурье-спектры гелевого предшественника (а), прокаленных порошков при 500°C (б) и 900°C (с) [89].

Влиянию температуры термической обработки образцов на содержание в них примесей также уделяют внимание авторы [91], использующие метод сжигания для получения MgFe₂O₄, где в качестве восстановителя выступала лимонная кислота. Согласно их результатам ИК-спектры порошка (рис. 1.23.) после синтеза свидетельствуют о наличии в нем воды (1627см⁻¹), нитратов (1016см⁻¹), остатков органического топлива: -COO группы (1380см⁻¹), С-Н группы (2920 см⁻¹). Эти примеси постепенно удаляются с увеличением температуры отжига образцов. При этом также как и в работе [89] наблюдается усиления полосы поглощения характеризующей связь металл-кислород (560 см⁻¹).

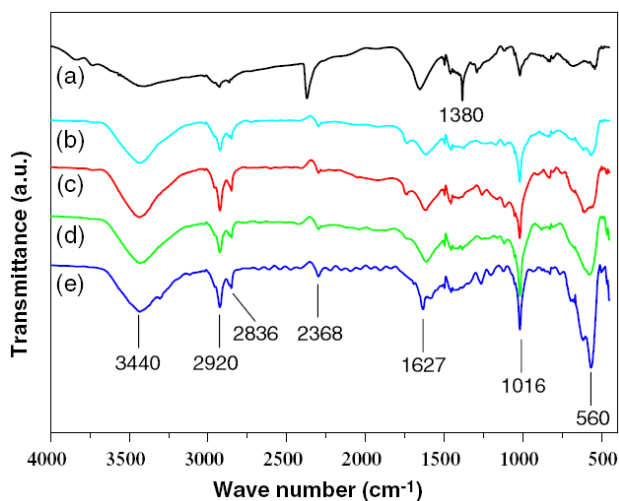


Рис. 1.23. ИК-спектры порошка после синтеза (а) и после прокаливания в течение 4 ч при 500°C (b), 600 °C (c), 700°C (d), 800°C (e)

В работе [113] для оценки содержания примесей порошок $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученный методом сжигания с глицином, и его гелевый предшественник с предполагаемым составом $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{C}_{80.9}\text{H}_{200.9}\text{N}_{112.9}\text{O}_{296.9}$, исследуются с помощью СНН-анализа. Полученные экспериментальные и теоретические данные содержания в геле С, Н, N представлены в таблице 1.4. Несколько завышенные количественные значения Н, относительно теоретически предсказанных, авторы объясняют неполной дегидратацией и/или гигроскопичностью геля. Дальнейшая стадия синтеза - сжигание гелевого предшественника – позволила получить порошок $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с небольшим количеством углеродсодержащих примесей (0,8%).

Таблица 1.4. Результаты СНН-элементного анализа геля (по данным работы [113])

Элемент	Концентрации, %	
	Экспериментальные значения	Теоретические значения, рассчитанные с учетом предполагаемого состава геля
С	10.47	10.63
N	17.47	17.37
Н	3.38	2.22

Для контроля фазового состава в работе [113] использовался рентгенофазовый анализ. При этом показано, что лучше осуществлять сжигание геля на воздухе, чем в атмосфере инертного газа гелия (рис. 1.24.).

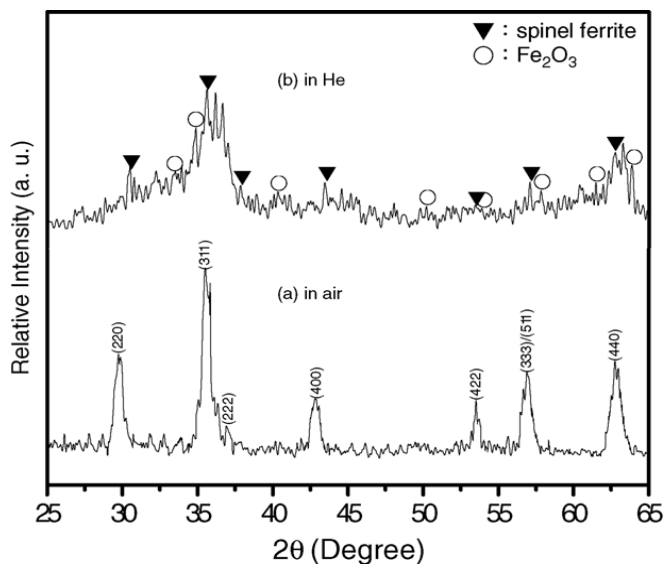


Рисунок 1.24. Результаты РФА анализа порошка $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученного методом сжигания (а) на воздухе и (б) в атмосфере гелия. ▼ - фаза шпинели, ○ - фазы Fe_2O_3 .

Во многих работах с помощью рентгенофазового анализа показано, что повышение температурной обработки способствует получению более однофазного кристаллического оксидного порошка. Некоторые примеры представлены на рис. 1.25.

Таким образом, согласно данным литературы, для получения однофазных, кристаллических порошков, не содержащих примесей, используется, как правило, высокотемпературная термическая обработка. Однако стоит отметить, что увеличение температуры отжига приводит к образованию агломератов частиц и формированию более крупных кристаллитов (табл. 1.5.).

Для исследования размеров частиц, как правило, используют просвечивающую (ПЭМ), растровую (РЭМ) электронную микроскопию, а также достаточно распространенным является расчетный метод по данным РФА с использованием формулы Селякова-Шеррера [138]:

$$D = k \cdot \lambda / w \cdot \cos \theta,$$

где k – коэффициент, принятый равным 1, w – ширина рефлекса на полувысоте (в рад.), θ – угол отражения соответствующего рефлекса (в рад.), λ –

длина волны при определенном излучении, например для $\text{CuK}\alpha$ -излучения $\lambda = 0.154 \text{ нм}$.

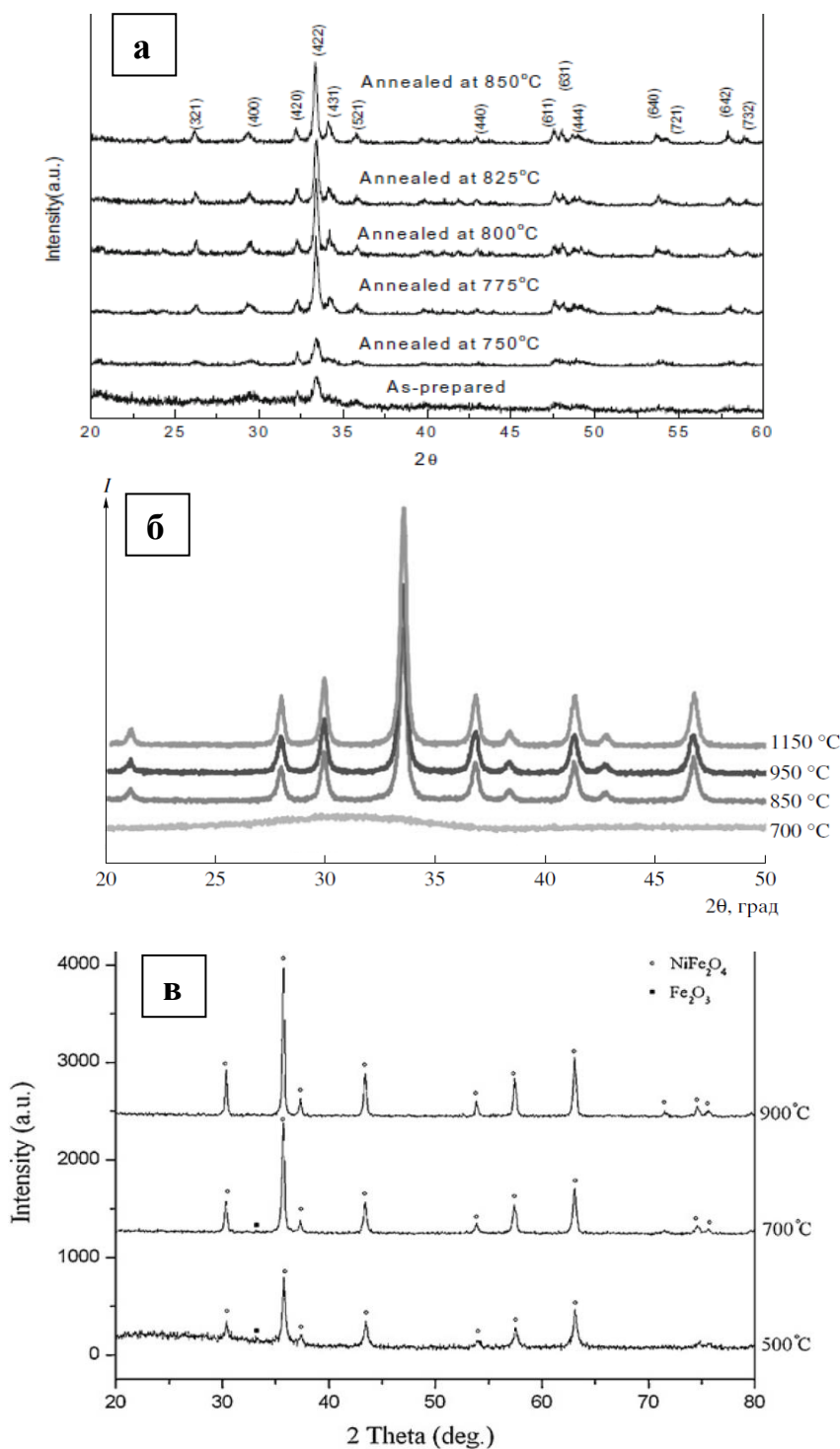


Рис. 1.25. Результаты РФА порошков прокаленных при различных температурах (а) $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [104], (б) YAlO_3 [110], (в) NiFe_2O_4 [98]

Таблица 1.5. Влияние режима термической обработки на размер частиц

Режим термической обработки		Размер частиц, нм	Метод измерения	Литература
Температура, °С	Время, ч			
MgFe₂O₄				
700	4	10 – 20	ПЭМ	[91]
800	4	25 – 80		
LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃				
850	5	50 – 100	РЭМ	[117]
1050	5	200 – 300		
CoFe₂O₄				
700	2	20 – 30	ПЭМ	[96]
900	2	40 – 50		
600	2	23	По ур. Шеррера	
700	2	26		
800	2	30		
900	2	42		
MgAl₂O₄				
700	1	10	По ур. Шеррера	[89]
900	1	19		
1000	1	28		
1100	1	40		
Y₃Fe₅O₁₂				
700	2	60	По ур. Шеррера	[105]
800	2	60		
900	2	150		
1000	2	800		

Встречаются работы, в которых исследуется, каким образом размер частиц порошка зависит от таких условий синтеза методом сжигания, как используемое топливо (рис. 1.26.) [107], соотношения компонентов исходного раствора [92]. При этом важно отметить, что наиболее мелкодисперсные порошки были получены авторами [92] при стехиометрическом соотношении окислитель: восстановитель.

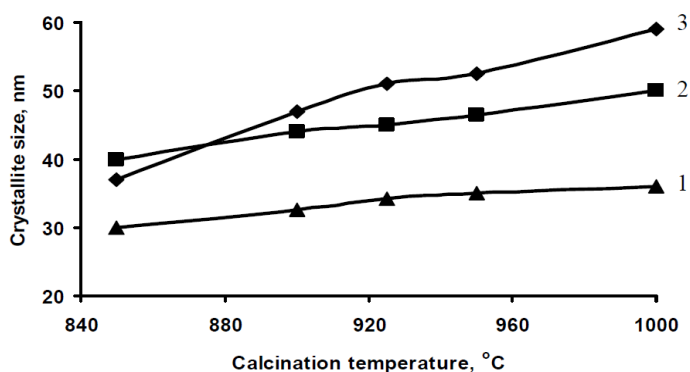


Рис. 1.26. Зависимость температуры отжига и используемых органических топлив на размер частиц порошков $Y_3Al_5O_{12}$, полученных методом сжигания с этиленгликолем (1), лимонной кислотой (2), глицерином (3) [107].

Размер частиц порошка, в свою очередь, определяет удельную площадь его поверхности. Она складывается из суммарной поверхности всех частиц порошка. Таким образом, чем меньше размер частиц, тем больше площадь общей поверхности. В работах [89, 90] этот параметр порошка $MgAl_2O_4$ измеряется в зависимости от температуры отжига (рис.1.27.) [89] и используемого топлива (рис. 1.28.) [90]. Удельная площадь поверхности порошков исследуется авторами [89, 90] методом Брюнера – Эммета – Теллера (БЭТ анализ).

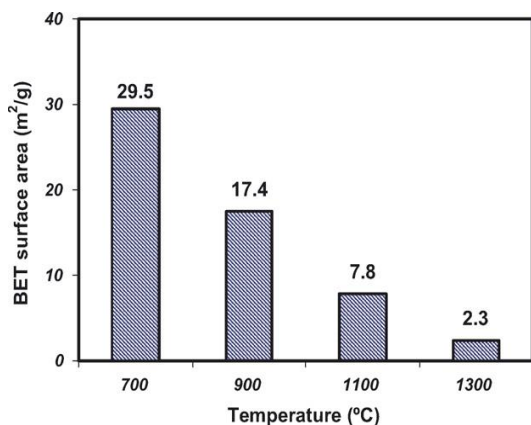


Рис. 1.27. Площадь поверхности порошка $MgAl_2O_4$ (топливо – лимонная кислота) при различных температурах отжига в течение 1 часа [89]

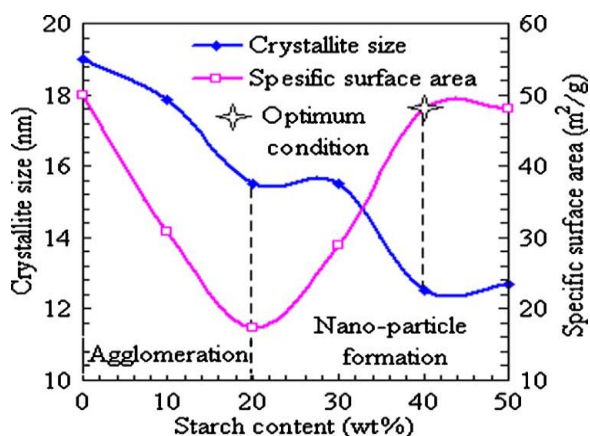


Рис. 1.28. Размер кристаллитов и удельная площадь поверхности порошков $MgAl_2O_4$, приготовленных из модифицированного топлива (крахмал+глицин), в зависимости от содержащего в нем крахмала (starch content, wt%) [90].

Таким образом, анализ данных литературы свидетельствует о перспективности применения метода сжигания для получения порошков различных оксидов, композитов и даже металлов [134, 135]. Этот метод достаточно прост в реализации, позволяет использовать доступные реактивы (нитраты металлов, органические топлива), варьировать условия синтеза в зависимости от заданных свойств конечного продукта. В связи с этим для получения однофазного, гомогенного, кристаллического порошка $Mg(Ga_{0.2}Fe_{0.8})_2O_4$ использовался именно этот метод. К тому же в более ранних работах [4, 56, 58] уже были показаны некоторые его преимущества для синтеза исследуемого феррита.

1.3. Методы создания пленок

Получение пленок микроэлектронного качества с воспроизводимыми свойствами на полупроводниковых подложках является одним из решающих условий для создания гетероструктур спинтроники. Известно, что основными характеристиками, пленок является плотность и толщина. При этом свойства пленок значительно зависят как от метода их получения, характеристик объемного аналога [139].

Отметим, что методы получения пленок можно разделить на методы осаждения из газовой или жидкой фазы. В свою очередь методы осаждения из газовой фазы подразделяют на химические и физические.

Из физических методов в тонкопленочных технологиях наибольшее распространение получили термическое и магнетронное распыление, импульсное лазерное распыление (ИЛР), молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), ионно-лучевое распыление. Каждый из методов характеризуется как достоинствами, так и недостатками.

Метод магнетронного распыления позволяет получать пленки требуемой толщины на сравнительно больших площадях с высокими скоростями напыления, однако плотность и качество этих пленок не высоки.

Метод импульсного лазерного распыления заключается в испарении вещества мишени лазерным излучением. Его достоинства – перенос материала с подложки на пленку без изменения катионного состава. Среди его недостатков следует отметить – невысокую плотность, невозможность получения пленок на больших площадях.

Основным недостатком метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) является окисление продуктов синтеза и образование на межфазной границе слоя измененного состава.

Многих указанных недостатков лишен метод ионно-лучевого осаждения [139]. При ионно-лучевом распылении материал распыляемой мишени находится при комнатной температуре и бомбардируется низко энергичными ионами. Подложка при этом не разогревается, что позволяет напылять на

подложку пленки с низкой термостойкостью. Ионно-лучевой метод позволяет наносить пленки многокомпонентных оксидов с сохранением катионного состава мишени. При этом получаемые пленки характеризуются высокой плотностью и воспроизводимостью характеристик. К тому же метод позволяет не только наносить, но и снимать («утонять») получаемые пленки. При таком методе получения пленок особое внимание необходимо уделять гомогенности исходных порошкообразных материалов, из которых формируется мишень, предназначенная для напыления.

1.4. Структура и свойства ферритов

Ферриты представляют собой химические соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов. Наиболее широкое применение нашли ферриты со структурой шпинели [140]. Общая формула феррит-шпинели может быть представлена в виде $M^{2+}Fe_xM^{n+}_{2-x}O_4$, где $0 < x \leq 2$.

Кристаллы данной структуры имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку (рис.1.29.) [141]. Анионы кислорода располагаются в вершинах и центрах граней куба и формируют плотную упаковку, в которой $1/8$ всех тетраэдрических и $1/2$ октаэдрических пустот (рис. 1.30.) занята разновалентными катионами металлов, то есть не все междуузлия заняты катионами. По этой причине элементарная ячейка шпинели имеет вид куба с удвоенным ребром, который состоит из 8 катионов двухвалентного металла, 16 катионов трехвалентного металла и 32 анионов, т.е. на элементарную ячейку приходится восемь формульных единиц. Каждый атом кислорода окружен одним двухвалентным металлом и тремя катионами трехвалентного металла [142].

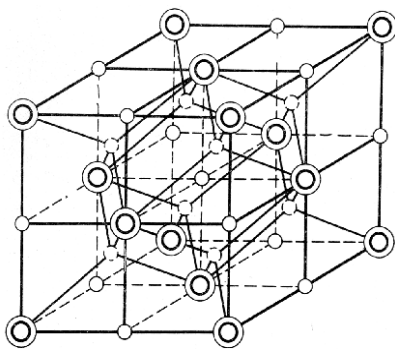


Рис. 1.29. Элементарная ячейка ГЦК-решетки шпинели

○ – октаэдрические междуузлия; ◉ – тетраэдрические междуузлия; ⊙ – анионы кислорода.

Таким образом, формируется кристаллическая решетка шпинели, состоящая из двух подрешеток [143]. Одна образована ионами металла в тетраэдрических пустотах (подрешетка А), другая – ионами металла в октаэдрических пустотах (подрешетка В). Между магнитными катионами

подрешеток А и В существует сильное отрицательное взаимодействие, в результате чего их магнитные моменты направлены навстречу друг другу.

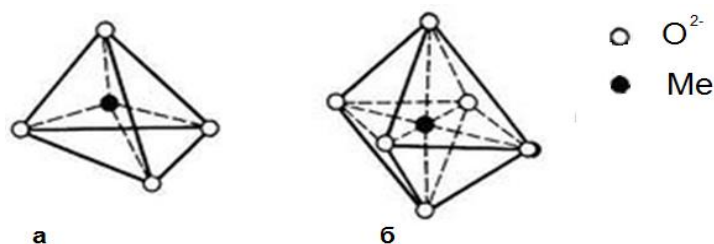


Рис.1.30. - Анионное окружение ионов металла в структуре типа шпинели: а – тетраэдрическое кислородное окружение иона металла, б – октаэдрическое кислородное окружение иона металла [142]

Если магнитные моменты подрешеток одинаковые по величине, то феррит – антиферромагнетик, если различны, то феррит – ферримагнетик. Взаимодействие ионов подрешеток А и В происходит через ионы кислорода, электронные оболочки которых принимают участие в "сверхобмене". Следовательно ферримагнетизм шпинели в значительной степени зависит от расстояния Me – O и угла Me – O – Me, а также от расположения в кристаллической решетке магнитных катионов вокруг O²⁻ [144].

Следует отметить, что рассматривая структуру шпинели с позиций плотнейших упаковок, необходимо учитывать некоторые факторы. Например, утверждение, что анионы O²⁻ образуют гранецентрированную кубическую решетку, справедливо лишь в первом приближении. В действительности катионы не умещаются в пустотах, что приводит к искажениям кислородных октаэдров и тетраэдров. При этом относительное расстояние между катионами почти не изменяется. Возникающая деформация кубической решетки выражается в отклонении кислородного параметра *u*. Он представляет собой расстояние между ионом кислорода и гранями куба и определяется экспериментально (рис. 1.31.) [145].

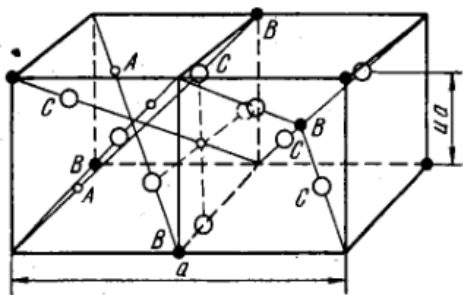


Рис. 1.31. Два октанта шпинельной структуры: А, В – ионы металла в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, соответственно, С – ионы кислорода

Для идеальной гранцентрированной решетки $u = 0,375$. В случае ферритов, как правило, $u > 0,375$. С учетом кислородного параметра для радиусов пустот можно получить следующие уравнения[140]:

$$r_{8a} = (u - 0,25) \cdot a \cdot \sqrt{3} - r_{O^{2-}}$$

$$r_{16d} = (0,625 - u) \cdot a - r_{O^{2-}}$$

где r_{8a} и r_{16d} – радиусы тетраэдрической и октаэдрической пустоты, соответственно; $r_{O^{2-}}$ – радиус O^{2-} , принятый $1,4 \text{ \AA}$; a – параметр ячейки феррита.

В табл. 1.6. приведены значения кислородного параметра для некоторых ферритов, ионные радиусы катионов металлов [146] и рассчитанные по вышеприведенным уравнениям радиусы пустот авторами [74, 112, 114, 140], а также в рамках данного обзора по результатам работ [4, 147, 149].

Таблица 1.6. Кислородные параметры некоторых ферритов, ионные радиусы катионов [146], размеры октаэдрических и тетраэдрических пустот

Феррит	$u, \text{ \AA}$	Размер пустот, \AA		r катионов, \AA (к.ч.)
		r_{8a}	r_{16d}	
FeFe_2O_4 [140]	0.379 ± 0.001	0.55	0.75	Fe^{2+} 0.77 (4); 0.92 (6) Fe^{3+} 0.63 (4); 0.79 (6)
MnFe_2O_4 [140]	0.3846 ± 0.0003	0.67	0.72	Mn^{2+} 0.80 (4); 0.97 (6) Fe^{3+} 0.63 (4); 0.79 (6)
ZnFe_2O_4 [140]	0.385 ± 0.002	0.65	0.70	Zn^{2+} 0.74 (4); 0.88 (6) Fe^{3+} 0.63 (4); 0.79 (6)
$\text{CoCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ [112] $x = 0$	0.3918	0.708	1.453	Co^{2+} 0.72 (4); 0.89 (6) Cr^{3+} 0.76; 0.63 (4)

Феррит	u , Å	Размер пустот, Å		r катионов, Å (к.ч.)
		r_{8a}	r_{16d}	
x = 0.2	0.3920	0.700	1.454	Fe ³⁺ 0.63 (4); 0.79 (6)
x = 0.4	0.3923	0.700	1.448	
x = 0.6	0.3927	0.700	1.442	
x = 0.8	0.3919	0.685	1.451	
x = 1	0.3924	0.678	1.453	
Ni _x Zn _{1-x} Fe ₂ O ₄ [114]				Ni ²⁺ 0.69 (4); 0.83 (6) Zn ²⁺ 0.74 (4) Fe ³⁺ 0.63 (4); 0.79 (6)
x = 0	0.395	2.116	1.956	
x = 0.2	0.394	2.106	1.957	
x = 0.4	0.393	2.090	1.958	
x = 0.6	0.393	2.076	1.961	
x = 0.8	0.392	2.064	1.965	
x = 1	0.391	2.052	1.971	
Mg _{1-x} Cd _x Fe ₂ O ₄ [74]				Mg ²⁺ 0.71 (4); 0.86 (6) Cd ²⁺ 0.92 (4); 1.09 (6) Fe ³⁺ 0.63 (4); 0.79 (6)
x = 0	0.386±0.003	0.665	0.684	
x = 0.2		0.668	0.687	
x = 0.4		0.672	0.691	
x = 0.6		0.688	0.707	
x = 0.8		0.692	0.711	
x = 1		0.747	0.767	
MgFe _x Ga _{2-x} O ₄ [по 149]				Mg ²⁺ 0.71 (4); 0.86 (6) Fe ³⁺ 0.63 (4); 0.79 (6) Ga ³⁺ 0.61 (4); 0.76 (6)
x = 0	0.383	0.529	0.627	
x = 0.2	0.382	0.510	0.630	
x = 0.4	0.384	0.537	0.611	
x = 0.6	0.383	0.521	0.618	
x = 1.0	0.381	0.490	0.633	
x = 1.2	0.385	0.545	0.597	
x = 2.0	0.383	0.507	0.603	

Феррит	$u, \text{Å}$	Размер пустот, Å		r катионов, Å (к.ч.)
		r_{8a}	r_{16d}	
MgFe _x Ga _{2-x} O ₄ [по 147] x = 0 x = 0.4 x = 0.8 x = 1.2 x = 1.6 x = 2	0.380±0.002			Mg ²⁺ 0.71 (4); 0.86 (6) Fe ³⁺ 0.63 (4); 0.79 (6) Ga ³⁺ 0.61 (4); 0.76 (6)
		0.47	0.79	
		0.47	0.80	
		0.48	0.80	
		0.48	0.81	
		0.49	0.81	
		0.49	0.82	
MgFe _x Ga _{2-x} O ₄ [по 4] x = 0 x = 0.2 x = 0.4 x = 0.6 x = 0.8 x = 1.2 x = 1.3 x = 1.4 x = 1.6 x = 2	0.380±0.002			
		0.47	0.63	
		0.47	0.63	
		0.47	0.64	
		0.47	0.64	
		0.48	0.64	
		0.48	0.64	
		0.48	0.64	
		0.48	0.65	
		0.48	0.65	
	0.48	0.65		

Анализируя табл. 1.6., можно сделать вывод, что многие катионы, даже с учетом локальных искажений кислородных октаэдров и тетраэдров, не могут помещаться в пустотах кристаллической решетки шпинели. Однако такие структуры существуют. Это объясняется, во-первых, тем, что катионы, занимающие пустоты, способны к деформациям вследствие поляризации. Во-вторых, в ферритах, наряду с ионной связью, есть и ковалентная связь. В свою очередь, тип химической связи оказывает сильное влияние на размер ионов [140].

Таким образом, искажение решетки при смещении O²⁻ приводит к существенному увеличению размеров пустот, и многие катионы могут относительно свободно размещаться в них.

В зависимости от расположения ионов Me²⁺ и Fe³⁺ в пустотах различают

нормальную, обращенную и смешанную шпинели. Случаю нормальной шпинели соответствует расположение всех 8 катионов M^{2+} в тетраэдрических пустотах и 16 катионов M^{3+} в октаэдрических. В обращенных шпинелях тетраэдрические и половина октаэдрических позиций заняты катионами трехвалентных металлов, в то время как двухвалентные ионы занимают оставшуюся половину октаэдрических позиций [80]. Таким образом, формула нормальной шпинели условно записывается как $X[YY]O_4^{2-}$, где X - обычно двухвалентный катион, Y - трехвалентный катион (как правило, железа), тогда условная формула обращенной шпинели будет иметь вид $Y[XY]O_4^{2-}$ (катионы металла, расположенные в октаэдрических пустотах, принято заключать в квадратные скобки).

Нормальная и обращенная шпинели представляют предельные случаи, чаще встречаются смешанные шпинели, общую формулу которых можно записать следующими образом: $M_x^{2+} Fe_{1-x}^{3+} [M_{1-x}^{2+} Fe_{1+x}^{3+}] O_4$. Величина x представляет собой меру обращенности шпинели. Распределение катионов по узлам кристаллической решетки должно соответствовать минимуму свободной энергии.

Снижение свободной энергии определяют различные факторы. Одним из таких является реализация минимальной электростатической энергии кристалла, определяемой кулоновской энергией притяжения и отталкивания анионов и катионов в кристалле (энергия Маделунга). В таком случае наиболее выгодно расположение двухвалентных катионов в тетраэдрических узлах, а трехвалентных – в октаэдрических. При этом обращенная структура имеет минимум энергии, когда значение кислородного параметра $u < 0,379$ и нормальная – $u > 0,379$ [140].

Другими факторами, определяющими уменьшение энергии кристаллической решетки, являются тип (природа) межатомных связей и электронная конфигурация катионов (главным образом, степень заполнения 3d- и 4d-оболочек). Авторы [143] на основании большого количества теоретических

и экспериментальных работ расположили катионы по их склонности к занятию окта-пор в следующий ряд (при $T = 0$): Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Li^{+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , V^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ga^{3+} , Ag^{+} , Ti^{3+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} . При этом катионы в начале ряда обладают большей склонностью к занятию октаэдрических пор, а с Al^{3+} до Fe^{2+} не тяготеют к определенным кристаллографическим позициям.

Размер катионов также оказывает влияние на их расположение в пустотах кристаллической решетки феррита, однако не является определяющим фактором. Например, в феррите цинка с распределением вида $Zn^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4$ ионы Zn^{2+} с радиусом $0,74 \text{ \AA}$ занимают тетраэдрические пустоты, в то время как меньшие ионы Fe^{3+} ($r = 0.64 \text{ \AA}$) располагаются в октаэдрических пустотах. Однако, согласно авторам [148], в зависимости от скорости охлаждения шпинели $ZnFe_2O_4$ может измениться степень ее обращенности: после быстрого охлаждения часть катионов Zn^{2+} располагается в октаэдрических пустотах, вытесняя оттуда катионы Fe^{3+} в тетраэдрические пустоты.

Указанные выше факторы дают возможность установить общие принципы расположения катионы металлов в решетке шпинели, но более достоверные данные удастся получить экспериментально. Так, например, методом дифракции рентгеновских лучей удалось показать распределение катионов для $MnFe_2O_4$ ($Mn_{0,8}^{2+}Fe_{0,2}^{3+}[Mg_{0,2}^{2+}Fe_{1,8}^{3+}]O_4$), $MgFe_2O_4$ ($Mg_{0,1}^{2+}Fe_{0,9}^{3+}[Mg_{0,1}^{2+}Fe_{1,1}^{3+}]O_4$) [140]. Полученные твердофазным методом синтеза $MgFe_2O_4$, а также $MgGa_2O_4$ и галлий-замещенный феррит магния $MgFe_{2-x}Ga_xO_4$, были объектами исследования авторов [147, 149], их данные несколько различны (табл. 1.7.).

Согласно работе [147], с увеличением x возрастает количество Fe^{3+} в октаэдрических пустотах относительно его количества в тетраэдрических, т.е. уменьшается отношение $Fe_{тет}/Fe_{окт}$. Авторы [148] отмечают иную закономерность: при значениях x , равных 0 и 0.2, отношение $Fe_{тет}/Fe_{окт}$ возрастает, а далее по мере увеличения содержания ионов галлия –

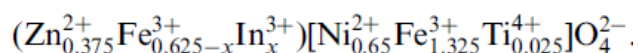
уменьшается. При этом в работе [148] отмечено, что зависимость параметра кристаллической решетки $MgFe_{2-x}Ga_xO_4$ от состава значительно отклоняется от правила Вегарда, что, вероятно, указывает на гетерогенность материала.

Таблица 1.7. Распределение катионов в тетраэдрических (А-позиции) и октаэдрических (В-позиции) пустотах для $MgFe_{2-x}Ga_xO_4$ [147, 149].

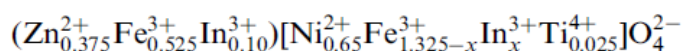
Состав, x	Распределение катионов ± 0.002						$Fe_{тет}/Fe_{окт}$	Литература
	А-позиции			В-позиции				
	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Ga^{3+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Ga^{3+}		
0	0.12	0.88	-	0.88	1.12	-	0.79	[147]
0.4	0.16	0.64	0.20	0.84	0.96	0.20	0.67	
0.8	0.12	0.47	0.39	0.88	0.73	0.41	0.64	
1.2	0.15	0.28	0.57	0.85	0.52	0.63	0.54	
1.6	0.19	0.01	0.80	0.81	0.39	0.80	0.03	
2	0.17	-	0.83	0.83	-	1.17	-	
0	0.14	0.86	-	0.86	1.14	-	0.75	[149]
0.2	0.01	0.80	0.19	0.99	1.00	0.01	0.80	
0.4	0.01	0.60	0.39	0.99	1.00	0.01	0.6	
0.6	0.05	0.46	0.49	0.95	0.94	0.01	0.48	
1.0	0.09	0.23	0.68	0.91	0.77	0.32	0.30	
1.2	0.11	0.15	0.74	0.89	0.65	0.46	0.23	
2.0	0.13	-	0.87	0.87	-	1.13	-	

Авторы работы [150] также используют рентгенографию при исследовании влияния распределения катионов в феррите $Ni_{0.65}Zn_{0.375}Fe_{1.95-x}In_xTi_{0.025}O_4$ ($x = 0 - 0.25$ с шагом 0.05) на его свойства. Образцы в данном случае были приготовлены твердофазным методом синтеза. В работе показано, что постоянная решетки растет вместе с увеличением концентрации индия и достигает максимального значения (8.435Å) при $x=0.20$. При дальнейшем

увеличении содержания индия до $x=0.25$ она снижается до 8.40Å . Такая ситуация объясняется авторами следующим образом: ионы In^{3+} ($r = 0.91$), предпочитающие тетраэдрические позиции, вытесняют Fe^{3+} ($r = 0.67$) в октаэдрические пустоты и «раздвигают» четыре окружающих аниона O^{2-} . Это приводит к увеличению постоянной решетки. Ионы Ti^{4+} при этом располагаются в пустотах октаэдра. Таким образом, расстояние между Fe^{3+} и Ti^{4+} в октаэдрической В-подрешетке уменьшается. Удельное электрическое сопротивление незначительно увеличивается до значения $x=0.10$. Намагниченность насыщения также достигает максимума при этом значении x . Распределение катионов в тетра- и окта-позициях при $x = 0,1$ авторы представляют следующим образом:



При увеличении x более 0.10 ионы индия выталкиваются в В-подрешетку. Так устанавливается равновесие между ионами In^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , при котором они «заперты» в пустотах, что способствует более высокому удельному электрическому сопротивлению, которое резко увеличивается в интервале от $x=0.10$ до $x=0.15$, и продолжает плавно возрастать до $x=0.25$. Распределение катионов в пустотах кристаллической решетки феррита при $x > 0,1$ имеет вид:



Стоит отметить, что еще одна характеристика – температура Кюри, – уменьшается при увеличении концентрации индия на всем диапазоне значений x . Очевидно, это связано с диамагнетизмом ионов индия, что приводит к уменьшению обменного взаимодействия подрешеток АВ.

Аналогичные исследования катионного распределения $\text{CoCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), полученного методом сжигания геля, позволили предположить авторам [112], что ионы Cr^{3+} занимают в структуре шпинели только октаэдрические пустоты, вытесняя из них некоторое количество ионов Co^{2+} в тетраэдрические позиции, ионы Fe^{3+} распределены по обеим пустотам (табл. 1.8.). При этом увеличение содержания Cr^{3+} приводит к значительному

увеличению $Fe_{тет}/Fe_{окт}$ и уменьшению намагниченности насыщения. По мнению авторов [112] это происходит потому, что замена Fe^{3+} ионами Cr^{3+} ослабляет взаимодействие между А- и В-подрешетками, что снижает магнитные моменты элементарных ячеек и, следовательно, суммарную намагниченность шпинели.

Таблица 1.8. Распределение катионов в тетраэдрических (А-позиции) и октаэдрических (В-позиции) пустотах для $CoCr_xFe_{2-x}O_4$ [112].

Состав, x	Распределение катионов ± 0.002					$Fe_{тет}/Fe_{окт}$
	А-позиции		В-позиции			
	Co^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	
0	0.25	0.75	0.75	-	1.25	0.6
0.2	0.20	0.80	0.80	0.20	1.00	0.8
0.4	0.20	0.80	0.80	0.40	0.80	1,0
0.6	0.20	0.80	0.80	0.60	0.60	1.3
0.8	0.10	0.90	0.90	0.80	0.30	3,0
1	0.05	0.95	0.95	1	0.05	19,0

Таким образом, очевидно, что распределение катионов металлов в структуре феррита влияет на его свойства. Согласно модели Нееля, это объясняется тем, что магнитные моменты подрешеток различны по величине, и суммарный магнитный момент M , может быть выражен уравнением:

$$M = M_{16d} - M_{8a},$$

где M_{16d} и M_{8a} – магнитные моменты катионов в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, соответственно [140].

Следует отметить, что экспериментальное исследование распределения катионов металлов в структуре феррита достаточно сложный процесс и имеет определенные погрешности. Например, при использовании метода дифракции рентгеновских лучей результат не всегда может быть достоверным из-за практически одинакового рассеяния рентгеновских лучей на многих катионах

(Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и др.) [140]. По этим причинам во многих работах авторы исследуют, каким образом соотношение катионов металлов феррита, а не их распределение в пустотах, влияет на изменение параметров элементарной ячейки, магнитные характеристики материала. Некоторые примеры представлены в табл. 1.9.

Таблица 1.9. Зависимость параметров элементарной ячейки (a), намагниченности насыщения (M_s), коэрцитивной силы (H_c), температуры Кюри (T_C) от состава (x) ферритов («—» - данные в работе не представлены).

Феррит	x	a , Å	M_s , emu/g	H_c , Oe	T_c , K	Метод синтеза	
$MgFe_xGa_{2-x}O_4$ [149]	1.4	8.340	42	—	314	Твердофазный	
	1.8	8.354	38		558		
	2.0	8.376	22		663		
$MgFe_xGa_{2-x}O_4$ [4]	0.4	8.319	1	191	—	Сжигание	
	1.3	8.344	10	86			
	1.4	8.348	18	95			
	1.6	8.355	28	188			450
	2.0	8.360	21	85			—
$Sn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ [151]	0.25	8.45	22	35	507	Осаждение	
	0.5	8.44	34	60	407		
	0.75	8.44	51	80	402		
	1.0	8.43	68	110	337		
$Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ [152]	0	8.339	48	85	616	Осаждение	
	0.2	8.384	41	130	740		
	0.5	8.396	30	150	410		
	0.6	8.419	20	150	653		
	0.8	8.431	14	85	480		
	0.9	8.461	7	75	420		
$Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	0	8.44	2	1		Сжигание	

Феррит	x	a, Å	Ms, emu/g	Hc, Oe	Tc, K	Метод синтеза
[114]	0.2	8.42	13	1	—	
	0.4	8.40	23	15		
	0.6	8.38	17	42		
	0.8	8.36	15	73		
	1.0	8.35	3	55		
CoCr _x Fe _{2-x} O ₄ [112]	0	8.38	70.8	521	—	Сжигание
	0.2	8.37	46.6	813		
	0.4	8.36	32.0	1090		
	0.6	8.35	18.1	1204		
	0.8	8.34	11.6	1384		
	1.0	8.34	7.16	2281		

Несомненно, плотность ферритов играет важную роль в определении их магнитных свойств. С ее увеличением достигаются высокие значения магнитной проницаемости. В работе [67] рентгеновская плотность порошка Mg_{1-x}Cd_xFe₂O₄, синтезируемого твердофазным методом, определена по уравнению:

$$d_x = ZM/Na^3$$

где Z – число формульных единиц элементарной ячейки, M – молярная масса вещества, N – постоянная Авагадро ($6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), a – параметр ячейки.

Результаты расчетов в зависимости от различных значений x представлены на рис. 1.34. Авторы отмечают, что рентгеновская плотность возрастает почти линейно с увеличением x, то есть содержание Cd в образцах оказывает выраженное влияние на уплотнение MgFe₂O₄. Аналогичное влияние концентрации Ni на плотность феррита ZnFe₂O₄ показано в работе [114].

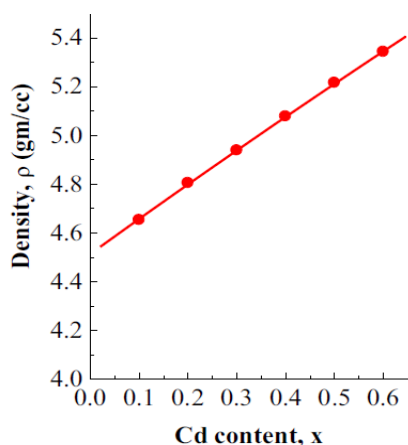


Рис. 1.32. Рентгеновская плотность (density) $Mg_{1-x}Cd_xFe_2O_4$, полученного твердофазным методом ($1150^{\circ}C$, 3 ч) в работе [67].

Среди них следует отметить: малые значения предельной растворимости некоторых компонентов, их летучесть, (Bi, Zn, Cd особенно при высоких температурах), гетерогенность материала. Эти факторы способствуют возникновению неоднородностей структуры и значительно усложняют процесс получения феррита с воспроизводимыми функциональными свойствами.

Исследования авторов [3-6, 56-59] показали, что феррит бинарной системы $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ обладает воспроизводимыми магнитными характеристиками ($M_s = 28$ emu/g) с температурой Кюри $180^{\circ}C$. Данная шпинель является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.9 – 2.4 эВ [3, 4, 58]. Благодаря такому сочетанию свойств феррит $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ может быть использован для создания материалов и структур спинтроники.

* * *

В обзоре литературы подробно рассмотрены известные к настоящему времени магнитные полупроводники, показаны их достоинства и недостатки, а также методы синтеза материалов. При этом отмечено, что до последнего времени практически отсутствовали работы, в которых учитывался бы комплексный подход к созданию пленочных структур микроэлектронного качества на основе ферритов.

Из анализа данных литературы по получению $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4/Si$ можно сделать вывод о том, что для создания гетероструктур микроэлектронного

качества необходимо, в первую очередь, стремиться к понижению температуры кристаллизации пленки. Реализации данной цели способствует использование при ионно-лучевом напылении гомогенной порошкообразной мишени, так как даже небольшое содержание примесей (к примеру, наличие фаз отдельных оксидов) может значительно повышать температуру кристаллизации пленки.

Использование гомогенной мишени позволит конформно осаждать на подложку однородную (по толщине и площади) пленку с соблюдением стехиометрического состава исходной мишени и минимальной латеральной диффузией атомов. При этом отметим, что одну из главных ролей в этом процессе имеет энергия активации (E_a) процесса кристаллизации. Закономерность однозначна: чем «чище» образец, то есть чем меньше примесей он содержит, тем меньше значения энергии активации и температура кристаллизации пленок [60]. Это значит, что при создании функциональных гетероструктур особое внимание необходимо уделять качеству исходного порошкообразного материала, который далее будет использоваться при создании пленочных структур.

Необходимо подчеркнуть, что при использовании методики ионно-лучевого напыления не менее важными являются такие характеристики порошка как дисперсность, размерная унимодальность частиц/кристаллитов. Это способствует уменьшению рассеивания энергии при напылении пленок и повышает равномерность осаждения. При этом не менее важен обоснованный выбор барьерного слоя, сохраняющего стабильность межфазных границ гетероструктуры.

В связи с этим, настоящая работа направлена на 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.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Используемые реагенты

В работе использованы: железо карбонильное (квалификация «ос.ч»), металлические магний («х.ч.») и галлий («х.ч.»), азотная кислота («ос.ч 18-4»), глицин ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ «ч.д.а»), уротропин ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, «ч.д.а»), крахмал ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, «ч.д.а»), мочеви́на ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ «ч.д.а»), TiO_2 («х.ч.») и SiO_2 («ос.ч»).

2.2 Синтез порошкообразного $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$

В обзоре литературы показано, что оптимальным способом получения $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ является метод сжигания. Анализ табл. 1.2. позволил сделать вывод о том, что в качестве органических восстановителей (топливо) для синтеза оксидных полупроводников методом сжигания чаще всего используют глицин и лимонную кислоту. В работе [58] показана принципиальная пригодность цитрат-нитратного варианта метода сжигания для получения исследуемого феррита $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$. Однако в этом случае порошок характеризовался следующими существенными недостатками: разнородность частиц по размерам, склонных при этом к агрегации с образованием крупных кристаллитов (не менее 200 нм), высокая температура кристаллизации ($\geq 900^\circ\text{C}$). В связи с этим в работе для синтеза порошка $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ методом сжигания в качестве основного восстановителя был выбран глицин [153-155], который является более реакционноспособным топливом по сравнению с лимонной кислотой за счет содержания NH_2 -групп [156, 157]. При использовании смесей восстановителей в качестве второго компонента использовали либо уротропин, либо крахмал, либо мочеви́ну. Применение восстановительных смесей достаточно распространенный подход [88, 90, 108, 109]. Использование смесей способствует химической гомогенизации исходных компонентов за счет образования комплексов и создания развитой системы водородных связей, способствующих формированию мелкодисперсного порошка с унимодальным распределением частиц по размерам. При выборе

второго компонента смеси (уротропина, крахмала и мочевины) учитывались данные литературы [88, 90, 94, 102-104], а также их способность генерировать достаточное количество теплоты при сгорании, выполняя тем самым роль топлива (табл. 2.1.)

Таблица 2.1. Теплоты сгорания некоторых наиболее распространенных органических восстановителей, используемых в методах сжигания [158, 159]

Топливо	Теплота сгорания, кДж/моль
Уротропин	4215
Крахмал	2816
Мочевина	636

При описании синтеза мы будем придерживаться технологической схемы, представленной на рис. 2.1. и в разделе 1.2. (рис. 1.13.).

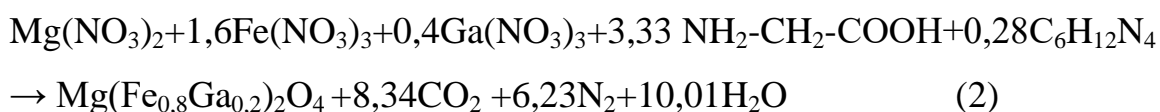
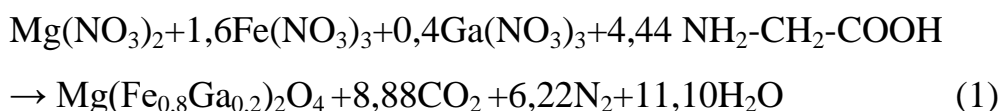


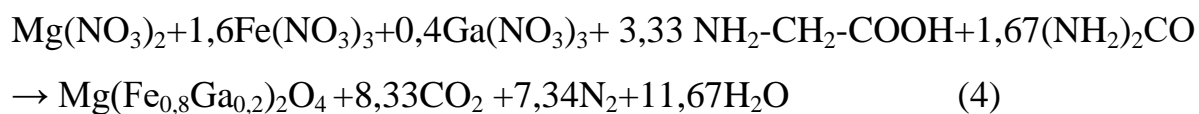
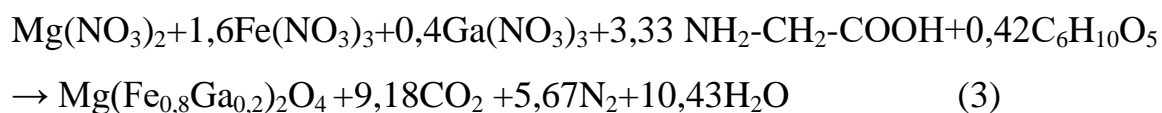
Рис. 2.1. Общая схема синтезов порошков состава $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ методом сжигания геля.

Исходный раствор нитратов металлов готовили растворением металлических железа (4,347г), магния (1,183г) и галлия (1,357г) в разбавленной 1:3 (~25%) азотной кислоте (~ 120 мл). Количество металлов рассчитывалась таким образом, чтобы масса конечного продукта – порошка $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ – составила ~ 10 г.

Для уменьшения содержания избытка свободной азотной кислоты в растворе, его многократно (3-5 раз) упаривали на электрической плитке (до pH~ 1-2). Далее полученный нитратный раствор охлаждали, довели его объем дистиллированной водой до 200 мл и делили на четыре равные части (по 50 мл). Соответствие соотношения катионов в растворе их содержанию в конечном порошке $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ подтверждено методом масс-спектрологии с индуктивно-связанной плазмой.

Далее в каждую часть нитратного раствора добавляли эквивалентное количество органического восстановителя (топливо): в первую – глицин (4,05г), 2-ю, 3-ю и 4-ю смеси глицина (3,04 г) с уротропином (0,47 г), крахмалом (0,82 г), мочевиной (1,22 г), соответственно. Для расчёта соотношения компонентов смеси, предназначенной для сжигания, использовался метод кислородного баланса (КБ) [121]. При этом во всех случаях применяется стехиометрическое соотношение окислитель : восстановитель, которое, как показал обзор литературы, является наиболее эффективным для получения однофазных, мелкодисперсных порошков [92, 156]. Химические реакции между нитратами металлов (окислитель) и органическими восстановителями можно представить следующим образом:





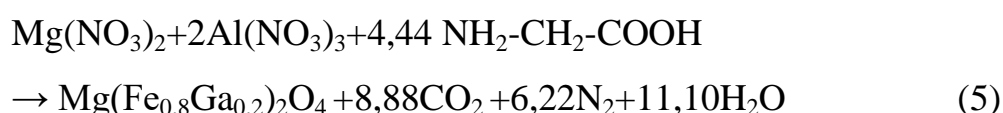
При этом в уравнении (1) указано стехиометрическое соотношение нитратов металлов и глицина (1:1), характеризующееся отсутствием свободного кислорода в исходных и конечных продуктах реакции. Для уравнений (2), (3), (4) соотношение компонентов восстановителя рассчитывалось следующим образом: эквивалентное количество молей первого восстановителя – глицина на количество нитратов железа и галлия, и эквивалентное количество 2-го восстановителя (уротропин, крахмал, мочевины) на количество молей магния.

Каждую реакционную смесь, содержащую окислитель и восстановитель, упаривали до состояния геля в открытых фарфоровых чашах при постоянном перемешивании на электрической плитке ($\sim 100^\circ\text{C}$). Время упаривания зависело от индивидуальных особенностей смесей и составляло $\sim 60 - 120$ мин.

При дальнейшем повышении температуры ($>100^\circ\text{C}$) начиналась интенсивная реакция горения. Перед возгоранием небольшая часть каждого геля ($\sim 0,1$ г) – отбиралась для ИК-спектрального и термического анализа. Конечные продукты горения выдерживались на электрической плитке в течение 30 минут.

В результате синтеза образовались мелкодисперсные коричневые порошки, которые после охлаждения перетирали с помощью шаровой мельницы и отжигали при 600°C (3ч) и 700°C (3ч) в муфельной лабораторной печи.

Для проведения сравнительного термического анализа аналогичным образом был синтезирован гель, не содержащий железо, который был получен согласно уравнению:



2.3. Синтез пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$

Синтез пленок состава $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ 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 изменялась от 0.2 до 0.5 мА/см², скорость осаждения пленки - 0.15–0.42 мкм/ч. Предельный вакуум составлял менее $5 \cdot 10^{-4}$ 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 SiO_2 , а затем в едином вакуумном цикле $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ распылялся либо непосредственно на Si, либо на слой SiO_2 или TiO_2 толщиной 10–40 нм. Слои SiO_2 или TiO_2 на Si, в свою очередь, были предварительно сформированы в едином вакуумном цикле перед распылением $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$. Операции напыления/распыления проводились по методике [160].

Последующую кристаллизацию осажденных аморфных пленок проводили на воздухе, варьируя скорость нагрева, а также длительность и температуру отжига.

Непосредственно после напыления пленки характеризовались аморфной структурой. Для их кристаллизации использовался отжиг в муфельной печи при температурах 720-900 °С в течение 30 мин.

2.4. Методы исследования и приборы

Соотношение катионов в исходном нитратном растворе и в порошкообразном $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ контролировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с помощью ИСП-масс-спектрометра Agilent 7500ce фирмы AgilentTechnologies.

ИК-спектры упаренных ($\sim 100^\circ\text{C}$) реакционных смесей и гелей записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИНФРАЛИУМ ФТ-02 (НПФ АП «Люмекс») в области $4000\text{-}600\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Образцы готовили либо в виде суспензии в вазелиновом масле, либо в виде пленок.

Термический анализ проводили в потоке воздуха и в потоке аргона с помощью синхронного термоанализатора ТГ/ДСК/ДТА SDT Q600.

Температуру пламени при горении геля измеряли с помощью универсального цифрового вольтметра-мультиметра GW Instek (GDM8145)

СНН-анализ проводили с помощью анализатора серии EA 3000 EuroVector.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение $\text{CuK}\alpha$) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{-}70^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° . Обработка результатов проводилась с помощью программного пакета для анализа рентгеновских данных DIFFRAC.EVA. Параметры элементарной ячейки определялись методом наименьших квадратов. РФА пленок выполнен с помощью дифрактометра ДРОН-3М (ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению). Средний диаметр кристаллитов рассчитывали с использованием формулы Селякова-Шеррера:

$$D = k \cdot \lambda / w \cdot \cos\theta,$$

где k – коэффициент, принятый равным 1, w – ширина рефлекса на полувысоте (в рад.), θ – угол отражения соответствующего рефлекса (в рад.), $\lambda = 0,154$ нм для $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Микроструктуру порошкообразного $\text{MgFe}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_4$ анализировали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на базе двухлучевой системы (FIB/SEM) NVision 40 (Carl Zeiss, Германия).

Состояние поверхности, поперечных сечений, а также толщины пленочных гетероструктур исследовали с помощью установки (FIB/SEM) Helios NanoLab (FEI Company, США, МИРЭА).

Исследования магнитных характеристик материалов проводили с помощью вибрационного магнитометра «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 помощью программного пакета FullProf

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследования исходного раствора нитратов металлов и структуры гелей

В ИК-спектре образца исходного раствора нитратов металлов $\text{MgFe}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}(\text{NO}_3)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (разд. 2.4.) присутствуют полосы валентных колебаний N-O нитратной группировки: интенсивные в области $1380 - 1310 \text{ см}^{-1}$ и средней интенсивности при 1450 см^{-1} (рис. 3.1.). Число и положение полос указывает на искажение геометрии свободных нитрат-иона, имеющих конфигурацию плоского центрированного треугольника. Величина разделения частот полос ($\Delta\nu$) различна, что свидетельствует о присутствии в исследуемом образце нитратных группировок с различным характером связи – координационной ($\Delta\nu \sim 140 \text{ см}^{-1}$) и ионной ($\Delta\nu \sim 70 \text{ см}^{-1}$). Вероятно, молекулы воды также входят в координационную сферу металлов.

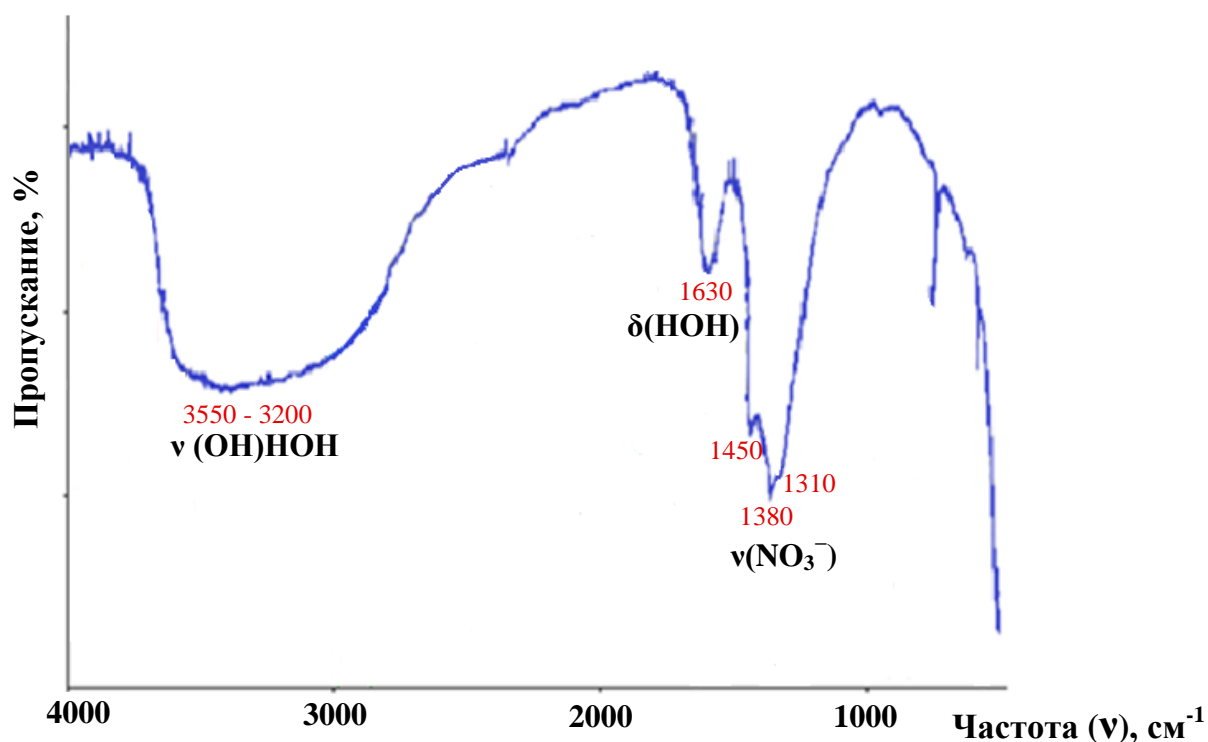


Рис. 3.1. ИК-спектр исходного раствора нитратов металлов Mg, Fe, Ga

На следующем этапе синтеза к исходному нитратному раствору, разделенному на четыре части, добавляли либо глицин, либо его смесь с другими восстановителями (раздел 2.2., уравнения 1, 2, 3, 4). При этом бесцветные прозрачные растворы во всех случаях изменяли цвет до бордового разной степени интенсивности. Очевидно, это связано с процессами комплексообразования, которые происходят между катионами металлов и восстановителями. Отметим что, глицин в водном растворе существует в состоянии цвиттер-иона [162, 163].



Это подтверждается ИК-спектром исходного глицина (рис 3.2.).

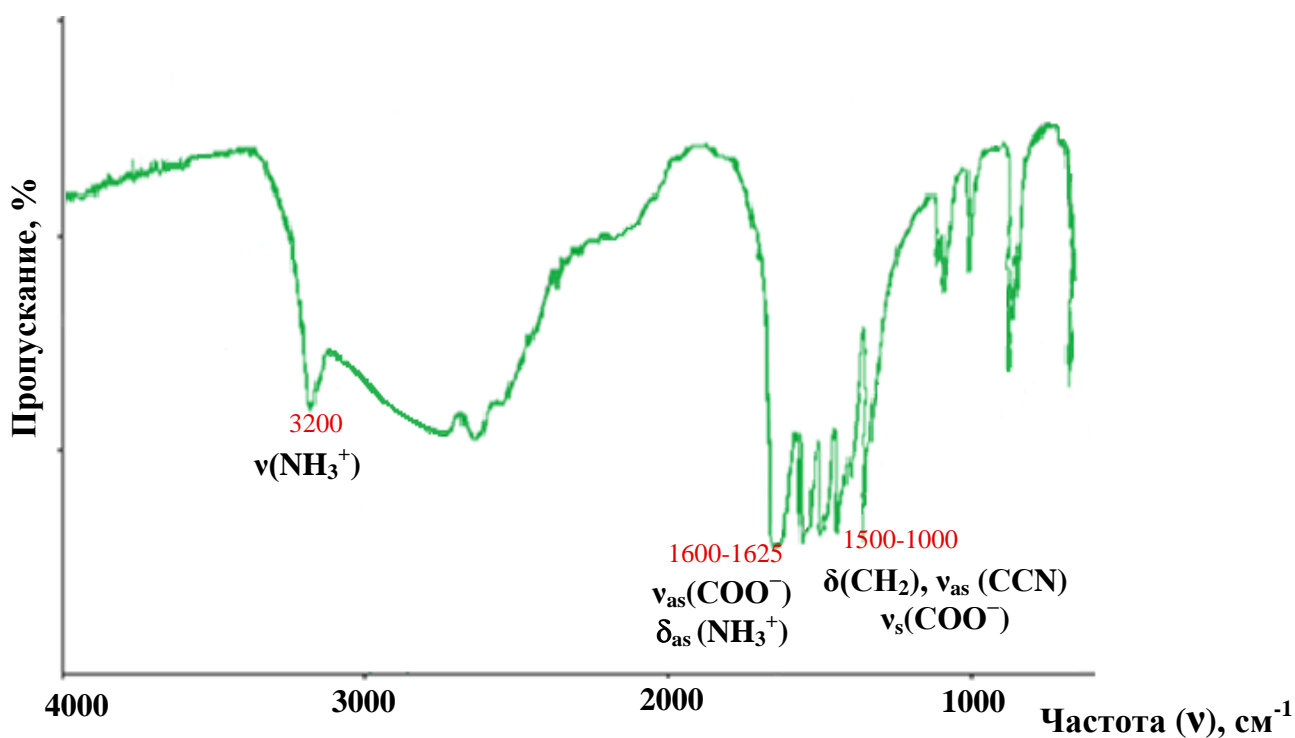


Рис. 3.2. ИК-спектр глицина

Некоторые примеры металлорганических комплексов, где в качестве лиганда выступает глицин, представлены в обзоре литературы (раздел 1.2.), а также на рис 3.3. Образование подобных комплексов может происходить во всех четырех реакционных смесях.

При использовании в качестве восстановителей смесей, содержащих помимо глицина, уротропин, или крахмал, или мочевины возможно

формирование дополнительных комплексов. Например, для системы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-H}_2\text{O}$ известно соединение состава $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ полученное из раствора [167].

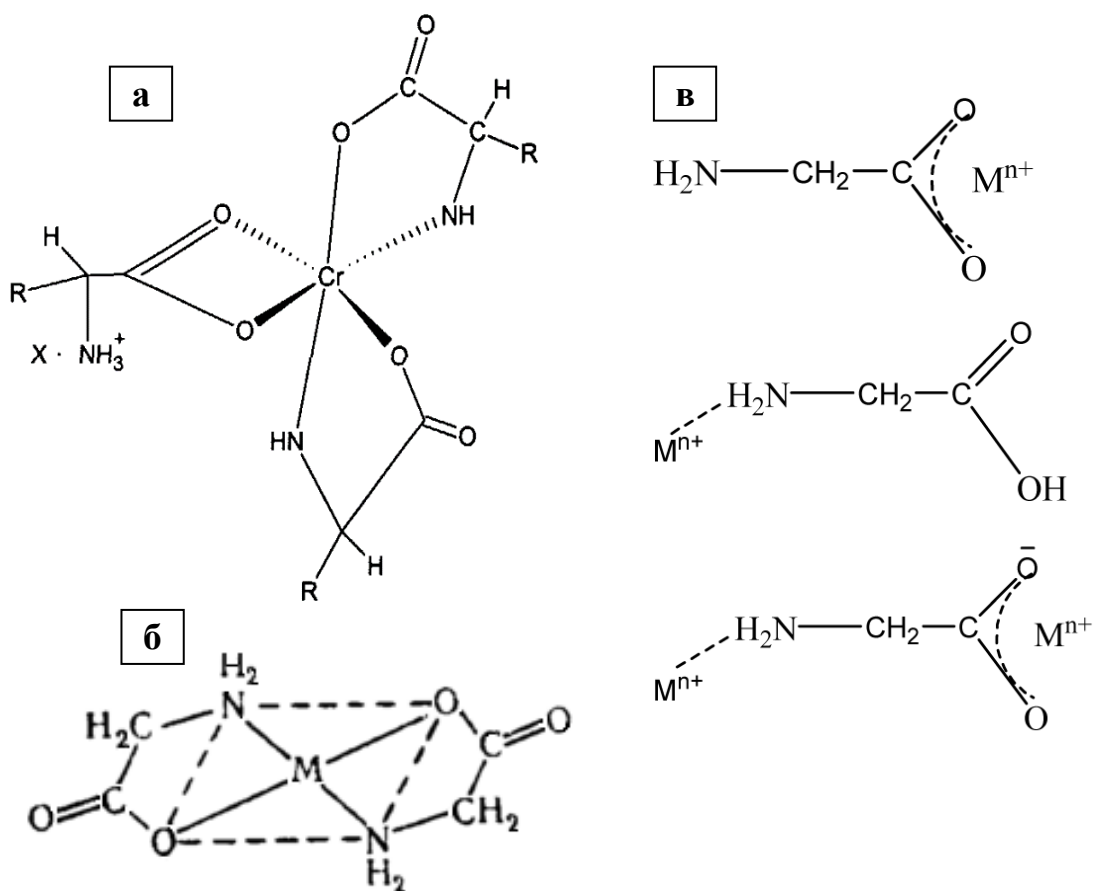


Рис.3.3. Металлорганические комплексы (лиганд-глицин) представленные в работах [164] – а, [165] – б, [166] – в.

При упаривании растворов ($\sim 90\text{-}100^\circ\text{C}$), содержащих нитраты металлов и органические восстановители, происходят процессы, изменяющие и природу органических восстановителей. Они вступает в различные реакции, среди которых отметим поликонденсацию, полициклизацию, дезаминирование, нитрование. Продуктами таких реакций могут быть полиамиды ($[-\text{OC}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}-]_n$), дикетопиперазины (циклические ангидриды α -аминокислот), гликолевая кислота ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{OH}$), нитро-производные [168]. Катионы металлов, содержащиеся в растворе, могут взаимодействовать с продуктами

этих превращений, что приводит к формированию полимерных металлорганических комплексов (рис. 3.4.) [168].

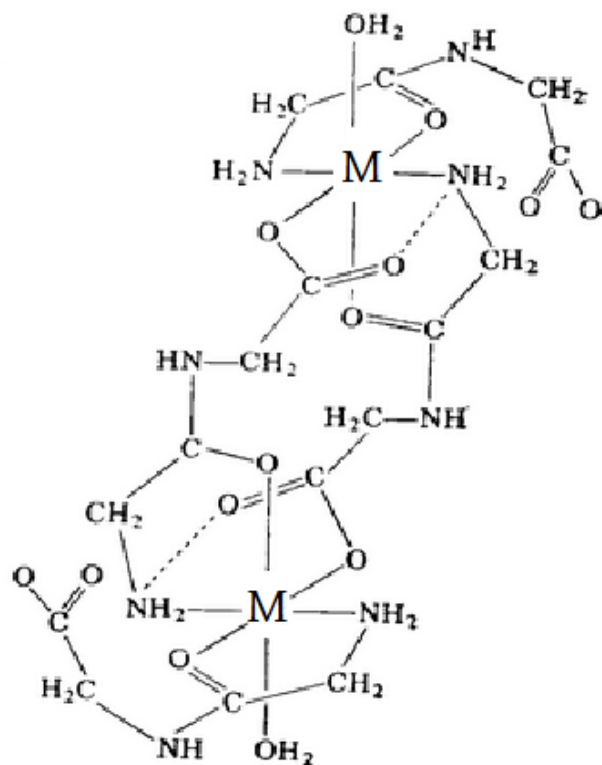


Рис. 3.4. Комплекс $M^{2+}(\text{Gly-Gly})_2\text{OH}$ ($M - \text{Zn}$) [168]

При использовании смеси восстановителей, крахмал, уротропин и мочевины также могут принимать участие в различных реакциях и в то же время взаимодействовать с глицином. Возможные примеры подобных процессов представлены на рис. 3.5. Эти процессы способствуют увеличению вязкости раствора и образованию геля. Представления о геле и его структуре разнообразны, некоторые из них указаны в обзоре литературы (раздел 1.2.).

ИК-спектры гелей относительно спектра исходного раствора нитратов металлов отличаются уширением большинства спектральных линий, что связано с перекрытием и наложением полос поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ и $\nu(\text{NH}_3^+)$ при $3500 - 3000 \text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{HOH})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ при $1630 - 1600 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3.6., табл. 3.1.). Такое изменение полос поглощения, в частности в области колебаний цвиттер-иона глицина $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ (рис. 3.2.), свидетельствует об

образовании разветвленной системы водородных связей с участием NH_3^+ , COO^- , NO_3^- -групп, молекулы воды [162, 165].

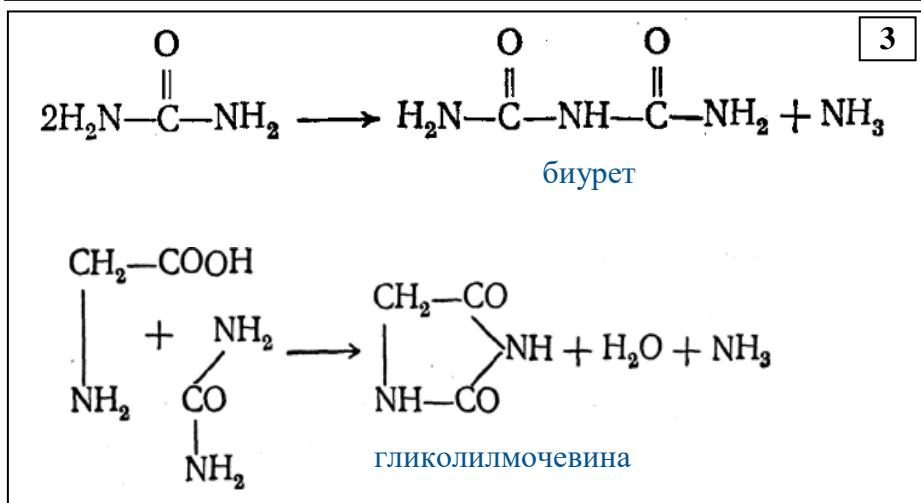
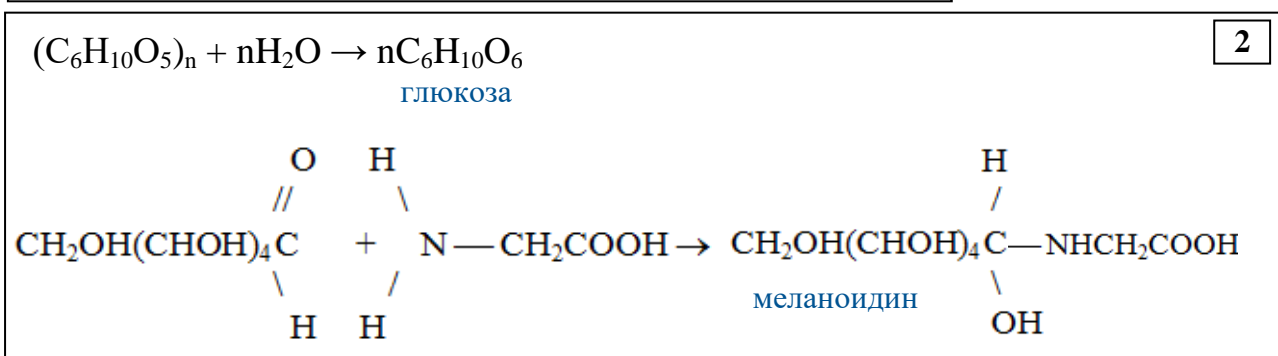
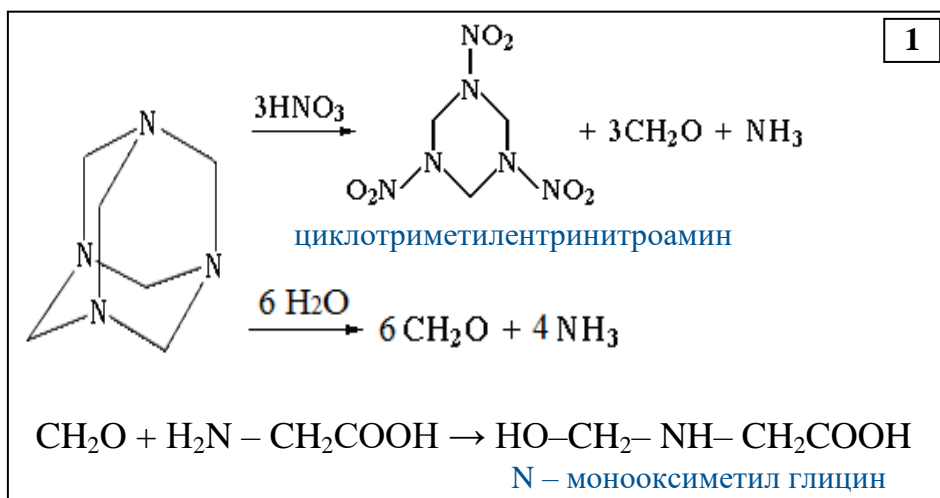


Рис. 3.5. Некоторые возможные превращения смесей органических восстановителей: 1. – глицин+уротропин; 2 – глицин+крахмал; 3 – глицин+мочевина [168-173].

Набор полос поглощения в области $1200 - 1000 \text{ см}^{-1}$ характеризует колебания связей органических составляющих гелей ($\nu_{\text{as}}(\text{CCN})$, $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{C-}$

CH₃). Однозначная интерпретация области 1380 – 1450 см⁻¹ затруднительна, так как она может характеризовать валентные колебания как иона NO₃⁻ (1380-1350 см⁻¹), так и нитро-группы (1400-1335 см⁻¹). Кроме того в интервале 1450-1380 также располагаются полосы поглощения δ(CH₂) и ν(CH₂). Можно предположить также и наличие в геле амидных и имидных групп, которые характеризуются полосами поглощения при 1500 – 1700 см⁻¹.

Таблица 3.1. Колебательные частоты в ИК-спектрах гелей

Волновые числа, см ⁻¹	Тип колебаний
3550-3200	ν(OH) НОН
3200-3000	ν(NH ₃ ⁺)
1700-1800	ν(NH)
1500-1550	δ(NH ₂)
1630-1600	δ(НОН)
1600-1630	ν _{as} (COO ⁻), δ _{as} (NH ₃ ⁺)
1380 -1350	ν(NO ₃ ⁻)
1450-1350	δ(CH ₂), ν(CH ₂)
1420-1400	ν _s (COO ⁻)
1400-1200	ν _{as} (NO ₂), ν _s (NO ₂)
1200-1000	ν _{as} (CCN), ν(CN), ν(C-CH ₃)

Таким образом, за счет разнообразия функциональных групп компонентов геля, принимающих участие в формировании разветвленной системы водородных связей, а также связи -C-C-, -C-N- и других, образуется полимерная структура с равномерным распределением в ней ионов металлов [155].

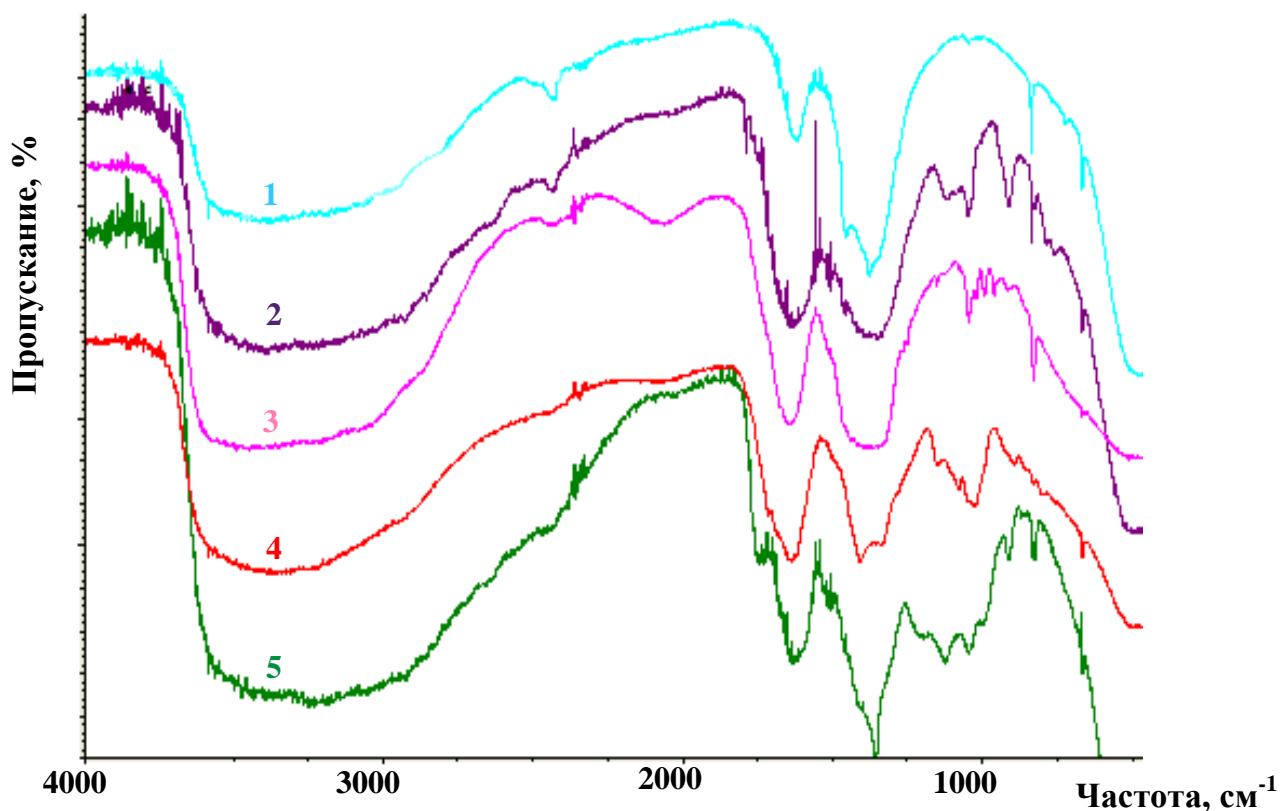


Рис. 3.6. ИК-спектры исходного раствора нитратов (1), и гелей, полученных в процессе синтезов, согласно уравнениям 1, 2, 3, 4, (2, 3, 4, 5 соответственно) (раздел 2.2).

Дальнейшее нагревание гелей приводит к их возгоранию при относительно низких ($\sim 140-150^{\circ}\text{C}$) температурах, что свидетельствует о наличии в них продуктов нитрования, но и не исключает присутствия нитрогрупп во внутренней сфере ионов металлов.

3.2. Термические исследования гелей

Определение содержания воды в гелях и особенности их термического поведения

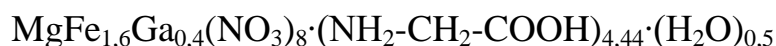
Состав гелей перед возгоранием согласно уравнениям 1, 2, 3, 4 (раздел 2.2.) можно представить следующим образом [154]:



Стоит отметить, что при составлении (1), (2), (3), (4) не учитывали возможные химические превращения глицина и других восстановителей во время упаривания.

Для определения содержания воды в гелях обратимся к результатам термического анализа (рис. 3.7.). Далее они будут рассматриваться на примере глицин-нитратного геля (1), так как и в других образцах (2), (3), (4) именно глицин является основным компонентом смеси восстановителей.

При нагревании геля (1) в потоке воздуха в диапазоне 25-600°C происходит многоступенчатое уменьшение его массы (рис. 3.7.). Общая потеря массы образца составляет 79,0 %. Эти данные использовали для расчета содержания воды (x) в геле, молярная масса которого может быть представлена, как $(969,4 + 18 \cdot x)$ г/моль. Молярная масса конечного продукта горения геля - порошка $\text{MgFe}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_4$ составляет 205,5 г/моль. Таким образом, гель (1) содержал 0,5 моль воды, его состав можно представить следующим образом:



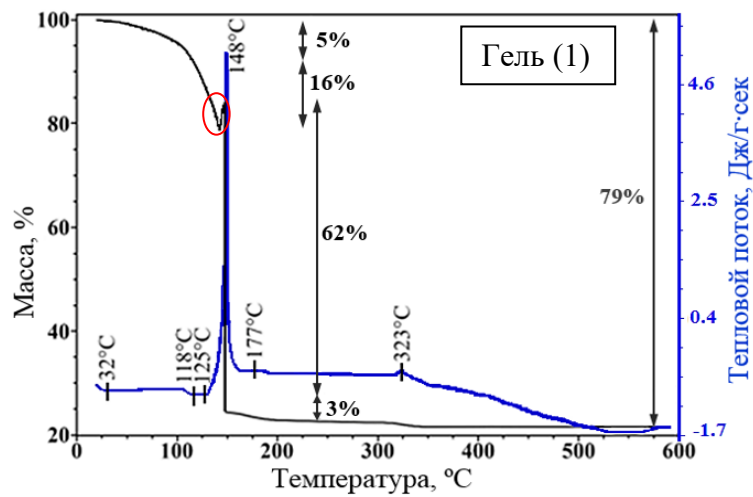
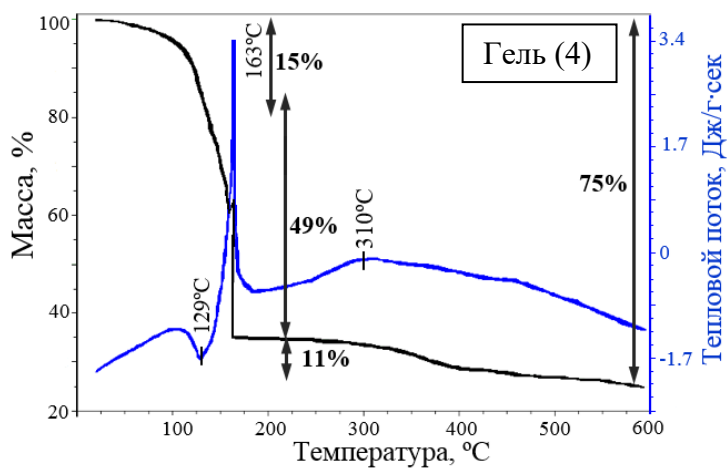
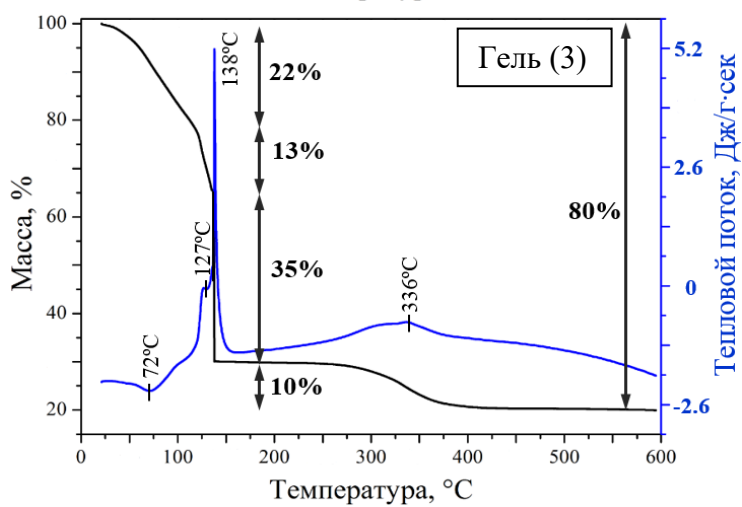
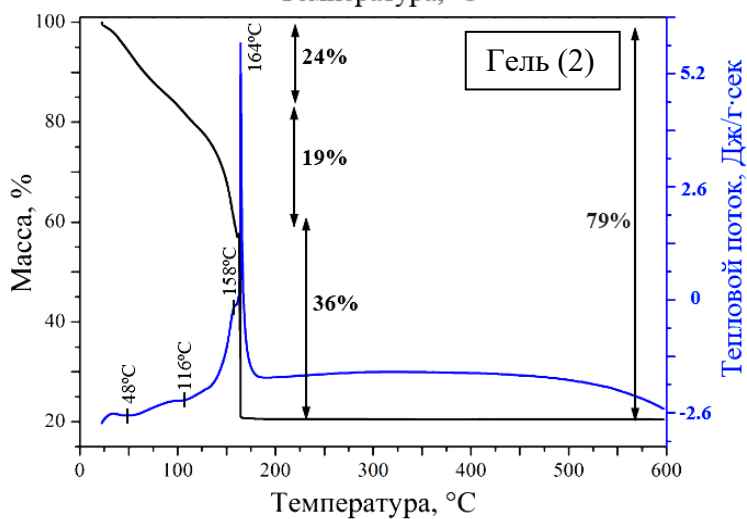


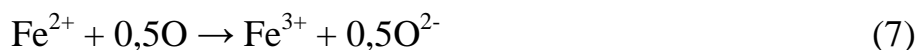
Рис. 3.7.
ТГА–ДСК гелей
(1), (2), (3) (4)



Следовательно, масса воды в исходной навеске геля составляет $7,5 \cdot 10^{-5}$ г ($\sim 0,9\%$). Этот и все дальнейшие расчеты по изменению массы образца проводились относительно массы исходной навески – 0,0082 г. Согласно рис. 3.7. (1), вода удаляется в интервале 25-142°C. Однако, судя по уменьшению массы геля на $17,26 \cdot 10^{-4}$ г (21%), наряду с испарением воды происходит выделение $16,5 \cdot 10^{-4}$ г (20,1%) летучих веществ. Предположим, что летучие вещества – это аммиак [135, 174]. Вероятно, его количество NH_3 ($16,5 \cdot 10^{-4}$ г или $9,7 \cdot 10^{-5}$ моль) частично расходуется на восстановление $7,5 \cdot 10^{-4}$ г ($1,3 \cdot 10^{-5}$ моль) Fe^{3+} (предполагается, что все катионы железа имеют степень окисления 3+), содержащихся в исследуемой навеске геля, согласно уравнению:



В интервале 142-145°C происходит увеличение массы исследуемого образца на 8% ($6,52 \cdot 10^{-4}$ г или $4,08 \cdot 10^{-5}$ моль). Это связано, по-видимому, с сорбцией гелем кислорода, который частично расходуется на окисление $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль Fe^{2+} , образовавшегося согласно уравнению реакции (6). Данный процесс можно описать следующим уравнением:



Таким образом, в реакцию окисления $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль Fe^{2+} до Fe^{3+} вступает $0,67 \cdot 10^{-5}$ моль кислорода. При этом, $3,4 \cdot 10^{-5}$ моль кислорода, не принявших участие в реакции (7), очевидно, расходуется на окислительно-восстановительные реакции в геле.

Для проверки предположения о взаимосвязи кратковременного увеличения массы образца с сорбцией им кислорода, который частично расходуется на окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} , во-первых, был выполнен ТГА-ДСК анализ данного геля в потоке аргона (рис. 3.8.). Оказалось, что в температурном интервале 155 - 157°C масса геля возрастает лишь на $\sim 1,5\%$ относительно массы исходной навески. Очевидно, данное увеличение массы образца в этом случае связано с присутствием в аргоне следов кислорода.

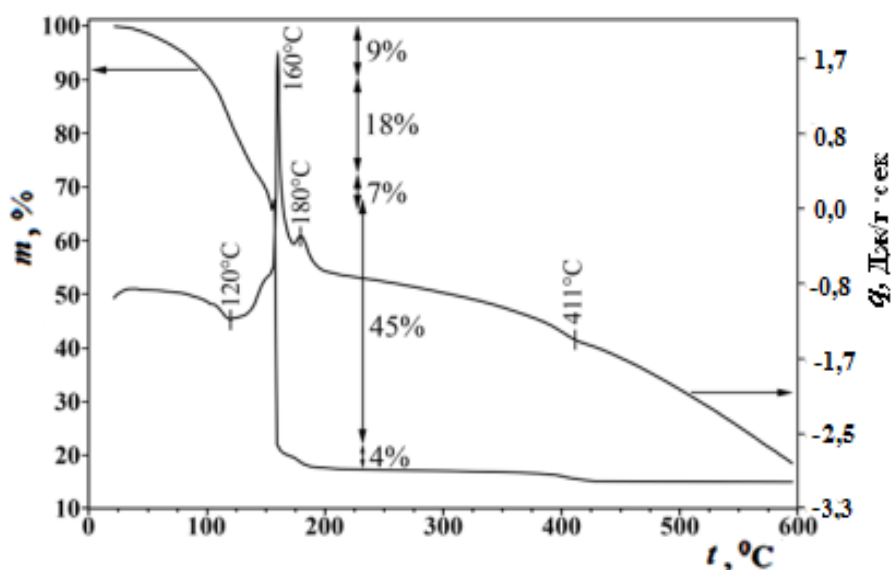


Рис.3.8. Результаты ТГА-ДСК анализа геля (а) в потоке аргона

Во-вторых, с помощью термического анализа был исследован гель, не содержащий железо, который был получен при синтезе порошка $MgAl_2O_4$ методом сжигания геля (раздел 2.2, уравнение 5). В данном случае (рис. 3.9.) кратковременного увеличения массы перед возгоранием образца не наблюдается, что также подтверждает достоверность предположения о взаимосвязи кратковременного увеличения массы образца с процессом окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} .

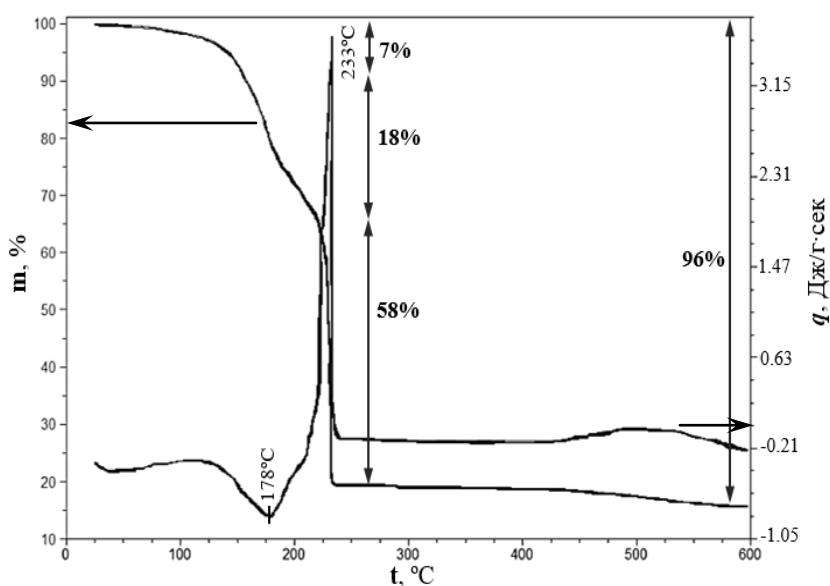


Рис. 3.9. Результаты ТГА-ДСК анализа (в потоке воздуха) геля, образующегося при синтезе $MgAl_2O_4$

В гелях (2) и (4) также зафиксировано кратковременное увеличение массы образцов, которое составило 1,3% и 1,8% соответственно. Такое незначительное изменение массы по сравнению с гелем (1) в данных случаях можно объяснить меньшим содержанием глицина, который при этом может вступать во взаимодействие с уротропином и мочевиной (через NH_3^+ -группы) (рис. 3.5.). Это, вероятно, приводит к меньшему выделению аммиака, который принимает участие в реакциях восстановления-окисления железа. Кратковременного увеличения массы образца (3) перед возгоранием, не зафиксировано. Возможно, это связано с тем, что крахмал, в отличие от уротропина и мочевины, вступает во взаимодействие с глицином с образованием более прочных полимеров (рис. 3.5.), разложение которых происходит медленнее (рис. 3.7., гель 3) и, вероятно, не сопровождается окислительно-восстановительными реакциями железа.

Продолжим обсуждение результатов ТГ-ДСК анализа геля (1). При температуре ~ 142-150 °С наблюдается резкая потеря массы, сопровождаемая значительным экзотермическим эффектом на дифференциальной температурной кривой (рис. 3.17.). Очевидно, это связано с горением геля. Однако, данный температурный интервал значительно меньше температуры пламени, измеренной авторами [126, 128, 129] в координатах «время – температура» (рис. 1.14, 1.16).

Расчет реальной температуры горения геля в данной работе основан на использовании данных термического анализа (табл. 3.2.).

Таблица 3.2. Выборочные данные результатов ТГ-ДСК анализа геля (1)

Время (τ), мин.	Температура (t), °С	Масса (m), мг	Тепловой поток (q), мВт	Разность показаний термопар (Δt)		Поток воздуха, мл/мин
				°С	мкВ	
0,00	19,75	8,20	-6,54	0,18	1,17	100,00
5,00	42,06	8,16	-7,24	0,09	0,68	100,02
10,00	66,88	8,07	-7,09	0,14	1,06	100,08

Время (τ), мин.	Температура (t), °C	Масса (m), мг	Тепловой поток (q), мВт	Разность показаний термопар (Δt)		Поток воздуха, мл/мин
				°C	мкВ	
15,00	91,91	7,91	-6,95	0,17	1,44	100,09
20,00	116,75	7,52	-7,89	0,08	0,74	99,99
25,00	148,05	2,03	42,21	5,39	50,34	100,05
26,00	148,26	2,01	10,70	2,07	19,33	99,95
27,00	151,99	2,00	0,01	0,94	8,84	99,96
28,00	156,96	1,99	-3,22	0,60	5,71	99,97
30,00	166,50	1,96	-4,20	0,50	4,83	99,92
35,00	191,37	1,89	-4,59	0,47	4,69	100,05
40,00	216,37	1,87	-4,72	0,45	4,62	99,93
45,00	241,35	1,86	-4,75	0,44	4,59	100,03
50,00	266,31	1,85	-4,82	0,42	4,50	99,99

Расчет температуры горения образца

Рисунок. 3.10. и таблица 3.3. показывают, что тепловой поток (q) положителен только во время горения геля (~ 25-27 мин. или 1490-1620 с) на всем остальном временном интервале он отрицателен.

Площадь фигуры ABC ($q>0$) отображает количество тепла ($Q_{об}$), которое выделяется при горении образца и расходуется на обогрев тигля с образцом. Для определения $Q_{об}$ кривая ABC была аппроксимирована формулой вида [176]:

$$Q_{об} = \int_0^{130} 0,9 \tau^b e^{c\tau} d\tau$$

где $b = 0,27$ и $c = - 0,03$.

Таким образом, значение $Q_{об}$ составило 272 Дж/г.

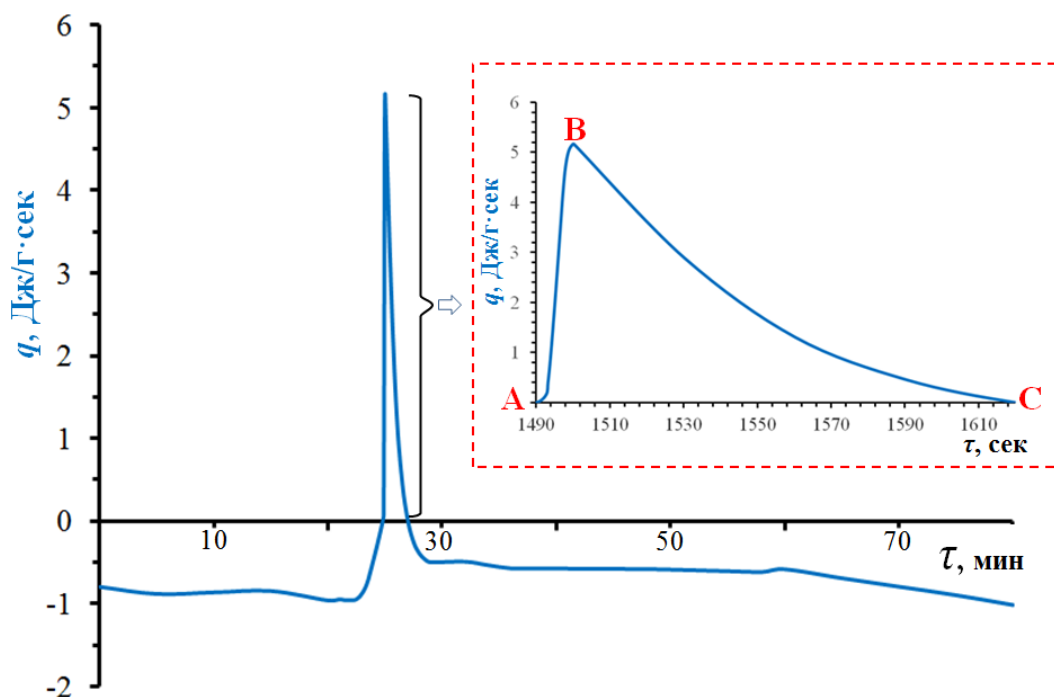


Рис. 3.10. Зависимость теплового потока (q), от времени протекания реакции (τ).

Таблица 3.3. Изменение теплового потока (q) во время (τ) ТГ-ДСК анализа геля (1).

τ , сек	q^* , Дж/г·с
600	-0,87
1440	-0,85
1490	0,00
1492	0,06
1498	4,84
1501	5,17
1504	5,05
1510	4,56
1516	4,03
1522	3,50
1528	3,03

τ , сек	q^* , Дж/Г·с
1540	2,24
1564	1,16
1606	0,18
1620	0,00
2100	-0,56
3300	-0,61

*перевод мВт в Дж/Г·с основан на том, что 1 Вт = 1 Дж/с [175] (то есть 1 мВт = 0,001 Дж/с), m (навески геля) = 0,0082 г.

С другой стороны, $Q_{об}$ можно рассчитать исходя из массы тигля и разности температур внутренней ($t_{об.2}$ – искомая температура горения гелей) и температуры внешней поверхностей дна тигля ($t_{об.1}$ – температура фиксируемая термоанализатором во время горения геля, равная $\sim 150^\circ\text{C}$), а также теплоёмкости материала (алунд), из которого изготовлены тигли ($C_{p.a.} = 0,96$ Дж/Г·К [177] при 150°C и нормальном давлении) [178]:

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

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 реальная температура горения ($t_{об.2}$). В первом приближении она составила 1280°C , во втором - 1062°C . При этом использовали $C_{p.a.}$ при средней температуре:

$$t_{cp.} = (t_{об.2} - t_{об.1}) / 2$$

Таким образом, была рассчитана температура, при которой $C_{p.a.}$ (табл. 3.4.) принимала постоянные значения, она составила $\sim 1100^\circ\text{C}$.

Этот результат был сопоставлен с температурой пламени, измеренной во время горения геля с помощью изготовленной платина-платинородиевой

термопары ($d = 0,2$ мм) (рис 3.11.). Полученные в процессе нескольких экспериментов значения варьировались от 800 до 1150°С.

Таблица 3.4. Результаты расчета температуры горения геля ($t_{об.2}$)

№ приближения	$t_{об.1}, ^\circ\text{C}$	$t_{ср.}, ^\circ\text{C}$	$C_{р.а}, \text{Дж/Г}\cdot\text{град}$	$t_{об.2}, ^\circ\text{C}$
1	150	-	0,96	1280
2	150	565	1,19	1062
3	150	456	1,15	1095
4	150	472	1,14	1100
5	150	476	1,14	1100

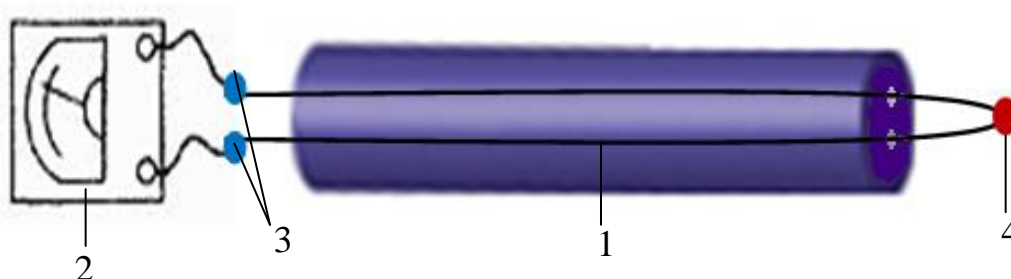


Рис. 3.11. Схема термопары (1), подключенной к вольтметру-мультиметру (2), 3 – холодный спай, 4 – горячий спай.

Отметим, что при использовании термопарного метода неизбежны погрешности за счет теплотерь излучения, теплоотвода в холодные концы термопар (рис 3.11.), потерь тепла, идущего на разогрев самой термопары, при этом достоверность результата существенно зависит от расположения горячего спая (рис. 1.18.) в зоне пламени. Это приводит к ошибкам измерения температуры горения до нескольких сот градусов [179]. Использование термопар более сложной конструкции, частично лишенных вышеуказанных недостатков [180, 181] по объективным причинам не представляется возможным в условиях кратковременного (несколько секунд) горения геля. Вышеуказанные причины свидетельствуют о преимуществе расчетного метода определения термических параметров этого процесса.

Расчет температуры эталонного тигля

Для дальнейшего обсуждения результатов термического анализа отметим, что согласно второму закону термодинамики [182], если в среде происходит изменение температуры, тепло переносится из высокотемпературной области в низкотемпературную. Направление этого переноса, а значит и знак Δt , зависят от направления теплового потока (x) (рис. 3.12.), Учитывая данную взаимосвязь, выясним, температуру какого тигля (эталонного или с образцом) отражают значения в графе «Температура» (табл. 3.5.). Далее рассмотрим несколько вариантов.

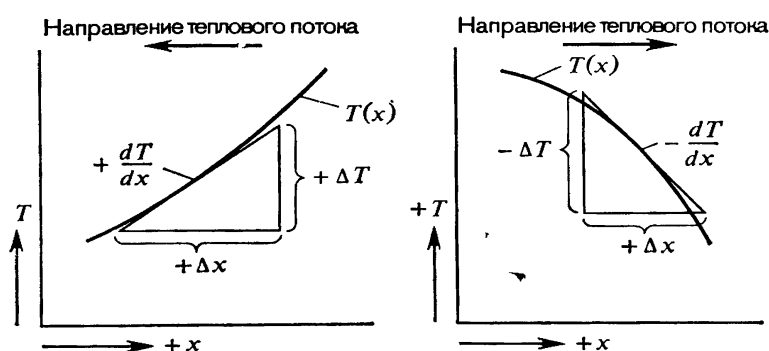


Рис. 3.12.Схема иллюстрирующая правило знаков для теплопроводности: T – температура, x – направление теплового потока [182].

Предположим, что « t » - это температура эталонного тигля (t_3), тогда температура образца: $t_{06} = t_3 - \Delta t$ и $t_{06} = t_3 + \Delta t$ при отрицательных и положительных значениях, соответственно (табл. 3.5., колонка 5) Во втором случае « t » - это температура образца, тогда $\Delta t = t_{06} + t_3$ при $q < 0$ и $\Delta t = t_{06} - t_3$ при $q > 0$ (табл. 3.5., колонка 7).

Также рассмотрим варианты, согласно которым направление теплового потока не влияет на знак Δt . Тогда, очевидно, что $\Delta t = t_{06} - t_3$, если « t » - это температура образца и $\Delta t = t_{06} + t_3$ при условии « t » - температура эталонного тигля, не зависимо от отрицательных и положительных значений q (табл.3.5., колонки 6 и 8 соответственно). Результаты расчетов t_{06} и t_3 учитывающие данные предположения указаны в табл. 3.5

Таблица. 3.5. Результаты ТГ-ДСК анализа геля (а) согласно вышеуказанным вариантам

τ, сек.	t, °C	Δt, °C	q, Дж/г·сек	t _{об} при t= t ₃		t ₃ при t= t _{об}		t _{печи} t(τ) = 17,37+4,98·τ*
				t _{об} = t ₃ -Δt (q<0) t _{об} = t ₃ +Δt (q>0)	t _{об} = t ₃ +Δt	t ₃ = t _{об} +Δt (q<0) t ₃ = t _{об} -Δt (q>0)	t ₃ = t _{об} -Δt	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
600	66,94	0,14	-0,87	66,08	67,08	67,08	66,80	67,17
1440	137,05	0,47	-0,85	136,58	137,52	137,52	136,58	136,89
1492	142,07	1,00	0,00	143,07	143,07	141,07	141,07	141,21
1498	147,93	5,13	4,84	153,06	153,06	142,80	142,80	141,70
1501	148,08	5,41	5,17	153,49	153,49	142,67	142,67	141,95
1510	148,10	4,92	4,56	153,02	153,02	143,18	143,18	142,70
1516	147,97	4,42	4,03	152,39	152,39	143,55	143,55	143,20
1522	147,85	3,97	3,50	151,82	151,82	143,88	143,88	143,70
1534	147,78	3,53	2,61	151,31	151,31	144,25	144,25	144,69
1540	147,83	2,88	2,24	150,71	150,71	144,95	144,95	145,19
1564	148,68	1,77	1,16	150,45	150,45	146,91	146,91	147,18
1606	150,92	1,09	0,18	152,01	152,01	149,83	149,83	150,67
1620	151,99	0,94	0,00	152,93	152,93	151,05	151,05	151,83
2100	191,41	0,47	-0,56	190,94	191,88	191,88	190,94	191,67
3300	291,37	0,39	-0,61	290,98	291,76	291,76	290,98	291,27

*t(τ) рассчитана графически (τ в минутах)

Анализ этих данных свидетельствует, что значения, рассчитанные согласно представленным вариантам близки. Делая выбор между этими вариантами, мы решили остановиться на том, который учитывает взаимосвязь Δt и q (колонка 5). На нем и основаны дальнейшие расчеты.

Таким образом, согласно данным ДСК-ТГА, в процессе горения образца в интервале 1490 – 1620 °С происходит максимальный разогрев не только тигля с образцом (рис.3.13, кривая 2), но и эталонного тигля (рис.3.13, кривая 3).

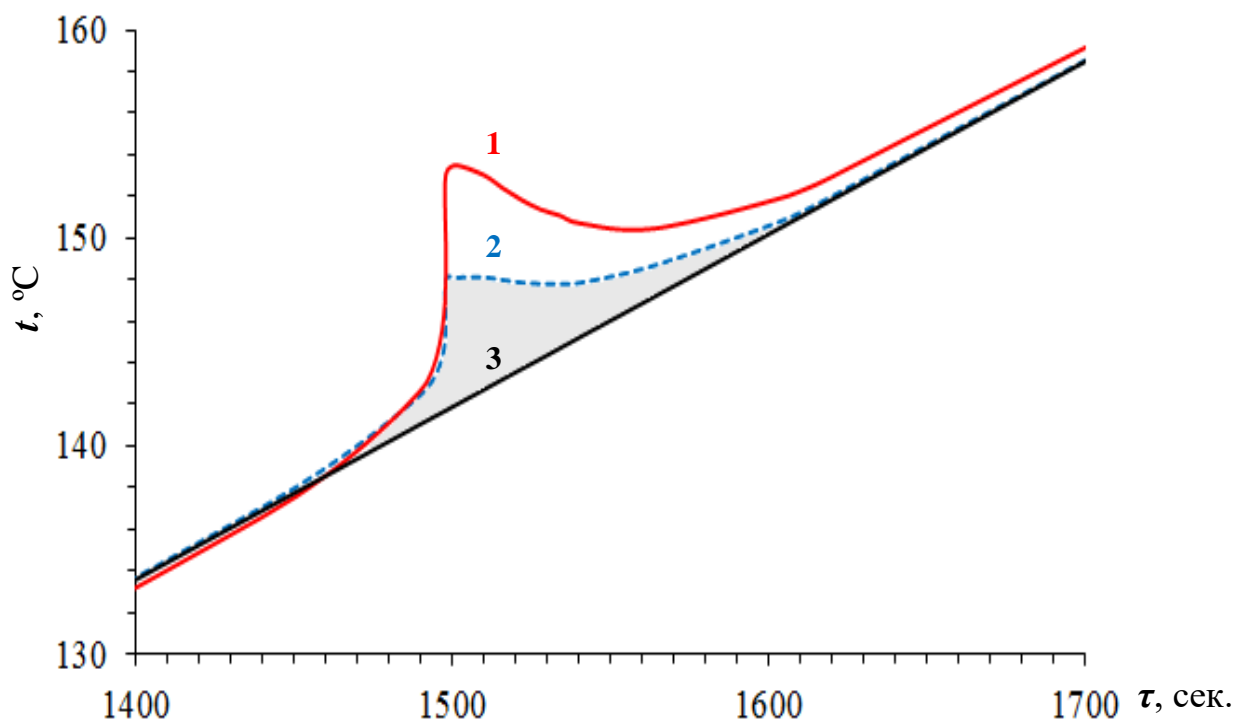


Рис 3.13. Кривые зависимости температур тигля с образцом (1) и эталонного тигля (2) и температуры в нагревательной камере термоанализатора (3) от времени протекания реакции (τ).

Известно, что поглощаемое телом количество теплоты пропорционально изменению температуры. Таким образом, площади фигур, ограниченных кривой 2 и кривой 3 (серый участок на рис. 3.13.) и прямой $t_0 = 17,37 + 4,98 \cdot \tau$, отражающей изменение температуры в измерительной ячейке термоанализатора в зависимости от времени (вычислена графически, с учетом скорости нагрева образца 5 град/мин), соотносятся друг к другу как $\sim 2:1$,

соответственно. Следовательно, количество тепла, поглощённое эталонным тиглем (Q_3), в ~ 2 раза меньше тепла, поглощённого тиглем с образцом, то есть

$$Q_3 = Q_{об}/2$$

Таким образом, Q_3 составляет 136 Дж/г. Расчет, аналогичный приведенному выше для определения $t_{об.2}$, позволил найти температуру, до которой нагревается эталонный тигель во время горения геля. В 4-ом, окончательном приближении она составила $\sim 570^\circ\text{C}$.

Расчет температуры газовой смеси

Выясним также температуру газов, выделяющихся при горении геля и удаляющихся вместе с потоком воздуха (100мл/мин). Для этого определим тепловой эффект реакции (1) (раздел 2.2., уравнение 1), воспользовавшись следствием из закона Гесса [183]:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta H_{кон}^0 - \sum \Delta H_{нач}^0,$$

где $\Delta H_{нач}^0$ и $\Delta H_{кон}^0$ – энтальпия реагентов и продуктов уравнения реакции (1) соответственно, ΔH_p^0 – энтальпия уравнения реакции (1) (данные параметры рассчитывались с учетом стехиометрических коэффициентов при температуре 298 К), был рассчитан тепловой эффект реакции:

По следующим уравнениям [183] вычислили другие термодинамические параметры реакции (а) (табл. 3.6.).

$$\Delta G_p^0 = \sum \Delta G_{кон}^0 - \sum \Delta G_{нач}^0.$$

$$\Delta S_p^0 = \sum S_{кон}^0 - \sum S_{нач}^0,$$

где $G_{нач}^0$ и $G_{кон}^0$, $S_{кон}^0$ и $S_{нач}^0$ – энергий Гиббса и энтропии реагентов и продуктов уравнения реакции (1), соответственно, ΔG_p^0 и ΔS_p^0 – энергия Гиббса и энтропия реакции (1), соответственно (параметры рассчитывались с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения при температуре 298 К).

Полученные данные послужили основой для заключения о том, насколько совместимы используемые термодинамические параметры реагентов и продуктов реакции (1) между собой и со стандартной температурой 298К. Это проверялось вычислением температуры (Т) по уравнению [183]:

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T \cdot \Delta S_p^0$$

Оказалось, что температура, вычисленная таким образом (304 К), лишь на 2% превысила стандартную. Это подтверждает достоверность результатов, полученных в результате термодинамических расчетов.

Таблица 3.6. ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 и ΔG_{298}^0 для исходных реагентов и продуктов уравнения реакции (1) (раздел 2.2.) [92, 177, 183, 184]

Реагенты и продукты реакции (1)	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·°С)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	C_{p0} Дж/(моль·°С)
Mg(NO ₃) ₂	-788,85	163,86	-588,40	
Ga(NO ₃) ₃	-688,81	132,53	-536,45	
Fe(NO ₃) ₃	-536,71	352,12	-366,84	
NH ₂ -CH ₂ -COOH	-393,13	213,43	-394,36	
MgFe ₂ O ₄ *	-1436,67	15,31	-1317,54	142,79
CO ₂	-393,13	213,43	-394,36	43,22
N ₂	0,00	191,32	0,00	27,17
H ₂ O	-241,59	188,54	-228,61	30,10

* В таблице представлены термодинамические данные MgFe₂O₄, так как для MgFe_{1,6}Ga_{0,4}O₄ ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 и ΔG_{298}^0 отсутствуют

Итак, вычисленная величина ΔH_p^0 реакции (1) составляет 3060 кДж/моль с учетом того, что молярная масса исходной смеси равна 978,4 г/моль. Следовательно, тепловой эффект (Q_r) реакции (1) на 1 г исходной смеси равен 3126,6Дж/г. Это теплота расходуется на обогрев как тигля с образцом ($Q_{об}$), так и эталонного тигля ($Q_э$) (рис.3, кривые 2 и 3). Кроме того, часть этой теплоты идет на нагрев газов ($Q_{газ.см.}$), которые образуются при горении геля. Поэтому уравнение теплового баланса можно выразить следующим образом:

$$Q_r = Q_{об} + Q_э + Q_{газ.см.} \quad (8)$$

Таким образом $Q_{газ.см.} = 2717$ Дж/г. Согласно выше приведенным расчетам, температура горения геля составляет 1100°С. Этот процесс сопровождается

выделением газов (раздел 2.2., уравнение (1)). Газы смешиваются с объемом воздушного потока (V_B), равным 217 мл, который подаётся в камеру термоанализатора за время горения геля при температуре 150°C. Значение V_B рассчитан с учетом времени протекания процесс горения геля (130 сек), и скорости воздушного потока (100 мл/мин).

Далее это количество воздуха смешивается с «горячим» газом, температуру которого, очевидно, можно принять равной температуре горения геля (1100°C). Данная газовая смесь (воздух и газы, образующиеся при горении геля) приобретают определенную температуру ($t_{B.K.}$), при этом воздух поглощает определённое количества тепла (Q_B):

$$Q_B = V_B \cdot \rho_B \cdot C_{p.B.} \cdot (t_{B.K.} - 150),$$

где ρ_B – плотность воздуха (г/мл), $C_{p.B.}$ – теплоёмкость воздуха.

С другой стороны, газы, выделяющиеся за время горения геля (130 сек.) при температуре ~1100°C, смешиваются с воздушным потоком и охлаждаются до $t_{B.K.}$. Количество тепла ($Q_{газ}$), расходуемое на этот процесс, можно выразить следующим образом:

$$Q_{газ} = m_G \cdot C_{p.G.} \cdot (1100 - t_{B.K.}),$$

где m_G – масса газов, выделяющихся при горении 1 г. геля согласно уравнению (1), равная 0,79 г, $C_{p.G.}$ – общая теплоемкость газов, рассчитанная с учетом мольной доли каждого из газов (ν) (табл. 3.7.).

$$C_{p.G.} = \nu(CO_2) \cdot C_p(CO_2) + \nu(N_2) \cdot C_p(N_2) + \nu(H_2O) \cdot C_p(H_2O)$$

Таблица 3.7. Результаты расчета температуры горения газовой смеси ($t_{B.K.}$)

№ приближения	$C_{p.G.}$ Дж/Г·град	ρ_B г/мл	$C_{p.B.}$ Дж/Г·град	$t_{B.K.}$, °C
1	1,82	$8,15 \cdot 10^{-4}$	1,00	220
2	1,41	$7,17 \cdot 10^{-4}$	1,05	243
3	1,43	$6,86 \cdot 10^{-4}$	1,05	245
4	1,43	$6,86 \cdot 10^{-4}$	1,05	245

Таким образом, количество теплоты, полученное общей газовой смесью ($Q_{\text{газ.см.}}$), представляет собой равенство:

$$Q_{\text{газ.см.}} = Q_{\text{газ.}} + Q_{\text{в.}} = m_{\text{г.}} \cdot C_{\text{р.г.}} \cdot (1100 - t_{\text{в.к.}}) + V_{\text{в.}} \cdot \rho_{\text{в.}} \cdot C_{\text{р.в.}} \cdot (t_{\text{в.к.}} - 150)$$

Решая это уравнение путем последовательных приближений, рассчитали температуру газовой смеси до постоянного значения теплоемкости газовой смеси, которая составила $\sim 245^{\circ}\text{C}$ (табл. 3.7).

Расчет адиабатической температуры горения образца

Вычисленный тепловой эффект реакции (1) равный 3060 кДж/моль, можно также использовать для расчета температуры адиабатического горения [92, 132]:

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

где $t_{\text{ад}}$ – искомая температура пламени горения в адиабатических условиях, Q ($-\Delta H$) – тепловой эффект реакции (3060 кДж/моль); t_0 – температура, равная 25°C ; $\sum n \cdot C_{p0}$ – сумма теплоемкостей продуктов реакции (1) (кДж/(моль $\cdot^{\circ}\text{C}$)) при постоянном давлении с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции (1) (табл. 3.6)

Рассчитанная температура адиабатического горения геля (1) составила $\sim 3000^{\circ}\text{C}$.

Как можно видеть, такой подход дает существенно завышенные результаты относительно реальной температуры горения. Это связано с тем, что в данном случае горение рассматривается как изолированный процесс, при котором не происходит обмена теплотой и веществом [131].

Расчеты содержания воды в гелях (2), (3), (4), параметров их горения были выполнены аналогичным образом. Их результаты представлены в табл. 3.8.

Таблица 3.8. Параметры горения гелей (2), (3), (4) соответственно

№ образца, восстановитель	Масса газов на 1г. геля, г	$t_{об}, ^\circ\text{C}$	$t_э, ^\circ\text{C}$	$t_{газ.см.}, ^\circ\text{C}$	$t_{ад}, ^\circ\text{C}$
2, глицин+уротропин	0,81	1040	580	220	3200
3, глицин+крахмал	0,81	920	560	180	2900
4, глицин+мочивина	0,80	815	480	250	2600

Таким образом, термические исследования показали, что наиболее высокая температура горения характерна для геля (1). Вероятно, это связано с тем, что в этом образце наибольшее содержание глицина. Меньшее содержание глицина в гелях (2), (3), (4) относительно образца (1) привело к более низким температурам горения. Следует отметить, что согласно результатам ТГ-ДСК (рис. 3.7) 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, с небольшим количеством углеродсодержащих примесей. Их наличие контролировали с помощью термического и элементного С, N, H – анализа (табл. 3.9.).

Таблица 3.9. Содержание примесей в порошках (1), (2), (3), (4), согласно результатам термического и С, N, H - анализа

Образец	Содержание примесей			
	Термический анализ, %	С, N, H – анализ		
		С %	N %	H %
Порошок (1)	3	-	-	-
Порошок (2)	0,4	1,5	-	-
Порошок (3)	10	2	-	-
Порошок (4)	11	2	-	-

На рентгенограммах (рис. 3.14.) всех порошков после сжигания и охлаждения зафиксированы рефлексы кристаллического $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ ($2\theta = 30,179^\circ, 35,555^\circ, 57,150^\circ, 62,800^\circ, 43,214^\circ, 53,611^\circ$). Доля аморфной фазы в них незначительна и составляет $\sim 1-2\%$. Это оценивалось по отношению интенсивности рефлексов аморфной и кристаллической фаз. В качестве образца сравнения использовалась рентгенограмма аморфного порошка $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, полученного в работе [58] методом сжигания геля с лимонной кислотой в качестве восстановителя (рис. 3.15.).

Дальнейшая термическая обработка порошков при $600^\circ C$ и $700^\circ C$ позволяет получить однофазные кристаллические, мелкодисперсные, порошки с относительной унимодальностью распределения частиц по размерам, без углеродсодержащих примесей (рис. 3.14.).

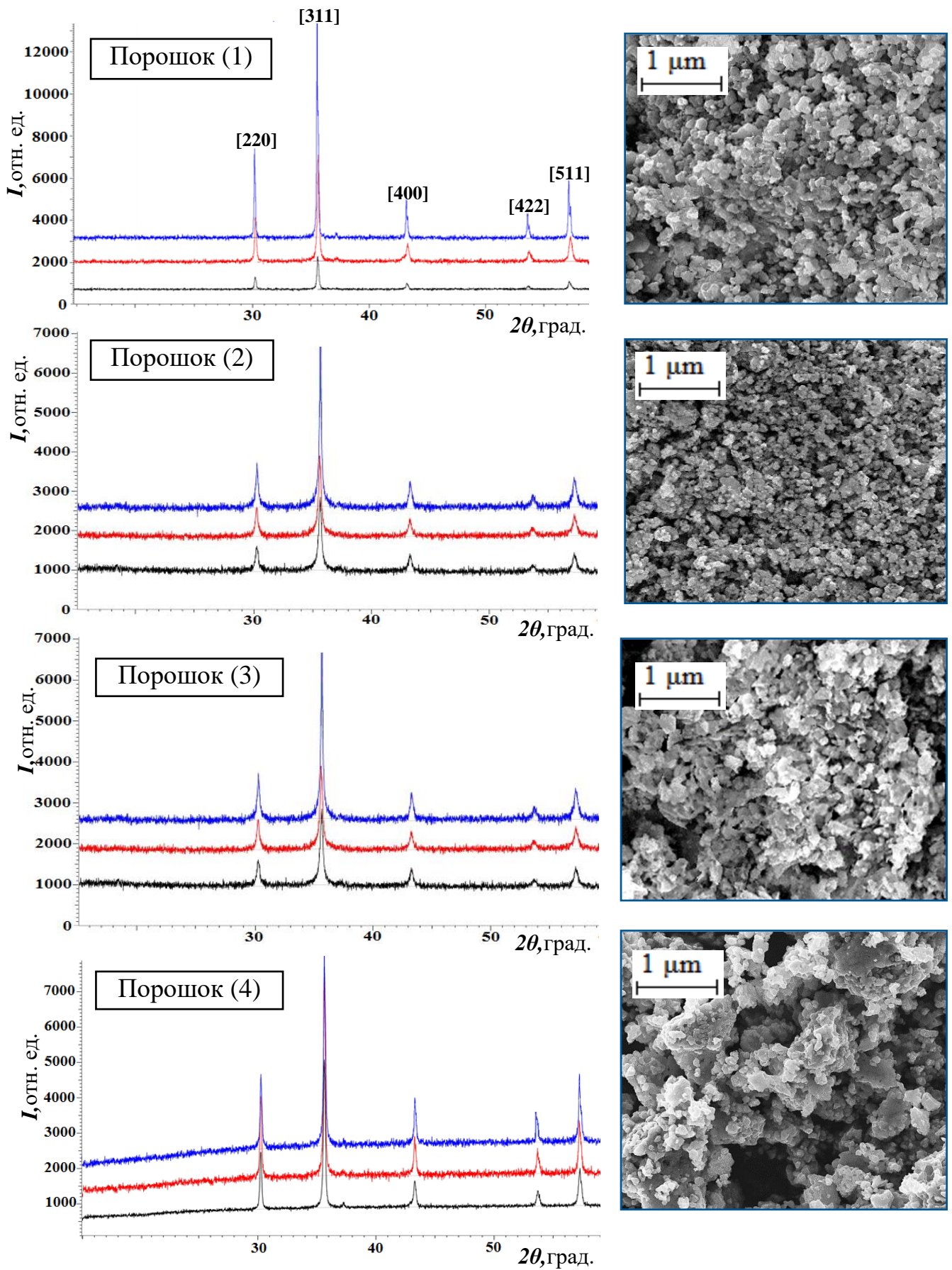


Рис. 3.14. Результаты РФА-анализа (черный – после синтеза, красный и синий – отжиг 600 °С и 700 °С) и РЭМ-изображения порошков $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$

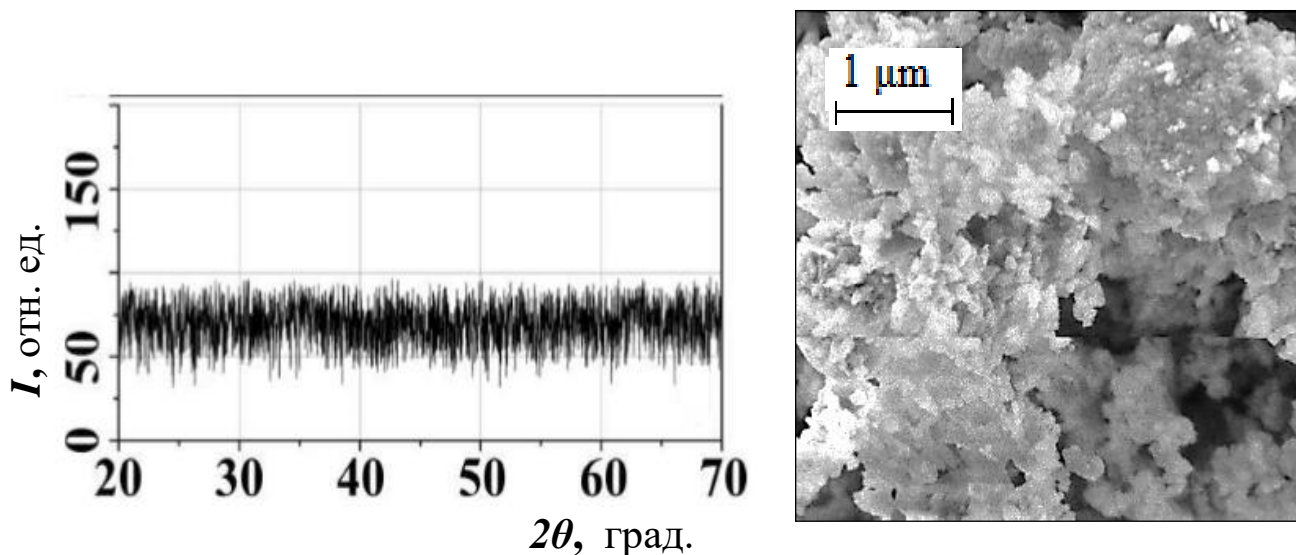


Рис. 3.15. Результаты РФА порошка $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ (после синтеза), полученного методом сжигания с лимонной кислотой [58].

Расчеты среднего размера кристаллитов по формуле Селякова-Шеррера (табл. 3.10) в пределах погрешности согласуются с данными исследований электронной микроскопии порошков (рис. 3.14.). Эти результаты свидетельствуют, что наиболее мелкодисперсными являются порошки (2) и (3). Очевидно, это связано с определяющей ролью восстановителей в образовании структуры гелей и горении.

При этом отметим, что согласно РЭМ-изображениям порошков наиболее унимодальным по распределению частиц/кристаллитов по размерам является порошок (2).

Расчитанный на основе данных рентгенофазового анализа параметр элементарной ячейки (a) порошков в пределах погрешности не зависит от применяемых при синтезе восстановителей, в среднем для всех порошков составляет $8,360 \pm 0,008$. Используя данный результат, также 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. 3.10). Полученные значения согласуются с работами [4, 147, 149], посвященными синтезу и исследованиям порошков галлий-замещенных ферритов магния.

Результаты рентгенофазового и микроструктурного анализа порошков коррелируют с измерениями их магнитных характеристик (рис. 3.16.) и демонстрируют типичное для ферритов явление [185] – с уменьшением размера частиц наблюдается падение их магнитной проницаемости (рис. 3.17.).

При сопоставлении характеристик полученных порошков $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ с данными литературы [3-6, 56-59, 149], видно, что для исследуемых образцов намагниченность насыщения несколько меньше (рис. 3.18.). Скорее всего это объясняется размерным фактором – в работах [3-6, 56-59, 149] частицы/кристаллиты порошков крупнее (РЭМ-изображения на рис. 3.14. и 3.15.). В то же время не исключена вероятность содержания в этих образцах небольших примесей оксида железа, которые не фиксируются рентгенофазовым анализом, но способствуют увеличению намагниченности порошков.

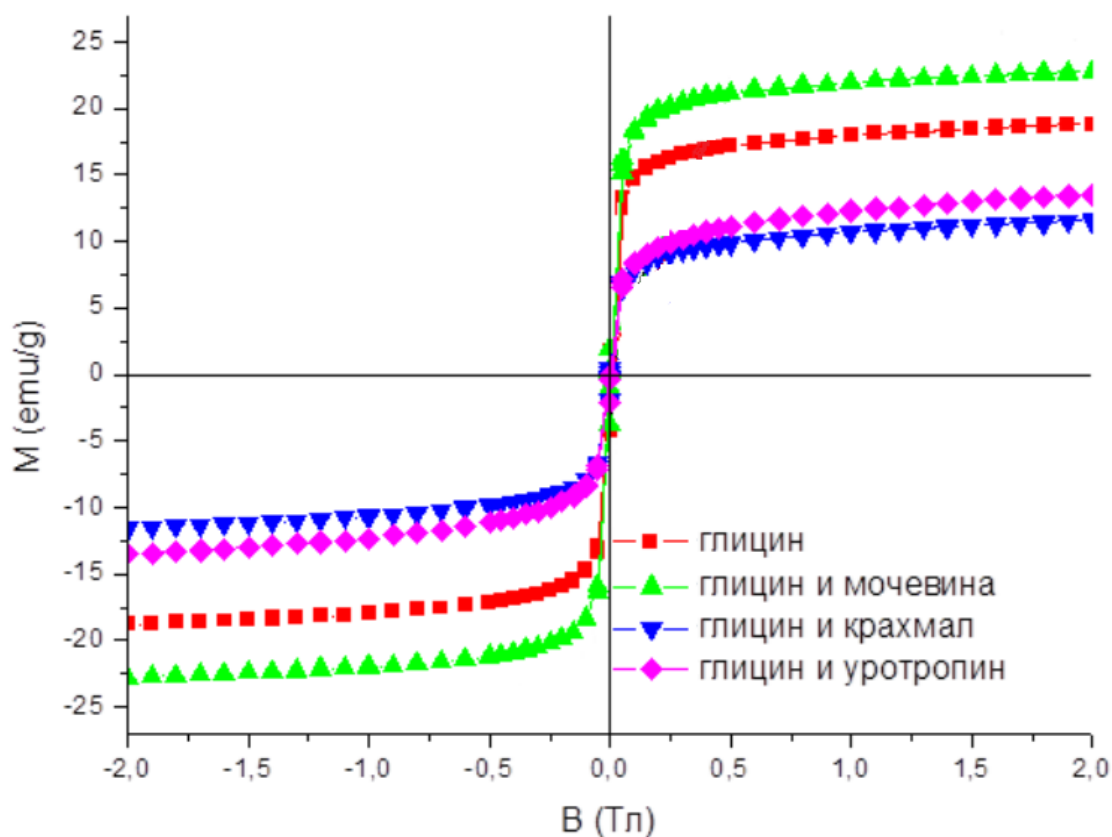


Рисунок 3.16. Полевые зависимости удельной намагниченности насыщения порошкообразного $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ в зависимости от используемых восстановителей.

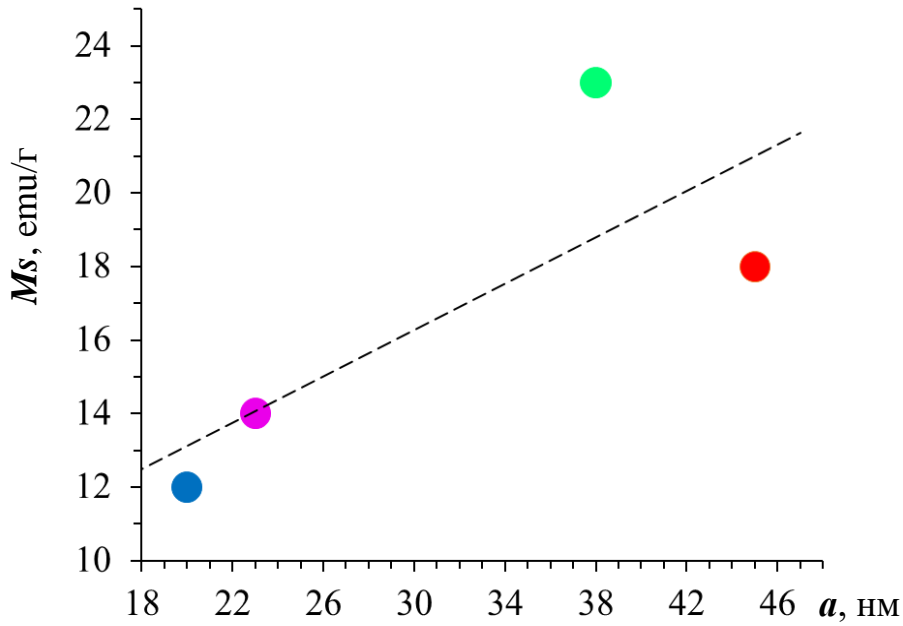


Рисунок 3.17. Зависимость удельной намагниченности насыщения (M_s) от размера частиц/кристаллитов порошков (a): ● – 1, ● – 2, ● – 3, ● – 4, курсивом показаны средние значения.

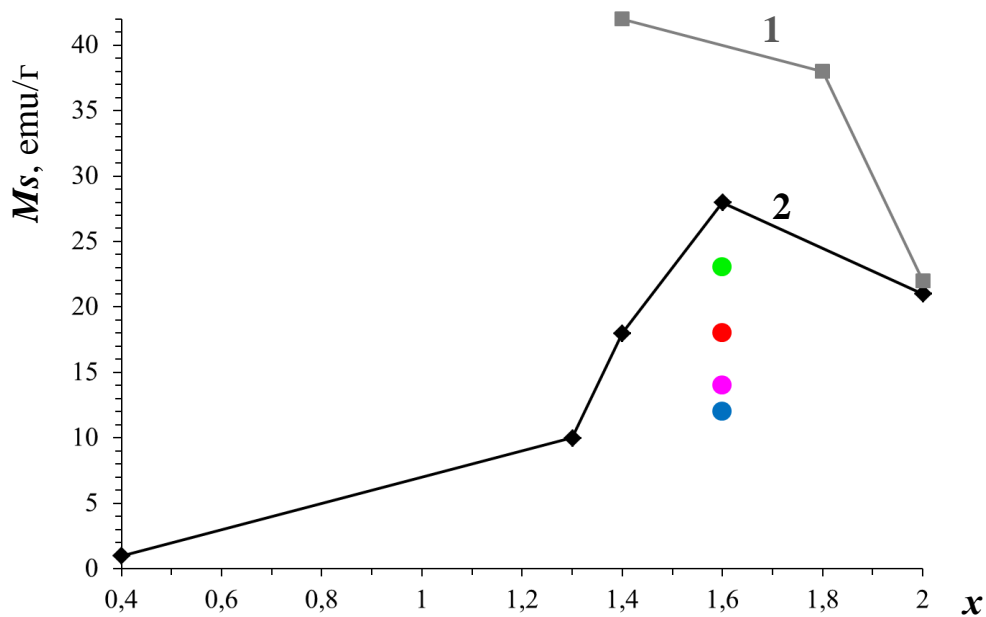


Рисунок 3.18. Зависимость значений удельной намагниченности насыщения (M_s) от состава (x) для $MgFe_xGa_{2-x}O_4$ согласно результатам работ [149] – кривая 1, [4, 58] – кривая 2, а также для исследуемых образцов порошка $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$: ● – 1, ● – 2, ● – 3, ● – 4.

Определенные экспериментально значения намагниченности порошков (в единицах измерения emu/g или $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$), в состоянии насыщения, при котором магнитные моменты всех доменов ориентированы одинаково, вдоль направления внешнего магнитного поля, были использованы для расчета предположительного распределение катионов Fe^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических пустотах. Согласно модели Нееля магнитный момент вещества (M в μB) может быть выражен уравнением [140, 144]:

$$M_{\mu\text{B}} = M_{16\text{d}} - M_{8\text{a}},$$

где $M_{16\text{d}}$ и $M_{8\text{a}}$ – магнитные моменты катионов (в случае шпинели $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ это катионы железа) в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, соответственно. Связь магнитного момента формульной единицы феррита и его намагниченностью насыщения можно представить следующим образом [186]:

$$M_{\mu\text{B}} = M_r \cdot M \cdot k_{\mu\text{B}}/N,$$

где M_r – молярная масса $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$, равная 205,5 г/моль, N – число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$), M – намагниченность насыщения в emu/g , $k_{\mu\text{B}}$ – коэффициент перевода emu в μB равный $1.08 \cdot 10^{20}$ (так как $1\mu\text{B} = 9.28 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл и $1 \text{emu} = 10^{-3}$ Дж/Тл). Согласно данному уравнению были рассчитаны магнитные моменты феррита (табл. 3.10.). Далее воспользовавшись уравнением:

$$M = m \cdot x - m \cdot (1.6 - x),$$

где x и $(1.6 - x)$ – содержание Fe^{3+} в октаэдрических (16d) и тетраэдрических (8A) пустотах, соответственно, m – магнитный момент Fe^{3+} (принятый 5 μB), были найдены значение x , а затем и $(1,6 - x)$. Результаты расчетов представлены в табл. 3.10.

Анализ этих данных указывает на то, что в пределах погрешности для порошков характерно распределение катионов Fe^{3+} в пустотах равное в среднем: 0.74 – в тетраэдрических и 0.86 – в октаэдрических пустотах от общего количества катионов Fe^{3+} .

Таблица 3.10. Свойства кристаллических порошков, после термической обработки (при 600°C (3ч)+700°C(3ч))

Порошок	a ±0,008, Å	D, нм	d _x ¹ , г/см ³	Радиус пустот		Среднее расстояние М-О		Удельная намагниченность, emu/g	Магнитный момент μВ/1 ф.е.	Распределение Fe ³⁺	
				r _{8A} ² , Å	r _{16d} ³ , Å	d _{8A} (M-O) ⁴ , Å	d _{16d} (M-O) ⁵ , Å			тетра- позиции (8A)	окта- позиции (16d)
1	8,361	45	4,671	0,483	0,648	1,883	2,049	18	0,662	0,73	0,87
2	8,360	23	4,672	0,482	0,648	1,882	2,049	14	0,515	0,75	0,85
3	8,362	20	4,669	0,483	0,649	1,883	2,050	12	0,442	0,76	0,84
4	8,359	38	4,674	0,482	0,648	1,882	2,049	23	0,846	0,72	0,88

¹d_x = Z·M/N·a³, где Z – число формульных единиц, для MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O₄ равно 8; M – молярная масса Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄ (205,5 г/моль), N – число Авогадро (6,022·10²³ моль⁻¹) [67].

$${}^2r_{8A} = (u - 0,25) \cdot a \cdot \sqrt{3} - r_{O^{2-}}; {}^3r_{16d} = (0,625 - u) \cdot a - r_{O^{2-}}$$

$${}^4d_{8A}(M-O) = a \cdot (u - 0,25) \cdot \sqrt{3}; {}^5d_{16d}(M-O) = a \cdot (3 \cdot u^2 - (11 \cdot u/4) + (43/46))^{1/2}$$

где r_{8a} и r_{16d} – радиусы тетраэдрической и октаэдрической пустот, соответственно; d_{8A}(M-O) и d_{16d}(M-O) - среднее расстояние металл-кислород в тетраэдрических и октаэдрических пустотах соответственно; r_{O²⁻} – радиус O²⁻, принятый 1,4Å; u – кислородный параметр, равный для шпинели MgFe_xGa_{2-x}O₄, 0.380±0.002 [140, 147].

Кристаллическая и магнитная структура порошкообразного образца (2) (восстановитель: глицин+уротропин), отличающегося наиболее унимодальным распределением частиц по размерам, была уточнена с помощью нейтронной дифракции. Параметр ячейки a (пространственная группа $Fd\ 3m$) составил 8.361\AA , что согласуется со значением, рассчитанным по результатам РФА (табл. 3.10.). Суммарный магнитный момент образца (2), согласно данным нейтронографии, равный $0.26\ \mu\text{B}$ (магнитный момент железа в тетраэдрических позициях равен $1.21\ \mu\text{B}$, в октаэдрических – $1.47\ \mu\text{B}$), 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.

3.4. Анализ взаимодействий порошкообразного $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ с TiO_2 и SiO_2

Для выбора оптимального барьерного слоя с целью изготовления гетероструктур $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{Si}$ с относительно стабильными межфазными границами проанализированы возможные взаимодействия $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ с SiO_2 и TiO_2 , которые могут протекать в процессе кристаллизации пленок на подложках Si [187]. При этом используется два подхода:

- термодинамический анализ взаимодействий,
- рентгенофазовый анализ смесей $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ с SiO_2 и TiO_2 после их совместного отжига.

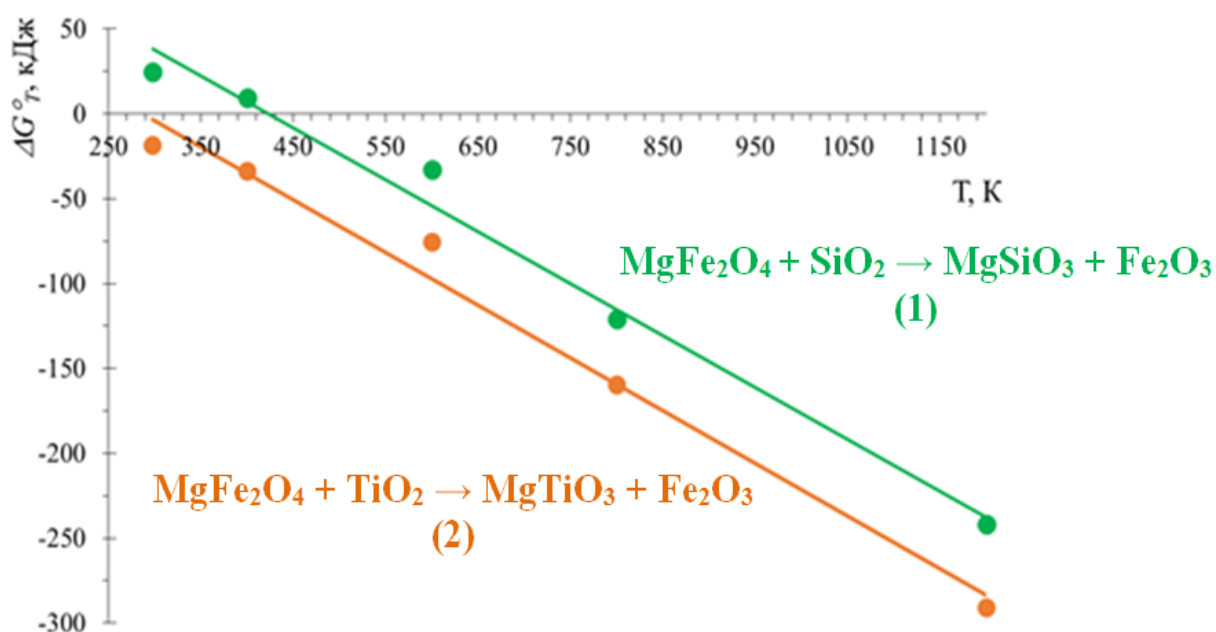


Рис. 3.19. Зависимость ΔG°_T реакций (1) и (2) от температуры. Выбор MgFe_2O_4 для расчетов обусловлен отсутствием термодинамических данных для исследуемого состава $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$, необходимые для расчетов справочные данные брали из [6].

Согласно изменению величин свободной энергии Гиббса (ΔG°_T) в интервале $298 \div 1000$ К, термодинамическая вероятность протекания реакции (2) (с TiO_2) выше, чем реакции (1) (с SiO_2) (рис. 3.12.). Анализируя эти данные, следует отметить, что они имеют определенные ограничения и недостатки. Во-

первых, имеющиеся термохимические данные недостаточно полны, во-вторых, они относятся обычно к чистым и стехиометрическим соединениям, в-третьих, фазовые равновесия значительно зависят от неопределенности в величине свободной энергии участвующих в реакциях фаз. В связи с этим результаты термодинамических расчетов были сопоставлены с экспериментальными данными. Для этого эквимольные смеси $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ с SiO_2 и TiO_2 перетирались и отжигались при 900°C . Результаты РФА порошкообразных смесей после охлаждения представлены на рис. 3.20.

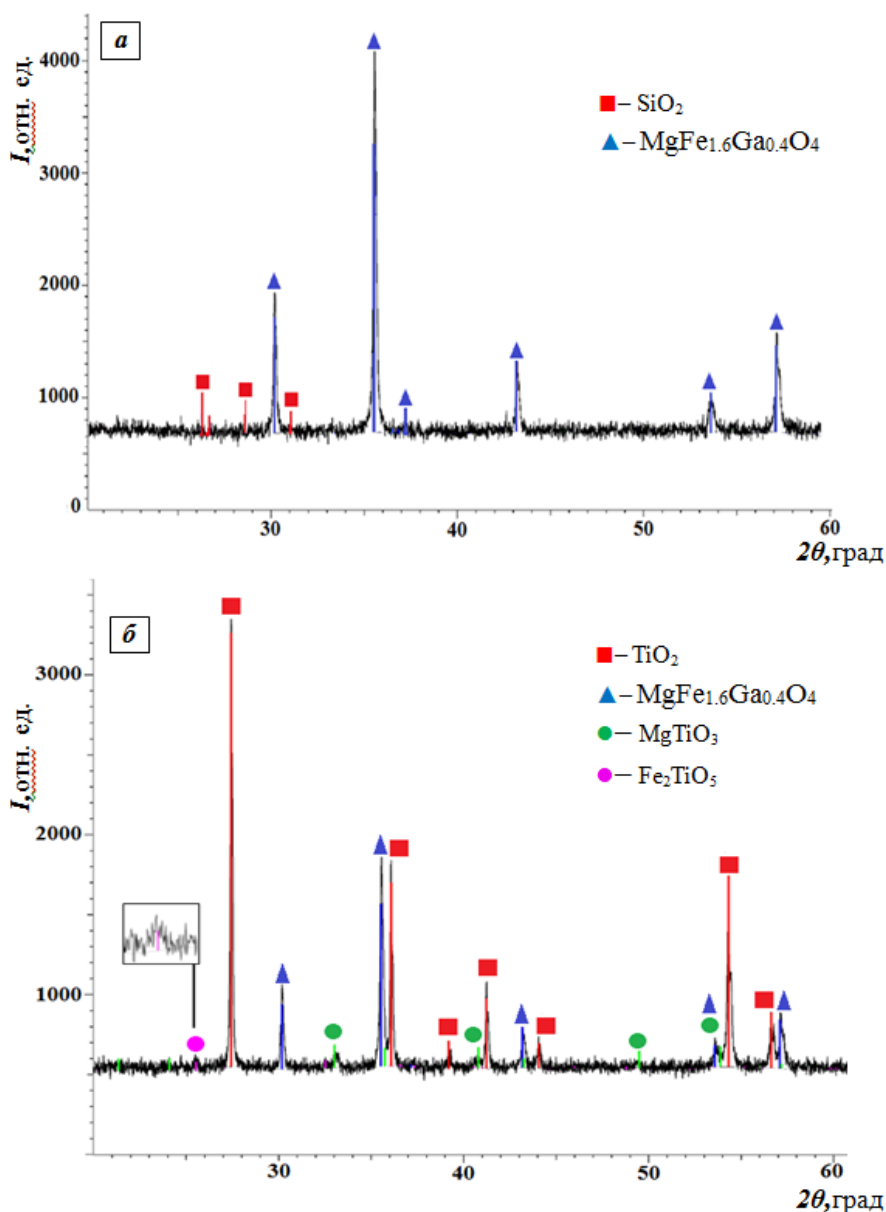


Рис.3.20. РФА смесей $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ с SiO_2 (а) и TiO_2 (б) после отжига 900°C в течение 60мин.

В смеси $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ с TiO_2 (рис. 3.20. б) зафиксированы рефлексы MgTiO_3 , что подтверждает данные термодинамического анализа. При этом также не исключена вероятность образования Fe_2TiO_5 (рефлекс при 25.3°). Следует отметить, что TiO_2 после отжига при 900°C кристаллизуется в полиморфную модификацию рутил.

Взаимодействий между компонентами смеси $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ с SiO_2 согласно результатам РФА не происходит (рис. 3.20. а), то есть образование MgSiO_3 , прогнозируемое термодинамическими расчетами, экспериментально не подтверждается. Вероятно, SiO_2 обладает меньшей реакционной способностью с $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ по сравнению с TiO_2 . При этом рефлексы SiO_2 на рентгенограмме (рис. 3.20. а) проявляется не интенсивно. Это вероятно связано с тем, что SiO_2 после отжига остается частично аморфным (рис. 2а) и частично кристаллизуются в различные модификации кварца. Следует отметить, что при создании гетероструктур $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{Si}$ аморфное состояние барьерного слоя позволит релаксировать напряжения, которые неизбежно возникают при кристаллизации пленки из-за рассогласованности компонентов гетероструктур по кристаллографическим параметрам [58].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о преимуществах использования в качестве барьерного слоя SiO_2 по сравнению с TiO_2 для создания гетероструктур $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{Si}$. 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.

РЭМ-изображение поперечного среза закристаллизованной при 900°C в течение 30 мин пленки $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ (толщина 400 нм) на подложках Si (рис. 3.21.) свидетельствует о том, что в процессе отжига произошло взаимодействие пленки с подложкой с образованием силицидов, состав которых не идентифицировался. Согласно рис. 3.21. продукты взаимодействия материала компонентов гетероструктуры $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{Si}$ приобретают каплеобразную форму, их количество, вероятно, зависит от времени и температуры термической обработки.

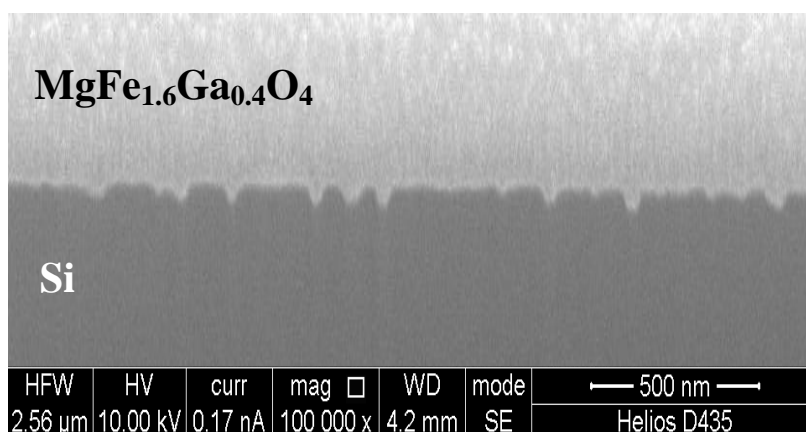


Рис. 3.21. РЭМ-изображение поперечного среза гетероструктуры $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{Si}$

На рис. 3.22. 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 SiO_2 и TiO_2 (10 нм) после термической обработки при 900°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 SiO_2 меньше по сравнению с TiO_2 . В связи с этим последующий анализ поперечных сечений проводился для структур с буферным слоем 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 SiO_2 .

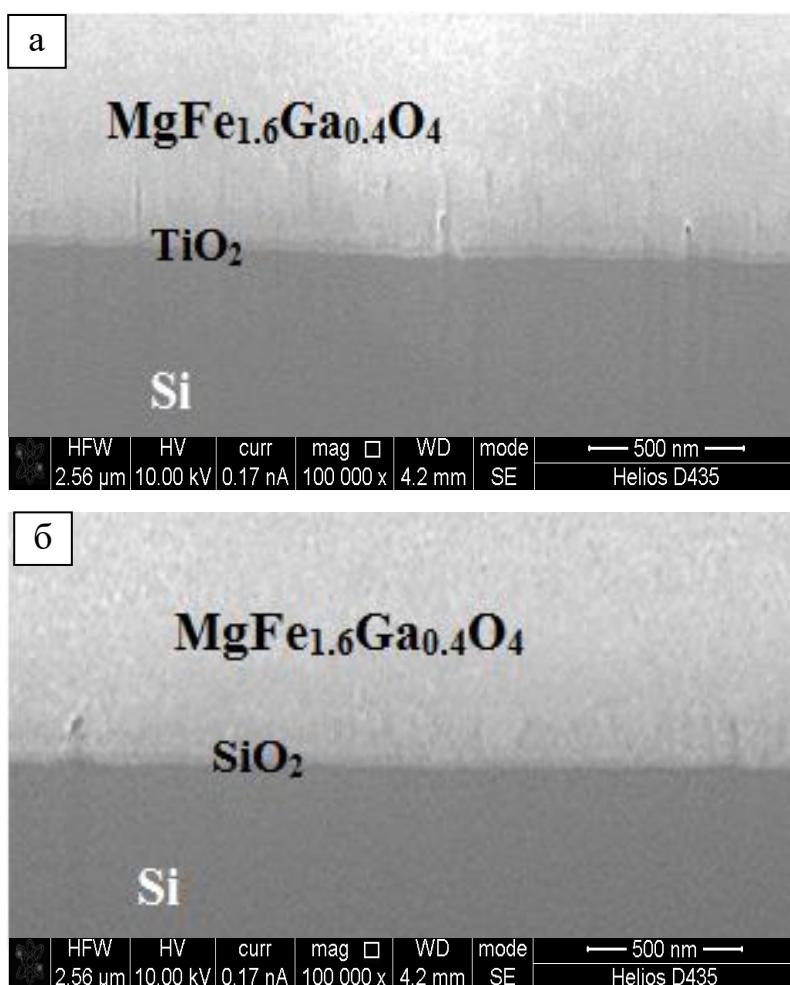


Рис. 3.22. РЭМ-изображение поперечного среза гетероструктур и $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Si}$ (а) $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (б): толщина пленок 400 нм, толщина барьерных слоев SiO_2 и $\text{TiO}_2 \sim 10$ нм

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. 3.23.), протекает при $820\text{-}840^\circ\text{C}$ (30 мин). При этом

нарушений барьерного слоя SiO_2 не обнаружено (рис. 3.24.). Однако данная термическая обработка способствует образованию дефектов в объеме пленок, их появление обусловлено особенностями перехода $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ из аморфного в кристаллическое состояние (рис. 3.22.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.

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. 3.24. б). Таким образом, происходило удаление объемных и поверхностных дефектов пленки $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$.

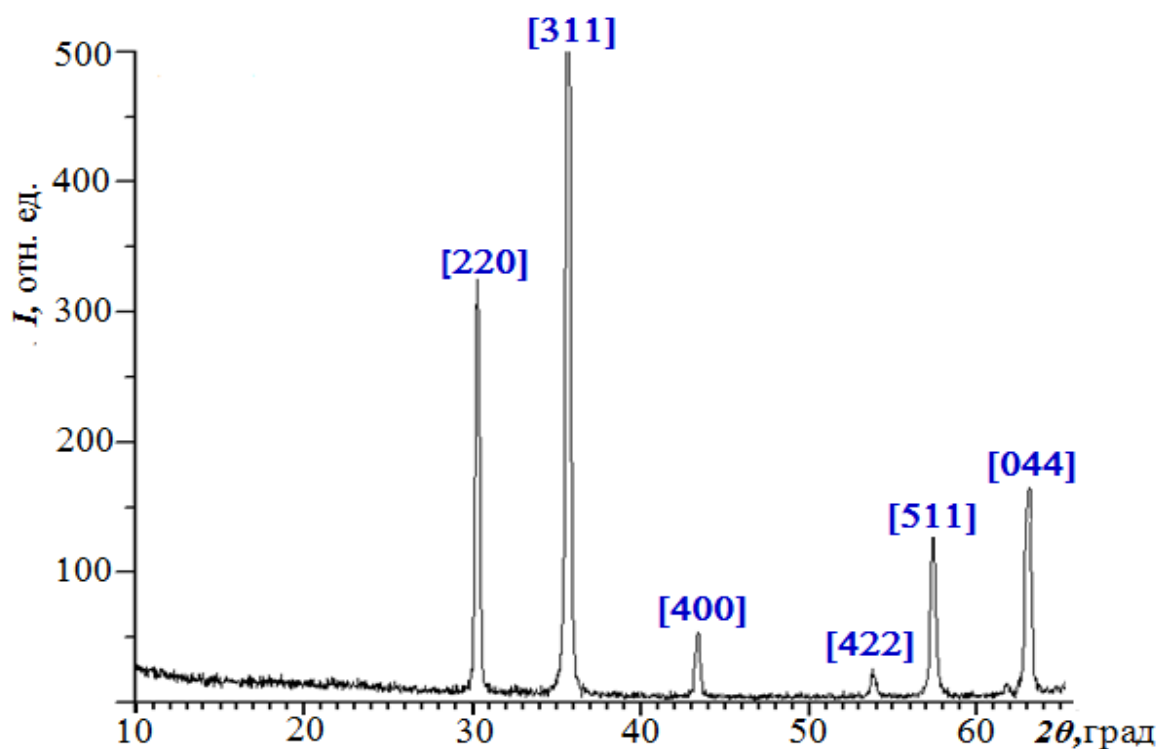


Рис. 3.23. РФА пленки $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ толщиной 200 нм на подложке Si (температура кристаллизации пленки 820°C)

Далее ионно-лучевым методом проводилось напыление пленки $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ до заданной толщины (рис. 3.24 в), рост которой носил квазиэпитаксиальный характер. Это способствовало снижению температуры

кристаллизации свеженапыленной пленки до 700 – 720°C и минимизации дефектов в гетероструктурах $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

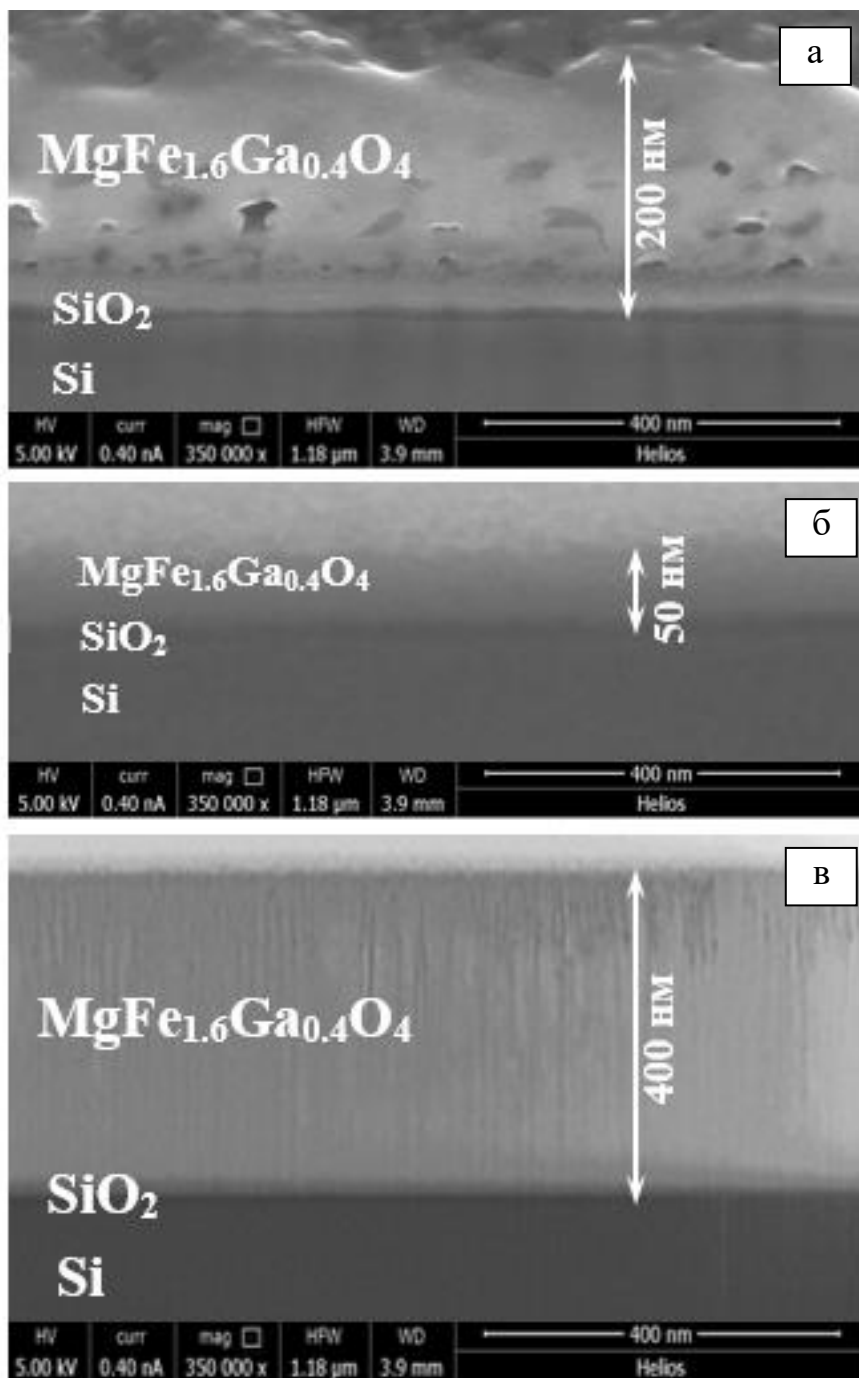


Рис. 3.24. РЭМ-изображения поперечных срезов гетероструктур $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$

Таким образом, 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 SiO_2 на подложках 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 SiO_2 для создания гетероструктур $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{Si}$ со стабильными межфазными границами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. 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.
2. 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
3. Патент 2436859 Российская Федерация, МПК В22F. Полупроводниковый ферромагнитный материал / Кецко В.А. Нипан Г.Д., Стогний А.И., Труханов А.В., Ермаков В.А., Копьева М.А., Кольцова Т.Н., Елесина Л.В., Береснев Э.Н., Кузнецов Н.Т.; заявитель и патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова – № 2010107761/02; заявл. 04.03.2010; опубл. 20.12.2011, Бюл.№25. Полупроводниковый ферромагнитный материал // Патент РФ № 2436859.
4. 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.
5. 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. 1–7.
Стогний, А.И. Свойства керамик и пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ / А.И. Стогний, А.В. Труханов, В.А. Кецко, Г.Д. Нипан // *Неорганические материалы*. – 2011. – Т. 47. – № 2. – С. 247-251.
6. Гераськин, А.А. Исследование процесса формирования пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на Si / А.А. Гераськин, А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, А.В. Труханов, А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, Э.Н. Береснев, М.А. Копьева, В.А. Кецко // *Журнал неорган. химии*. – 2014. – Т. 59. – № 3. – С. 323-326.

7. Ziese, M. Spin Electronics / M. Ziese, M. F. Thornton. – Berlin: Springer, 2001. – 493 pp.
8. Суворин, А.В. Электротехнологические установки. Учебное пособие / А.В. Суворин – М: Проспект, 2015. – 377 с.
9. Богапов, Г. Новый вид компьютерной памяти на подходе [Интернет-ресурс]/ Г. Богапов // HiTech.Expert – Электронный журнал – 2004 – 24 мар. – Режим доступа: <http://expert.com.ua/>
10. Борухович, А. С. Достижения физической науки в лекционный процесс: введение в спиновую электронику / А.С. Борухович // Физическое образование в вузах. – 2006. – Т. 12, № 2. – С. 41- 49
11. Борухович, А. С. Спин-поляризованный транспорт и субмиллиметровая спектроскопия твердого тела / А.С. Борухович, Н.А. Виглин, В.В. Осипов // Физика твердого тела – 2002. – Т. 44, № 5. – С. 898 – 205
12. Самардак, А., Спинтроника: от «микро» к «нано» / А. Самардак, А. Огнев // Компьютерра. – 2006. – № 5. – С. 18-19
13. Грюнберг, П.А. От спиновых волн к гигантскому манетосопротивлению и далее/ П.А. Грюнберг// Успехи физических наук – 2008. – Т. 178, №12. – С. 1349-1358.
14. Никитин, С. А. Гигантское магнитосопротивление / С. А. Никитин // Соросовский обзорный журнал. – 2004. – Т. 8, № 2. – С. 92—98.
15. Chappert, C. The emergence of spin electronics in data storage / С. Chappert, A. Fert, F. Nguyen // Nature materials. – 2007 – Vol. 6. – P. 813–823
16. Охупкина Д. Ю. Магнитные полупроводники для спинтроники [Электронный ресурс] / Д. Ю Охупкина //Нанометр. – 2010 – 19 дек. – Режим доступа: <http://www.nanometer.ru/>
17. Иванов, В.А. Спинтроника и спинтронные материалы / Т.Г. Аминов, В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2004. – № 11. – С. 2255-2303.
18. Mathias, B.T. Ferromagnetic Interaction in EuO / B.T. Matthias, R.M. Bozorth, J.H van Vleck // Phys. Rev. Lett. – 1961. – Vol. 7. – № 5. – P. 160–165.

19. Бамбуров, В.Г. Моноксид европия для спинтроники / В. Г. Бамбуров, А. С.Борухович, Н. И. Каргин, А. В. Трошин. – СПб.: Лань, 2015 – 96 с.
20. Бамбуров, В. Г. Введение в физикохимию ферро - магнитных полупроводников / В.Г. Бамбуров, А.С. Борухович, А.А. Самохвалов – М.: Металлургия, 1988 – 144 с.
21. Jendrzejewska, I. Magnetic properties of single crystals $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ / J. Jendrzejewska, T. Mydlarz, I. Okonska-Kozłowska, J. Heimann // J. Magn. Mater. – 1998 – Vol. 186 – P. 381-385
22. Kariya, F. Magnetic Properties of the Spinel-type $\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{S}_4$ / F. Kariya, K. Ebina, K. Hasegawa, K. Koshimizu, B. Wuritunasitu, K. Hondou, S. Ebisu, S. Nagata // J. of Solid State Chem. – 2009 – Vol. 182 – P. 2018–2023
23. Robbins, M. Magnetic properties of chromium chalcogenide spinels / Geochimica et Cosmochimica Acta – 1975 – Vol. 39 –P. 883-888
24. Suchow, L. Magnetic properties of transition metal-rare-earth chalcogenide spinels / J. of Solid State Chem – 1970 – Vol. 2 - № 2. – P. 156-159
25. Ohno, H. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs/H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 69. – P. 363-365.
26. Tanaka, M. Tunneling magnetoresistance in GaMnAs/AlAs/GaMnAs ferromagnetic semiconductor heterostructures/ M. Tanaka, M. Y. Higo // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2002. – Vol. 13. – P. 495-503.
27. Limmer, W. Electronic and magnetic properties of GaMnAs: annealing effects / W. Limmer, A. Koeder, S. Frank, M. Glunk, W. Schoch, V. Avrutin, K. Zuern, R. Sauer, A. Waag // Electronic and magnetic properties of GaMnAs: annealing effects. – 2004 – Vol. 21. – P. 970-974.
28. Sonoda, S. Molecular beam epitaxy of wurtzite (Ga,Mn)N films on sapphire (0001) showing the ferromagnetic behaviour at room temperature / S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto Y., H. Hori // J. Cryst. Growth. - 2002. - Vol. 237. - P. 1358-1362.

29. Dietl, T. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors / T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, // Science. – 2000. – Vol. 287. – P. 1019–1022.

30. Нипан, Г. Д. Твердые растворы в системе Zn-Co-O: физико-химические свойства / Г.Д. Нипан, В. А. Кецко, Т.Н. Кольцова, А.И. Стогний, К.И. Янушкевич, В.В. Паньков, А.М. Ховив, А.М. Солодуха // Журн. неорганической химии. – 2006 – Т. 51, № 12 – С. 2083-2089

31. Lim, S.-W. Observation of optical properties related to room-temperature ferromagnetism in co-sputtered $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films / S.-W. Lim, D.-K. Hwang, J.-M. Myoung // Solid State Commun. – 2003. – Vol. 125. – P. 231-235.

32. Ramachandran, S. $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ -based diluted magnetic semiconducting thin films / S. Ramachandran, A. Tiwari, J. Narayan // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84. – P. 5255-5257.

33. Kim, J.H. Magnetic properties of epitaxially grown $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films by pulsed laser deposition / J.H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y.E. Ihm, W.K. Choo / J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 92. – P. 6066-6071.

34. Lawes, G. Absence of ferromagnetism in Co and Mg substituted polycrystalline ZnO / G. Lawes, A.S. Risbud, A.P. Ramirez, R. Seshadri // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 2005. – Vol. 71. – P. 0452011-0452015.

35. W. B. Jian, W.B. Direct observation of structure effect on ferromagnetism in $Zn_{1-x}Co_xO$ nanowires / W. B. Jian, Z. Y. Wu, R. T. Huang, F. R. Chen, J. J. Kai, C. Y. Wu, S. J. Chiang, M. D. Lan, J. J. Lin // Phys. Rev. B – 2006 – Vol. 73. – P. 233308-233310

36. Moreno, M.S. Local study of the magnetism of Co-doped ZnO thin films / M.S. Moreno, T.Kasama, R.E.Dunin-Borkowski, D.Cooper, P.A.Midgley, L.B.Steren, S.Duhalde, M.F.Vignolo // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006 – Vol. 39. – P. 1739 – 1742

37. Venkatesan, M. Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide Phys / M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.D. Lunney, M.D. Coey J // Rev. Lett. - 2004. - Vol. 93, №.17. - P. 7206 - 7209.

38. Sharma, P. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO/ P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao // *Nat. Mater.* - 2003. - Vol.2, - P. 673-677.
39. Buchholz, D. B. Room-temperature ferromagnetism in Cu-doped ZnO thin films / D. B. Buchholz, R. P. H. Chang, J. H. Song, J.B. Ketterson // *Appl. Phys. Lett.* - 2005. - Vol.87. - P. 082504 - 082506.
40. Matsumoto, Y. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide / Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono // *Science* - 2001. - Vol. 291, - P. 854-856.
41. Wang, Z. Extraordinary Hall effect and ferromagnetism in Fe-doped reduced rutile./ Z. Wang, W. Wang, J. Tang // *Appl. Phys. Lett.* - 2003. - Vol. 83. - P. 518-521.
42. Ogale, S. B. High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent co-doped SnO (2-delta) / S.B. Ogale, R.J. Choudhary, J. P. Buban // *Phys. Rev. Lett.* - 2003. - Vol. 91. - P. 077205 - 07708.
43. Coey, J. M. D. Ferromagnetism in Fe-doped SnO₂ thin films / J. M. D. Coey, A.P. Douvalis, C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. - Vol. 84. - P. 1332 - 1337.
44. Hong, N. H. Transparent Cr-doped SnO₂ thin films: ferromagnetism beyond room temperature with a giant magnetic moment / N. H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Hassini // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2005. - Vol. 17. - P. 1697 - 1700.
45. Hadacek, N. Magnetic properties of HfO₂ thin films / N. Hadacek, A. Nosov, L. Ranno, P. Strobel, R-M Galera // *Journal of Physics: Condensed Matter.* - 2007. - Vol. 19. - № 48. - P. 486206(1) - 486206(12)
46. Wang, Q.J. Magnetic properties in carbon-doped In₂O₃: A density functional theory investigation / Q.J. Wang, Q.H. Tan, Y.K. Liu // *Physica B: Condensed Matter.* - 2014. - Vol. 450. - P. 54 -57
47. Brito, C.A. Structural and magnetic study of Fe-doped CeO₂ / C.A. Brito, A.A. Santos, J. S. Duque, M. A. Macedo // *Physica B: Condensed Matter* - 2010. - Vol. 405. - № 7 - P. 1821 - 1825.

48. Gao, F. First-principles study of magnetism driven by intrinsic defects in MgO / F. Gao, J. Hu, C. Yang, Y. Zheng, H. Qin, L. Sun, X. Kong, M. Jiang // *Solid State Communications* – 2009. Vol. 149. – P. 855-858
49. Fiebig, M. (2005) Revival of the Magnetoelectric Effect / M. Fiebig // *Journal of Physics D: Applied Physics* – 2005. – Vol. 38. – P. 123 - 152.
50. Shetty, S. Size effect study in magnetoelectric BiFeO₃ system/ S. Shetty, V.R. Palkar, R. Pinto // *Pramana J Phys.* –2002. –Vol.58. – P. 1027-1030
51. Khomskii, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects / D. Khomskii // *Physics.* – 2009. – Vol. 2., №1. – P.20-23.
52. Mazumder, R. Ferromagnetism in nanoscale BiFeO₃ / R. Mazumder, P. Sujatha Devi, D. Bhattacharya // *J. Applied Physics Letters.* – 2007 – Vol. 91. – P. 0625101 - 0625103.
53. Звездин, А.К. Фазовые переходы и гигантский магнетоэлектрический эффект в мультиферроиках / А.К. Звездин, А.П. Пятаков // *УФН* – 2004 - Т. 174, № 4. - с. 465-470
54. Попов, Ю.Ф. Особенности магнитоэлектрических свойств BiFeO₃ в сильных магнитных полях / Ю.Ф. Попов, А.М. Кадомцева, С.С. Кротов // *Физ. низ. температур.* 2001. Т. 27. № 6. С. 649–651.
55. Нипан, Г.Д. Субсолидусные фазовые состояния твердых растворов со структурой шпинели в системе Mg – Ga – Fe – O / Г.Д. Нипан [и др.] // *Неорганические материалы.* –2010. – Т.46, – № 9. – С. 1134–1139.
56. Кецко, В.А. Особенности синтеза твердых растворов в системе (MgGa₂O₄)_x(MgFe₂O₄)_{1-x} пирогидролитическим и твердофазным методами / В. А. Кецко, Э. Н. Береснев, М. А. Копьёва, Л. В. Елесина, А. Е. Баранчиков, А. И. Стогний, А. В. Труханов, Н. Т. Кузнецов // *Журнал неорган. химии.* – 2010. – Т. 55. – № 3. – С. 476–479.
57. Стогний, А.И. Свойства керамик и пленок Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O₄ / А.И. Стогний, А.В. Труханов, В.А. Кецко, Г.Д. Нипан // *Неорганические материалы.* – 2011. – Т. 47. – № 2. – С. 247-251 (5)

58. Гераськин А. А. Синтез и свойства пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ на подложках Si с термостабильными межфазными границами: авторефер. дис. на соиск. учен. ст. канд. хим. наук (25.04.2014) - М., 2014. – 25 с.
59. Труханов, А.В. Магнитные и электрические свойства твердых растворов $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$ со структурой шпинели // авторефер. дис. на соиск. учен. ст. канд. физ.-мат. наук. (2011). – Минск, 2011. – 27с.
60. Глезер, А.М. Нанокристаллы, закаленные из расплава / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова. – М.: Физматлит. 2011. – 240 с.
61. Гочжун, Ц. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение / Ц. Гочжун, В. Ин. – М.: Научный мир, 2012. — 515 с.
62. Гусева, А.Н. Методы получения наноразмерных материалов. Курс лекций / А.Н. Гусева – Екатеринбург: УрГУ, 2007 – 79с.
63. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин – М.: Физматлит, 2010. - 456 с.
64. Михайлов М. Д. Современные проблемы материаловедения. Нанокompозитные материалы: учеб. пособие / М. Д. Михайлов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 208 с.
65. Sun, X. The study of novel multi-doped spinel $Li_{1.15}Mn_{1.96}Co_{0.03}Gd_{0.01}O_{4+\delta}$ as cathode material for Li-ion rechargeable batteries / X. Sun, X. Hu, Y. Shi, S. Li, Y. Zhou // Solid State Ionics – 2009 – Vol. 180 – P. 377–380
66. Amorim, B.F. Synthesis of stoichiometric $Ca_2Fe_2O_5$ nanoparticles by high-energy ball milling and thermal annealing / B.F. Amorim, M.A. Morales, F. Bohn, A.S. Carrico, S.N. de Medeiros, A.L. Dantas // Physica B. – 2016 – Vol. 488 – P. 43–48
67. 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
68. Szafraniak-Wiza, I. Ferroelectric perovskite nanopowders obtained by mechanochemical synthesis / I. Szafraniak-Wiza, B. Hilczer, E. Talik, A.

Pietraszko, B. Malic // Processing and Application of Ceramics. – 2010 – Vol. 4 – P. 99–10

69. Hassan, A. Nanocrystalline $Zn_{1-x}Co_{0.5x}Ni_{0.5x}Fe_2O_4$ Ferrites: Fabrication via Co-Precipitation Route with Enhanced Magnetic and Electrical Properties / A. Hassan, M.A. Khan, M. Shahid, M. Asghar, I. Shakir, S. Naseem, M. F. Warsi // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2015. – Vol. 393. – P. 56-61.

70. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка – СПб.: Химия, 1985. - 702с.

71. Химия: справочные материалы / Ю. Д. Третьяков, Н. Н. Олейников, Я. А. Кеслер, И. В. Казимирчик. – М.: Просвещение, 1989. - 224 с.

72. Velmurugana, K. Synthesis of nickel zinc iron nanoparticles by coprecipitation technique / K. Velmurugana, V. S. K. Venkatachalapathyb, S. Sendhilnathanc // Materials Research – 2010. – Vol. 13 – P. 299-303.

73. Некрасов, Б.В. Основы общей химии. Том 1 / Б.В. Некрасов – М.: Химия, 1973. – 656 с.

74. Gadkari, A. B. Structural and magnetic properties of nanocrystalline Mg–Cd ferrites prepared by oxalate co-precipitation method / A. B. Gadkari, T. J. Shinde, P. N. Vasambekar // J Mater Sci: Mater Electron – 2010 – Vol. 21 – P. 96–103.

75. Brinker, C. J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C. J. Brinker, G.W. Scherer — London: Academic Press, Inc., 1990. — 908 p.

76. Тананаев, И.В. Исследования реакции образования гидроокиси циркония / И.В. Тананаев, М.Я. Бокмельдер // ЖНХ – 1958 – Т.3, №6 – С.1273-1280.

77. Rodeghiero, E.D. Synthesis and properties of Ni- α - Al_2O_3 composites via sol-gel / E.D. Rodeghiero, O.K. Tse, J. Chisaki, E.P. Giannelis // Materials Science and Engineering: A – 1995 – Vol. 195 – P. 151 – 161

78. Селюнина, Л. А. Синтез алюмината бария с использованием золь-гель технологии / Л. А. Селюнина, Л. Н. Мишенина, Е. Е. Кузнецова, В.В. Козик // Известия Томского политехнического университета –2014. – Т. 324, – № 3 – P. 67-74.

79. Тьен, Н. А. Применение золь-гель технологии для получения наноразмерных порошков $\text{La}(\text{Y})\text{FeO}_3$ / Н. А. Тьен, И. Я. Миттова, Н. А. Румянцева // Вестник ВГУ, серия: химия, биология. Фармация – 2008 – № 2 – С. 48-52.
80. Летюк Л.М. Химия и технология ферритов / Л.М. Летюк, Г.И. Журавлев – СПб.: Химия, 1983. – 256 с.
81. Третьяков Ю.Д. Основы криохимической технологии / Ю.Д.Третьяков, А.П.Можаев, Н.Н.Олейников - М.: Высш. шк., 1987. – 143с.
82. Булатов, М.Ф. Рентгеноструктурные исследования порошков гексаферрита стронция, синтезированных по криохимической технологии / М.Ф. Булатов, А.В. Рыбаков // Изв. ВУЗов. Физика. – 2011 – №1/2 – С.114-117.
83. Mukasyan, A.S. Solution combustion synthesis of nanomaterials / A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007 – Vol. 31, - № 2 – P. 1789-1795
84. Патент US3330697 А США, МПК C04B35. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor / Pechini M.P.; заявитель и патентообладатель: Sprague Electric Co – № 3044347; заявл. 26.08.1963; опубл. 11.07.1967.
85. Михайлов, М. Д. Современные проблемы материаловедения. Нанокompозитные материалы. / М. Д. Михайлов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 208 с.
86. Куликов, Н.А. Получение методом Печини нанопорошков иттрий-алюминиевого граната / Н.А. Куликов, А.В. Беляков // Успехи в химии и химической технологии – 2009 – Т. 12, – № 7 – С. 16-18.
87. Baythoun, M.S.G. Sale Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process / M.S.G. Baythoun, F. R. Sale // Journal of materials science – 1982 – Vol. 17 – P. 2757-2769.
88. Bai, J.H. Solution combustion synthesis and sintering behavior of porous mgal_2O_4 powders / J.H. Bai, J.C. Liu // Science of Sintering – 2010 – Vol. 42 – P. 133-141.

89. Saberi, A. Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminatespinel via nitrate–citrate combustion route / A. Saberi, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky, M. Willert-Porada, T. Gerdes, R. Simonc // *Journal of Alloys and Compounds* 2008 – Vol. 462 – P. 142-146.

90. Motevalian, A. Effect of glycine–starch mixing ratio on the structural characteristics of $MgAl_2O_4$ nano-particles synthesized by sol–gel combustion / A. Motevalian, S. Salem // *Particuology* – 2016. – Vol. 24 – P. 108-112.

91. Bangale, S.V. Preparation and electrical properties of nanocrystalline $MgFe_2O_4$ oxide by combustion route / S.V. Bangale, D.R. Patil, S.R. Bamane // *Archives of Applied Science Research* – 2011. – Vol. 3 – P. 506-513

92. Khot, V.M. Formation, microstructure and magnetic properties of nanocrystalline $MgFe_2O_4$ / V.M. Khot, A.B. Salunkhe, M.R. Phadataré, S.H. Pawar // *Materials Chemistry and Physics* – 2012. – Vol. 132. – P. 782-787.

93. Deraz, N.M. Novel preparation and properties of magnesioferrite nanoparticles / N.M. Deraz, A. Alarifi // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* – 2012 – Vol. 97 – P. 55-61.

94. Rodriguez, M.A. Solution combustion synthesis and sintering behavior of $CaAl_2O_4$ / M.A. Rodriguez, C.L. Aguilar, M.A. Aghayan // *Ceram. Int.* – 2012. – Vol. 38, - №1 – P. 395-399.

95. Salunkhe, A.B. Combustion synthesis of cobalt ferrite nanoparticles - Influence of fuel to oxidizer ratio / A.B. Salunkhe, V.M. Khot, M.R. Phadataré, S.H. Pawar // *Journal of Alloys and Compounds* – 2012. – Vol. 514 – P. 91-96.

96. Ai, L. Influence of annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of spinel nanocrystalline cobalt ferrites / L. Ai, J. Jiang // *Current Applied Physics* – 2010. – Vol. 10 – P. 284-288.

97. Stella, K. C. Effect of fuels on the combustion synthesis of $NiAl_2O_4$ spinel particles / K. C. Stella, A. S. Nesaraj // *Iranian Journal of Materials Science and Engineering* – 2010. – Vol. 7, - №2 – P. 36-44.

98. Karpova, T. Synthesis of ultradisperse $NiFe_2O_4$ spinel by thermal decomposition of citrate precursors and its magnetic properties / T. Karpova, V.

Vassiliev, E. Vladimirova, V. Osotov, M. Ronkin, A. Nosov // *Ceram. Int.* – 2012. – Vol. 38, - № 1. – P. 373-379.

99. Patil, J.Y. Glycine combusted $ZnFe_2O_4$ gas sensor: evaluation of structural, morphological and gas response properties / J.Y. Patil, D.Y. Nadargi, J.L. Gurav, I.S. Mullac, S.S. Suryavanshi // *Ceram. Int.* – 2014. – Vol. 40, - № 1. – P. 10607-1063.

100. Yang, J.M. Evolution of intermediate phases in the synthesis of zinc ferrite nanopowders prepared by the tartrate precursor method / J.M. Yang, F.S. Yen // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2008 – Vol. 450 – P. 387–394.

101. Liu, J. Synthesis and magnetic properties of quasi-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol–gel auto-combustion: Effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (CA/M) / J. Liu, W. Zhang, C. Guo, Y. Zeng // *Journal of Alloys and Compounds* – 2009 – Vol. 479 – P. 863–869.

102. Ianos, R. Nanocrystalline $BaAl_2O_4$ powders prepared by aqueous combustion synthesis / R. Ianos, R. Lazau, R. Babuta, S. Borcanescu, C. R. Boruntea // *Ceramics International* – 2013 – Vol. 39 – P. 2645–2650.

103. Tripathy, S.N. Structural, microstructural and magneto-electric properties of single-phase $BiFeO_3$ nanoceramics prepared by auto-combustion method / S.N. Tripathy, B.G. Mishra, M.M. Shirolkar, S. Sen, S.R. Das, D. B. Janes, D.K. Pradhan // *Materials Chemistry and Physics* – 2013 – Vol. 141 – P. 423–431.

104. Fu, Y.P. Yttrium iron garnet ceramic prepared from microwave-induced combustion / Y.P. Fu, H. Lin, K.W. Tay, Y.D. Yao // *J. Electroceram* – 2008 – Vol. 21 – P. 677–680.

105. Лисневская, И. В. Синтез железо-иттриевого граната из геля на основе поливинилового спирта / И. В. Лисневская, И. А. Боброва, Т. Г. Лупейко // *ЖНХ* – 2015 – Т. 60, - № 4. – С. 496–500.

106. Попков, В.И. Формирование нанопорошков ортоферрита иттрия $YFeO_3$ в условиях глицин-нитратного горения. / В.И. Попков, О.В. Альмяшева // *ЖПХ.* – 2014 – Т. 87, - № 2. – С. 185–189.

107. Grabis, J. Preparation of YAG Nanoparticles and their Characteristics / J. Grabis, D. Jankovica, I. Steins, A. Patmalnieks // Materials Science Forum – 2010 – Vol. 636-637 – P. 697–702.

108. Laishram, K. Single step synthesis of yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) nanopowders by mixed fuel solution combustion approach / K. Laishram, R. Mann, N. Malhan // Ceramics International. – 2011. – Vol. 37. – P. 3743–3746.

109. Cinibulk, M.K. Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet from a Mixed-Metal Citrate Precursor / M.K. Cinibulk // J. Am. Ceram. Soc. – 2000 – Vol. 83, - № 5. – P. 1276–1278.

110. Балабанов, С.С. Получение нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната, легированного неодимом, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С.С. Балабанов, Е.М. Гавришук, В.В. Дроботенко, А.М. Кутьин // Неорганические материалы – 2009 – Т. 45, - № 2. – С. 194–198.

111. Arun, T. Crystallization kinetics of Nd-substituted yttrium iron garnet prepared through sol–gel auto-combustion method / T. Arun, M. Vairavel, S.G. Raj, R.J. Joseyphus // Ceramics International – 2012. – Vol. 38. – P. 2369–2373.

112. Toksha, B.G. Autocombustion High-Temperature Synthesis, Structural, and Magnetic Properties of $CoCr_xFe_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) / B.G. Toksha, S.E. Shirsath, M.L. Mane, S.M. Patange, S.S. Jadhav, K.M. Jadhav // J. Phys. Chem. – 2011 –Vol. 115. – P. 20905–20912.

113. Hwang, C.C. Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite by using glycine and metal nitrates-investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism / C.C. Hwang, J.S. Tsai, T.H. Huang // Materials Chemistry and Physics – 2005. – Vol. 93. – P. 330–336.

114. Priyadharsini, P. Structural, spectroscopic and magnetic study of nanocrystalline Ni–Zn ferrites / P. Priyadharsini, A. Pradeep, P. Sambasiva Rao, G. Chandrasekaran // Materials Chemistry and Physics – 2009. – Vol. 116. – P. 207–213.

115. Hammami, R. Effects of thermal treatment on physico-chemical and catalytic properties of lanthanum manganite LaMnO_{3+y} / R. Hammami, S. Aissa, H. Batis // *Applied Catalysis A: General* – 2009. – Vol.353. – P. 145–153.

116. Mukasyan, A.S. Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties / A.S. Mukasyan, C. Costello, K.P. Sherlock, D. Lafarga, A. Varma // *Separation and Purification Technology* – 2001. – Vol. 25. – P. 117–126.

117. Vidal, K. Characterization of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ perovskite synthesized by glycine-nitrate combustion method / K. Vidal, A.Moran-Ruiz, A. Larranaga, J.M. Porras-Vazquez, P.R. Slater, M.I. Arriortua // *Solid State Ionics* – 2015. – Vol. 269. – P. 24–29.

118. Prakash, A.S. Shukla Solution-Combustion Synthesized Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as High-Rate Performance Li-Ion Battery Anode / A.S. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiya, J-M. Tarascon, A.K. Shukla // *Chem. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. 2857–2863.

119. Vivekanandhan, S. Synthesis and characterization of nanocrystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{VO}_4$ powders by citric acid assisted sol-gel combustion process / S. Vivekanandhan, M. Venkateswarlu, N. Satyanarayana // *Journal of Alloys and Compounds* – 2008. – Vol. 462. – P. 328–334.

120. Deka, S. Synthesis and Ferromagnetic Properties of Lightly Doped Nanocrystalline $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ / S. Deka, R. Pasricha, P. A. Joy // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16. – P. 1168–1169.

121. 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.

122. Mimani, T. Fire synthesis Preparation of alumina products / T. Mimani // *Resonance* – 2000. – Vol. 5, - №2 – P. 50–57.

123. Гельфман, М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстрато – Спб.: Лань, 2010. – 336с.

124. Chick, L.A. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders / L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G.J. Exarhos // *Materials Letters*. – 1990. – Vol. 10, - №1-2 – P. 6–12.
125. Детерман, Г. Гель-Хроматография / Г. Детерман - М.: Мир, 1970. - 252 с.
126. Рогачев, А.С. Горение гетерогенных наноструктурных систем / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян // *Физика горения и взрыва* – 2010 – Т. 46, - № 3 – С. 3-30.
127. Dhas, N.A. Combustion synthesis and properties of fine-particle rare-earth-metal zirconates, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / N.A. Dhas, K.C. Patil // *Journal of Materials Chemistry* – 1993 – Vol. 3, - № 12 – P. 1289-1294.
128. Marinsek, M. Temperature Profile Analysis of the Citrate-Nitrate Combustion System / M. Marinsek, J. Kemperl, B. Likozar, J. Macek // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008 – Vol. 47 – P. 4379-4386.
129. Torquato, R.A. Synthesis and structural, magnetic characterization of nanocrystalline $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ diluted magnetic semiconductors (DMSs) synthesized by combustion reaction / R.A. Torquato, S.E. Shirsath, R.H.G.A. Kiminamic, A.C.F.M. Costad // *Ceramics International*. – 2014 – Vol. 140 – P. 6553-6559.
130. Берг, Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг - М.: Наука, 1969. - 395 с.
131. Блументаль, Г. Аноорганикум. Том 1 / Г.Блументаль, З.Энгельс, И.Фиц, В.Хабердитцль - М.: Мир, 1984. - 673 с.
132. Рогачев, А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян - М.: Физматлит, 2012. - 396с.
133. Горбачев, С.В. Практикум по физической химии / С.В. Горбачева. - М.: Высшая школа, 1974 – 496с.

134. Kumar, A. Solution Combustion Synthesis of Metal Nanopowders: Nickel—Reaction Pathways / *AIChE Journal*. – 2011 – Vol. 57, - № 8 – P. 2007-2014
135. Manukyan, K. V. Solution combustion synthesis of nano-crystalline metallic materials: mechanistic studies / K.V. Manukyan, A. Cross, S. Roslyakov, S. Rouvimov, A.S Rogachev, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2013 – Vol. 117, - № 46 – P. 24417-24427.
136. Жаворонков, Н. М. Справочник азотчика / Н.М. Жаворонков – М.: Химия, 1987 – 461с.
137. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, vol. 8, № 23 – Berlin: Springer-Verlag, 1936.
138. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов – М.: Академкнига, 2006. - 309 с.
139. Стогний, А.И., Свиринов В.Т., Тушина С.Д. Ионно-лучевая установка для получения оксидных пленок / А.И. Стогний, В.Т. Свиринов, С.Д. Тушина // *Приборы и техника эксперимента*. – 2001. – №3. – С. 151–154.
140. Журавлев, Г.И. Химия и технология ферритов / Г.И. Журавлев – СПб.: Химия, 1970 – 192 с.
141. Вонцовский, С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков / С.В. Вонцовский, – Москва: Наука, 1971, –1032 с.
142. Гудинаф, Д. Магнетизм и химическая связь / Д. Гудинаф, –Москва: Иностран. Лит-ра, 1968. – 325 с.
143. Брусенцов, Ю. А., Минаев А. М. Основы физики и технологии оксидных полупроводников / Ю.А. Брусенцов, А. М. Минаев – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2002 – 80 с.
144. Гортер, Е.В. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферримагнитных оксидов / Е.В. Гортер - *Успехи физических наук*. – 1955 – Т. 57, - № 2 – С. 279-346.

145. Постников, В.С. Физика и химия твердого состояния / В.С. Постников. – М.: Металлургия, 1978 – 544 с.
146. Мишенина, Л.Н. Справочные материалы по химии / Л.Н. Мишенина, В.В. Шелковников – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 89 с.
147. Arean, C.O. Structural Characterization of Polycrystalline Gallium-substituted Magnesium Ferrites ($MgFe_xGa_{2-x}O_4$) and Zinc Ferrites ($ZnFe_xGa_{2-x}O_4$) / C.O. Arean, J.R. Blanco, M.T. Fernandez // J. chem. soc. faraday trans. – 1992 – Vol. 88, - № 3 – P. 321-324.
148. Летюк, Л.М. Ферритовые материалы и компоненты магнитоэлектроники: Практикум / Л.М. Летюк, И.И. Канева, Д.Г. Крутогин, В.Г. Андреев – М.: МИСиС, 2005. - 155 с.
149. Покровский, Б.И. Кристаллохимия и магнетизм смешанных галлий- и индийсодержащих ферритов со структурой шпинели / Б.И. Покровский, А.К. Гапеев, А.Н. Горяга, Л.Н. Комиссарова // Ферримагнетизм: сб. статей – М.: МГУ, 1975. – С. 137-147.
150. Rao, V.P. Distribution of In^{3+} ions in indium-substituted Ni–Zn–Ti ferrites / V.P. Rao, K.H. Rao // Journal of Magnetism and Magnetic Materials– 2005 – Vol. 292 – P. 44-48.
151. Moussaoui, H.E. Synthesis and magnetic properties of tin spinel ferrites doped manganese / H.E. Moussaoui, T. Mahfoud, S. Nabouti, K. El Maalam, M. B. Ali, M. Hamedoun, O. Mounkachi, R. Masrour, E.K. Hlil, A. Benyoussef // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 405. – P. 181-186.
152. Masina, P. Synthesis, structural and magnetic properties of $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ nanoferrites / P. Masina, T. Moyo, H.M.I. Abdallah // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2015. – Vol. 381. – P. 41-49.
153. Смирнова, М.Н. Особенности синтеза $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ 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. неорганической химии – 2015 – Т. 60, - № 8, – С. 1028-1031

154. 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. 60, - № 8, – С. 1026-1030

155. 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. 1169-1174

156. Deshpande, K. Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties / K. Deshpande, A. Mukasyan, A. Varma // Chem. Mater. – 2004 – Vol. 16 – P. 4896-4904.

157. Erri, P. Oxidizer-Fuel Interactions in Aqueous Combustion Synthesis. 1. Iron(III) Nitrate-Model Fuels / P. Erri, P. Pranda, A. Varma // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – Vol. 43. – P. 3092-4904.

158. Nehru, L.C. Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline ZnO powders using zinc nitrate and various amount of organic fuels as reactants: influence of reactant parameters- A status review / L.C. Nehru, C. Sanjeeviraja // Journal of applied physics – 2008. – Vol. 104. – P. 124303-1 – 12430-7.

159. Hwang, C.C. Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method / C.C. Hwang, T.Y. Wu // Mater. Sci. Eng. B – 2004. – Vol. 111. – P. 197-206.

160. Стогний А.И. Влияние толщины слоя кобальта на магнитоэлектрические свойства гетероструктур $Co/PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3/Co$ / А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, С.А. Шарко, А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, А. Sazanovich, V. Dyakonov, H. Szymczak, М.Н. Смирнова, В. А. Кецко // Неорганические материалы – 2013 – Т. 49, - № 10 – С. 1090–1094.

161. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия. Часть. 1. / Ф. Коттон, Уилкинсон Д. – М.: Мир, 1969. - 224 с.

162. Туртэ, К.И. Строение 3.5-гидрата нитрата (μ -глицин- O,O')триакважелеза (III) К.И. Туртэ, А.Г. Лазареску, Ю.А. Симонов, Я.

Липовский, А.А. Дворкин, Л. Патрон // Коорд. химия. – 1998 – Т. 22, - № 1 – С. 45-53.

163. Бутырская, Е.В. Отнесение полос в ИК спектрах водных растворов глицина на основе квантово-химического расчета / Е.В. Бутырская, Л.С. Нечаева, В.А. Шапошник, Е.И. Дроздова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012 – Т. 12, - № 4 – С. 501-512.

164. Патент US20070134300 А США, МПК CA2467805A1. Novel chromium (III) alpha amino acid complexes / Abdel-Monem M., Anderson M.; заявитель и патентообладатель: Zinpro Corporation – № US 11/622,637; заявл. 12.01.2007; опубл. 14.06.2007.

165. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото – М.: Мир, 1966. – 411 с.

166. Rai, U.S. An Overview on Recent Developments in the Synthesis, Characterization and Properties of High Dielectric Constant Calcium Copper Titanate Nano-Particles / U.S. Rai, L. Singh, K.D. Mandal, N.B. Singh // Nanoscience and Technology – 2014. – Vol. 1(2). – P. 1-17.

167. Yufanyi, D.M. Effect of Decomposition Temperature on the Crystallinity of α -Fe₂O₃ (Hematite) Obtained from an Iron(III)-Hexamethylenetetramine Precursor / D.M. Yufanyi, A.M. Ondoh, J. Foba-Tendo,*, K. J. Mbadcam // American Journal of Chemistry – 2015. – Vol. 5. – P. 1-9.

168. Эйхгорн, Г. Неорганическая биохимия. Том 1. / Г. Эйхгорн – М.: Мир, 1978 – 711с.

169. Орлов, Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е.Ю. Орлов – СПб: Химия, 1973 – 688с.

170. Чичибабин, А.Е. Основные начала органической химии. Том 1. / А.Е. Чичибабин - М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1954 - 797 с.

171. Гофтман М.В. Прикладная химия твердого топлива / М. В. Гофтман. - М.: Metallurgizdat, 1963. - 597с.

172. Рево, А.Я. Практикум по органической химии / А.Я. Рево – М.: Высшая школа, 1971. - 208 с.
173. Каррер П. Курс органической химии / П. Каррер – СПб.: Гос. научно-техн. изд-во химической литературы, 1960. — 1216 с.
174. Li, F. Combustion synthesis of γ -lithium aluminate by using various fuels / F. Li, K. Hu, J. Li, D. Zhang, G. Chen // J. Nucl. Mater. – 2002. – Vol. 300. – P. 82-88.
175. Борисов, Ю. М. Электротехника / Ю. М. Борисов, Д. Н. Липатов, Ю. Н. Зорин. – СПб.: БХВ-Петербург, 2012 – 592с.
176. Бронштейн, И.Н. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов / Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. – М: Наука, 1981, - 720с.
177. 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.
178. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин – М.: Химия, 2004. – 784с.
179. Зенин, А.А. Об ошибках показаний термопар, проходящих через пламя / А.А. Зенин // Инженерно-физический журнал. – 1962. – Vol. 5, - №5 – P. 70-74.
180. Гордов, А. Н. Основы температурных измерений / А.Н. Гордова — М.: Энергоатомиздат, 1992. – 304с.
181. Линевег, Ф. Измерение температур в технике / Ф. Линевег - М. : Металлургия, 1980. – 543 с.
182. Крейт, Ф. Основы теплопередачи / Ф. Крейт, У.Блэк - М.: Мир, 1983. – 512 с.
183. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев – М.: Химия, 1970 – 519с.
184. Плехоткин, В.Ф. Стандартные термодинамические функции некоторых нитридов, нитратов и хлоридов / В.Ф. Плехоткин // Журн. прикладной химии – 1967 – Т. 60, - № 11 – С. 2583–2586.

185. Алексеев, А.Г. Эластичные магнитные материалы / А.Г. Алексеев, А.Е. Корнев – М.: Химия, 1976 – 200с.

186. Физические величины: Справочник / Под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.; Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.

187. Смирнова, М.Н. Кристаллизация пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ на Si с буферными слоями SiO_2 и 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.