

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

На правах рукописи

Кондратьева Ольга Николаевна

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

02.00.21 - Химия твердого тела

02.00.04 - Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Общая характеристика физико-химических свойств ферритов со структурой шпинели	11
1.1.1. Кристаллическая структура ферритов со структурой шпинели	11
1.1.2. Магнитные свойства галлий-содержащих ферритов магния $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ ($0 \leq x < 1$)	15
1.1.3. Теплоемкость и термодинамические свойства галлий-содержащих ферритов магния $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$)	20
1.2 Получение пленок ферритов со структурой шпинели на полупроводниковых подложках	27
1.2.1 Особенности получения пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на подложках Si	27
1.2.2 Особенности получения пленок на подложках GaN	30
1.2.3 Методы оценки межфазного взаимодействия и толщин слоев в пленочных структурах	34
1.3 Основные результаты и выводы по Главе 1	36
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	38
2.1 Синтез поликристаллических образцов $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1)	38
2.2 Методы анализа образцов $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1)	38
2.2.1 Рентгенофазовый анализ	38
2.2.2 Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия	39
2.2.3 Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	40
2.2.4 Элементный CHN-анализ	40
2.2.5 Растровая электронная микроскопия	40
2.3 Методы исследования термодинамических свойств образцов	

Mg(Fe _{1-x} Ga _x) ₂ O ₄ ($x = 0.2; 0.4$ и 1)	40
2.3.1 Низкотемпературная адиабатическая калориметрия	40
2.3.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия	43
2.4 Магнитные свойства образцов Mg(Fe _{1-x} Ga _x) ₂ O ₄ с $x = 0.2$ и 0.4	44
2.5 Получение пленок Mg(Fe _{0.8} Ga _{0.2}) ₂ O ₄ на GaN методом ионно-лучевого напыления	46
2.6 Методы анализа пленок Mg(Fe _{0.8} Ga _{0.2}) ₂ O ₄ на GaN	49
2.6.1 Рентгенофазовый анализ	49
2.6.2 Атомно-силовая микроскопия	49
2.6.3 Растровая электронно-ионная микроскопия (FIB/SEM)	49
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	52
3.1 Идентификация образцов Mg(Fe _{1-x} Ga _x) ₂ O ₄ ($x = 0.2; 0.4$ и 1)	52
3.2 Теплоемкость и термодинамические свойства образцов Mg(Fe _{1-x} Ga _x) ₂ O ₄ ($x = 0.2; 0.4$ и 1)	56
3.2.1 Термодинамические свойства Mg(Fe _{0.8} Ga _{0.2}) ₂ O ₄	56
3.2.2 Термодинамические свойства Mg(Fe _{0.6} Ga _{0.4}) ₂ O ₄	63
3.2.3 Термодинамические свойства MgGa ₂ O ₄	68
3.3 Магнитные свойства образцов Mg(Fe _{1-x} Ga _x) ₂ O ₄ ($x = 0.2$ и 0.4)	75
3.3.1 Магнитное поведение образца Mg(Fe _{0.8} Ga _{0.2}) ₂ O ₄	75
3.3.2 Магнитное поведение образца Mg(Fe _{0.6} Ga _{0.4}) ₂ O ₄	81
3.4 Сопоставление поведения теплоемкости и магнитных свойств образцов Mg(Fe _{1-x} Ga _x) ₂ O ₄ с $x = 0.2$ и 0.4	86
3.4.1 Температурные зависимости магнитного вклада в теплоемкость и намагниченности в области низких температур	86
3.4.2 Поведение теплоемкости и магнитные свойства в области высоких температур	91
3.5 Оценка оптимальных параметров получения пленок Mg(Fe _{0.8} Ga _{0.2}) ₂ O ₄ на подложках GaN с буферным слоем Al ₂ O ₃	93
3.5.1 Предварительные результаты кристаллизации пленки Mg(Fe _{0.8} Ga _{0.2}) ₂ O ₄ на подложке GaN	93

3.5.2 Анализ взаимодействий компонентов пленочной структуры Mg(Fe _{0.8} Ga _{0.2}) ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃ /GaN	96
3.5.3 Оценка оптимальной толщины аморфного барьерного слоя Al ₂ O ₃	102
3.5.4 Оценка толщины пленки Mg(Fe _{0.8} Ga _{0.2}) ₂ O ₄	108
3.5.5 Экспериментальная проверка результатов оптимизации	112
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	117
ПРИЛОЖЕНИЕ А	132
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	147

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно развивается направление исследований, связанное с созданием высокочастотных, сверхмощных электронных устройств на основе широкозонных полупроводников GaN и его твердых растворов. Указанные материалы характеризуются высокой радиационной стойкостью, теплопроводностью и термической стабильностью. К тому же, устройства на базе GaN могут функционировать в агрессивных средах и при высоких температурах [1, 2].

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

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

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

В качестве **объектов исследования** были выбраны поликристаллические образцы $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2; 0.4; 1$, а также пленочные гетероструктуры $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{GaN}$.

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

1. Разработка способа формирования пленочных гетероструктур $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{GaN}$ с минимальными внутренними напряжениями на межфазных границах.

2. Выбор термодинамической модели для оценки оптимальных толщин пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ и барьерного слоя Al_2O_3 .

3. Синтез $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2; 0.4; 1$ методом сжигания геля и их характеристика с помощью рентгенофазового анализа (РФА), термического анализа (ТГА-ДСК), элементного CHN-анализа и оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ОЭС-ИСП).

4. Изучение температурных зависимостей теплоемкости образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2; 0.4; 1$ калориметрическими методами в широком интервале температур.

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

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

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

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

Научная новизна работы

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

Практическая значимость работы

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

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

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

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

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

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

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

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

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

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

Личный вклад диссертанта состоит в проведении основного объема описанных в работе исследований; обработке, анализе и интерпретации

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

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

Апробация работы. Результаты проведенных исследований были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (Москва, 2015); 10-й Всероссийский симпозиум “Термодинамика и материаловедение” (Санкт-Петербург, 2015); XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физико-химия и технология неорганических материалов” ИМЕТ РАН (Москва, 2015); VII Всероссийская конференция “Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2015” (Воронеж, 2015); VI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (Москва, 2016); XV Международная конференция по термическому анализу и

калориметрии в России (RTAC-2016) (Санкт-Петербург, 2016); 11-й Всероссийская конференция “Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы” (Москва, 2017); XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017) (Akademgorodok, Novosibirsk, 2017).

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

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

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общая характеристика физико-химических свойств ферритов со структурой шпинели

1.1.1. Кристаллическая структура ферритов со структурой шпинели

Общая химическая формула ферритов, обладающих структурой, аналогичной структуре минерала шпинели (MgAl_2O_4), записывается в виде MeFe_2O_4 , где Me – двухвалентный металлический ион с ионным радиусом, лежащим в интервале $0.6\text{--}0.9 \text{ \AA}$, а ионы железа трехвалентны. В случае простых ферритов Me представляет собой один из двухвалентных ионов переходных элементов: Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn или Mg и Cd . Возможна также комбинация этих ионов. В последнем случае речь идет о твердых растворах ферритов.

Трехвалентные ионы Fe^{3+} в MeFe_2O_4 могут быть полностью или частично замещены другим трехвалентным ионом, например, Al^{3+} или Cr^{3+} . При этом образуются смешанные кристаллы с алюминатами и хромитами. Упомянутые соединения также ферромагнитны при комнатной температуре, если концентрация немагнитных ионов не слишком велика [3].

Кристалл шпинели имеет г.ц.к. решетку, в узлах которой расположены большие анионы O^{2-} , в а междуузлиях между ними меньшие – двух-, трех- и четырехвалентные катионы переходных металлов. На рис. 1.1 (а) и (б) изображена элементарная ячейка решетки шпинели с показанным окружением тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) междуузлий. В вершине куба и в центрах граней расположены анионы O^{2-} . Тетраэдрические междуузлия А находятся в центре октантов куба, их приходится по восемь на ячейку и каждое из них окружено четырьмя анионами O^{2-} . Октаэдрические междуузлия В находятся в центре ребер и центре куба, их приходится по четыре на ячейку и каждое из них окружено шестью анионами O^{2-} . Поскольку в решетке шпинели катионами заняты не все междуузлия, то элементарная ячейка имеет вид куба с удвоенным ребром. Поэтому кратность позиций в ней увеличена в 8 раз. Следовательно, число узлов равно 32, октаэдрических междуузлий 32 и

тетраэдрических междоузлий – 64. Из 32 октаэдрических междоузлий B катионами занято 16, а из 64 тетраэдрических междоузлий A всего 8 мест [4].

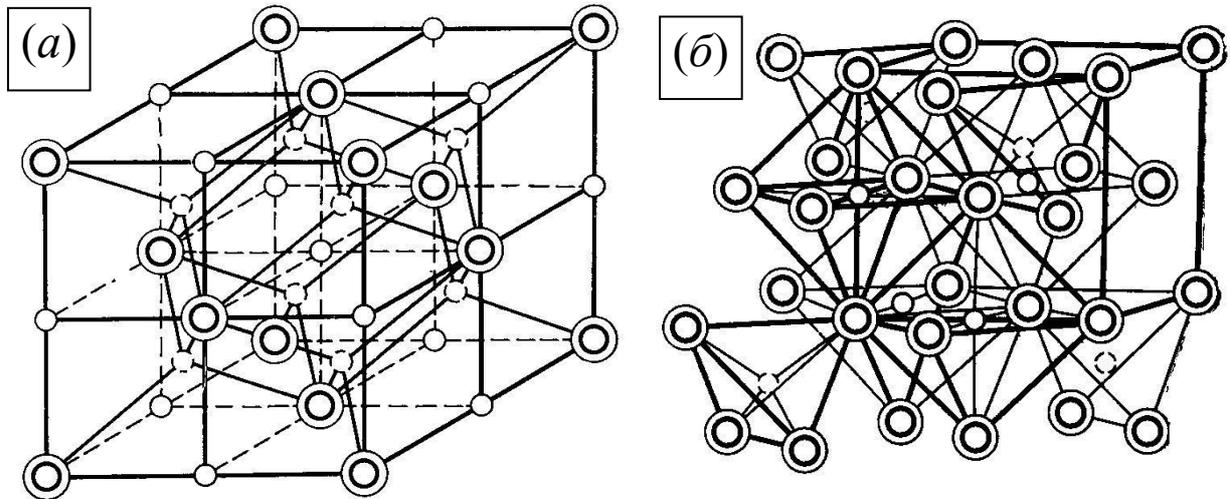


Рис. 1.1. Элементарная ячейка решетки шпинели AB_2O_4 (а) с показанным окружением тетраэдрических и октаэдрических междоузлий (б): \circ – тетраэдрические междоузлия (A); \circ – октаэдрические междоузлия (B); \odot – анионы кислорода O^{2-} [4].

Следует отметить, что свойства (магнитные и пр.) ферритов со структурой шпинели значительно зависят от вида и распределения катионов в кристаллической решетке. В зависимости от расположения катионов Me^{2+} и Fe^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических междоузлиях различают нормальную, обращенную и смешанную шпинели.

Нормальная и обращенная шпинели представляют предельные случаи, в большинстве случаев существуют смешанные шпинели. В общем случае формулу распределения катионов можно записать следующим образом: $(Me^{2+}_x Fe^{3+}_{1-x})[Me^{2+}_{1-x} Fe^{3+}_{1+x}]O_4$. Здесь катионы, находящиеся в тетраэдрических междоузлиях, записаны в круглых скобках, а катионы, находящиеся в октаэдрических междоузлиях, – в квадратных. Параметр x характеризует степень обращенности шпинели. Значение степени обращенности x соответствует доли катионов, находящихся в октаэдрических междоузлиях B . При совершенно беспорядочном распределении $x = 1/3$, для нормальной шпинели $x = 0$, а для обращенной – $x = 1$.

В случае нормальной шпинели ($x = 0$) в тетраэдрических междуузлиях A расположены все двухвалентные катионы Me^{2+} , а в октаэдрических междуузлиях B – все катионы Fe^{3+} . К ферритам со структурой нормальной шпинели относятся, например, $ZnFe_2O_4$ и $CdFe_2O_4$.

В случае обращенной шпинели ($x = 1$) все двухвалентные катионы Me^{2+} расположены в октаэдрических междуузлиях B , при этом половина катионов Fe^{3+} в тетраэдрических междуузлиях A , а вторая – в октаэдрических междуузлиях B . При комнатной температуре Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$ и $CoFe_2O_4$ близки к структуре полностью обращенной шпинели [3].

Типичным примером смешанной структуры является $MgFe_2O_4$; в нем после отжига общее число катионов Mg^{2+} , расположенных в тетраэдрических междуузлиях, составляет около 14%. Такое распределение катионов в кристаллической решетке справедливо только при комнатной температуре или ниже нее. При высоких температурах в большинстве случаев у ферритов происходит статистическое распределение катионов, вследствие чего он превращается в феррит со смешанной структурой. Например, у $MgFe_2O_4$, быстро охлажденного от 1373 К, ионы Mg^{2+} , занимающие тетраэдрические междуузлия, составляют около 26%, но у $MgFe_2O_4$, подвергнутого отжигу при 873 К, Mg^{2+} в тетраэдрических междуузлиях занимает всего около 15% [5].

В [6] показано, что на степень обращенности феррит-шпинели влияет метод синтеза и термообработка образца. В Таблице 1.1 на примере феррита магния показано, что в зависимости от режима термообработки (закалка, медленное охлаждение) можно получать шпинели с определенной степенью обращенности, а, следовательно, и с отличающимися магнитными свойствами. Следует отметить, что на распределение катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим междуузлиям могут оказывать влияние следующие параметры:

- 1) Ионный радиус. Тетраэдрический узел имеет меньший размер, чем октаэдрический, поэтому можно ожидать, что она будет заполняться преимущественно катионом меньшего радиуса. Как правило, трехвалентные катионы меньше, чем двухвалентные и это обстоятельство способствует

образованию обращенной структуры. Тем не менее, на практике это правило далеко не всегда выполняется.

Таблица 1.1. Влияние термообработки на степень обращенности шпинели $MgFe_2O_4$ [5].

Вид термообработки	Формула шпинели	Намагниченность насыщения, μ_B
Медленное охлаждение от 1473 К	$(Mg_{0.1}Fe_{0.9})[Mg_{0.9}Fe_{1.1}]O_4$	0.9
Охлаждение от 1473 К до 1073 К; далее закалка на воздух	$(Mg_{0.16}Fe_{0.84})[Mg_{0.84}Fe_{1.16}]O_4$	1.30
Охлаждение от 1473 до 1273 К; далее закалка на воздухе	$(Mg_{0.2}Fe_{0.8})[Mg_{0.8}Fe_{1.2}]O_4$	1.65
Закалка от 1473 К на воздухе	$(Mg_{0.24}Fe_{0.76})[Mg_{0.76}Fe_{1.24}]O_4$	1.80

2) Электронная конфигурация. Известно, что некоторые катионы стремятся занять определенное окружение. Например, катионы Zn^{2+} , Ga^{3+} , Cd^{2+} или In^{3+} в большинстве случаев стремятся занять тетраэдрическое положение, в то время как катионы Ni^{2+} и Cr^{3+} обнаруживают сильную тенденцию к октаэдрическому. Катионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} могут находиться в обоих положениях. Предполагается, что в случае если шпинель содержит три и более различных видов катионов металлов, то катионы, обнаруживающие тенденцию стремиться в определенное положение, также, вероятно, займут это положение [7].

3) Электростатическая энергия шпинельной решетки. Электростатическая энергия обусловлена сближением катионов при образовании шпинельной структуры, находившейся на бесконечно большом расстоянии друг от друга. С этой точки зрения наиболее выгодно такое распределение катионов металлов, когда катионы с наименьшим положительным зарядом окружены 4-мя ионами кислорода, а ионы с наибольшим положительным зарядом 6-ю ионами кислорода [3].

Тем не менее, исходя лишь из теоретических предпосылок, определить точное распределение катионов в решетках ферритов со структурой шпинели невозможно. Для точного исследования распределения катионов по узлам в ферритах существует три экспериментальных метода: нейтронной дифракции, дифракции рентгеновских лучей и определения магнитного насыщения при абсолютном нуле.

Наиболее точные данные дает метод нейтронной дифракции, основанный на рассеянии нейтронов магнитоактивными ионами, вследствие взаимодействия спиновых магнитных моментов нейтронов с магнитными моментами ионов. Метод дифракции рентгеновских лучей зачастую дает неудовлетворительные, либо результаты невысокой точности вследствие практически одинакового рассеяния рентгеновских лучей на многих катионах (например, Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}). Тем не менее, иногда этот метод используется [8, 9]. Использование измерений намагниченности насыщения, экстраполированных к температуре абсолютного нуля, основано на существующей теории магнетизма ферритов. Таким образом, точность полученных данных напрямую будет зависеть от корректности модели [5].

1.1.2. Магнитные свойства галлий-содержащих ферритов магния $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ ($0 \leq x < 1$)

Как было показано выше, степень обращенности феррит-шпинели, зависящая от способа его получения, оказывает влияние на магнитные свойства. Наряду с этим, магнитные характеристики материалов существенно зависят и от размеров частиц, как это было показано, например, в работах [10–12]. В данной части обзора будут рассмотрены ранее изученные магнитные свойства образцов $MgFe_2O_4$ и смешанных галлий-содержащих ферритов магния $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$.

Магнитные свойства $MgFe_2O_4$ в низко- и высокотемпературной областях

В работах [13, 14] было изучено влияние температурной обработки на магнитные свойства образцов $MgFe_2O_4$, полученных золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), размер частиц свежеприготовленного образца $MgFe_2O_4$ составил 11 нм, а образцов, отожженных при 773 и 1073 К, – 12 и 62 нм, соответственно. Методом мёссбауэровской спектроскопии было установлено, что отожженные образцы содержали примесь в виде $\alpha-Fe_2O_3$. Согласно полевым зависимостям намагниченности $\sigma(H)$ (рис. 1.2(a)), измеренным при комнатной температуре в магнитных полях до 10 кЭ, значения остаточной намагниченности σ_R и коэрцитивной силы H_C для свежеприготовленного и отожженного при 773 К образцов были равны 0, что типично для суперпарамагнетиков.

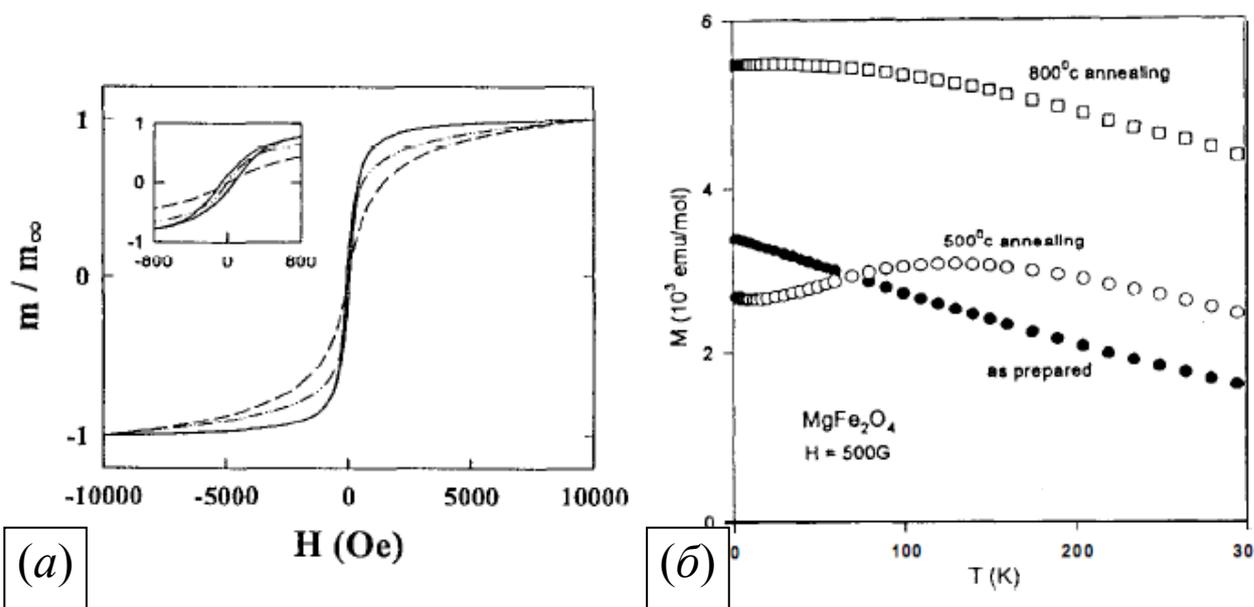


Рис. 1.2. Полевая [13] (a) и температурная [14] (б) зависимости намагниченности $MgFe_2O_4$: пунктирная линия, ● – свежеприготовленный образец; штрихпунктирная линия, ○ – образец, отожженный при 773 К; сплошная линия, □ – образец, отожженный при 1073 К.

При этом, у образца, отожженного при 1073 К, наблюдалась петля гистерезиса ($H_C = 65$ Э). Средняя температура блокировки T_B составила 87.5 К. В [14] отмечено, что эффекты низкотемпературного упорядочения на

зависимостях $\sigma(T)$ (рис. 1.2(б)), измеренных в поле 500 Э, неочевидны, а уменьшение намагниченности при $T < 100$ К для образца, отожженного при 773 К, пока не нашло объяснения.

В [15] изучали влияние механоактивации на магнитные свойства образца MgFe_2O_4 , полученного твердофазным методом. Было показано, что намагниченность насыщения механоактивированного феррита магния по сравнению с объемным образцом увеличивается ($\sigma_s(293 \text{ К}) = 26.9 \rightarrow 33.6$ ($\text{Гс} \cdot \text{см}^3$)/г и $\sigma_s(4.5 \text{ К}) = 33.6 \rightarrow 36.7$ ($\text{Гс} \cdot \text{см}^3$)/г, соответственно), а степень обращенности уменьшается с 0.90 до 0.76. Магнитные свойства этого образца (рис. 1.3(а)–(б)) имеют ряд особенностей: отсутствие насыщения $\sigma(H)$ как при 4.5 К, так и при 293 К, а также сдвиг петли гистерезиса относительно оси H . При 293 К образец демонстрировал суперпарамагнитное поведение ($H_C = 0$).

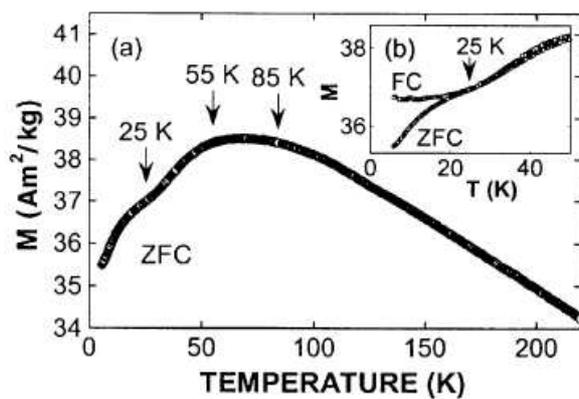
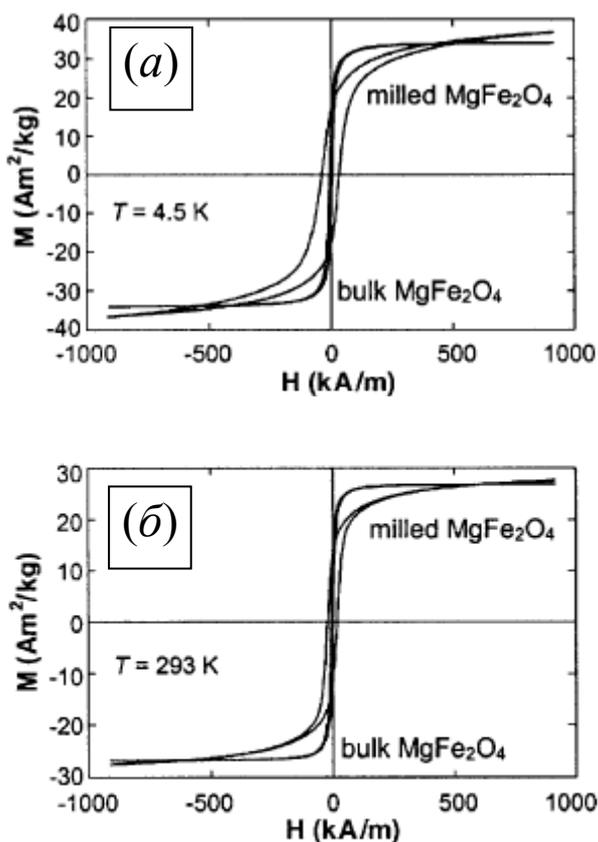


Рис. 1.3. Полевые зависимости намагниченности при 4.5 (а) и 293 К (б) объемного и механоактивированного образцов MgFe_2O_4 .

Рис. 1.4. Температурные зависимости намагниченностей $\sigma_{ZFC}(T)$ и $\sigma_{FC}(T)$ механоактивированного MgFe_2O_4 , измеренные в магнитном поле 11.5 кЭ [15].

Низкотемпературное состояние образца было интерпретировано исходя из температурных зависимостей намагниченности $\sigma(T)$, измеренных в режимах ZFC (zero-field cooling) и FC (field cooling) (рис. 1.4). При $T < 85$ К обнаружено сосуществование ферримагнитной и суперпарамагнитной фаз. Поскольку в

образце существует некоторое распределение частиц по размерам (средний размер частиц, определенный по данным РФА, составил ≈ 10 нм), то наблюдается две температуры блокирования: при 25 К блокируются частицы малого размера, а при 85 К и до 55 К – наиболее крупные частицы.

Образец MgFe_2O_4 , полученный с помощью механохимического синтеза [16], имел размер частиц порядка 10–50 нм и степень обращенности ≈ 0.69 (т.е., распределение катионов, близкое к статистическому). Примесь в виде $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ также была зафиксирована. Согласно результатам исследования температурной зависимости намагниченности, измеренной в интервале 1.8–350 К, при 350 К и выше образец демонстрирует суперпарамагнитное поведение (рис. 1.5). При этом, намагниченность не достигала насыщения в полях вплоть до 50 кЭ, а σ_S при 5 К составила 62 ($\text{Гс}\cdot\text{см}^3$)/г и значительно превышает таковую для образца MgFe_2O_4 (36.7 ($\text{Гс}\cdot\text{см}^3$)/г), полученного в работе [15]. По мнению авторов работы [16], увеличение намагниченности насыщения возникает вследствие невысокой степени обращенности MgFe_2O_4 , близкой к статистическому беспорядку (т.е., уменьшением доли атомов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях).

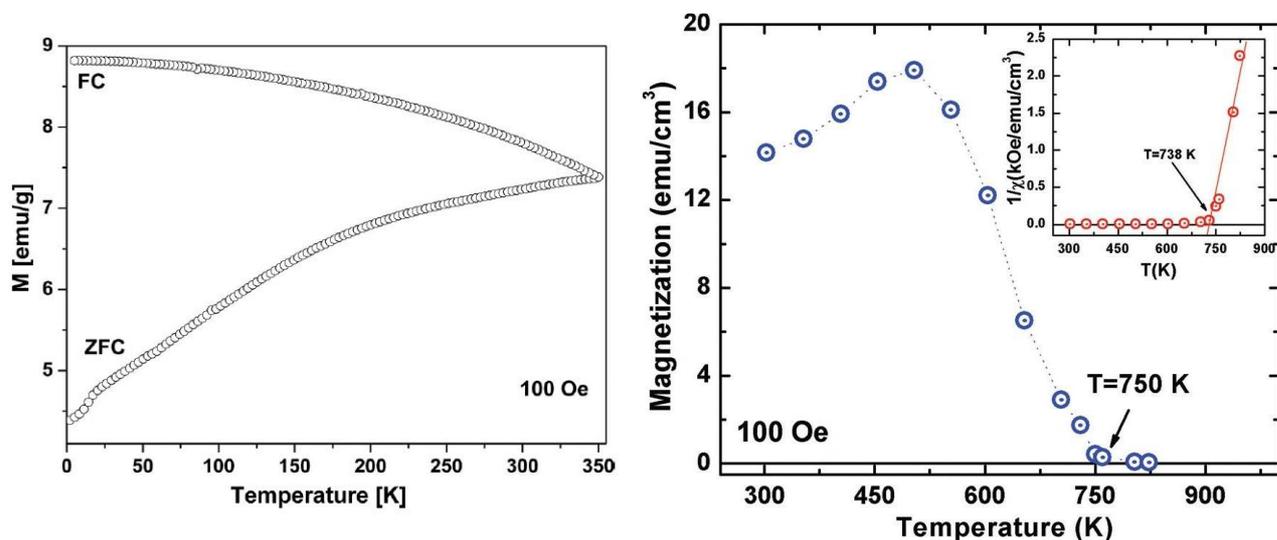


Рис. 1.5. Температурные зависимости $\sigma_{ZFC}(T)$ и $\sigma_{FC}(T)$ MgFe_2O_4 , измеренные $H = 100$ Э в области 1.8–350 К [16].

Рис. 1.6. Температурная зависимость намагниченности наночастиц MgFe_2O_4 , при $H = 100$ Э в области 300–800 К. На вставке показана зависимость обратной восприимчивости от температуры [17].

Полевые и температурные зависимости намагниченности феррита магния с размером частиц ≈ 45 нм, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза без последующего отжига, были изучены в [17]. Степень обращенности MgFe_2O_4 в работе не исследовали. Температура Кюри T_C (рис. 1.6) была определена экстраполяцией обратной восприимчивости $1/\chi(T)$ к 0 и составила 738 К, что несколько выше по сравнению со значением ($T_C = 663$ К), приведенным в [9] для образца MgFe_2O_4 , полученного методом соосаждения и затем отожженным при высоких температурах.

Магнитные свойства смешанных Ga-содержащих ферритов магния в низко- и высокотемпературной областях

Галлий-содержащие ферриты магния $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ со структурой шпинели относятся к классу ферримагнитных материалов (при $x < 0.7$) и имеют обращенную структуру [9]. В работах [9, 18] образцы $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0$ –0.6 получали совместным осаждением гидроокисей магния, железа и галлия из азотнокислых растворов их солей с последующей сушкой, прокаливанием и отжигом при 1573 К. Намагниченность образцов была измерена баллистическим методом в полях до 10 кЭ от 4.2 К до температур Кюри. Исследование намагниченности образцов с $x = 0$; 0.1 и 0.3 проводили в импульсных магнитных полях до 250 кЭ при 78 и 295 К. Температура Кюри исследованных образцов монотонно уменьшалась с 663 до 78 К с увеличением содержания галлия.

Из результатов РФА [9], было установлено, что при небольших значениях x (0.0–0.2) степень обращенности шпинели увеличивается с 0.86 до 0.99, а с увеличением x до 0.3–0.6 степень обращенности уменьшается до 0.89. Таким образом, галлий, введенный в небольших количествах, вытесняет ионы Mg^{2+} в октаэдрическую подрешетку, так что шпинель становится полностью обращенной, а при $x = 0.3$ магний снова занимает часть мест в тетраэдрической подрешетке. Этим может быть объяснен рост намагниченности насыщения при $x = 0.0$ –0.2, которая в дальнейшем уменьшается с увеличением содержания

ионов Ga^{3+} . Также было показано, что модель Нееля непригодна для расчета магнитных моментов с использованием результатов расчета распределения катионов как для $MgFe_2O_4$, так и для замещенных образцов.

Исследование поведения намагниченности показало, что в области низких температур в большинстве ферримагнитных шпинелей реализуются сложные формы спинового упорядочения. Предполагается, что при низких температурах в системе $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ реализуется неколлинеарная конфигурация спинов, которая при более высоких температурах частично или полностью, как в случае с $MgFe_2O_4$, разрушается и переходит в коллинеарную [9].

Магнитные свойства образцов $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ с $x = 0; 0.2; 0.3; 0.35$ и 0.8 , полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с последующим отжигом при 1273 К, были изучены в работах [19, 20]. Размер частиц полученных шпинелей и степень их обращенности определены не были. Полевые зависимости намагниченности образцов $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ с $x = 0; 0.2; 0.3; 0.35$ и 0.8 при 300 К были изучены в магнитных полях вплоть до 50 кЭ. Было показано, что полевая зависимость намагниченности образцов с $x = 0.3, 0.35$ и 0.8 не выходит на насыщение, при этом образец с $x = 0.2$ характеризуется величиной $\sigma_S = 28$ (Гс·см³)/г, превышая таковую для $MgFe_2O_4$ на 5 (Гс·см³)/г. Для образца с $x = 0.2$ дополнительно были изучены температурные зависимости намагниченности в области низких (4–300 К) и высоких температур (300–650 К) при $H = 1000$ Э. Температура Кюри образца с $x = 0.2$ составила ≈ 490 К, что на 60 К выше по сравнению со значением T_C приведенным в работе [9]. Показано, что при комнатной температуре данный образец можно считать магнитнооднородным, что не противоречит выводам, сделанным в [9].

1.1.3. Теплоемкость и термодинамические свойства галлий-содержащих ферритов магния $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

Термодинамические свойства системы $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) изучаются достаточно давно, однако на сегодняшний день остаются

фрагментарными и противоречивыми. В Таблице 1.2 дана обобщенная информация о стандартных термодинамических функциях для граничных составов – MgFe_2O_4 и MgGa_2O_4 при температуре $T = 298.15$ К.

Из Таблицы 1.2 видно, наиболее полно изучены термодинамические характеристики MgFe_2O_4 . Сведения об измерении термодинамических свойств MgGa_2O_4 в литературе крайне ограничены. Известно, что энтальпии образования галлата магния из оксидов была определена в работе [26] методом высокотемпературной калориметрии растворения в расплаве $9\text{PbO} \cdot 3\text{CdO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ при температуре 970 К и составила $\Delta_{\text{ox}}H^\circ(\text{MgGa}_2\text{O}_4, 970 \text{ К}) = -40.2 \pm 1.2$ кДж/моль. Теплоемкость MgGa_2O_4 была измерена в области 298.15–673 К методом ДСК с достаточно высокой погрешностью [27].

Таблица 1.2. Стандартные термодинамические функции MgFe_2O_4 и MgGa_2O_4 при $T = 298.15$ К

Вещество	$C_p^\circ(298.15 \text{ К}),$ Дж/(К моль)	$S^\circ(298.15 \text{ К}),$ Дж/(К моль)	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К}),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ К}),$ кДж/моль
MgFe_2O_4	143.72 ± 0.42 [21]	118.4 ± 0.8 [21]	-1428.4 ± 1.8 [24]	-1317.0 ± 1.9 [24]
	150.3 ± 0.8 [22]	120.8 ± 0.6 [22]		
	147.30 ± 0.15 [23]	122.91 ± 0.12 [23]		
MgGa_2O_4	–	–	-1719.2 ± 4.2 [26]	–

Данные по термодинамическим свойствам для галлий-содержащих ферритов магния $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ в литературе отсутствуют. Ниже остановимся на более подробном рассмотрении температурной зависимости теплоемкости феррита магния в широком интервале температур.

Теплоемкость $MgFe_2O_4$ в области низких температур

Теплоемкость феррита магния изучена достаточно подробно в широком интервале температур. Однако, имеющиеся термодинамические данные носят весьма противоречивый характер. Прежде всего, следует отметить, что получение стехиометрического $MgFe_2O_4$ довольно затруднительно и связано с образованием примесей в виде $\alpha-Fe_2O_3$ или MgO о чем, например, упоминается в работах [28–29].

При анализе литературных данных по низкотемпературной теплоемкости для $MgFe_2O_4$ для удобства некоторые параметры, касающиеся особенностей получения образцов, были сведены в Таблицу 1.3. На рис. 1.7(a) показаны низкотемпературные зависимости теплоемкости для феррита магния, найденные в литературных источниках.

Впервые в 1954 г. теплоемкость $MgFe_2O_4$ была измерена Кингом в области 53–298 К [21]. В исследованном интервале температур аномалий $C_p^o(T)$ зафиксировано не было. Теплоемкость нестехиометрического образца феррита магния $Mg_{0.82}Fe_{2.18}O_4$ была изучена при экстремально низких температурах (1.8–5 К) с целью выявить магнитный вклад в теплоемкость [30]. Было установлено, что зависимость $C_p^o(T)$ подчиняется закону $C = \alpha T^{3/2} + \beta T^3$, а магнитный вклад в теплоемкость $C_m(T) \sim T^{3/2}$.

В работе [14] теплоемкость феррита магния была изучена на образцах с разной термической предысторией в области 1–40 К с использованием релаксационного микрокалориметра. Образцы были получены золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой. Методом мёссбауэровской спектроскопии было установлено, что образцы, отожженные при 773 и 1073 К содержат примесь $\alpha-Fe_2O_3$ [13]. Исследование низкотемпературной теплоемкости образцов $MgFe_2O_4$ показало, что для свежеприготовленного образца характерно наличие аномалии в области 5–10 К, в то время как для образцов, отожженных при 773 и 1073 К, аномалия была слабо выражена [14].

В 2004 г. Клемме и др. [22] исследовали теплоемкость закаленного от 1173 К образца $MgFe_2O_4$ в интервале 1.5–300 К с помощью несерийного

низкотемпературного вакуумного калориметра. Отсутствие примесей в виде катионов Fe^{2+} было подтверждено с помощью мёссбауэровской спектроскопии. Степень обращенности феррита магния в работе не изучали, однако, исходя из метода синтеза, можно сделать вывод, что она составила ≈ 0.7 [28]. При этом, низкотемпературная аномалия на кривой $C_p^\circ(T)$ отсутствовала.

В [23] низкотемпературная теплоемкость (5–302 К) феррита магния была измерена с использованием адиабатического вакуумного калориметра. Конечный продукт в виде стехиометрического MgFe_2O_4 , не содержал примесей. Аномалия на температурной зависимости теплоемкости была обнаружена около 10 К.

Таблица 1.3. Влияние термической предыстории на наличие низкотемпературной аномалии теплоемкости феррита магния

Характеристика образца	Образец MgFe_2O_4				
	[13, 14]			[22]	[23]
	as prepared	773 К	1073 К		
Метод синтеза	золь-гель метод с последующей сверхкритической сушкой			твёрдо-фазный	твёрдо-фазный
Параметр кристаллической ячейки a , Å	–			8.398	8.397
Размер частиц, нм	11	12	62	–	5000
Степень обращенности, %	–*	–	–	$\approx 70^{**}$	75^{***}
Термическая предыстория	–	отжиг при 773 К	отжиг при 1073 К	закаливание от 1173 К	–
Наличие аномалии на $C_p^\circ(T)$ в области низких температур	есть	есть, но слабо выражена	есть, но очень слабо выражена	нет	есть, но очень слабо выражена

* – авторами работы [14] предполагается, что степень обращенности MgFe_2O_4 уменьшается с 0.9 до 0.72 с увеличением температуры отжига.

** – по данным [28].

*** – степень обращенности оценена по данным РФА.

Как видно из Таблицы 1.3, характер изменения теплоемкости MgFe_2O_4 в области низких температур во многом зависит от режима термической обработки, о чем было упомянуто в [31, 32]. В работах [33, 34] высказано предположение, что

на наличие и интенсивность аномалии $C_p^\circ(T)$ также оказывает влияние размер частиц исследуемых образцов. Однако, судя по Таблице 1.3, эта зависимость не прослеживается. Вероятными причинами исчезновения эффектов на низкотемпературных зависимостях $C_p^\circ(T)$ могут быть как изменение распределения катионов в тетраэдрических и октаэдрических подрешетках, возникающее вследствие изменения режима температурной обработки, так и/или наличие примеси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которая образуется в результате отжига образца MgFe_2O_4 , как это было показано в [14].

Теплоемкость MgFe_2O_4 в области высоких температур

В 1954 г. методом смешения были измерены высокотемпературные энтальпии MgFe_2O_4 в интервале 298-1800 К [35]. Истинная теплоемкость феррита магния была изучена с помощью калориметра с адиабатической оболочкой в интервале 300-730 К [36] и 300-1000 К [37]. Также теплоемкость MgFe_2O_4 была изучена методом ДСК в интервале 400-720 К [38]. Всеми авторами отмечается наличие аномального поведения теплоемкости в области магнитного фазового перехода из ферримагнитного в парамагнитное состояние (рис. 1.7(б), Таблица 1.4).

Таблица 1.4. Связь термической предыстории образцов MgFe_2O_4 с положением высокотемпературной аномалии теплоемкости

Источник	Метод получения образцов	Интервал измерений, К	Положение пика на $C_p^\circ(T)$, К
Bonnicksen [35]	твёрдофазный	298–1800	665
Резницкий и др. [36]	I: термическое разложение шенита	300–730	660
	II: термическое разложение соосажденных гидроокисей		663
Резницкий и др. [37]	I: хлоридный	300–1000	600
	II: хлоридный		586
	III: шенитный		580
Туркин и др. [38]	Твёрдофазный	400–720	597

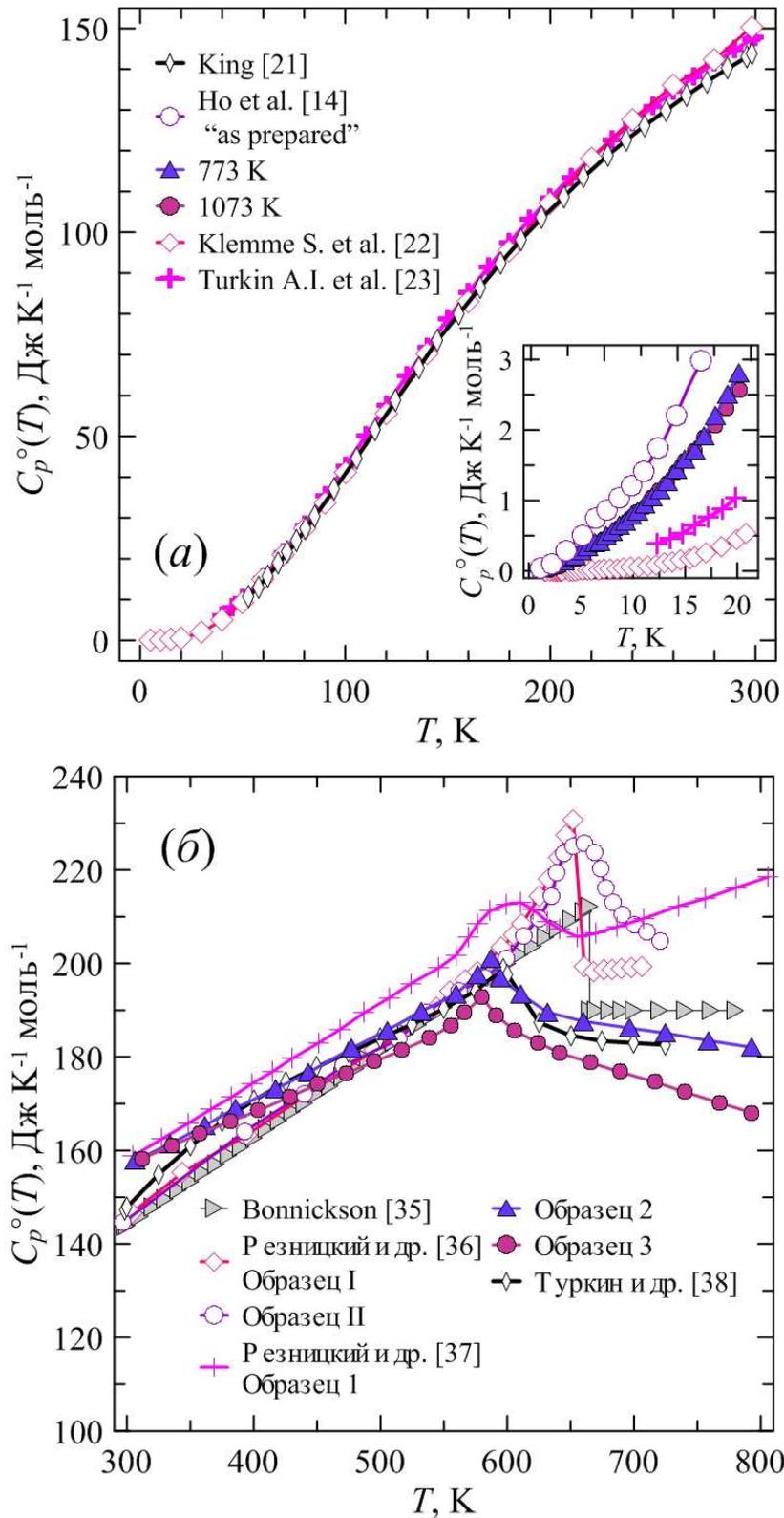


Рис. 1.7. Теплоемкость феррита магния MgFe_2O_4 в области низких (а) и высоких (б) температур.

Однако, в [35] помимо превращения при $T = 665 \text{ К}$, был обнаружен фазовый переход при $T = 1230 \text{ К}$, природа которого не ясна и, согласно [28], требует

уточнения. Дополнительной информации об измерении $C_p^\circ(T)$ феррита магния выше 1000 К в литературе найдено не было.

Из данных Таблицы 1.4 и рис. 1.7(б) видно, что значения температур Кюри, определенные по максимуму на зависимости $C_p^\circ(T)$, отличаются между собой в зависимости от выбранного метода синтеза. В [31, 32, 37] отмечается, что характер изменения $C_p^\circ(T)$ вблизи точки Кюри существенно зависит от способа синтеза феррита. Для образцов, полученных разложением соосажденных гидроокисей или хлоридным методом характерно размытие превращения в области T_C , (рис. 1.7(б)) которое объясняется наличием концентрационных неоднородностей по объему образца $MgFe_2O_4$. Таким образом, чем их меньше, тем острее пик, наблюдаемый на зависимости $C_p^\circ(T)$.

Кроме того, очевидна разница между значениями T_C , полученными из результатов исследования магнитных свойств, и значениями, определенными по данным калориметрических измерений. Значения температур Кюри для $MgFe_2O_4$, найденные исходя из температурных зависимостей обратной восприимчивости, составили 738 К [17] и 714 К [39], что несколько выше по сравнению со значениями, приведенными в Таблице 1.4. В работе [40] отмечено, что положения максимумов аномалий “немагнитных” свойств (в т.ч., теплоемкости) ферритов со структурой шпинели могут не совпадать с положением истинной точки Кюри, поскольку эта температура, как правило, лежит несколько выше температуры этих максимумов.

Следует отметить, что изучение свойств магнитных материалов часто осуществляется по схеме “состав–структура–магнитные свойства”, исключая изучение теплоемкости из программы исследований. Совместное изучение тепловых и магнитных свойств на одних и тех же образцах способствует устранению противоречий, возникающих при определении положения эффектов (как в низко-, так и в высокотемпературной областях) по данным калориметрии и по результатам измерения магнитных свойств [41]. Кроме того, информация о термодинамических свойствах и точных положениях температур фазовых

превращений может быть учтена при моделировании процессов с участием этих соединений.

1.2 Получение пленок ферритов со структурой шпинели на полупроводниковых подложках

Пленки ферритов со структурой шпинели на полупроводниковых подложках были получены авторами работ [42–48]. В качестве подложек, в основном, был использован кремний. О получении пленок ферритов на нитриде галлия имеются крайне ограниченные сведения. Известно о получении пленок со структурой магнетоплюмбита [49] и граната [50, 51] на подложках нитрида галлия. Данные о пленках ферритов со структурой шпинели на подложках GaN в литературе не найдены.

Исследования [20] показали, что галлий-содержащий феррит магния состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ является ферромагнетиком ($\sigma_S \approx 28$ (Гс·см³)/Г) с температурой Кюри ≈ 490 К. Наряду с этим указанный состав является полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 1.9$ эВ. Такое сочетание свойств дает основание рассматривать его в качестве перспективного материала для создания пленочных структур. В следующем разделе будут приведены сведения об особенностях получения пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках кремния.

1.2.1 Особенности получения пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках Si

Ранее [52–54] методом ионно-лучевого напыления были получены пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках Si марки КБЭ (100). В [20] было рассмотрено влияние температуры отжига на возможность получения пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ со структурой шпинели. По данным рентгенографических исследований (рис. 1.8) было установлено, что при температуре ниже 1073 К не удалось сформировать пленки со структурой шпинели. Повышение температуры отжига до 1273 К приводило к формированию примесной фазы в виде $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также к интенсивным взаимодействиям на интерфейсе

пленка/подложка. При снижении температуры отжига до 1173 К происходило формирование пленки шпинели $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ без примесных фаз.

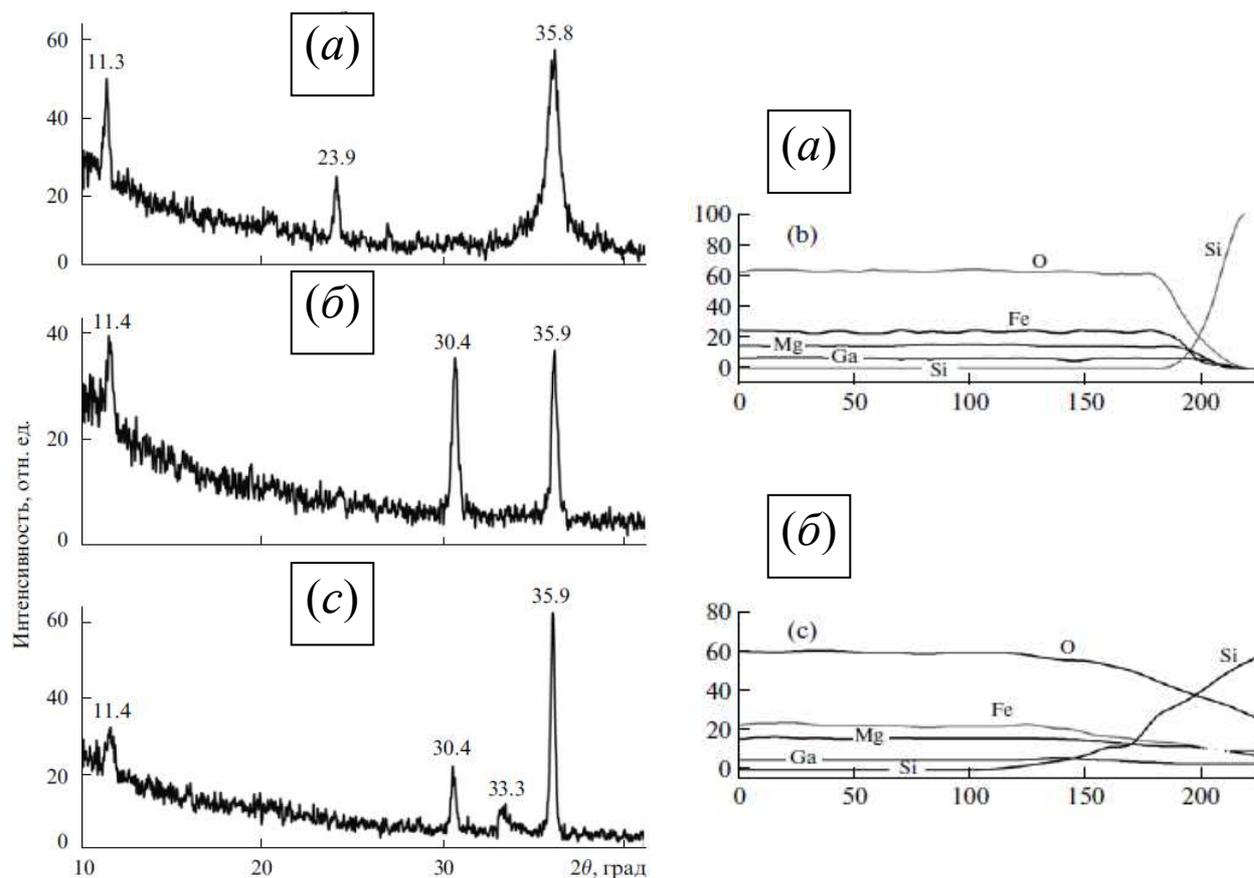


Рис. 1.8. Дифрактограммы пленочных образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на Si, полученных методом ионно-лучевого распыления: (a) – свежеприготовленный образец; (б) – после отжига при 1173 К; (c) – после отжига при 1273 К [19].

Рис. 1.9. Распределение элементов в пленках $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной 200 нм, отожженных при температуре 1173 (a) и 1273 К (б) [52].

С помощью послойной оже-спектроскопии (рис. 1.9) было установлено, что в результате отжига произошло химическое взаимодействие материала пленки и кремниевой подложки. Толщина переходного слоя увеличивалась с 30 до 60 нм при повышении температуры отжига с 1173 до 1273 К. Однозначно идентифицировать примесные фазы было невозможно, однако сделано предположение, что в процессе отжига сформировались силикаты и силициды металлов, входящих в состав пленки.

РЭМ-изображение поперечного среза закристаллизованной при 1173 К в течение 30 минут пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщина 400 нм на подложке Si

(рис. 1.10) также свидетельствовало о том, что в процессе отжига происходит взаимодействие пленки с подложкой с образованием примесных фаз.

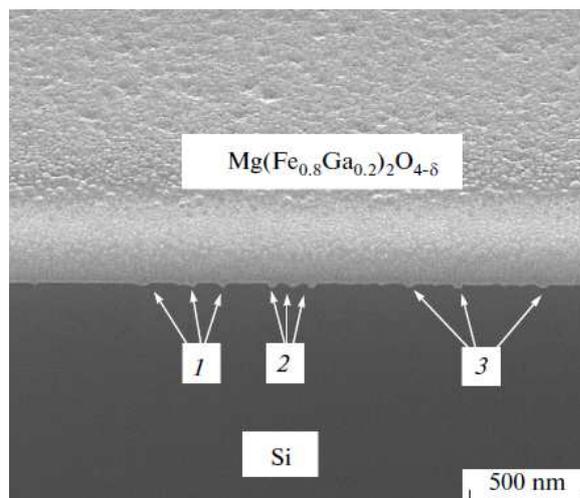


Рис. 1.10. РЭМ-изображение поперечного среза гетероструктуры Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄/Si. 1–3 – показаны области взаимодействия пленки и подложки Si [54].

В [53, 54] было показано, что для подавления процессов образования примесных фаз на границе раздела пленка/подложка и, как следствие, улучшения структурных и физических характеристик пленок Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄, необходимо использовать наноразмерные барьерные слои. В качестве барьерных слоев было предложено использовать диоксид кремния и титана. На рис. 1.11(а)–(б) представлены РЭМ-изображения поперечных срезов гетероструктур Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄/Si (толщина пленки 400 нм) с барьерными слоями SiO₂ и TiO₂ (40 нм) после отжига при $T=1173$ К.

При данной температуре возможна кристаллизация пленки Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄, однако в результате отжига возникает нарушение сплошности барьерных слоев. При этом, количество участков, подверженных деградации, для слоя SiO₂ существенно меньше по сравнению с TiO₂. Также было показано, что намагниченность насыщения пленок Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄ при комнатной температуре значительно улучшается при использовании в качестве барьерного слоя SiO₂ вместо TiO₂ и сопоставима по величине с таковой для керамики (σ_s пленки при $T = 300$ К составляет 78% от значения σ_s керамики) [55].

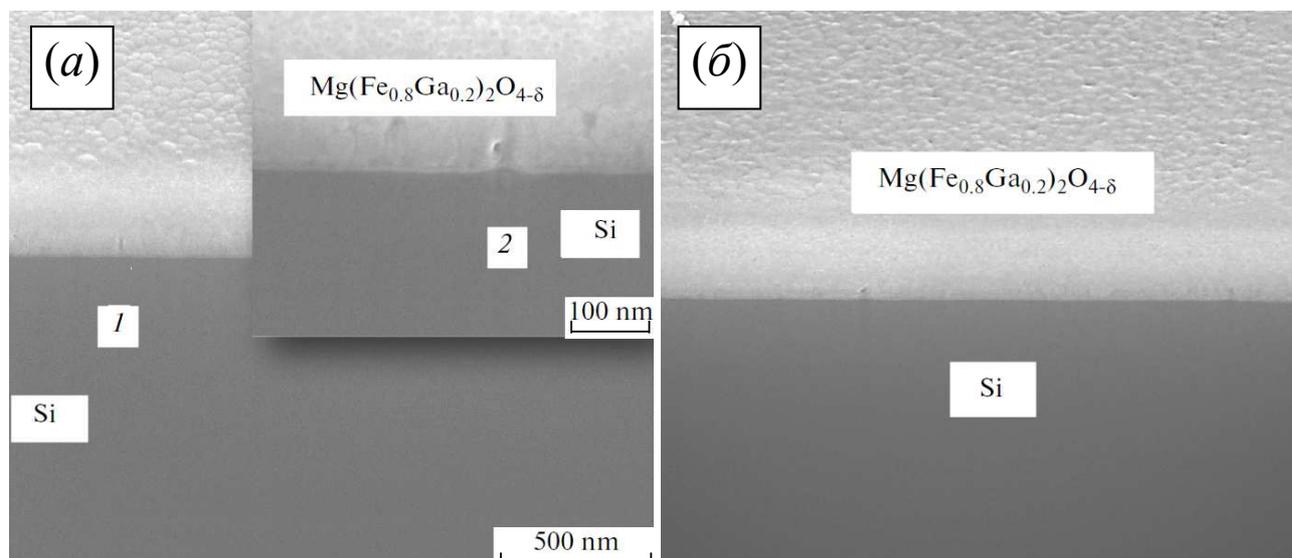


Рис. 1.11. РЭМ-изображение поперечного среза гетероструктуры $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 / \text{Si}$ с барьерными слоями TiO_2 (а) и SiO_2 (б). Толщина пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 \approx 400$ нм, барьерных слоев ≈ 40 нм. 1–2 – показаны области взаимодействия пленки и подложки [54].

Подытоживая вышесказанное, стоит отметить, что пленки состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на нитриде галлия ранее получены не были. Есть все основания полагать, что пленочная структура на основе $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ и GaN может быть использована при изготовлении микроэлектронных приборов, функционирующих в агрессивных средах и при повышенных температурах. Однако процесс формирования пленок на подложках нитрида галлия осложняется рядом факторов, которые будут рассмотрены в следующем разделе.

1.2.2 Особенности получения пленок на подложках GaN

Известно, что выращиванию совершенных кристаллов GaN из расплава препятствуют высокие равновесные давления азота, которые характерны для температур плавления GaN (~ 3073 К). Вследствие этого базовые структуры для создания приборов на основе GaN получают при помощи гетероэпитаксиального осаждения из газовой фазы или молекулярно-лучевой эпитаксией на подложках таких материалов, как сапфир и кремний, а в последнее время и на карбиде кремния. Ввиду рассогласования кристаллографических параметров решеток

подложек и получаемых пленочных гетероструктур GaN, последние содержат дефекты в виде границ кристаллитов правильной и искаженной гексагональной формы, приводящих к образованию пустот в области сопряжения отдельных кристаллитов [56]. Образование дефектов типа “проколов” наблюдается также в областях прорастания дислокаций, особенно при их скоплении. Обычно плотность ростовых дислокаций превышает 10^6 – 10^8 см⁻². Пустоты или проколы, чаще всего искаженной гексагональной формы, характеризуются площадями поперечного сечения в несколько сотен квадратных нанометров и имеют большой разброс размеров по глубине (рис. 1.12). Наличие дефектов негативно влияет на качество получаемых пленочных структур, а также затрудняет формирование пленок без нарушения их сплошности.

В работе [57] с использованием методик анализа дефектов роста, основанных на сочетании низкоэнергетичного ионно-лучевого распыления эпитаксиальных слоев GaN кислородом, их локальном препарировании сфокусированным ионным пучком и электронной микроскопии высокого разрешения дана характеристика и обобщенная классификация ростовых дефектов, оценка их геометрических размеров, глубины расположения и концентрации (Таблица 1.5).

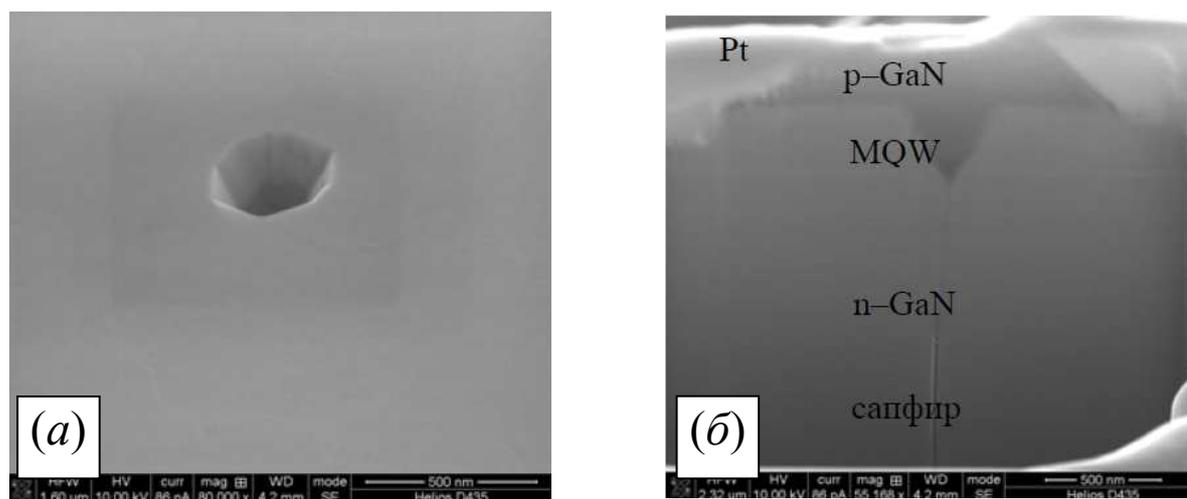
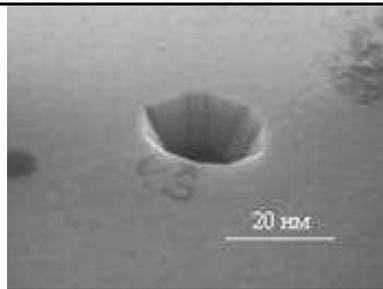
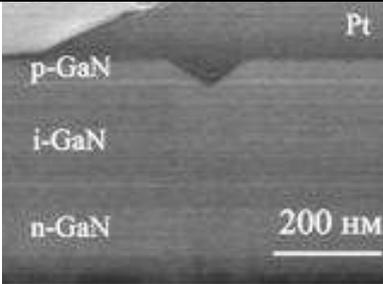
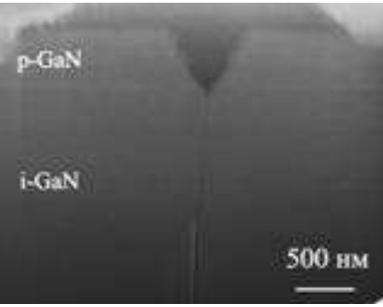


Рис. 1.12. Изображение поверхности пленки GaN с характерным дефектом роста (а) и поперечного сечения данного дефекта, прорастающего из подложки сапфира (б) [57].

Наличие ростовых дефектов в эпитаксиальных слоях GaN приводит к нестабильности в работе приборов на их основе, повышенному выходу бракованных изделий и к ограничению срока службы приборных структур.

Авторами работ [57–60] было предложено заполнять пустоты, достигающие микронных размеров по толщине, слоем оксида алюминия. Эффективным для этих целей оказалось применение процесса ионно-лучевого осаждения и последующего удаления с кратностью, не превышающей 3-х, слоя Al₂O₃ толщиной от 1/2 до 2/3 от толщины эпитаксиальной структуры.

Таблица 1.5. Классификация ростовых дефектов в эпитаксиальных слоях нитрида галлия [57]

Тип дефекта	Характеристика дефекта	Плотность дефектов	РЭМ-изображение ростовых дефектов
I	Мелкие дефекты (не более 10 нм) в приповерхностных слоях GaN	$10^8 \div 10^9 \text{ см}^{-2}$	
II	Протяжённые дефекты (до 200 нм) на всю глубину эпитаксиального слоя GaN	$10^7 \div 10^8 \text{ см}^{-2}$	
III	Сквозные дефекты, распространяющиеся на всю глубину многослойной эпитаксиальной структуры GaN (3.5 мкм)	$10^6 \div 10^7 \text{ см}^{-2}$	

Методами атомно-силовой, растровой и просвечивающей электронной микроскопии было подтверждено, что при нанесении и последующем удалении

дополнительного слоя Al_2O_3 происходит преимущественное заполнение областей пустот и проколов диэлектрическим материалом, близким по свойствам к соединениям нитридов третьей группы элементов.

Механизм преимущественного заполнения наносимым диэлектриком микрорельефа поверхности эпитаксиальной пленки GaN при зарращивании поверхностных мелких и объёмных глубоких дефектов роста заключается в повышении скорости его осаждения в области дефекта по сравнению с планарной поверхностью плёнки, что обусловлено комбинацией трёх факторов:

- геометрией потока распыляемого материала (определяемой угловой зависимостью коэффициента распыления);
- массопереносом осаждаемого материала в зоне ростового дефекта (стимулированного энергетической неоднородностью зоны дефекта);
- продольным массопереносом материала по поверхности эпитаксиального слоя (стимулированного воздействием ионного пучка на материал) [57].

Результаты технологической операции нанесения и ионного травления плёнок Al_2O_3 на GaN для залечивания дефектов роста и одновременной планаризации поверхности показаны на рис. 1.13(a)–(в).

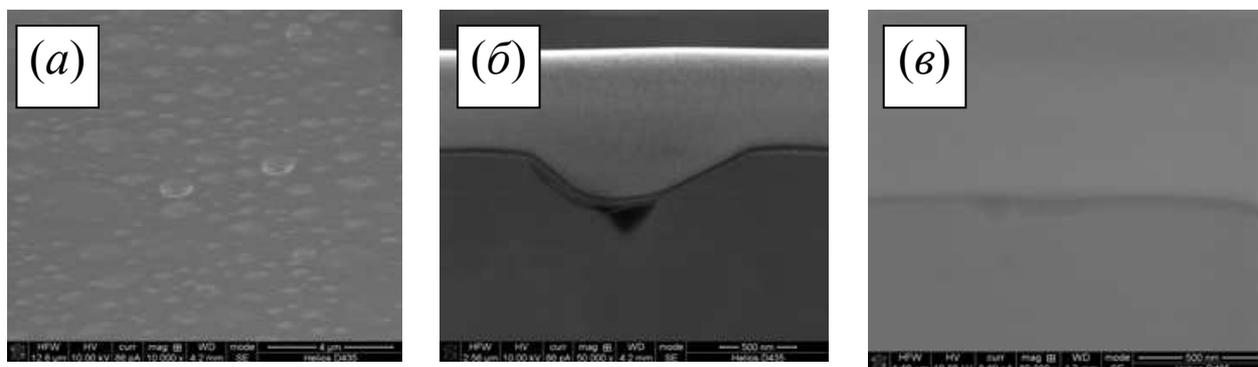


Рис. 1.13. Панорамное изображение поверхности пленки GaN (a), изображение поперечного сечения пленки в области крупного дефекта (б) и в бездефектной области после однократного выполнения операции нанесения и ионного травления плёнок оксида алюминия (в) [60].

Из рис. 1.13(б) видно, что исходный дефект в результате обработки приобрел сглаженные края, а дно дефекта в области локального прокола до подложки заполнилось наноразмерным слоем оксида алюминия. На рис. 1.13(в)

показано поперечное сечение в области характерного плоского участка поверхности пленки GaN. Данный участок не претерпел изменений в сторону ухудшения гладкости рельефа поверхности после обработок, а исходные острые кромки приобрели округлые формы. Таким образом, было показано, что в процессе периодического осаждения-распыления оксида алюминия преимущественно заполняют дефекты субмикронных и микронных размеров, при этом поверхность становится менее развитой, а ее шероховатость уменьшается.

1.2.3 Методы оценки межфазного взаимодействия и толщин слоев в пленочных структурах

Пленочный материал – это двумерный объект, и зачастую его физико-химические свойства могут отличаться от объемного аналога и обуславливаются свойствами межфазной границы. Следовательно, чем “идеальнее” (отсутствие примесных фаз, ровность, бездефектность) будет граница раздела “пленка/подложка”, тем выше будет качество получаемой пленочной структуры. В процессе кристаллизации плёнок на подложках с рассогласованными кристаллографическими параметрами причиной интенсивного взаимодействия могут быть упругие напряжения, которые возникают на межфазной границе в процессе кристаллизации плёнки, а также деформации и растрескивания в барьерном слое под действием упругих напряжений.

Оценить возможность взаимодействия компонентов пленочной структуры в процессе кристаллизации исходя из критерия самопроизвольного протекания процесса, т.е., по знаку изменения свободной энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ(T)$ реакции (-ий) в зависимости от температуры, которые могут протекать на межфазной границе [61, 62]. В случае положительных значений $\Delta_r G^\circ(T)$ предполагается, что компоненты на межфазной границе между собой не взаимодействуют.

Одним из условий получения пленок ферритов на подложках нитрида галлия является использование аморфных барьерных слоев вместо кристаллических. По этой причине необходимо оценить не только толщину барьерного слоя, при которой он будет находиться в аморфном состоянии, но и зависимость толщины барьерного слоя от температуры для того, чтобы иметь возможность варьировать температуру кристаллизации, при этом сохраняя барьерный слой в аморфном состоянии.

Модели для расчета толщин слоев в пленочных структурах были рассмотрены в работах [63–65]. Однако указанные модели не позволяют учесть влияние температуры и состояние пленки (аморфное или кристаллическое). Авторами работы [66] была предложена универсальная термодинамическая модель, согласно которой тонкие аморфные пленки, сформированные на поверхности твердых тел, могут быть термодинамически устойчивы вплоть до некоторой критической толщины, при условии, что разница в энергиях Гиббса образования объемных аморфной и кристаллической фаз может быть скомпенсирована суммой поверхностных и межфазных энергий Гиббса аморфной и кристаллической фаз, соответственно. Разницу в энергиях Гиббса единичных ячеек вещества в аморфном и кристаллическом состояниях можно выразить уравнением (1.1):

$$\Delta G^{cell} = \Delta G_{\{A\}}^{cell} - \Delta G_{\langle A \rangle}^{cell} = h_{\{A\}} \cdot \left(\frac{\Delta_f G_{\{A\}}^{\circ} - \Delta_f G_{\langle A \rangle}^{\circ}}{V_{\{A\}}} \right) + \gamma_{\{A\}}^S + \gamma_{\{A\}|\langle B \rangle} - \chi \cdot (\gamma_{\langle A \rangle}^S + \gamma_{\langle A \rangle|\langle B \rangle}) \quad (1.1)$$

где $\Delta_f G_{\{A\}}^{\circ}$ и $\Delta_f G_{\langle A \rangle}^{\circ}$ – стандартные энергии Гиббса образования 1 моль вещества A в аморфном и кристаллическом состояниях, кДж/моль; $V_{\{A\}}$ – молярный объем вещества A , м³/моль; $\gamma_{\{A\}}^S$ и $\gamma_{\langle A \rangle}^S$ – удельные поверхностные энергии Гиббса для вещества в аморфном и кристаллическом состояниях, Дж/м²; $\gamma_{\{A\}|\langle B \rangle}^S$ и $\gamma_{\langle A \rangle|\langle B \rangle}^S$ – удельные межфазные энергии Гиббса для межфазных границ $\{A\}|\langle B \rangle$ и $\langle A \rangle|\langle B \rangle$, Дж/м²; χ – коэффициент,

определяющий соотношение площадей поверхности вещества в аморфном и кристаллическом состояниях.

Применение этой же модели для пленочной гетероструктуры SiO_2/Si показало, что оксид кремния термодинамически устойчив в аморфном состоянии при толщине $h > 40$ нм [67]. Результаты теоретической оценки были экспериментально подтверждены в работе [55].

1.3 Основные результаты и выводы по Главе 1

По результатам проведенного анализа литературных данных были сформулированы следующие основные задачи исследования:

- На базе имеющихся литературных и экспериментальных данных необходимо проанализировать взаимодействия, протекающие на межфазных границах пленочной структуры в процессе кристаллизации;
- Необходимо установить максимально возможную температуру кристаллизации пленки, при которой не будут формироваться примесные фазы;
- Требуется оценить толщину аморфного барьерного слоя Al_2O_3 , который при заданной температуре кристаллизации пленочной структуры будет оставаться в аморфном состоянии;
- Необходимо определить минимальную толщину пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, при которой она будет термодинамически устойчива в кристаллическом состоянии, а барьерный слой Al_2O_3 оставаться в аморфном состоянии при заданной температуре кристаллизации.

Поскольку оценку толщины пленки планируется проводить исходя из термодинамической модели, предложенной в [66], то необходимо:

а) провести калориметрические измерения для определения термодинамических свойств $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ и MgGa_2O_4 в интервале от гелиевых температур до 1200 К, поскольку информация о них литературе отсутствует;

б) с использованием полученных экспериментальных данных оценить температурные зависимости стандартных термодинамических функций в широком интервале температур;

в) провести дополнительные калориметрические измерения теплоемкости образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$, также как $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ являющегося ферримагнетиком с температурой Кюри $T_C \approx 300$ К, поскольку анализ литературы показал, что для MgFe_2O_4 информация о низкотемпературной теплоемкости, полученная различными коллективами авторов, не согласуется между собой.

г) изучить магнитное поведение галлий-содержащих ферритов магния $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ в области низких и высоких температур с целью уточнения положений фазовых превращений и сопоставления с полученными калориметрическими измерениями.

д) провести сбор данных, их анализ и оценку отсутствующих в литературе параметров, требующихся при оценке оптимальной толщины барьерного слоя Al_2O_3 на основе выбранной термодинамической модели.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Поликристаллические образцы $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1) получали методом сжигания гелей [68]. Исходный раствор, содержащий нитраты металлов $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (“х.ч.”) в заданных стехиометрических соотношениях, а также аминокислоту ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) (“х.ч.”), упаривали в реакторе при интенсивном перемешивании до образования гелеобразной массы. При дальнейшем повышении температуры (до $\sim 200^\circ\text{C}$) начиналась интенсивная реакция горения с образованием мелкодисперсного порошка, который затем отжигали при 800°C (6 ч) и охлаждали с печью (4–5 ч). Полученные образцы представляли собой однородные мелкодисперсные порошки (рис. 2.1(a)–(в)).



Рис. 2.1 Фотографии порошков $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ (a), 0.4 (б) и 1 (в).

Анализ полученных образцов проводили с помощью методов РФА, ТГА-ДСК, ИСП-ОЭС, элементного CHN-анализа и РЭМ.

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

2.2.1 Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы образцов получали на автоматическом порошковом дифрактометре Bruker D 8 Advance ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, детектор LYNXEYE с Ni-фильтром, диапазон съемки $2\theta = 15\text{--}60^\circ$ с шагом 0.02 , геометрия съемки на отражение). Для интерпретации результатов эксперимента

использовали программу Bruker EVA и базу данных ICDD PDF-2. Уточнение параметров элементарных ячеек было выполнено методом полнопрофильного анализа с помощью программы TOPAS. Измерения выполнены в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

2.2.2 Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия

Термическую стабильность образцов изучали с помощью термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГА-ДСК) с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter® (NETZSCH, Германия) (рис. 2.2). Измерения выполнены в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Термогравиметрические измерения были выполнены в потоке (20 мл/мин) аргона (марка «5.5», содержание Ar > 99.9995%) при скорости нагревания 10°C/мин. Исследование методом ДСК проводили в потоке осушенного искусственного воздуха и аргона при скорости нагревания 10°C/мин.

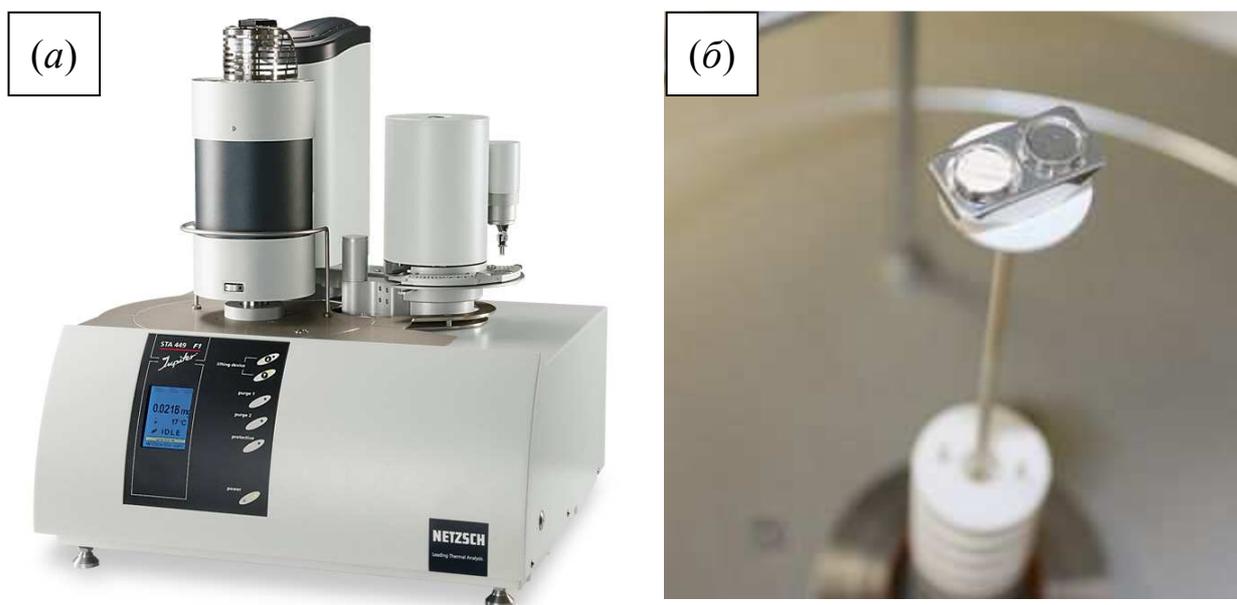


Рис. 2.2 Изображение синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter® (NETZSCH, Германия) (а) и держателя образца (б)

Температурную калибровку термовесов и калориметра проводили по точкам фазовых переходов стандартных веществ (C_6H_{12} , Hg, KNO_3 , In, Sn, Bi, CsCl, чистота 99.99%). Обработку данных проводили с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

2.2.3 Оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

Исследование химического состава образцов проводили на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 (Shimadzu, Япония). Измерения были выполнены в Ресурсном Центре СПбГУ «Методы анализа состава вещества».

2.2.4 Элементный CHN-анализ

Отсутствие углеродсодержащих примесей в образцах контролировали с помощью CHN-анализатора EA 3000 (EuroVector, Италия). Измерения проведены в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

2.2.5 Растровая электронная микроскопия

Микрофотографии образцов получали на сканирующем электронном микроскопе NVision 40 (Carl Zeiss, Германия) с автоэмиссионным источником при ускоряющем напряжении 3-10 кВ. Съемку проводили с использованием детектора вторичных электронов (SE2) типа Эверхарта-Торнли. Измерения выполнены в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

2.3 Методы исследования термодинамических свойств

образцов $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1)

2.3.1 Низкотемпературная адиабатическая калориметрия

Для изучения температурной зависимости теплоемкости образцов $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1) от гелиевых температур до 350 К использовали автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 (рис. 2.3(a)),

сконструированную и изготовленную в АОЗТ “Термис” (г. Менделеево, Московской обл.). Подробное описание конструкции установки и принцип ее работы опубликованы в работах [69, 70].

Установка работает как адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом и состоит из миникриостата погружного типа (CR), калориметрического устройства (CA), блока аналогового регулирования и компьютерно-измерительной системы (КИС) “Аksamит АК-6”. Схемы криостата и калориметрического устройства приведены на рис. 2.3(б). Калориметрическое устройство погружается в сосуд с жидким гелием для изучения термодинамических свойств веществ с началом от 5-6 К, либо в сосуд с жидким азотом для изучения свойств от температур примерно 80 К. Верхняя часть криостата - металлическая коробка, в которой размещены вентиль (14), системы предварительного вакуумирования криостата (15) и герметичный разъем - колодка соединительных проводов (16). Нижняя и верхняя части криостата герметично соединены между собой тонкостенной трубкой (17) из нержавеющей стали. Для закрепления криостата в горловине Дьюара с хладагентом на трубку (17) надета гайка (18) и текстолитовый патрубок с резиновыми уплотняющими прокладками.

Адиабатический экран (3) и калориметрическая ампула (1) с крышкой (4) подвешены внутри адиабатического экрана (7) на текстолитовой трубке (10). Нижний конец трубки (10) приклеен к экрану (3), а верхний закреплен на втулке (11). Вакуумное уплотнение стакана (12) с втулкой (11) осуществляется специальной пастой марки “КПТ-8”, которой заполняются кольцевые канавки на втулке (13). Форвакуум в криостате создается форвакуумным насосом, высокий вакуум создается и поддерживается угольным адсорбером марки “БАУ” (19). Степень разряжения во время измерений контролируется по величине тока в нагревателе экрана (3). Все провода токовых и потенциометрических электрических цепей приклеены к стенкам втулки (11) еще до мест подпайки их к контактными кольцами для того, чтобы они имели температуру хладагента. Провода и втулка образуют тепловой шунт с заданным сопротивлением, обеспечивающий охлаждение калориметра.

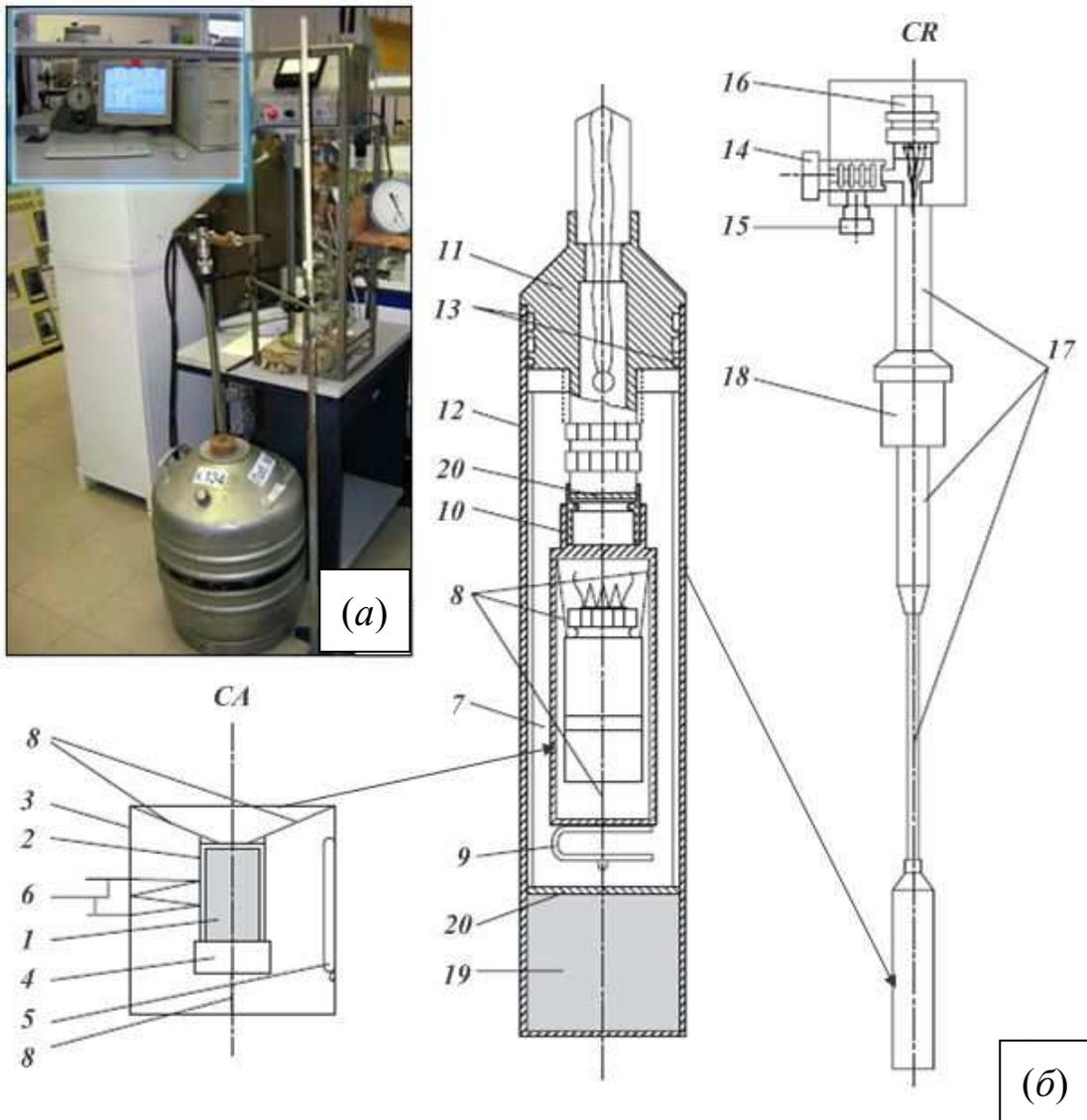


Рис. 2.3 Внешний вид (а) и схемы calorиметрического устройства (CA) и криостата (CR) (б) низкотемпературного адиабатического calorиметра БКТ-3: 1 – титановая calorиметрическая ампула; 2 – медный экран; 3 – медный адиабатический экран; 4 – бронзовая крышка; 5 – железо-родиевый термометр сопротивления; 6 – железо-медная термопара; 7 – экран, покрытый лавсановой пленкой и полированным алюминием; 8 – нейлоновая нить; 9 – стальная пружина; 10 – текстолитовая трубка; 11 – втулка; 12 – вакуумный стакан; 13 – канавки на втулке; 14 – вентиль; 15 – патрубок для соединения с системой предварительного вакуумирования; 16 – разъем-колодка соединительных проводов; 17 – стальная трубка; 18 – гайка; 19 – угольный адсорбер; 20 – алюминиевые диски.

При измерениях теплообмен излучением между калориметрической ампулой (1), адиабатическим экраном (3) и дисками (20) сводится к минимуму. В качестве датчика разности температур между калориметрической ампулой (1) и адиабатическим экраном (3) используется четырехспайная железо-медная термопара (6). Все измерения теплоемкости на установке проводились автоматически и контролировались компьютерно-измерительной системой, состоящей из компьютера и блока аналогового регулирования и сбора данных. Калориметрическая ампула представляет собой тонкостенный цилиндрический титановый сосуд ($V_{\text{внутр}} \approx 1 \text{ см}^3$, $m \approx 1.6 \text{ г}$), завинчивающийся бронзовой крышкой с индиевым уплотнением для герметизации.

Температура измерялась железо-родиевым термометром сопротивления ($R \approx 100 \text{ Ом}$). Чувствительность термометрической схемы $1 \times 10^{-3} \text{ К}$, абсолютная погрешность измерений температуры $\pm 5 \times 10^{-3} \text{ К}$ в соответствии с МТШ-90.

Надежность измерительной процедуры проверяли путем измерения теплоемкости меди марки “ос. ч.”, стандартных синтетического корунда и бензойной кислоты марки “К-2”, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта России. По результатам калибровки и поверки калориметра установлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах составляет $\pm 2\%$, уменьшается до $\pm 0.4\%$ при повышении температуры до 40 К и равна 0.2% в области 40–350 К. Измерения выполнены в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

2.3.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Теплоемкость в области высоких температур была изучена с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter® (NETZSCH, Германия) (рис. 2.2) в потоке аргона (99.9995%) в платиновых тиглях с крышкой. Перед измерениями проводили несколько циклов «откачка – заполнение инертным газом» внутреннего объема печи и весов. Скорость нагревания при исследовании теплоемкости составляла 20 К/мин.

Температурную калибровку прибора проводили по точкам плавления стандартных веществ (C_6H_{12} , Hg, KNO_3 , In, Sn, Bi, CsCl, чистота 99.99%). По результатам калибровки и поверки калориметра было установлено, что погрешность измерений теплоемкости не превышает 2.85%, что соответствует паспортным данным прибора.

Для обработки полученных экспериментальных данных использовали пакет программ NETZCH Proteus Thermal Analysis. Теплоемкость вещества определяли в соответствии со стандартом по соотношению:

$$C_{p,S} = \frac{m_{St}}{m_S} \frac{DSC_S - DSC_{BL}}{DSC_{St} - DSC_{BL}} C_{p,St} \quad (2.1)$$

где индексы S , St и BL относятся к ячейкам с образцом, стандартом и пустой ячейке соответственно. В качестве стандарта использовали синтетический сапфир ($\alpha-Al_2O_3$, NETZSCH-Gerätebau, 99.99%). Серию измерений для расчета теплоемкости (пустая ячейка, стандарт и образец) проводили в одной и той же ячейке. Измерения выполнены в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

2.4 Магнитные свойства образцов $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ с $x = 0.2$ и 0.4

Исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности проводили на вибрационном СКВИД-магнитометре MPMS SQUID VSM (Quantum Design Inc., США) (рис. 2.4). Измерения были выполнены в Ресурсном Центре СПбГУ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники». Технические характеристики СКВИД-магнитометра даны в Таблице 2.1.

Измерения проводились на поликристаллических образцах со средними размерами $3 \times 3 \times 2$ мм³. Температурные зависимости намагниченности измеряли в интервалах температур $1.8 \leq T, K \leq 400$ и $400 \leq T, K \leq 800$ в слабом ($H = 10, 100$ Э) и сильном ($H = 1000$ Э) магнитных полях. Для измерений в диапазоне температур $1.8 \leq T, K \leq 400$ образец в виде прессованной таблетки приклеивали на кварцевый держатель с помощью лака GE Varnish. При измерениях в

диапазоне температур $400 \leq T, \text{ K} \leq 800$ использовали опцию OVEN. Образец устанавливали на высокотемпературный керамический держатель со встроенными термометром и нагревателем с использованием цемента Zircar. Держатель с наклеенным образцом оборачивали медной фольгой.



Рис. 2.4 Вибрационный СКВИД-магнитометр MPMS SQUID VSM (Quantum Design Inc., США)

Таблица 2.1. Технические характеристики вибрационного СКВИД-магнитометра MPMS SQUID VSM (Quantum Design)

Характеристика	Значение
Температурный диапазон измерения магнитного момента, К	1.8–1000
Величина магнитного поля, Тл	$\leq \pm 7$
Чувствительность при 0 Тл, Гс·см ³	1×10^{-8}
Температурная стабильность, %	± 0.5
Точность температурного значения, % (К)	$\pm 1 (0.5)$

При измерении температурной зависимости намагниченности $\sigma(T)$ использовали стандартную методику ZFC–FC измерений (Zero Field Cooling, Field Cooling), при которой на первом этапе измерений (ZFC) образцы охлаждали в нулевом магнитном поле до температуры 1.8 К, после чего включали магнитное поле и регистрировали величину намагниченности исследуемого вещества при повышении температуры до 400 К. На втором этапе измерений (FC) регистрацию намагниченности производили при равномерном

охлаждении от 400 К до 1.8 К. Температурные зависимости $\sigma(T)$ снимали в вибрационном режиме (VSM mode) в режиме протяжки по температуре (sweep continuously mode) со скоростью 1.5 К/мин.

Полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ измеряли в магнитных полях до $H = 50$ кЭ при температурах $T = 1.8, 300, 400$ и 800 К.

2.5 Получение пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на GaN методом ионно-лучевого напыления

В качестве керамической мишени при получении пленок использовали компактированный поликристаллический состав $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, синтезированный по методике, приведенной в п. 2.1. Полученные порошкообразные образцы перетирали в шаровой мельнице, а затем прессовали в виде брикетов с размерами $40 \times 5 \times 5$ мм на лабораторном гидравлическом прессе (Carver, США) в стальных пресс-формах под давлением $\sim 10^8$ Па. Мишень, составленную из нескольких керамических брикетов, использовали в дальнейшем для синтеза пленок.

Подложки GaN были выращены на сапфире методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ/МОСVD) в реакторе AIXTRON AIX G5 HT, концентрация дефектов в планарной плоскости в виде границ кристаллитов правильной или искаженной гексагональных форм, а также пустот в области сопряжения отдельных кристаллитов составляла $\approx 10^9$ см⁻².

Конформный перенос материала мишени в заданном катионном соотношении на поверхность подложек GaN/Al₂O₃ с ориентацией (100) осуществлялся методом ионно-лучевого напыления на установке типа A 700Q (“Leybold-Heraeus GmbH”, Германия). Внешний вид и схема ионно-лучевой установки [71] показана на рис. 2.5.

Установка собрана на базе вакуумного поста установки A 700Q производства “Leybold-Heraeus GmbH” с турбомолекулярным насосом производительностью 1500 л·с⁻¹. В вакуумной камере I расположен источник

ионов 2 для распыления мишеней ($d \leq 100$ мм), устанавливаемых на четырехпозиционном держателе 3. В качестве ионного источника для распыления керамической мишени был определен источник ионов кислорода оригинальной конструкции, которая подробно описана в работе [72]. Источник ионов 4 аналогичен по конструкции источнику ионов 2 и служит для создания ионного потока, ассистирующего процессу осаждения пленок.

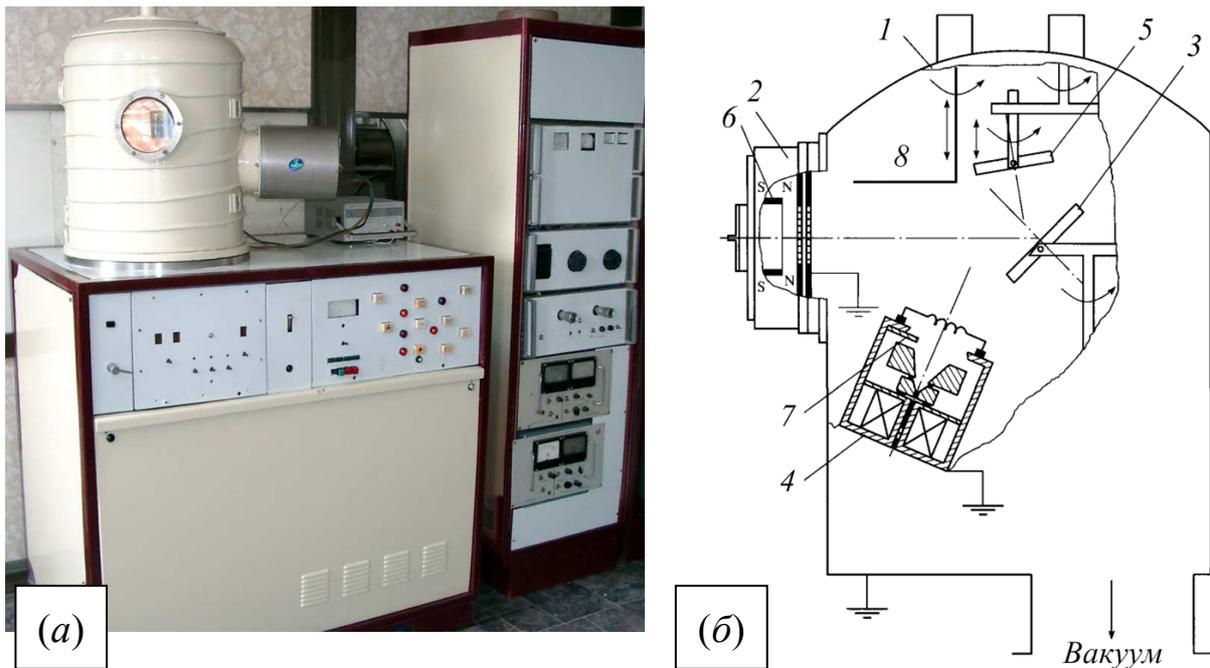


Рис. 2.5. Внешний вид (а) и схема установки (б) для получения плёнок методом двойного ионно-лучевого напыления [71]: 1 – вакуумная камера; 2 – источник ионов для распыления; 3 – мишень; 4 – источник ионов для ассистирования; 5 – подложкодержатель; 6 – магнитная система; 7 – крышка; 8 – подвижная заслонка.

Пленки осаждаются на подложки, закрепленные на подвижном подложкодержателе 5. Дополнительная крышка 7 полукруглой формы закрывает выходное отверстие источника ионов на $\sim 40\%$ со стороны источника ионов 2. Это предотвращает выход в камеру части ионного потока, который не попадает на рабочую подложку. Поверхность подложки от загрязнений предохраняет подвижная заслонка 8. Дополнительная осесимметричная магнитная система 6 создает продольное магнитное поле величиной до 20 мТл.

Расстояние между распыляемой мишенью и подложкой устанавливалось в интервале значений от 30 до 60 мм. Угол между плоскостями поверхностей мишени и подложки не превышал 30° . Площадь поверхности каждой подложки не превышала 100 см^2 . Порядок включения установки приведен в работе [73].

Поскольку используемые в работе подложки GaN характеризуются относительно крупными микронных размеров дефектами типа выступов, несплошностей и проколов, то предварительно требовалось провести планаризацию рельефа их поверхности. Для этого был использован метод наращивания областей дефектов роста при ионно-лучевом осаждении-распылении планаризирующего слоя Al_2O_3 , предложенный в работе [60]. Суть метода заключалась в ионном распылении поверхности подложек медленными ионами кислорода и 2-3х-кратном осаждении-распылении слоя аморфного Al_2O_3 , что в результате позволило получить сплошную плоскопараллельную границу для будущей интерфейсной области.

Перед распылением проводилась очистка подложек очищенным сжатым воздухом от инородных частиц из окружающей атмосферы и удаление мелких частиц и органических образований в кислородной плазме СВЧ-разряда в течение нескольких минут.

Для предотвращения реакций между материалом пленки и материалом подложки использовался слой аморфного оксида алюминия в качестве барьерного слоя. Формирование аморфного буферного слоя Al_2O_3 осуществлялось на установке двойного ионного распыления прямым воздействием ионного пучка в следующих условиях: атмосфера кислорода, давление 2×10^{-4} торр, ток пучка 0.15 мА/см^2 , ускоряющее напряжение 300 кВ, длительность 900 с.

Перед нанесением материала мишени на подготовленные таким образом подложки проводили ионную чистку мишени, которая заключалась в распылении ее «вхолостую» в течение часа в атмосфере аргона. Компактированные мишени керамики распылялись пучком ионов кислорода с энергией 1.4–1.6 кВ и плотностью тока от 0.2 до 0.3 мА/см^2 при рабочем

давлении кислорода менее 0.1 Па. Поток распыляемого материала при комнатной температуре осаждался со скоростью примерно 135 нм/ч. Кристаллизация пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ производилась в процессе отжига образцов на воздухе в течение 30-60 минут при температуре 1073-1173°K. Синтез пленок проводили в Научно-практическом центре Национальной академии наук Беларуси по материаловедению.

2.6 Методы анализа пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на GaN

2.6.1 Рентгенофазовый анализ

Исследование кристаллической структуры образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М (НПП «Буревестник», Россия) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных JCPDS-PDF-2. Измерения проводили в Научно-практическом центре Национальной академии наук Беларуси по материаловедению.

2.6.2 Атомно-силовая микроскопия

Для изучения морфологии поверхности подложек GaN использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) “Фемтоскан-001” (Центр перспективных технологий, МГУ) с полем сканирования до 2×2 мкм², работающий в контактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов, изготовленных фирмой MicroMash.

2.6.3 Растровая электронно-ионная микроскопия (FIB/SEM)

Для исследования морфологии поверхности пленок и их объемной структуры использовался двухлучевой электронно-ионный аналитический комплекс, сочетающий в себе возможности высокоразрешающего растрового электронного микроскопа (РЭМ) и реактивного ионного травления поверхности образца (FIB, англ. Focused Ion Beam, Сфокусированный Ионный Пучок). Базовым техническим средством для реализации процессов сверхпрецизионной

ионно-лучевой обработки является двухлучевой аналитический комплекс Helios NanoLab 400 (DualBeam™) (FEI Company, США) (рис. 2.6). Измерения проводили в Московском технологическом университете (МГТУ МИРЭА).

Использование двухлучевой системы позволяет проводить препарирование, учитывающее особенности исследуемого объекта, а также исследование особенностей приповерхностной области анализируемых образцов не только в статическом, но и в динамическом режиме при одновременном сочетании покадрового травления ионным пучком и визуального контроля электронным пучком.

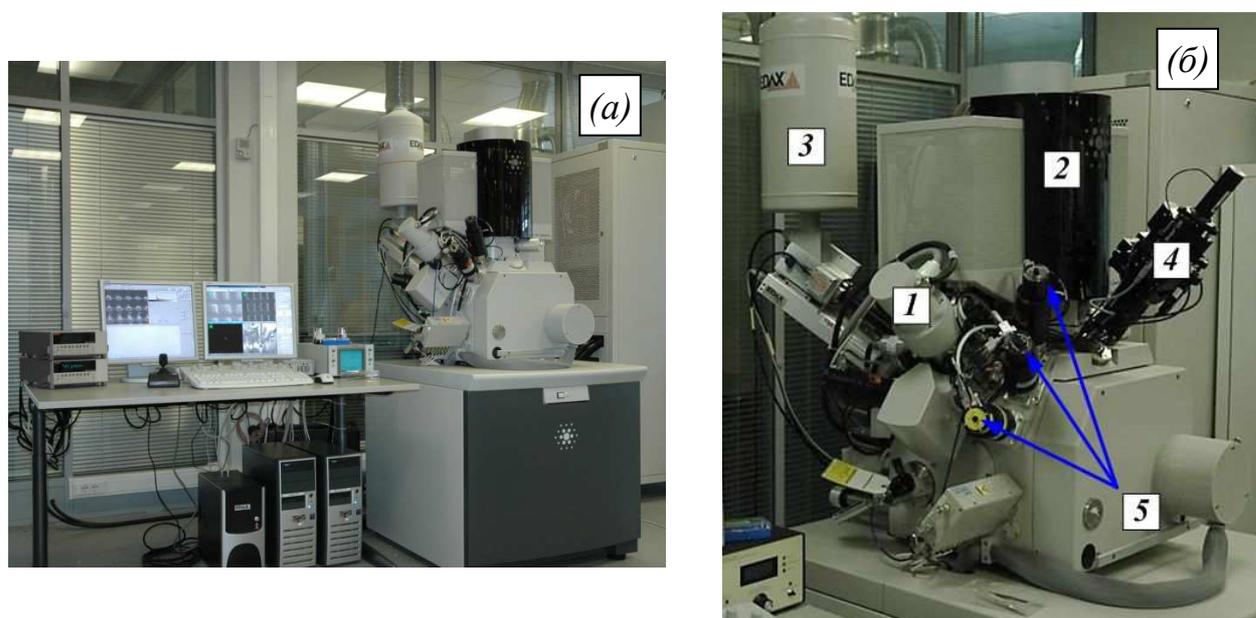


Рис. 2.6. Внешний вид двухлучевого аналитического комплекса Helios NanoLab 400 (DualBeam™) (а) и его основные модули (б): 1 - ионная колонна; 2 - электронная колонна; 3 - приставка EDAX для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа; 4 - микроманипулятор; 5 - ГИС (газоинжекционные системы).

Основными видами технологических операций, которые могут быть реализованы на FIB-станции, являются:

- локальное ионно-лучевое травление, основанное на сверхпрецизионном ионном распылении под действием острогофокусированного ионного пучка при высоком ускоряющем напряжении;

- ионно-стимулированное осаждение, основанное на локальной ионной активации процесса при введении в зону обработки химически активного газа, источника осаждаемого материала.

Разрешающая способность технологических операций препарирования с помощью высокоэнергетического ионного пучка галлия находится на уровне 7 нм и менее, а разрешение в микроскопическом режиме наблюдения во вторичных электронах составляет 0.4 нм. Размер объектов, закрепленных на предметном столике, не должен превышать 25 мм по высоте, 75 мм в диаметре, вес ≤ 200 г. Погрешность измерений для данного класса приборов не превышает 5%.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

По данным рентгенофазового анализа, все синтезированные поликристаллические образцы $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1) при комнатной температуре были однофазными. Как видно из рис. 3.1(а)–(в), на всех дифрактограммах присутствуют только рефлексы, отвечающие полученным соединениям.

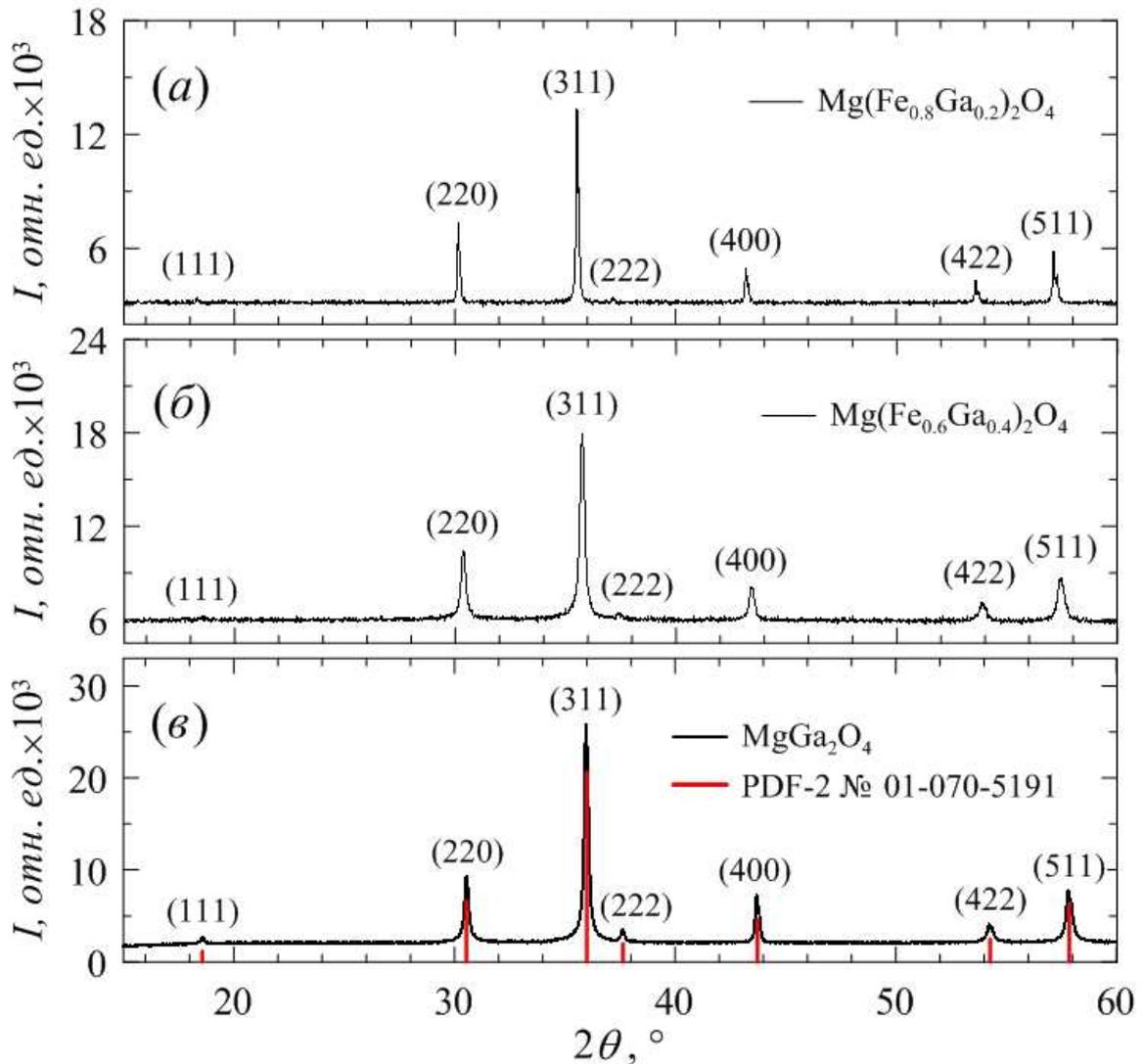


Рис. 3.1. Дифрактограммы синтезированных поликристаллических образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$: (а) $x = 0.2$; (б) $x = 0.4$; (в) $x = 1$. Красными штрихами показан набор рефлексов для MgGa_2O_4 (карточка ICDD PDF-2 № 01-070-5191).

Степень соответствия экспериментальных и рассчитанных дифрактограмм была оценена с помощью профильного взвешенного R -фактора

R_{wp} (%). Значения R_{wp} для $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ с $x = 0.2$; 0.4 и 1 составили 3.689, 1.309 и 2.133%, соответственно.

Из дифракционных данных для всех образцов были рассчитаны параметры элементарных ячеек a (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и их объем V , оценены рентгенографическая плотность ρ_{XRD} и размер кристаллитов D . За размер кристаллитов D_{XRD} в исследуемых образцах был принят размер областей когерентного рассеяния (ОКР), который был оценен по уравнению Шеррера:

$$D = k \times \lambda / [\beta \times \cos \theta], \quad (3.1)$$

где k - константа Шеррера (в случае кубической решетки $k = 0.94$); λ - длина волны рентгеновского излучения; θ - дифракционный угол; β - дифракционная ширина рефлекса на полувысоте. Полученные значения параметров элементарных ячеек a , их объем V , рентгенографическая плотность ρ_{XRD} и размер кристаллитов D приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 Параметры элементарных ячеек a , их объем V , рентгенографическая плотность ρ_{XRD} и размер кристаллитов D .

Состав	Из данных РФА				РЭМ
	a (Å)	V (Å ³)	ρ_{XRD} (г/см ³)	D_{XRD} (нм)	D_{SEM} (нм)
$Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$	8.356(8)	583.6(2)	4.67(9)	83	70–150
$Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$	8.334(3)	578.8(1)	4.84(5)	35	20–90
$MgGa_2O_4$	8.287(6)	569.2(3)	5.31(5)	40	20–60

Для оценки качества уточненной структурной модели использовали Брэгговский R -фактор R_B (%). Значения R_B для $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ с $x = 0.2$; 0.4 и 1 составили 0.215, 0.017 и 0.043%, соответственно.

Следует отметить, что для галлата магния $MgGa_2O_4$ значение параметра элементарной ячейки a хорошо согласуются с результатами дифракционных исследований (карточки ICDD PDF-2 № 01-070-5191 и ICDD PDF-2 № 00-010-0113).

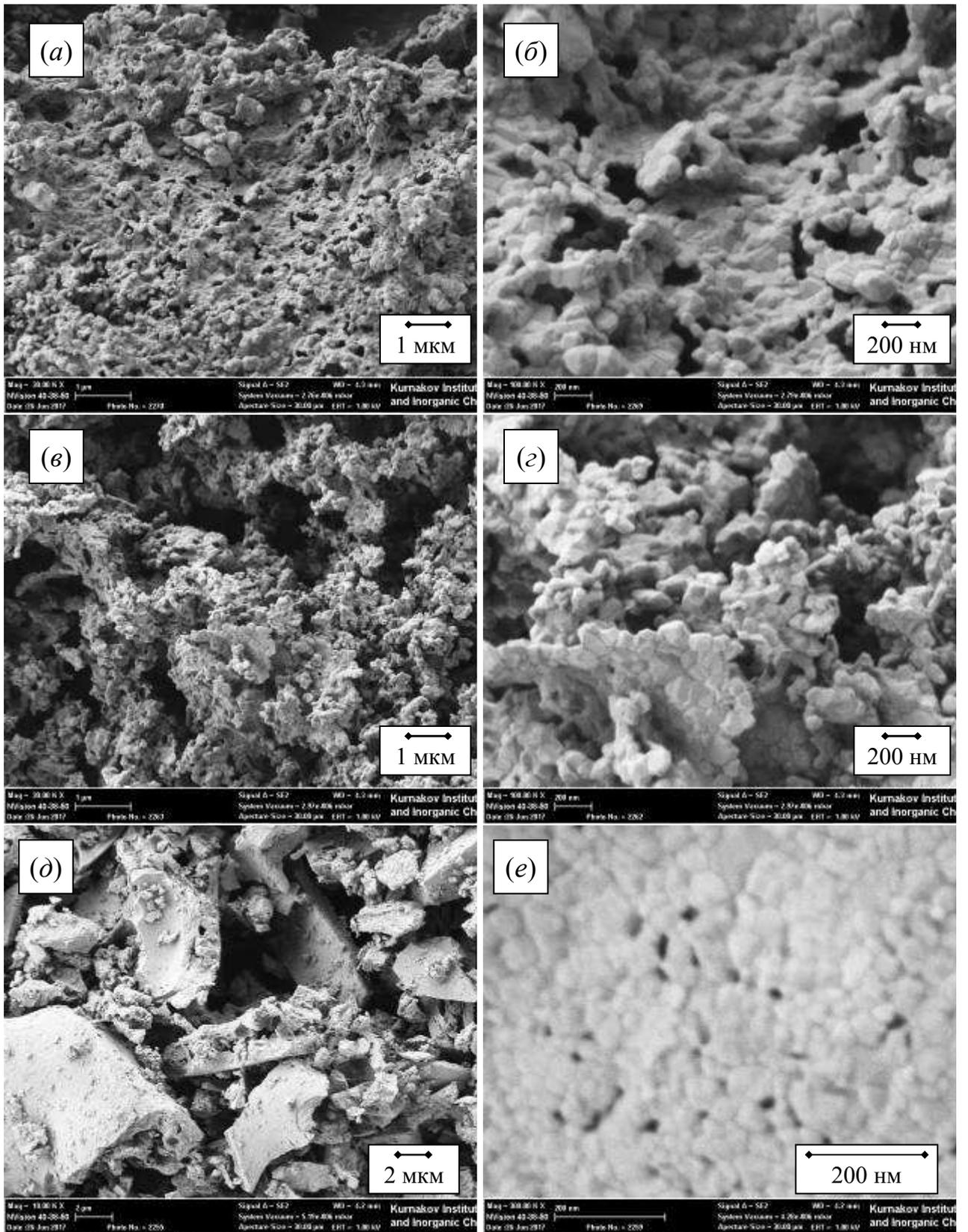


Рис. 3.2. РЭМ-изображения синтезированных поликристаллических образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$: (a, б) $x = 0.2$; (в, з) $x = 0.4$; (д, е) $x = 1$.

РЭМ-изображения образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1) приведены на рис. 3.2 (а)–(е). Частицы всех поликристаллических образцов объединены в агломераты неправильной формы с размерами от 1 до нескольких мкм. Отдельные кристаллиты имеют округлую форму, приблизительная оценка их размеров дана в Таблице 3.1. Как видно из Таблицы 3.1, данные РФА в целом удовлетворительно согласуются с данными РЭМ.

Результаты ИСП-ОЭС свидетельствуют, что соотношения металлов $\text{Mg} : \text{Fe} : \text{Ga}$ и $\text{Mg} : \text{Ga}$ в исследуемых образцах сохраняются близкими к стехиометрически заданным ($1 : 1.6 : 0.4$ и $1 : 1.2 : 0.8$, и $1 : 2$, соответственно) и находятся в пределах погрешности данного метода ($\pm 10\%$). Результаты СНН-анализа подтвердили отсутствие углеродсодержащих примесей.

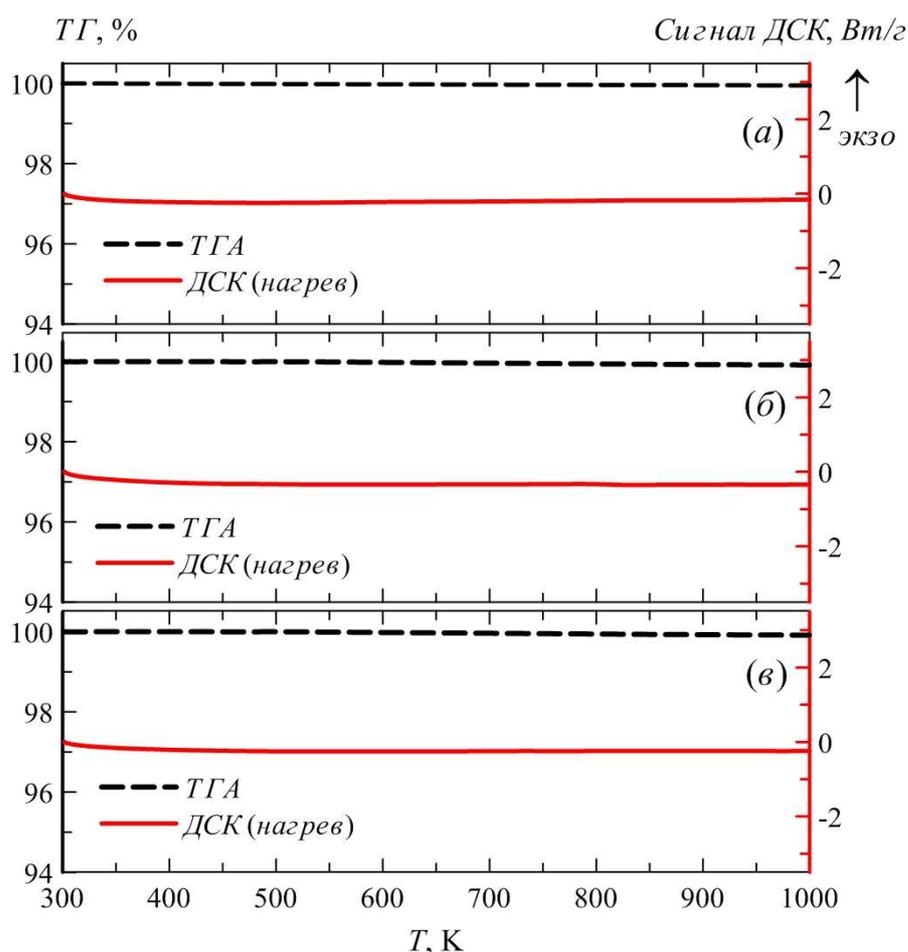


Рис. 3.3 Результаты термического анализа образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$: (а) – $x = 0.2$; (б) – $x = 0.4$; (в) – $x = 1$.

На рис. 3.3 (а)–(в) приведены результаты термического анализа образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1). Согласно результатам ТГА и ДСК, все образцы

термически устойчивы в исследуемом температурном интервале $298.15 \leq T, \text{K} \leq 1000$ и не претерпевают фазовых превращений. Таким образом, исследованные образцы $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1) соответствуют заданному химическому составу, являются однофазными соединениями и обладают термической стабильностью вплоть до 1000 K .

3.2 Теплоемкость и термодинамические свойства образцов

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

В Таблице 3.2 приведены некоторые параметры, которые характеризуют экспериментально полученные зависимости теплоемкости от температуры.

Таблица 3.2. Параметры, характеризующие экспериментально полученные зависимости $C_p^\circ(T)$ исследуемых образцов

Состав	M , г/моль	Масса навесок m , г		Интервал температур, К	
		АК	ДСК	АК	ДСК
$\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$	205.5438	0.75380 ± 0.00005	0.03691 ± 0.00005	4.82-348.75	353.15-1093.15
$\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$	211.0924	0.39255 ± 0.00005	0.00752 ± 0.00005	4.56-343.51	304.9-804.9
MgGa_2O_4	227.7486	1.00773 ± 0.00005	0.03500 ± 0.00005	6.93-347.06	321.9-1201.9

3.2.1 Термодинамические свойства $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$

Теплоемкость и абсолютная энтропия $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$

В области $7.82\text{--}348.75 \text{ K}$ теплоемкость $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ определена в 193 точках и приведена на рис. 3.4 и в Таблице 1, Приложение А. Анализ экспериментальных данных показал, что в интервале $7.82\text{--}55 \text{ K}$ имеется слабовыраженная размытая аномалия (рис. 3.5). Поскольку зависимость $C_p^\circ(T)$ имеет сложный характер, то для сглаживания экспериментальных данных область $7.82\text{--}348.75 \text{ K}$ была разделена на три участка.

Для сглаживания экспериментальных данных в области температур $7.82\text{--}14.45 \text{ K}$ использовали уравнение (3.2) из работы [74]:

$$C_p^\circ(T) = \sum_{n=3,5} B_n T^n + B_{fsw} T^{3/2} e^{-\Delta/T} \quad (3.2)$$

где $\sum_{n=3,5} B_n T^n$ – решеточный вклад в теплоемкость; $B_{fsw} T^{3/2} e^{-\Delta/T}$ – вклад спиновых волн в низкотемпературную теплоемкость ферромагнетика; B_{fsw} – константа, пропорциональная молярному объему вещества и постоянной жесткости спиновой волны, Δ – спин-волновая щель, К.

Для сглаживания экспериментальных значений теплоемкости в интервале 13.88–56.03 К был использован степенной полином (3.3):

$$C_p^\circ(T) = \sum_{j=1}^{m=10} A_j T^m, j = 1, 2, 3, \dots, m \quad (3.3)$$

На указанных участках процедура сглаживания была выполнена МНК. Величины параметров уравнений (3.2) и (3.3) даны в Таблице 3.3.

В области 54.38–348.75 К зависимость $C_p^\circ(T)$ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ аномалий не имеет. Экспериментальные данные по теплоемкости сглаживали с помощью уравнения (3.4), представляющего собой линейную комбинацию функций Дебая и Эйнштейна:

$$C_p^\circ(T) = n \left[(1/3) \sum_{j=1}^3 a_j D(\Theta_j / T) + a_4 E(\Theta_E / T) \right] \quad (3.4)$$

где n – число атомов в молекуле вещества (для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ $n = 7$); D и E – функции Дебая и Эйнштейна; $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_E$ – характеристические температуры; a_1, a_2, a_3, a_4 – линейные коэффициенты. Величины параметров $a_1, \dots, a_4, \Theta_1, \dots, \Theta_E$, определенные нелинейным методом наименьших квадратов (МНК), приведены в Таблице 3.3. Методика расчета параметров подробно изложена в [75].

Полученные сглаживающие кривые $C_p^\circ(T)$ стыкуются в точках 13.94 и 53.84 К (рис. 3.6) и совпадают в пределах ошибки эксперимента ($\pm 0.02\%$). На основании уравнений (3.2)–(3.4) были рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций (теплоемкости $C_p^\circ(T)$, энтропии $S^\circ(T)$, изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$) $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в области аномалии (1.00–53.84 К) и на участке 53.84–354 К (Таблицы 2–3, Приложение А).

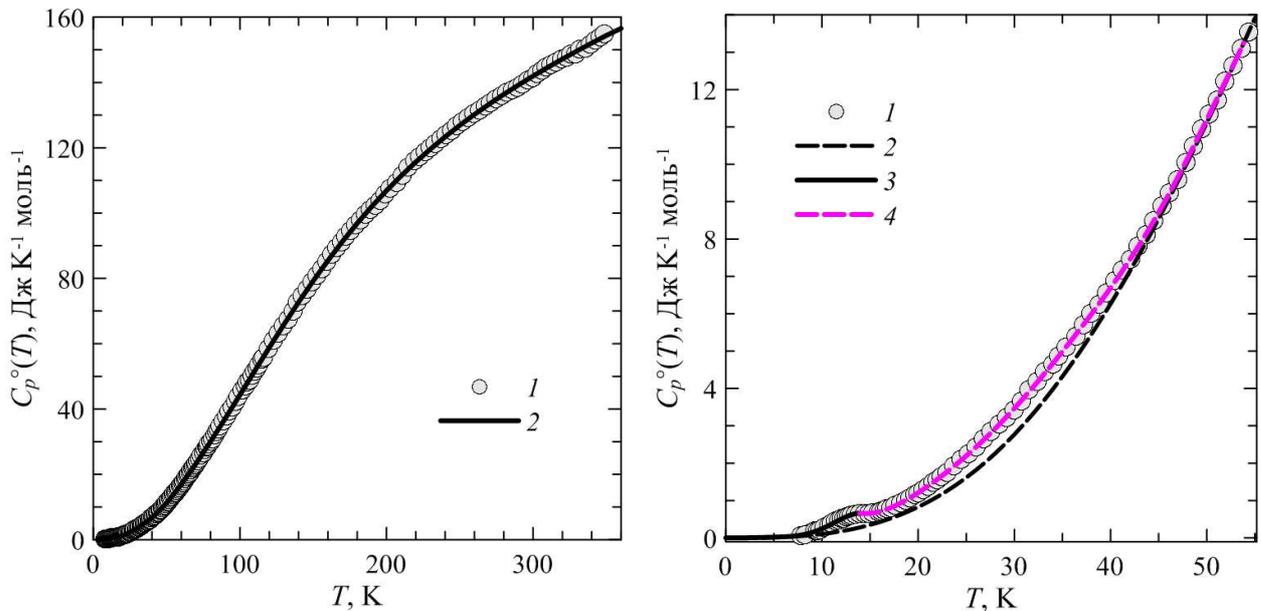


Рис. 3.4. Теплоемкость $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в области низких температур: 1 – экспериментальные точки по данным адиабатической калориметрии (7.82–348.75 К); 2 – обобщенная сглаживающая кривая $C_p^\circ(T)$.

Рис. 3.5 Участок кривой $C_p^\circ(T)$ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в области аномалии: 1 – экспериментальные точки; 2 – решеточная теплоемкость, рассчитанная по уравнению (3.4); 3 – $C_p^\circ(T)$, рассчитанная с помощью уравнения (3.2); 4 – $C_p^\circ(T)$, рассчитанная с помощью уравнения (3.3).

Экспериментальные данные по высокотемпературной теплоемкости $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ определены методом ДСК в области 353.15–1093.15 К. Сравнение данных, полученных методами АК и ДСК, показало, что последние систематически завышены на 19.05 Дж/(К·моль). Поэтому для согласования кривых была введена соответствующая поправка (Таблица 4, Приложение А).

Теплоемкость в высокотемпературной области была аппроксимирована с помощью уравнения (3.5), предложенного в работе [76]:

$$C_p^\circ(T) = k_0 + k_{\ln} \ln T + k_1 T^{-1} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3}. \quad (3.5)$$

Величины параметров уравнения (3.5), определенные МНК, приведены в Таблице 3.3. Следует отметить, что теплоемкость $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в интервале 348.75–353.15 К экспериментально не охарактеризована.

Таблица 3.3. Параметры уравнений (3.2)-(3.5).

Параметры	Величины параметров
$7.82 \leq T, K \leq 14.45$	
B_3	3.2677×10^{-4}
B_5	-7.5979×10^{-6}
B_{fsw}	1.589
Δ	43.04
$\sigma^2, \text{Дж}^2/(\text{К}^2 \cdot \text{моль}^2)$	0.0003
R^2	0.9970
$13.88 \leq T, K \leq 56.03$	
A_1	2.632
A_2	-0.6404
A_3	0.06505
A_4	-3.4966×10^{-3}
A_5	1.0378×10^{-4}
A_6	-1.4182×10^{-6}
A_7	-5.1952×10^{-9}
A_8	4.6673×10^{-10}
A_9	-6.0899×10^{-12}
A_{10}	2.7159×10^{-14}
$\sigma^2, \text{Дж}^2/(\text{К}^2 \cdot \text{моль}^2)$	0.0010
R^2	0.9999
$54.38 \leq T, K \leq 348.75$	
a_1	1.24529
a_2	1.15057
a_3	0.69800
a_4	0.54886
$\Theta_1, \text{К}$	788
$\Theta_2, \text{К}$	788
$\Theta_3, \text{К}$	339
$\Theta_E, \text{К}$	2284
$\sigma^2, \text{Дж}^2/(\text{К}^2 \cdot \text{моль}^2)$	0.0900
$353.15 \leq T, K \leq 1093.15$	
k_0	-7404.0
k_{ln}	949.075
k_1	1.3444×10^6
k_2	-3.1477×10^8
k_3	3.1197×10^{10}
$\sigma^2, \text{Дж}^2/(\text{К}^2 \cdot \text{моль}^2)$	0.9936
R^2	0.9979

С помощью уравнения (3.4) была выполнена экстраполяция $C_p^o(T)$ до $T = 366 \text{ К}$. При экстраполяции уравнения (3.4) и согласовании двух ветвей $C_p^o(T)$ исходили из того, что, во-первых, точность определения $C_p^o(T)$ методом ДСК

значительно уступает точности метода адиабатической калориметрии, и, во-вторых, аппроксимирующее уравнение (3.4), в отличие от полинома (3.5), принципиально исключает осцилляцию кривой $C_p^{\circ}(T)$ при экстраполяции.

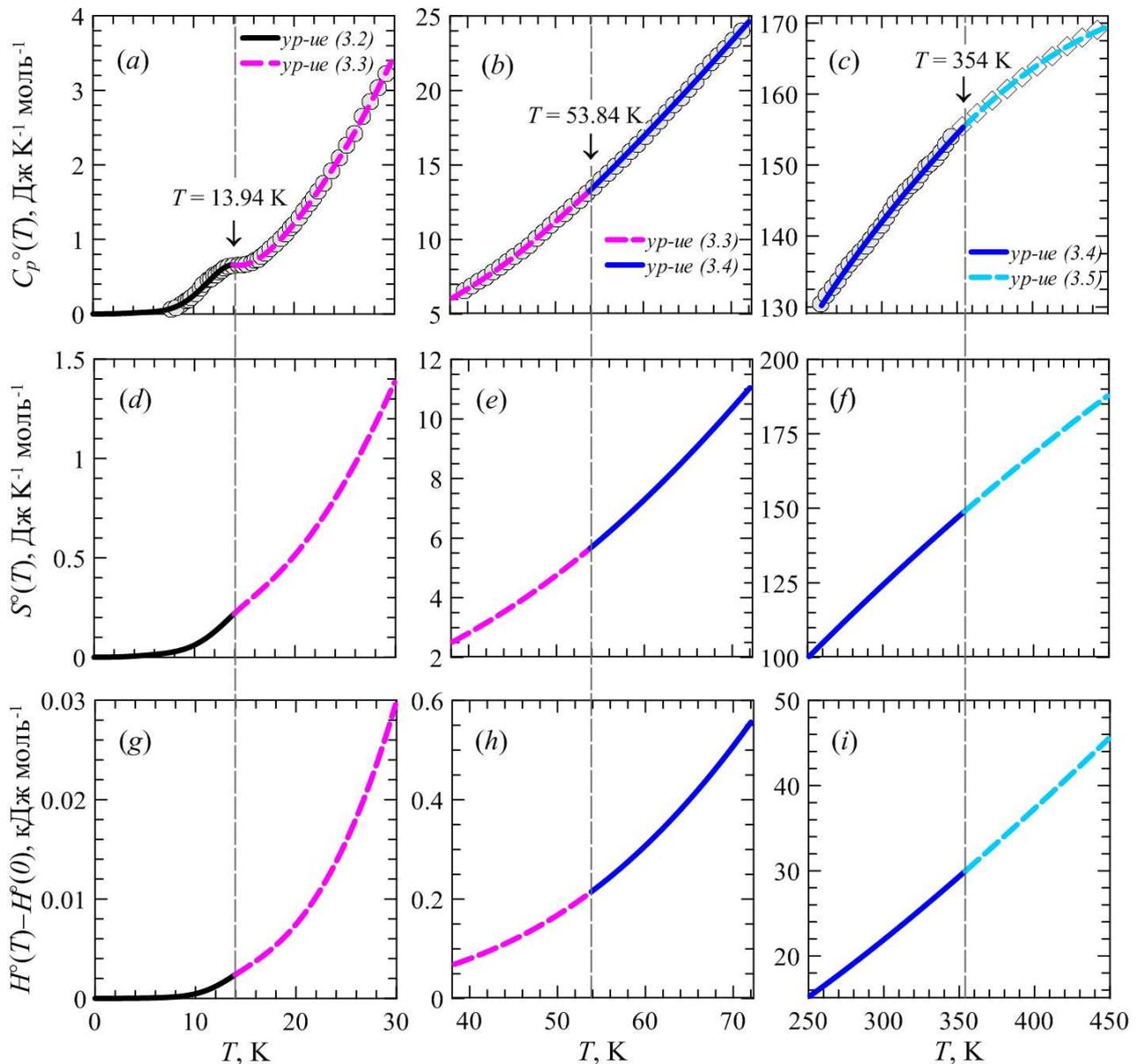


Рис. 3.6. Теплоемкость и термодинамические функции $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в области стыка сглаживающих кривых: \circ – экспериментальные точки, полученные АК; \diamond – экспериментальные точки, полученные ДСК; (a)–(c) – стыки ветвей $C_p^{\circ}(T)$, рассчитанных с помощью уравнений (3.2)–(3.5), в точках $T = 13.94$; 53.84 и 354 К, соответственно; (d)–(f) и (g)–(i) – стыки ветвей $S^{\circ}(T)$ и $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$.

При согласовании был использован участок от 340 до 366 К, на котором наблюдалось расхождение кривых теплоемкости, лежащее в пределах ошибки

эксперимента ($\pm 1 \cdot 10^{-3}\%$). При этом зависимости $C_p^\circ(T)$, выраженные уравнениями (3.4) и (3.5), стыкуются в точке $T = 354$ К (рис. 3.6).

На основании уравнения (3.5) были рассчитаны температурные зависимости теплоемкости (рис. 3.7), а также энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в области 354–1100 К (Таблица 5, Приложение А). Сглаживание показало, что относительное отклонение экспериментальных значений от сглаживающей кривой $C_p^\circ(T)$ уменьшается от $\pm 2\%$ в интервале $0 < T, \text{ К} \leq 15$ до $\pm 0.2\%$ в интервале $40 < T, \text{ К} \leq 354$ и не превышает $\pm 2\%$ при $354 < T, \text{ К} \leq 1100$.

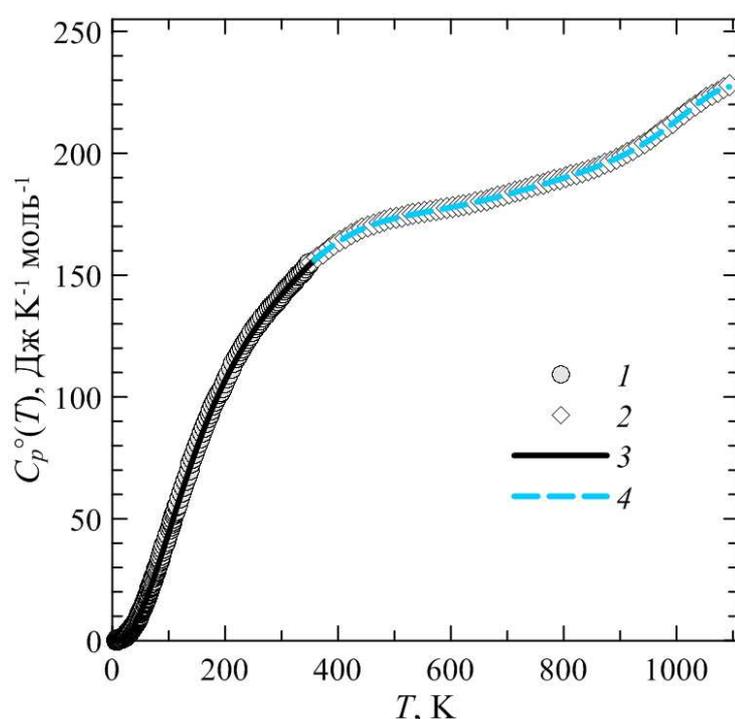


Рис. 3.7. Согласование низко- и высокотемпературной ветвей теплоемкости $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$: 1 – экспериментальные точки по данным адиабатической калориметрии (7.82–348.75 К); 2 – экспериментальные точки (353.15–1093.15 К), полученные методом ДСК; 3 – обобщенная сглаживающая кривая в области 0–354 К; 4 – зависимость $C_p^\circ(T)$, рассчитанная по уравнению (3.5) для области 354–1100 К.

Энтальпия и энергия Гиббса образования $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$

Информации об изучении энтальпии образования $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в литературе не найдено. Оценка этой величины была проведена по методу

аддитивности. Для этих целей были использованы значения стандартных энтальпий образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ для MgGa_2O_4 [26] и MgFe_2O_4 [24] при $T = 298.15 \text{ K}$. Оценочная величина энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ составила -1486.6 кДж/моль .

Оценка стандартной энергии Гиббса образования $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ из простых веществ $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$ была выполнена с использованием полученной величины энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$. Энтропийную составляющую рассчитывали на основе определенной в настоящей работе величины $S^\circ(\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4, 298.15 \text{ K}) = 123.43 \pm 0.22 \text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)}$ и стандартных энтропий Mg , Fe , Ga и O_2 , взятых из справочника [77]: 32.677 ± 0.083 ; 27.154 ± 1.255 ; 41.086 ± 0.167 и $205.036 \pm 0.033 \text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)}$, соответственно.

Значения стандартных термодинамических функций $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ при $T = 298.15 \text{ K}$ представлены в Таблице 3.4. Случайные ошибки определения $\delta C_p^\circ(298.15 \text{ K})$, $\delta S^\circ(298.15 \text{ K})$, $\delta[H^\circ(298.15 \text{ K}) - H^\circ(0)]$ и $\delta\Phi^\circ(298.15 \text{ K})$ оценены с помощью методики, описанной в работе [78].

Таблица 3.4. Термодинамические функции $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ при $T = 298.15 \text{ K}$

Функция	Значение
$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	<i>-1486.6</i>
$\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	<i>-1373.4</i>
$\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(K·моль)	<i>-379.58</i>
$C_p^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(K·моль)	141.47 ± 0.16
$S^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(K·моль)	123.43 ± 0.22
$H^\circ(298.15 \text{ K}) - H^\circ(0)$, кДж/моль	21.661 ± 0.033
$\Phi^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(K·моль)	50.78 ± 0.11

* – курсивом выделены значения, полученные оценкой.

Температура Дебая $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$

Характеристическая температура Дебая $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ была определена с использованием модели фрактала для неорганических соединений исходя из экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости путем трансформирования зависимости $C_p^\circ(T)$ в зависимость $\Theta_D(T)$ [79]. Из величин теплоемкости была рассчитана температурная зависимость

характеристической температуры Θ_D , соответствующая фрактальной размерности $D = 3$ (поскольку $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ имеет кубическую структуру, в которой отсутствуют преимущественные мотивы: слои, цепи). Значение характеристической температуры Дебая Θ_D для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ составило ≈ 680 К.

3.2.2 Термодинамические свойства $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$

Теплоемкость и абсолютная энтропия $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$

Теплоемкость $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ в области 4.56–343.51 К определена в 148 экспериментальных точках и приведена на рис. 3.8 и в Таблице 6, Приложение А. Анализ полученных данных показал, что в интервале 4.56–55 К имеется слабовыраженная размытая аномалия (рис. 3.9). Для сглаживания экспериментальных данных зависимость $C_p^\circ(T)$ также была разделена на три участка.

Для сглаживания экспериментальных данных в области 4.56–10.00 К и экстраполяции к $T \rightarrow 0$ К использовали квадратичную зависимость теплоемкости от абсолютной температуры (3.6):

$$C_p^\circ(T) = aT^2 \quad (3.6)$$

Для сглаживания полученных значений теплоемкости в интервале 9.54–55.89 К был использован степенной полином (3.7):

$$C_p^\circ(T) = \sum_{j=0}^{m=10} A_j T^j, j = 0, 1, 2, 3, \dots, m \quad (3.7)$$

На указанных участках процедура сглаживания была выполнена с помощью МНК. Коэффициенты уравнений (3.6)–(3.7) даны в Таблице 3.5.

В области 54.27–343.51 К зависимость $C_p^\circ(T)$ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ монотонно возрастает без видимых аномалий. Экспериментальные данные в этом интервале сглаживали с помощью уравнения (3.4). Величины параметров $a_1, \dots, a_4, \Theta_1, \dots, \Theta_E$ определены нелинейным МНК и даны в Таблице 3.5.

Полученные сглаживающие кривые $C_p^\circ(T)$ стыкуются в точках 9.60 и 54.25 К (рис. 3.10) и совпадают в пределах ошибки эксперимента ($\pm 0.02\%$).

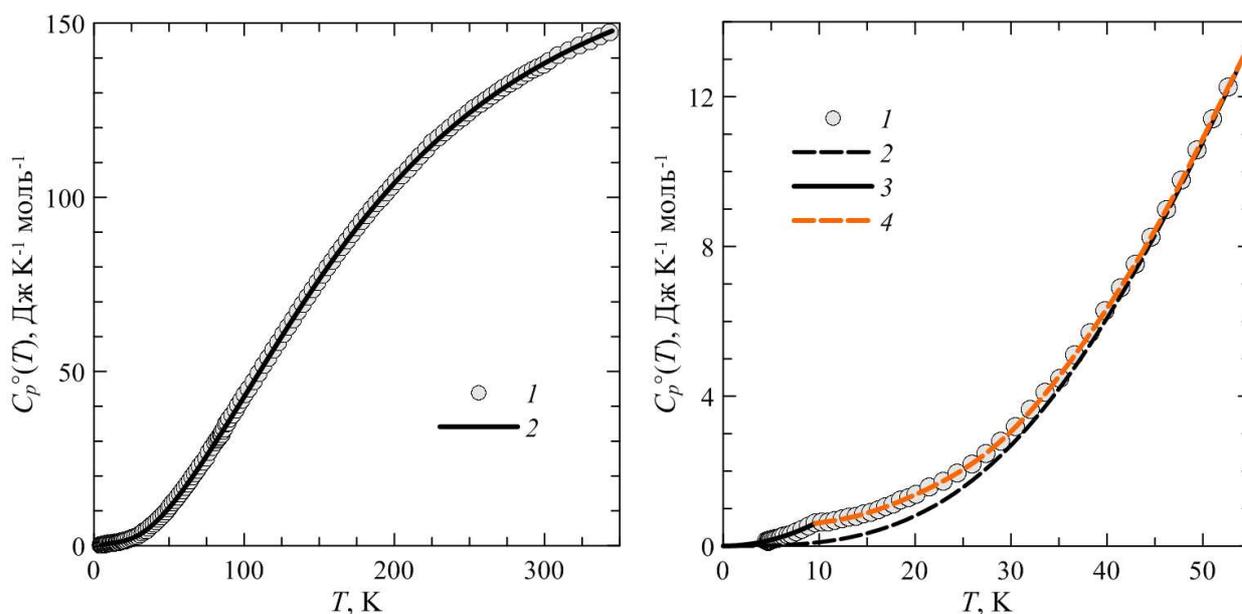


Рис. 3.8. Теплоемкость $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ в области низких температур: 1 – экспериментальные точки по данным адиабатической калориметрии (4.56–343.51 К); 2 – обобщенная сглаживающая кривая $C_p^o(T)$.

Рис. 3.9. Участок кривой $C_p^o(T)$ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ в области аномалии: 1 – экспериментальные точки; 2 – решеточная теплоемкость, рассчитанная по уравнению (3.4); 3 – $C_p^o(T)$, рассчитанная с помощью уравнения (3.6); 4 – $C_p^o(T)$, рассчитанная с помощью уравнения (3.7).

На основании уравнений (3.6), (3.7) и (3.4) были рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ в области аномалии (1.00–54.25 К) и на участке 54.25–345 К (Таблицы 7–8, Приложение А).

Экспериментальные данные по $C_p^o(T)$ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ в области 304.9–804.9 К были определены методом ДСК (Таблица 9, Приложение А). Сопоставление данных, полученных методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии, показало, что последние систематически занижены на 1.85 Дж/(К·моль). По этой причине для согласования кривых была введена поправка. Скорректированные значения $C_p^o(T)$ в области 304.9–804.9 К были сглажены с помощью уравнения (3.5). Величины параметров уравнения (3.5), определенные МНК, приведены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5. Параметры уравнений (3.6), (3.7) и (3.4).

Параметры	Величины параметров
$4.56 \leq T, K \leq 10.00$	
a $\sigma^2, \text{Дж}^2/(\text{К}^2 \cdot \text{моль}^2)$ R^2	6.579×10^{-3} 0.0001 0.9960
$9.54 \leq T, K \leq 55.89$	
A_0 A_1 A_2 A_3 A_4 A_5 A_6 A_7 A_8 A_9 A_{10} $\sigma^2, \text{Дж}^2/(\text{К}^2 \cdot \text{моль}^2)$ R^2	-2.9549 1.0398 -0.08651 -4.2612×10^{-3} 1.3059×10^{-3} -1.0466×10^{-4} 4.4722×10^{-6} -1.1319×10^{-7} 1.7005×10^{-9} -1.4030×10^{-11} 4.9020×10^{-14} 0.0007 0.9999
$54.27 \leq T, K \leq 343.51$	
a_1 a_2 a_3 a_4 $\Theta_1, \text{К}$ $\Theta_2, \text{К}$ $\Theta_3, \text{К}$ $\Theta_E, \text{К}$ $\sigma^2, \text{Дж}^2/(\text{К}^2 \cdot \text{моль}^2)$	1.0289 0.85714 0.81214 0.16000 911 889 345 537 0.0380
$321.9 \leq T, K \leq 804.9 \text{ К}$	
k_0 k_{ln} k_1 k_2 k_3 $\sigma^2, \text{Дж}^2/(\text{К}^2 \cdot \text{моль}^2)$ R^2	-7375.0 952.79 1.2630×10^6 -2.8053×10^8 2.6739×10^{10} 1.354 0.9904

При согласовании низко- и высокотемпературной ветвей теплоемкости был выбран участок от 336 до 366 К, на котором наблюдалось расхождение кривых теплоемкости, лежащее в пределах ошибки эксперимента ($\pm 2 \cdot 10^{-3}\%$).

Зависимости $C_p^\circ(T)$, выраженные уравнениями (3.4) и (3.5), стыкуются в точке $T = 345$ К (рис. 3.10).

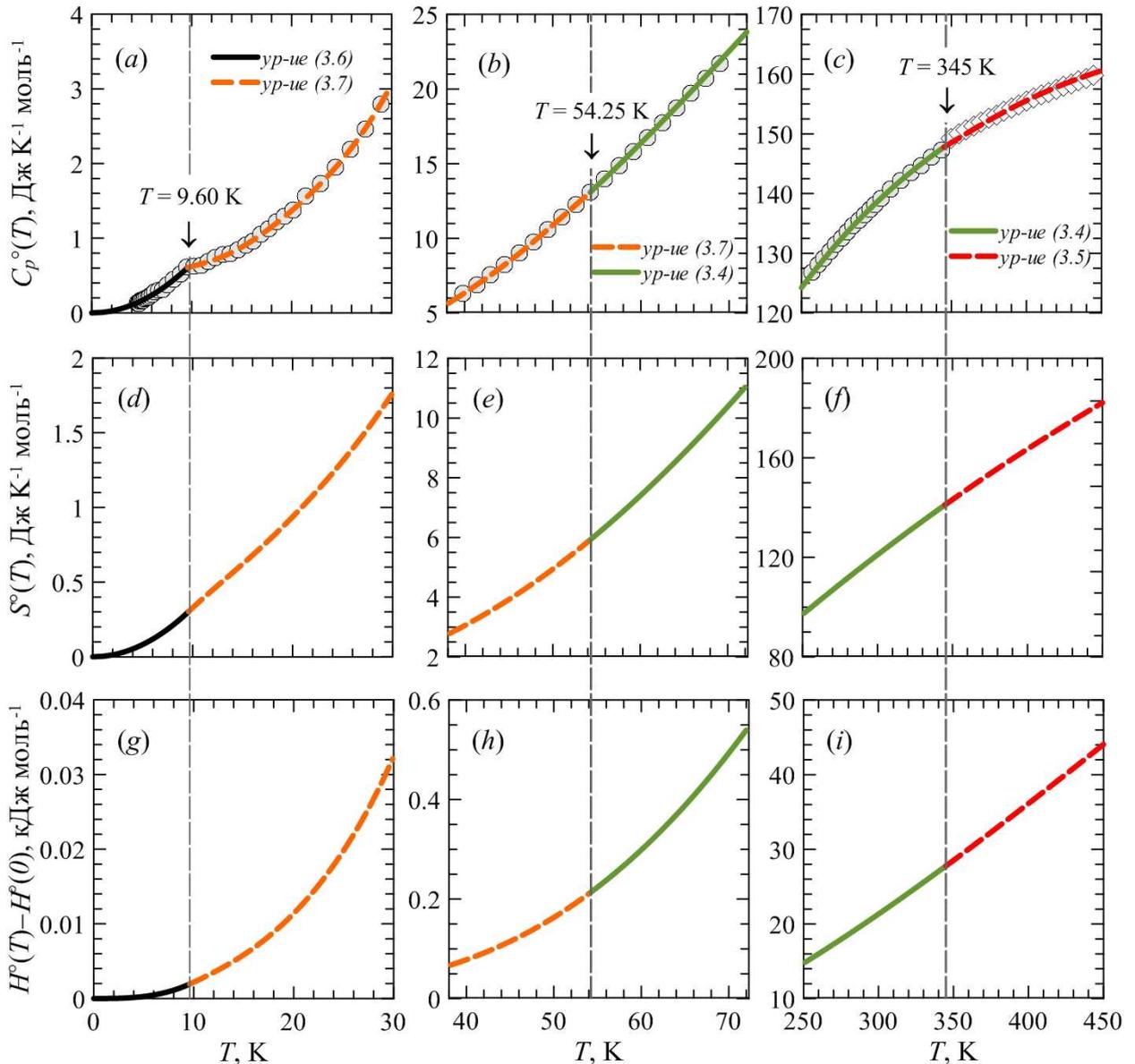


Рис. 3.10. Теплоемкость и термодинамические функции $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ в области стыка сглаживающих кривых: \circ – экспериментальные точки, полученные АК; \diamond – экспериментальные точки, полученные ДСК; (a)–(c) – стыки ветвей $C_p^\circ(T)$, рассчитанные с помощью уравнений (3.6), (3.7) и (3.4) в точках $T = 9.60$; 54.25 и 345 К, соответственно; (d)–(f) и (g)–(i) – стыки ветвей $S^\circ(T)$ и $H^\circ(T) - H^\circ(0)$.

На основании уравнения (3.4) были рассчитаны температурные зависимости теплоемкости (рис. 3.11), а также энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ в области 345–800 К (Таблица 10, Приложение А).

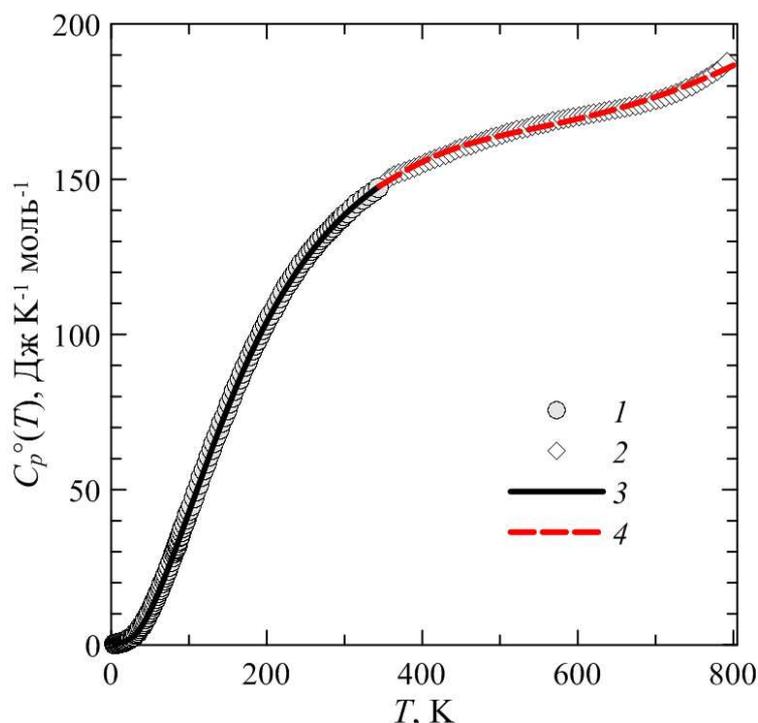


Рис. 3.11. Согласование низко- и высокотемпературной ветвей теплоемкости $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$: 1 – экспериментальные точки по данным АК (4.56–343.51 К); 2 – экспериментальные точки, полученные методом ДСК (304.9–804.9 К); 3 – обобщенная сглаживающая кривая в области низкотемпературных измерений; 4 – зависимость $C_p^\circ(T)$, рассчитанная по уравнению (3.5) для области 345–800 К.

Установлено, что относительное отклонение экспериментальных значений от сглаживающей кривой $C_p^\circ(T)$ уменьшается от $\pm 2\%$ в интервале $0 < T, \text{ К} \leq 15$ до $\pm 0.2\%$ в интервале $40 < T, \text{ К} \leq 345$ и не превышает $\pm 2\%$ при $345 < T, \text{ К} \leq 800$.

Энтальпия и энергия Гиббса образования $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$

Информации об изучении энтальпии образования $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ в литературе также не было найдено. Оценка величины $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К})$ для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ проведена аналогично $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$. Оценочная величина энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К})$ для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ составила -1544.7 кДж/моль.

В оценке стандартной энергии Гиббса образования $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ из простых веществ $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ К})$ использовали величины энтальпии

образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, абсолютных энтропий $S^\circ(298.15 \text{ K})$ для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ (данная работа) и Mg , Fe , Ga и O_2 , взятых из справочника [77].

Значения стандартных термодинамических функций $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ при $T = 298.15 \text{ K}$ представлены в Таблице 3.6. Случайные ошибки определения $\delta C_p^\circ(298.15 \text{ K})$, $\delta S^\circ(298.15 \text{ K})$, $\delta[H^\circ(298.15 \text{ K}) - H^\circ(0)]$ и $\delta\Phi^\circ(298.15 \text{ K})$ оценены с помощью методики [78].

Таблица 3.6. Термодинамические функции $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ при $T = 298.15 \text{ K}$

Функция	Значение
$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	<i>- 1544.7</i>
$\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	<i>- 1429.0</i>
$\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К·моль)	<i>- 388.2</i>
$C_p^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К·моль)	138.07 ± 0.08
$S^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К·моль)	120.21 ± 0.17
$H^\circ(298.15 \text{ K}) - H^\circ(0)$, кДж/моль	21.082 ± 0.021
$\Phi^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К·моль)	49.50 ± 0.10

* – курсивом выделены значения, полученные оценкой.

Температура Дебая $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$

Оценка характеристической температуры Дебая Θ_D $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ также была осуществлена с использованием фрактальной модели. Величина Θ_D $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ составила $\approx 660 \text{ K}$.

3.2.3 Термодинамические свойства MgGa_2O_4

Теплоемкость и абсолютная энтропия галлата магния

Результаты измерения теплоемкости MgGa_2O_4 в области 6.93–347.06 К приведены на рис. 3.12 и в Таблице 11, Приложение А. Как видно из рис. 3.12, температурная зависимость теплоемкости MgGa_2O_4 представляет собой монотонно возрастающую кривую без видимых аномалий. Экспериментальные данные по теплоемкости сглаживали с помощью уравнения (3.4). Величины его параметров приведены в Таблице 3.7.

На основании уравнения (3.4) была выполнена экстраполяция к $T \rightarrow 0 \text{ K}$ и рассчитаны стандартные термодинамические функции MgGa_2O_4 в области 0–

364 К (Таблица 12, Приложение А). На рис. 3.12 показано соответствие сглаживающей кривой экспериментальным значениям теплоемкости в низкотемпературной области.

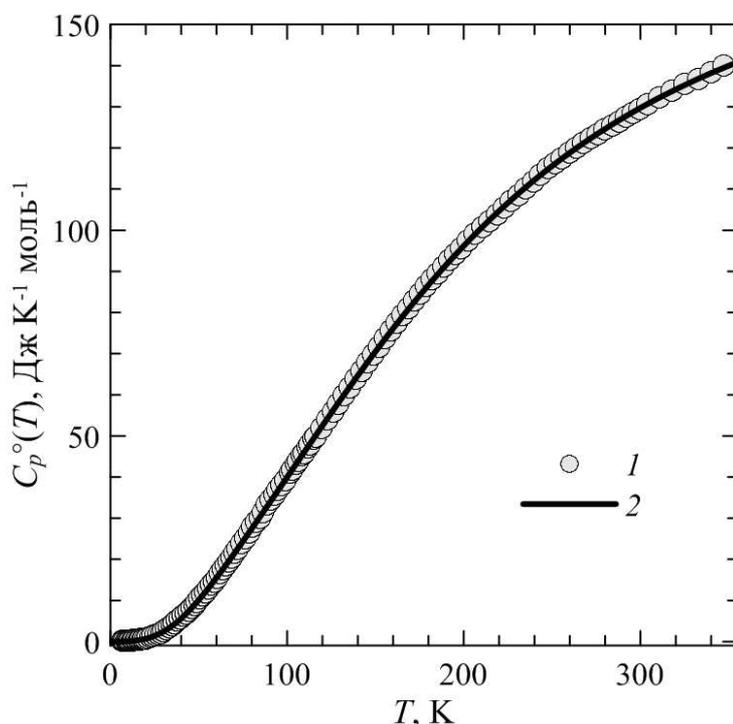


Рис. 3.12. Зависимость $C_p^o(T)$ MgGa_2O_4 в области 0–364 К: 1 – экспериментальные данные в области 6.93–347.06 К; 2 – расчет с помощью уравнения (3.4) в интервале 0–364 К.

Сравнение данных, полученных методами АК и ДСК, показало, что данные ДСК систематически завышены на 2.5 Дж/(К·моль). Поэтому для согласования кривых была введена соответствующая поправка. Полученные таким образом значения теплоемкости MgGa_2O_4 в области 321.9–1201.9 К представлены в Таблице 13, Приложение А.

Экспериментальные данные по теплоемкости MgGa_2O_4 в области 321.9–1201.9 К были сглажены с помощью уравнения Майера-Келли (3.8):

$$C_p^o(T) = a + bT + cT^{-2} \quad (3.8)$$

Величины параметров уравнения (3.8) определены МНК и даны в Таблице 3.7. В качестве точки стыка двух ветвей температурной зависимости теплоемкости была выбрана середина отрезка, на котором наблюдалось минимальное расхождение кривых.

Таблица 3.7. Параметры уравнений (3.4) и (3.8)

Параметры	Величины параметров
$6.93 \leq T, \text{ K} \leq 347.06$	
a_1	0.91100
a_2	0.87114
a_3	0.85714
a_4	0.14286
$\Theta_1, \text{ K}$	369
$\Theta_2, \text{ K}$	1082
$\Theta_3, \text{ K}$	847
$\Theta_E, \text{ K}$	634
$\sigma^2, \text{ Дж}^2/(\text{K}^2 \cdot \text{моль}^2)$	0.0290
$321.9 \leq T, \text{ K} \leq 1201.9$	
a	175.8395
b	-56.4723×10^{-5}
c	-44.1105×10^5
$\sigma^2, \text{ Дж}^2/(\text{K}^2 \cdot \text{моль}^2)$	0.3396
R^2	0.9962

При температуре согласования ($T = 364 \text{ K}$) значения теплоемкости, энтропии и изменения энтальпии совпадают в пределах ошибки эксперимента ($\pm 0.02\%$). Таким образом, данное согласование можно считать удовлетворительным (рис. 3.13).

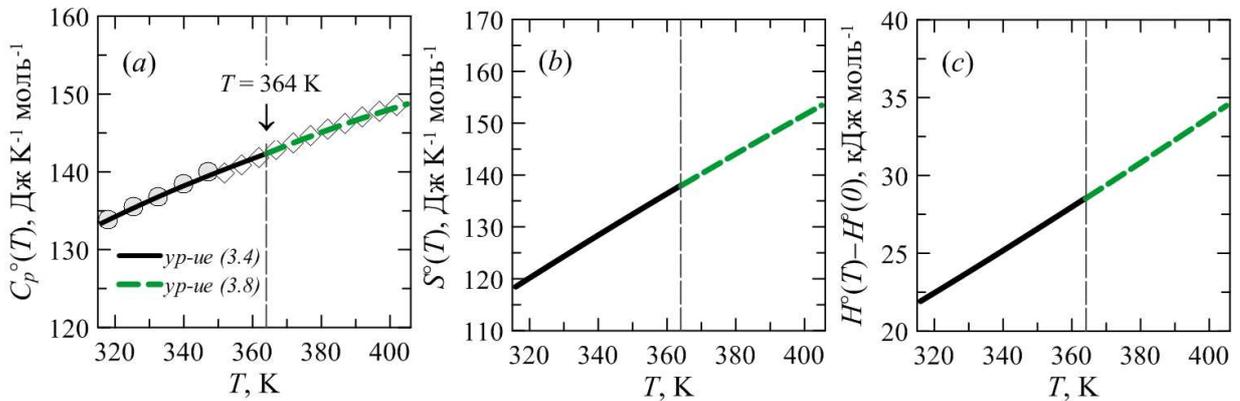


Рис. 3.13. Теплоемкость и термодинамические функции MgGa_2O_4 в области стыка: \circ – экспериментальные точки, полученные АК; \diamond – экспериментальные точки, полученные ДСК; (a) – стыки ветвей $C_p^\circ(T)$, рассчитанных с помощью уравнений (3.4) и (3.8); (b)–(c) – стыки ветвей $S^\circ(T)$ и $H^\circ(T) - H^\circ(0)$.

С использованием уравнения (3.8) были рассчитаны значения теплоемкости (рис. 3.14), энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса MgGa_2O_4 в области 364–1200 К (Таблица 14, Приложение А).

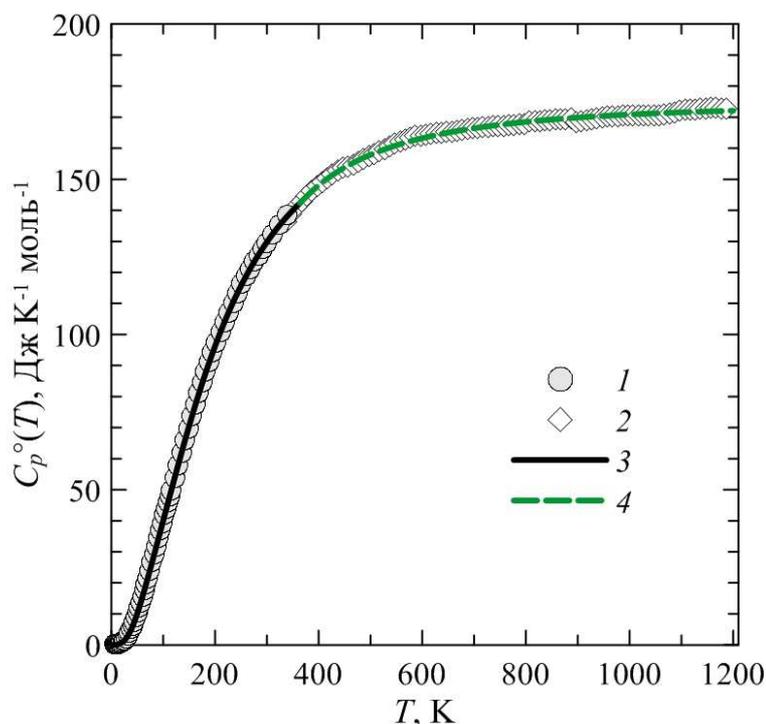


Рис. 3.14. Зависимость $C_p^\circ(T)$ MgGa_2O_4 в области 0–1200 К: 1 – экспериментальные данные, полученные АК; 2 – данные, полученные методом ДСК; 3 – расчет с помощью уравнения (3.4) в области 0–364 К; 4 – расчет по уравнения (3.8) в области 364–1200 К.

Энергия Гиббса образования галлата магния из простых веществ

В расчете стандартной энергии Гиббса образования MgGa_2O_4 из простых веществ $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ К})$ использовали величину энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К}) = -1719.2 \pm 4.2 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$, приведенную в работе [26]. Энтропийную составляющую рассчитывали на основе определенной в этой работе величины $S^\circ(298.15 \text{ К}) = 110.83 \pm 0.24 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ и стандартных энтропий Mg , Ga и O_2 , взятых из справочника [77].

Значения стандартных термодинамических функций MgGa_2O_4 при $T = 298.15 \text{ К}$ представлены в Таблице 3.8. Случайные ошибки определения этих функций ($\delta C_p^\circ(298.15 \text{ К})$, $\delta S^\circ(298.15 \text{ К})$, $\delta[H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0)]$ и $\delta \Phi^\circ(298.15 \text{ К})$) по методике, описанной в [78].

Таблица 3.8. Термодинамические функции MgGa_2O_4 при $T = 298.15 \text{ K}$

Функция	Значение
$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	-1719.2 ± 4.2 [26]
$\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	-1596.4 ± 4.3
$\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К·моль)	-418.09 ± 0.24
$C_p^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К·моль)	129.31 ± 0.06
$S^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К·моль)	110.83 ± 0.24
$H^\circ(298.15 \text{ K}) - H^\circ(0)$, кДж/моль	19.571 ± 0.018
$\Phi^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К·моль)	45.19 ± 0.18

Оценка температуры Дебая Θ_D галлата магния

Как уже было показано выше, температура Дебая может быть определена с использованием модели фрактала. Значение температуры Дебая Θ_D для MgGa_2O_4 , определенное этим методом, составило $\approx 750 \text{ K}$. Кроме того, температура Дебая может быть оценена по усредненной скорости звука в кристалле, при условии, что известна кристаллическая структура вещества и его упругие константы. Согласно [80] температура Дебая Θ_D может быть оценена по формуле (3.9):

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \cdot \frac{N_A \rho}{M} \right]^{1/3} v_m, \quad (3.9)$$

где h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; N_A – число Авогадро; ρ – плотность (заимствовали из работы [27]); M – молекулярная масса; n – число атомов в молекуле ($n = 7$ для MgGa_2O_4); v_m – усредненная скорость звука.

Усредненная скорость звука v_m может быть рассчитана по уравнению (3.10):

$$v_m = \left(\frac{1}{3} \left[\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3} \right] \right)^{-1/3}, \quad (3.10)$$

где v_s и v_l – скорости двух поперечных и одной продольной волн, соответственно. Величины скоростей поперечных v_s и v_l продольной волн могут быть оценены в приближении Фойгта-Реусса-Хилла-Гилварри (*VRHG approximation*) по методике, предложенной в работе [80].

Согласно усреднению по Фойгту, модуль сжатия B_V и модуль сдвига G_V для кубических кристаллов определяют по формулам (3.11) и (3.12):

$$B_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.11)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{22} + 3C_{44}). \quad (3.12)$$

где B_V и G_V – модули сжатия и сдвига в приближении Фойгта; C_{ij} – постоянные упругой жесткости.

Аппроксимацию по Реуссу для кубической решетки проводят по уравнениям (3.13) и (3.14)

$$(B_R)^{-1} = 3S_{11} + 6S_{12} \quad (3.13)$$

$$15(G_R)^{-1} = 4S_{11} - 4S_{12} + 3S_{44}. \quad (3.14)$$

где B_R и G_R – модули сжатия и сдвига в приближении Реусса; S_{ij} – постоянные упругой податливости.

По Хиллу, среднее арифметическое значение, найденное по Фойгту и Реуссу, во многих случаях дает хорошее согласие с экспериментальными данными:

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (3.15)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (3.16)$$

где B_H и G_H – модули сжатия и сдвига по Хиллу.

Для расчета постоянных упругой податливости S_{ij} кубического MgGa_2O_4 были использованы соотношения (3.17–3.19), приведенные в работе [81]:

$$S_{11} = (C_{11} + C_{12}) / (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.17)$$

$$S_{12} = -C_{12} / (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.18)$$

$$S_{44} = 1 / C_{44} \quad (3.19)$$

Таким образом, скорости поперечной v_s и продольной волн v_l могут быть оценены по уравнениям (3.20) и (3.21):

$$v_s = (G_H / \rho)^{1/2} \quad (3.20)$$

$$v_l = [G_H + 4/3 B_H]^{1/2}. \quad (3.21)$$

Подставив величины скоростей v_s и v_l в уравнение (3.10), получаем значение усредненной скорости звука v_m , которое после подстановки в уравнение (3.9) позволяет оценить значение температуры Дебая Θ_D .

Данные для расчета постоянных упругой податливости S_{ij} кубического галлата магния были взяты из работы [82]. Следует отметить, что значения постоянных упругой жесткости (C_{11} , C_{12} и C_{44}) в этой работе получены в рамках приближения *DFT-LDA* (метод приближения локальной плотности) и *GGA* (метод обобщенного градиентного приближения) и приведены в Таблице 3.9.

Таблица 3.9. Параметры, используемые при расчете характеристической температуры Дебая Θ_D MgGa_2O_4

Постоянные упругой жесткости, 10^{12} Па			Плотность, 10^3 кг/м ³		
C_{11}	C_{12}	C_{44}	Источник	ρ	Источник
233*	129*	112*	[82]	5.1	[27]
262**	145**	118**			

* - данные, полученные методом обобщенного градиентного приближения (GGA); ** - данные, полученные методом приближения локальной плотности (LDA).

Значения температуры Дебая Θ_D галлата магния, полученные с использованием фрактального подхода и из расчета по усредненной скорости звука, удовлетворительно согласуются между собой (Таблица 3.10).

Таблица 3.10. Температура Дебая Θ_D галлата магния MgGa_2O_4

Характеристическая температура Дебая Θ_D , К		
из данных по низкотемпературной теплоемкости $C_p^o(T)$	по усредненной скорости звука через упругие константы	
	GGA	LDA
750	732	770

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

В данном разделе приведены результаты измерений магнитных свойств поликристаллических образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2$ и $x = 0.4$). Полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ для обоих образцов измеряли вплоть до значений напряженности магнитного поля $H = 50$ кЭ. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)$ были получены в режимах нагрева после охлаждения без поля (ZFC – zero field cooling) и охлаждения в поле (FC – field cooling).

Для образца с $x = 0.2$ были исследованы:

- 1) Полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ в магнитных полях напряженностью до $H = 50$ кЭ при температурах 1.8, 300, 400 и 800 К;
- 2) Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ в магнитных полях $H = 10, 100$ и 1000 Э в интервале 1.8–400 К;
- 3) Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ в магнитных полях $H = 100$ и 1000 Э в интервале 400–800 К.

Для образца с $x = 0.4$ были исследованы:

- 1) Полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ в магнитных полях напряженностью до $H = 50$ кЭ при температурах 1.8, 300 и 400 К;
- 2) Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ в магнитных полях $H = 10, 100$ и 1000 Э в интервале 1.8–400 К.

Анализ экспериментальных данных и численные расчеты выполнены с помощью программы Origin 8.5.

3.3.1 Магнитные свойства образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$

Полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$

На рис. 3.15 представлены результаты измерения полевых зависимостей намагниченности $\sigma(H)$ образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$. Измерения проводились при температурах $T = 1.8, 300, 400$ и 800 К и в магнитных полях до $H = 50$ кЭ. Как видно из рис. 3.15, полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ имеют вид, характерный для магнитомягких материалов, и

достигают насыщения даже в сравнительно небольших магнитных полях (1~2 кЭ).

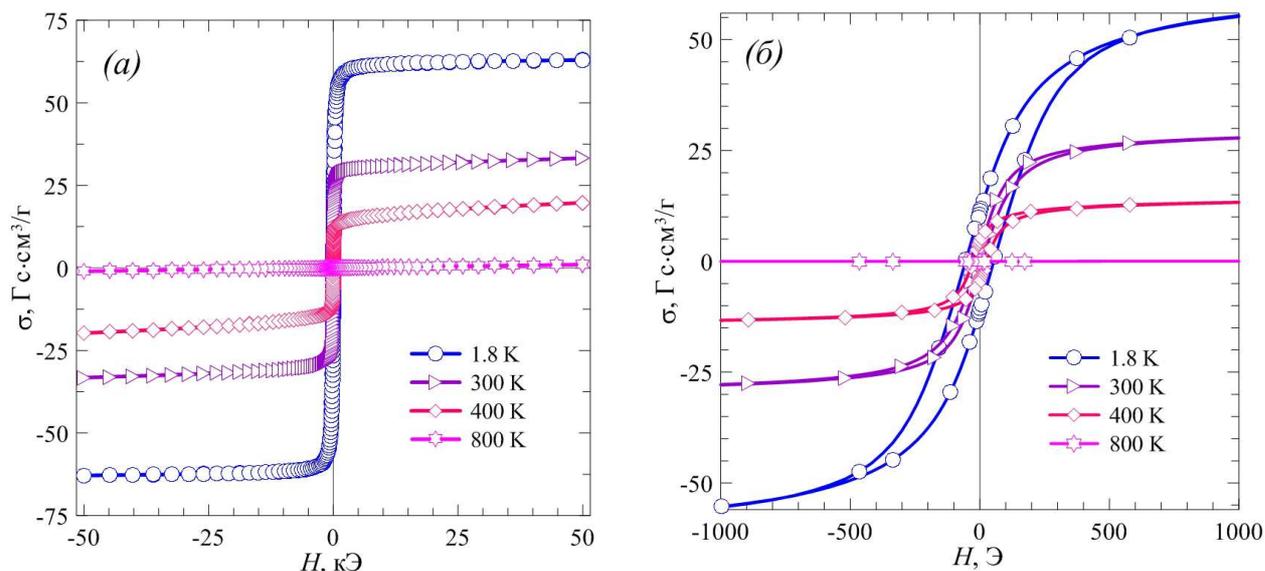


Рис. 3.15. Полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, измеренные при температурах $T = 1.8, 300, 400$ и 800 К: (а) – общий вид зависимостей; (б) – область низких полей.

Величины коэрцитивной силы H_C , остаточной намагниченности σ_R и намагниченности насыщения σ_S , полученные на основе анализа петель гистерезиса образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, даны в Таблице 3.11. Намагниченность насыщения $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ при $T = 300$ К составила 33.2 ($\text{Гс}\cdot\text{см}^3$)/г, что несколько выше по сравнению со значениями σ_S (28 и 18 ($\text{Гс}\cdot\text{см}^3$)/г, соответственно), полученными ранее в работах [20, 55]. Согласно [83], увеличение намагниченности может быть связано с увеличением размера частиц от $d \approx 45$ [55] до ≈ 100 нм (оценен по данным РФА в п. 3.1). В работе [20] размер частиц $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ не был указан.

Таблица 3.11. Магнитные характеристики образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$

T, K	$H_C, \text{Э}$	$\sigma_S,$ ($\text{Гс}\cdot\text{см}^3$)/г	$\sigma_R,$ ($\text{Гс}\cdot\text{см}^3$)/г
1.8	54.2	62.9	11.0
300	11.6	33.2	2.4
400	26.7	19.7	4.2

Как видно из рис. 3.15 и Таблицы 3.11, при $T = 1.8$ К исследуемый образец имеет небольшую симметричную относительно оси $\sigma(H)$ петлю гистерезиса. При $T = 300$ К значения остаточной намагниченности σ_R и коэрцитивной силы H_C малы, а соотношение σ_R / σ_S (коэффициент квадратичности петли гистерезиса) < 0.1 . Подобные характеристики могут указывать на формирование в системе суперпарамагнитных частиц [84].

Кроме того, обращает на себя внимание немонотонный ход зависимости коэрцитивной силы от температуры $H_C(T)$ и её увеличение с 11.6 (Гс·см³)/Г при $T = 300$ К до 26.7 (Гс·см³)/Г при $T = 400$ К. Аналогичные наблюдения были сделаны в работе [85] для Mn–Mg феррита со структурой шпинели. Там же было отмечено, что возрастание H_C при приближении к температуре Кюри T_C свойственно ферримагнетикам.

Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)$

Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ для образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в интервале температур $T = 1.8$ – 400 К в постоянных магнитных полях $H = 10, 100$ и 1000 Э приведены на рис. 3.16(a)–(в).

Из рис. 3.16(a)–(б) видно, что кривые $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$, измеренные в слабых магнитных полях $H = 10$ и 100 Э, не совпадают и имеют различный ход ниже температуры необратимости T_{irr} . Как правило, магнитная необратимость является одним из признаков перехода системы как в суперпарамагнитное состояние, так и в состояние спинового стекла [86, 87]. Однако, это явление наблюдается и в упорядоченных ферро- и ферримагнетиках со значительной магнитной анизотропией [88]. В данном случае можно принять, что константа магнитной анизотропии K для образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ сравнительно мала (для незамещенного MgFe_2O_4 $|K| \approx 3.9 \times 10^3$ Дж/м³ [89], в то время как для магнитотвердых материалов, таких как, например, феррит кобальта CoFe_2O_4 и гексаферрит бария M -типа $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, константы магнитной анизотропии составляют 2×10^5 [89] и 3.6×10^5 [90] Дж/м³, соответственно).

Исходя из результатов, полученных в п. 3.3.1, а также из существующего распределения частиц по размерам, и, следовательно, присутствия в системе частиц малого размера, предполагается, что магнитная необратимость в образце $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ может быть связана с формированием суперпарамагнитных частиц. Подобное поведение температурных зависимостей $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ в магнитном поле $H = 100$ Э наблюдалось [16] для достаточно крупных частиц MgFe_2O_4 (≈ 50 нм) и было связано с наличием суперпарамагнитных частиц в системе.

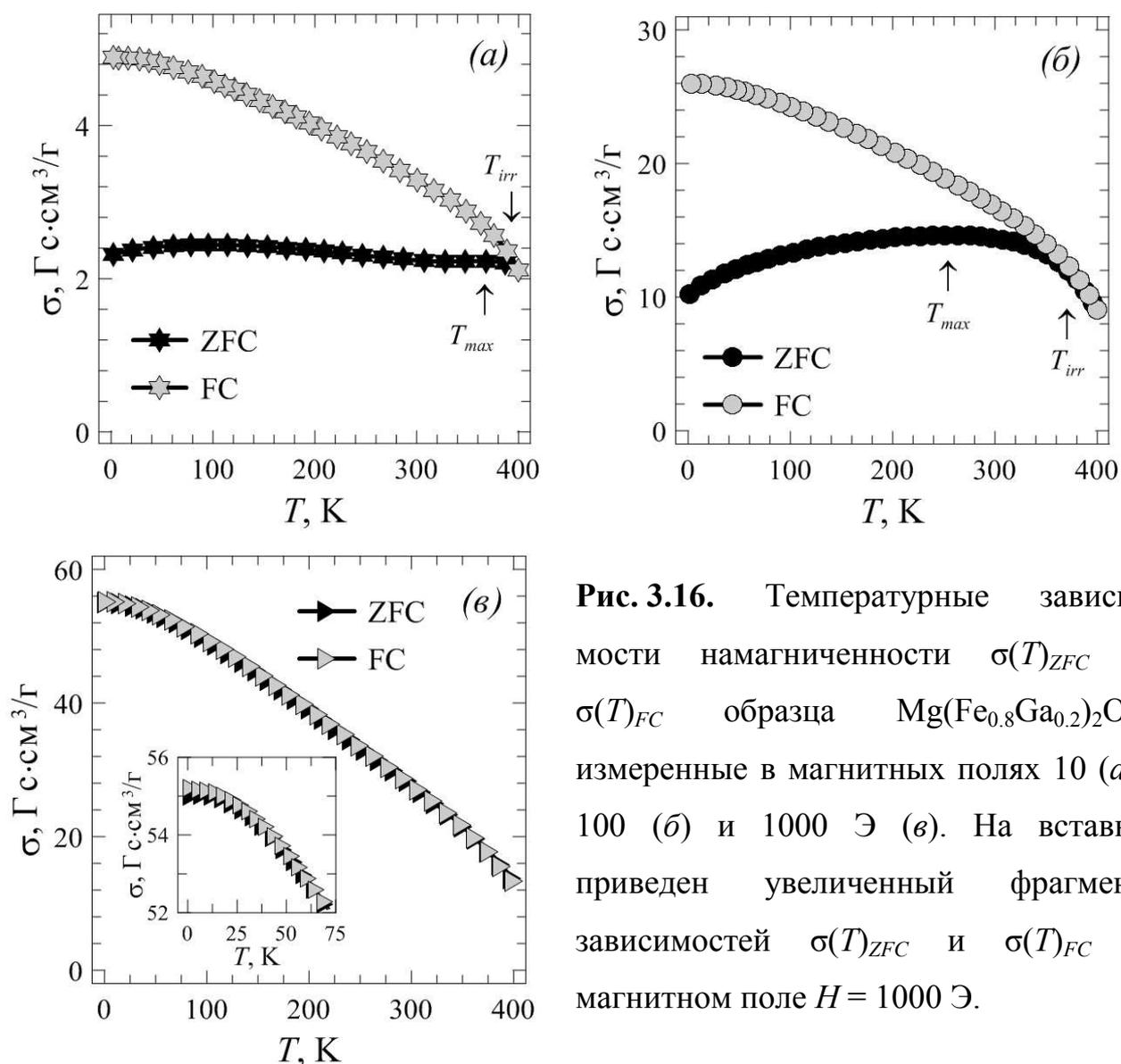


Рис. 3.16. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, измеренные в магнитных полях 10 (а), 100 (б) и 1000 Э (в). На вставке приведен увеличенный фрагмент зависимостей $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ в магнитном поле $H = 1000$ Э.

В случае небольших магнитных полей (рис. 3.16(а)–(б)) значения T_{irr} равны 395 и 370 К, соответственно. Кроме того, на кривых $\sigma(T)_{ZFC}$ (рис. 3.16(а)–(б)) наблюдаются достаточно размытые максимумы. Их положения определены

по температурным зависимостям $\sigma(T)_{ZFC}$ как точки максимумов производных $\sigma(T)_{ZFC}$ по температуре исходя из условия $d\sigma(T)_{ZFC}/dT = 0$. Положения максимумов на температурных зависимостях намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$, измеренных в магнитных полях $H = 10$ и 100 Э, определены в точках 370 и 254 К, соответственно.

Ниже этих максимумов намагниченность $\sigma(T)_{ZFC}$ слабо зависит от температуры вплоть до 60 К. Затем наблюдается небольшое ее уменьшение с дальнейшим понижением температуры ($T < 60$ К), которое может быть связано с формированием областей локальной неколлинеарности в виде групп скошенных спинов [9, 91, 92].

Кривые $\sigma(T)_{FC}$, полученные как в слабом, так и в сильном поле (рис. 3.16(a)–(e)) монотонно возрастают на протяжении всего исследуемого интервала температур и выраженных особенностей не имеют. Следует отметить, что в сильном магнитном поле $H = 1000$ Э зависимости $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ практически полностью совпадают (рис. 3.16(e); вставка), что указывает на восстановление в образце дальнего ферромагнитного порядка.

Отсутствие выраженных аномалий на температурных и полевых зависимостях намагниченности свидетельствует в пользу того, что исследуемый образец в целом является однородным ферромагнетиком с преобладанием достаточно крупных частиц, средний размер которых, согласно данным РФА и РЭМ, составил 70 – 150 нм.

Поскольку температура Кюри T_C исследуемого состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ лежит выше 400 К, то для ее определения температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ были измерены в области 400 – 800 К. На рис. 3.17(a)–(б) приведены результаты измерения температурных зависимостей намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ для образца $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ в интервале температур $T = 400$ – 800 К и постоянных магнитных полях $H = 100$ и 1000 Э. Исходя из приведенных на рис. 3.17(a)–(б) зависимостей, для состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ было оценено значение температуры Кюри T_C . Значение T_C было определено следующими способами:

- 1) как точка максимума второй производной намагниченности по температуре $d^2\sigma_{FC}(T)/dT^2$ на участке 400–600 К;
- 2) экстраполяцией кривой намагниченности $\sigma_{FC}(T)$ на ось температур;
- 3) экстраполяцией квадрата кривой намагниченности $\sigma_{FC}^2(T)$ на ось температур;
- 4) экстраполяцией линейного участка температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi_{FC}(T)$ на ось температур.

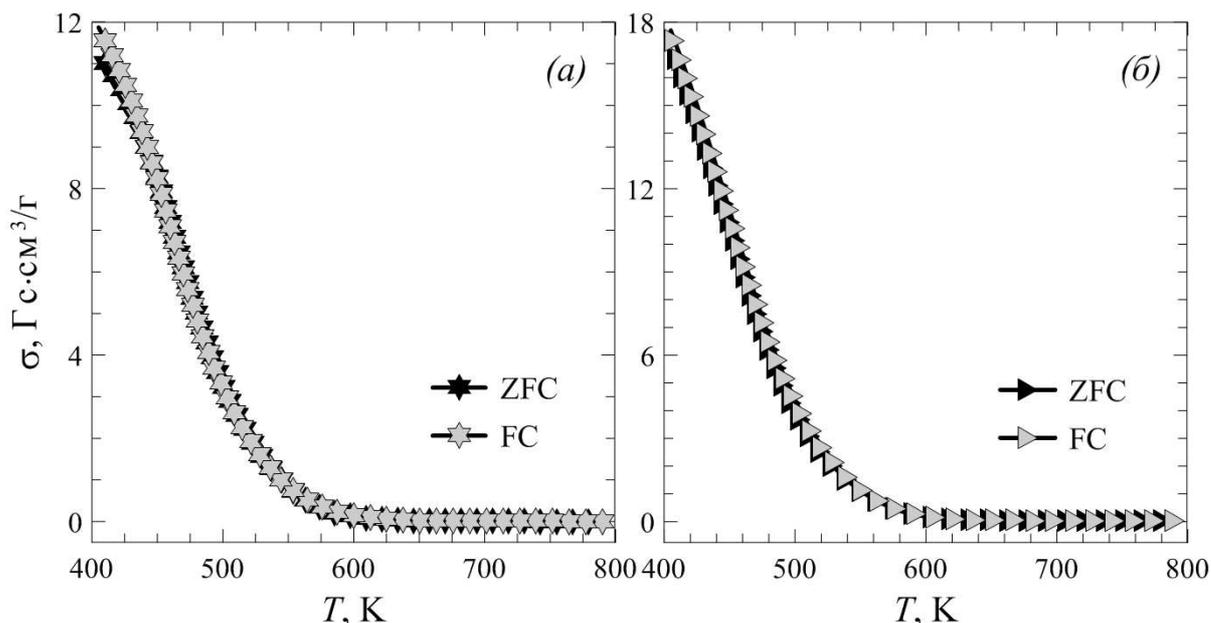


Рис. 3.17. Высокотемпературные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, полученные в магнитных полях 100 (а) и 1000 Э (б).

Полученные значения температур Кюри T_C приведены в Таблице 3.12.

Таблица 3.12. Температуры Кюри T_C для образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$

H , Э	Температура Кюри T_C , К			
	#1	#2	#3	#4
100	492	525	490	535
1000	490	520	480	525

Известно, что в ферримагнетиках переход в парамагнитное состояние происходит в некотором интервале температур. Из Таблицы 3.12 следует, что чем больше размытость магнитного превращения по температуре ($\Delta T \approx 55$ К), тем больше разница между значениями точек Кюри, определенными различными методами.

3.3.2 Магнитные свойства образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$

Полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$

Полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ для состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ были получены при температурах $T = 1.8, 300$ и 400 К и в магнитных полях до 50 кЭ (рис. 3.18). Видно, что полевая зависимость намагниченности $\sigma(H)$ образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$, измеренная при $T = 1.8$ К, практически не выходит на насыщение вплоть до максимальной напряженности поля (50 кЭ). Величины коэрцитивной силы H_C , остаточной намагниченности σ_R и намагниченности насыщения σ_S , полученные на основе анализа петель гистерезиса образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$, приведены в Таблице 3.13.

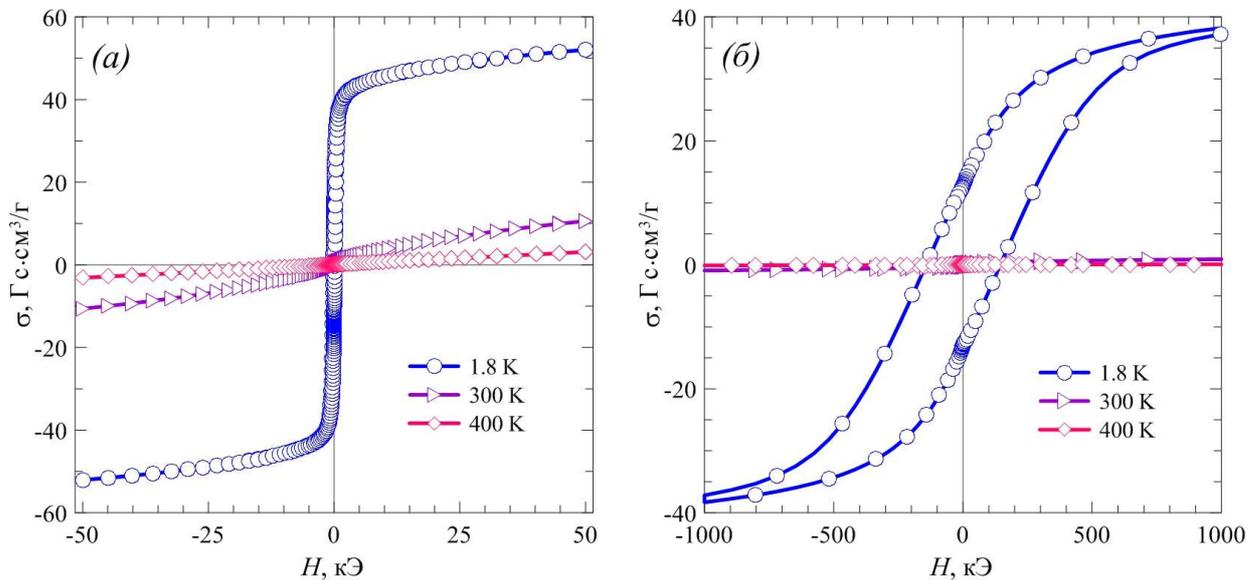


Рис. 3.18. Полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$, измеренные при температурах $T = 1.8; 300$ и 400 К: (а) – общий вид зависимостей; (б) – область низких полей.

Таблица 3.13. Магнитные характеристики образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$

$T, \text{К}$	$H_C, \text{Э}$	σ_S (Гс·см ³)/Г	σ_R (Гс·см ³)/Г
1.8	143.5	52.1	12.9
300	29.6	10.6	0.2

Из рис. 3.18 видно, что при $T = 300$ К петля гистерезиса исчезает, а полевая зависимость намагниченности приобретает S-образную форму. Линейный характер полевой зависимости намагниченности $\sigma(H)$, измеренной

при $T = 400$ К, является признаком того, что при этой температуре система уже перешла в парамагнитное состояние.

Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)$

На рис. 3.19(a)–(в) приведены температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ для образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ в интервале температур $T = 1.8$ –400 К в постоянных магнитных полях $H = 10, 100$ и 1000 Э.

Расчет значений температуры Кюри T_C осуществлялся по температурным зависимостям $\sigma_{FC}(T)$, измеренным в магнитных полях $H = 100$ и 1000 Э. Полученные значения T_C приведены в Таблице 3.14. Для состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$, как и в случае с $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, наблюдается довольно размытый магнитный фазовый переход из парамагнитного в ферримагнитное состояние с температурой Кюри в диапазоне $T_C \approx 260$ –315 К.

Таблица 3.14. Температуры Кюри T_C для образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$

$H, \text{Э}$	Температура Кюри $T_C, \text{К}$			
	#1	#2	#3	#4
100	265	270	265	315
1000	260	270	260	310

Из рис. 3.19(a)–(в) видно, что ход температурных зависимостей намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ различается. Температуры необратимости (T_{irr}), при которых кривые намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ образца расходятся, равны 300 К ($H = 10$ Э), 254 К ($H = 100$ Э) и 10 К ($H = 1000$ Э). Кроме того, обращает на себя внимание размытый максимум на кривых намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$, измеренных в магнитных полях $H = 10$ и 100 Э (рис. 3.19(a)–(б)). Видно, что при увеличении магнитного поля максимум округляется и смещается в область низких температур (с $T_{max} \approx 202$ до 150 К). Полевая зависимость температуры максимума $\sigma(T)_{ZFC}$ является характерной чертой как для суперпарамагнитных систем, так и для систем со спин-стекольным упорядочением [93–95].

Если предположить, что магнитная необратимость и наличие максимума на кривой $\sigma(T)_{ZFC}$ указывают на формирование в системе состояния типа спинового стекла, то, как правило, на экспериментальной зависимости теплоемкости $C_p^o(T)$ при предполагаемой температуре замерзания кластеров T_f должен присутствовать широкий размытый максимум [87, 96–98]. Однако, такая особенность наблюдается при значительно более низких температурах ($T < 60$ К) (см. п. 3.2.2, рис. 3.9).

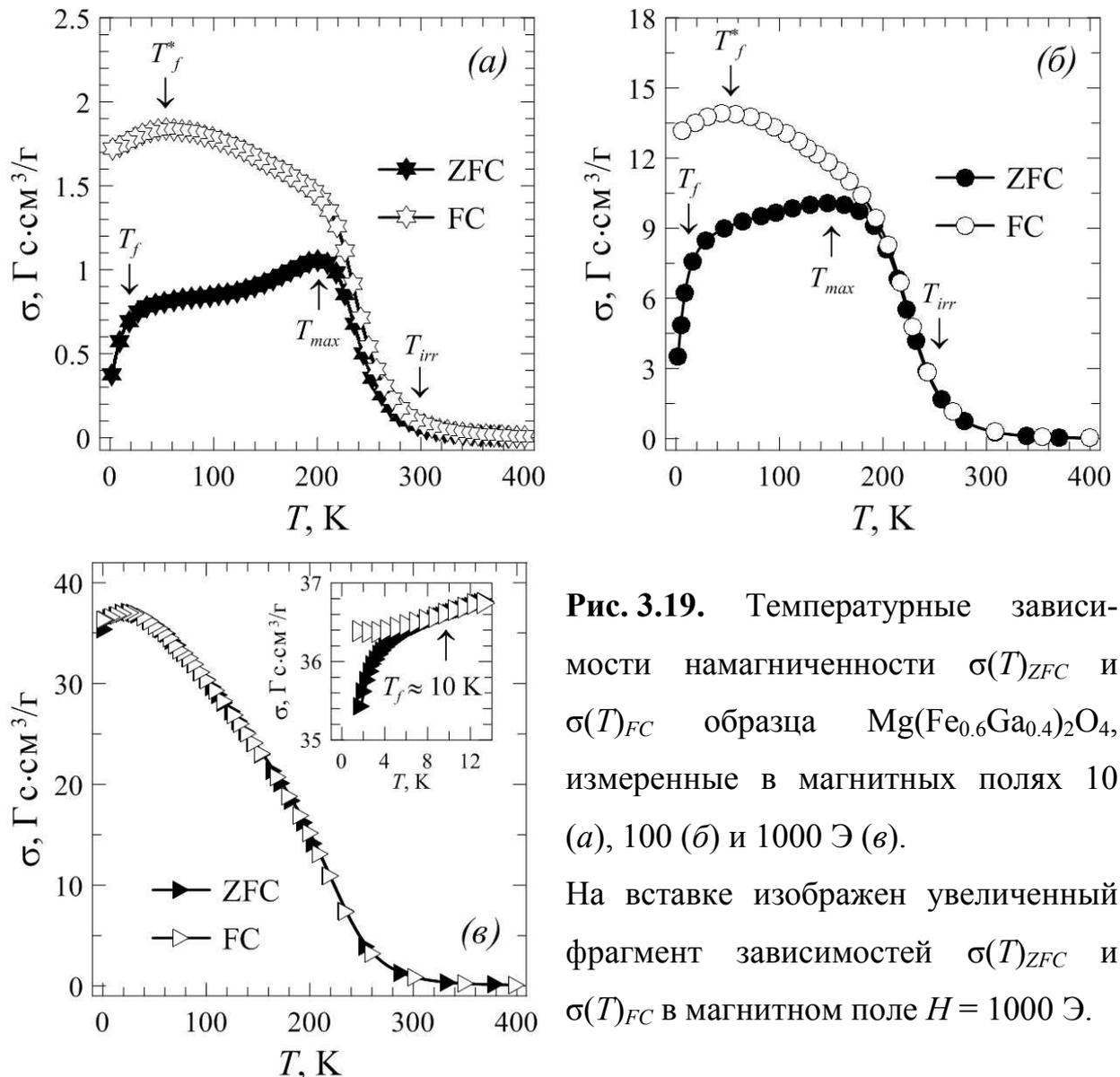


Рис. 3.19. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$, измеренные в магнитных полях 10 (а), 100 (б) и 1000 Э (в).

На вставке изображен увеличенный фрагмент зависимостей $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ в магнитном поле $H = 1000$ Э.

По-видимому, наличие максимума на кривой $\sigma(T)_{ZFC}$ при $T = T_{max}$ связано с тем, что при понижении температуры система ферромагнитных кластеров переходит в метастабильное состояние, которое можно сравнить с поведением системы суперпарамагнитных частиц разного размера. Однако, это

предположение нуждается в дополнительном экспериментальном подтверждении (например, на основании сравнения полевых зависимостей намагниченности и/или мессбауэровских спектров, измеренных при различных температурах).

При $T < T_{max}$ намагниченность $\sigma(T)_{ZFC}$ образца слабо зависит от температуры (рис. 3.19(a)–(б)) вплоть до $T \approx 60$ К, а для кривой намагниченности $\sigma(T)_{FC}$ наблюдается рост, который затем сменяется максимумом при $T \approx 55$ К. В слабых магнитных полях $H = 10$ и 100 Э ниже $T \approx 55$ К обе кривые $\sigma(T)_{FC}$ убывают с уменьшением температуры. Кроме того, ниже $T \approx 10$ – 15 К наблюдается очень резкое уменьшение $\sigma(T)_{ZFC}$ намагниченности. В магнитном поле $H = 1000$ Э кривые $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ совпадают практически во всем интервале вплоть до температуры $T \approx 10$ К (рис. 3.19(в)). Очевидно, что даже в достаточно сильном магнитном поле “восстановления” дальнего ферромагнитного порядка не происходит.

Исходя из вышеприведенных особенностей можно предположить, что образец $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ проявляет свойства, характерные для ферромагнетика, в котором при понижении температуры последовательно происходят два перехода – из парамагнитного состояния в ферромагнитное при температуре Кюри $T_C \approx 260$ – 315 К, а затем в состояние возвратного спинового стекла при $T \approx 55$ К с сохранением ферромагнитной компоненты и выраженной необратимостью кривых намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ при $T \approx 10$ К в сильном магнитном поле.

По-видимому, ниже $T \approx 55$ К состояние возвратного спинового стекла является “смешанным”, т.е., реализуется состояние, представляющее собой сосуществование дальнего ферромагнитного порядка для продольных и спин-стекольного для поперечных компонент спина [99–101]. По-видимому, при $T \approx 10$ К образец $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ полностью переходит в состояние спинового стекла. В пользу этого вывода свидетельствуют вид полевой зависимости намагниченности $\sigma(H)$ (рис. 3.18) при $T = 1.8$ К и отсутствие насыщения вплоть до максимальной напряженности магнитного поля $H = 50$ кЭ, а также

результаты исследования температурной зависимости теплоемкости в области низких температур. На кривой теплоемкости $C_p^\circ(T)$ ниже $T \approx 55$ К (температура замерзания смешанного состояния) возникает протяженная по температуре аномалия (см. п. 3.2.2, рис. 3.9), которая имеет максимум при $T \approx 10$ К. При этом, было установлено, что ниже 10 К зависимость $C_p^\circ(T)$ для образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ следует квадратичному закону T^2 . Подобное поведение $C_p^\circ(T)$ также является одним из признаков перехода в состояние спинового стекла [102–104]. Результаты сопоставления температурных зависимостей теплоемкости и магнитных свойств образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 будут рассмотрены в разделе п. 3.4.

Следует отметить, что поведение системы магнитных наночастиц при понижении температуры может быть более сложным, чем просто переход в состояние спинового стекла. Варианты возможных переходов рассмотрены в работе [86]. Так, например, в [105–106] было показано, что поведение частиц Ga-замещенного феррита лития $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{1.4}\text{O}_4$ со структурой шпинели, являющегося возвратным ферримагнетиком с температурой замерзания спинов $T_f \approx 25$ К [107], в интервале температур $T_f < T < T_C$ соответствует суперпарамагнитному. Поэтому, исходя из имеющихся магнитных данных, в случае образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ можно предположить, что размытый максимум T_{max} на кривых намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ может относиться к средней температуре блокирования частиц.

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

3.4.1 Температурные зависимости магнитного вклада в теплоемкость и намагниченности в области низких температур

Низкотемпературные зависимости теплоемкости $C_p^\circ(T)$ для образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$; 0.4 и 1 представлены на рис. 3.20. Там же, для сравнения, приведены данные для незамещенного феррита магния MgFe_2O_4 ($x = 0$), заимствованные из работы [14]. Данные по $C_p^\circ(T)$ были выбраны исходя из того, что образец MgFe_2O_4 был получен золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой, не подвергался закаливанию, как например, это было сделано в работе [22] и имел размер частиц одного порядка с исследуемыми в данной работе образцами в отличие от образца, полученного в работе [23].

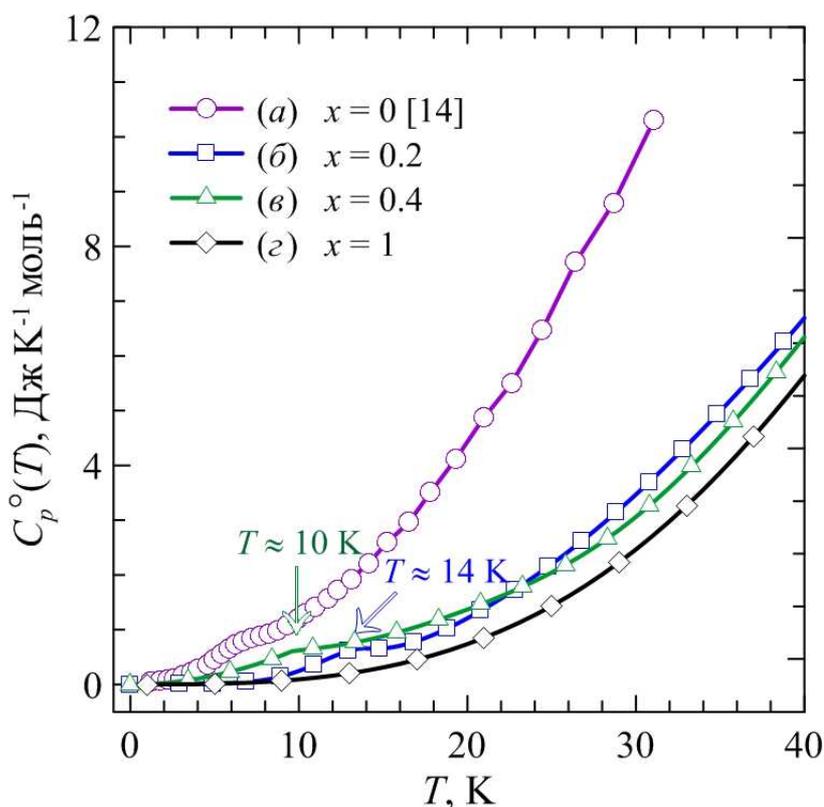


Рис. 3.20. Температурные зависимости теплоемкости образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ в области низких температур: (а) $x = 0$ [14]; (б) $x = 0.2$; (в) $x = 0.4$; (г) $x = 1$.

Как видно из рис. 3.20, кривая теплоемкости $C_p^\circ(T)$ немагнитного MgGa_2O_4 в рассматриваемом интервале температур аномалий не имеет и

описывается уравнением (3.4). Однако, на зависимостях $C_p^\circ(T)$ для обоих Ga-содержащих образцов ниже 60 К наблюдались очень широкие, размытые по температуре аномалии с максимумами при $T = 14$ и $T = 10$ К, соответственно. Ранее подобная низкотемпературная аномалия была обнаружена на кривой теплоемкости для MgFe_2O_4 в области 5–10 К в работах [14, 23].

Возникновение низкотемпературной аномалии теплоемкости у MgFe_2O_4 авторы [14] связывают с антиферромагнитным упорядочением ионов Fe^{3+} . Однако, в работе [22] подобной аномалии обнаружено не было. Вероятно, это связано с тем, что образец MgFe_2O_4 в процессе синтеза был закален. Аналогичное подавление λ -аномалии на кривой $C_p^\circ(T)$ наблюдалось и в случае ZnFe_2O_4 [108, 109]: для закаленного образца она практически исчезала, в то время как для отожженного образца аномалия сохранялась. Исчезновение аномалии на зависимости $C_p^\circ(T)$ может быть связано не только с распределением катионов по тетра- и октаэдрическим позициям (значительно меняющимся в зависимости от термической предыстории образца [31]), но и с очень малым размером частиц (порядка нескольких нм) исследуемого образца [33].

Из рис. 3.20 также видно, что кривые $C_p^\circ(T)$ образцов с $x = 0.2$ и 0.4 пересекаются при $T \approx 22$ К, при этом кривая $C_p^\circ(T)$ образца с $x = 0.4$ следует несколько выше кривой образца с $x = 0.2$ вплоть до исчезновения аномалии при $T \approx 60$ К. При $T > 60$ К кривые теплоемкости Ga-содержащих образцов располагаются последовательно. Интересно отметить, что подобное явление наблюдалось и при изучении низкотемпературной теплоемкости, например, в системах $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [110] и $\text{MgCr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ [111].

В ходе расчетов было установлено, что для образца с $x = 0.4$ зависимость $C_p^\circ(T)$ ниже 10 К следует квадратичному закону T^2 . Подобное поведение $C_p^\circ(T)$ ниже температуры замерзания T_f относят к числу свойств, характерных для магнитных неупорядоченных состояний типа спинового стекла [103, 104, 112]. В то же время, для образца с $x = 0.2$ зависимость $C_p^\circ(T)$ ниже 14 К описывается более сложной функцией (см. уравнение (3.2)).

Для получения дополнительной информации о наблюдаемой аномалии $C_p^\circ(T)$ при $T < 60$ К, для обоих образцов необходимо оценить магнитный вклад в теплоемкость $C_m(T)$. Магнитный вклад в теплоемкость $C_m(T)$ может быть определен как разность общей $C_p^\circ(T)$ и решеточной $C_{latt}(T)$ теплоемкостей, соответственно. Последнюю можно рассчитать как с помощью экстраполяции уравнения (3.4) к $T \rightarrow 0$ К, так и допустимо принять равной теплоемкости изоструктурного немагнитного галлата $MgGa_2O_4$ (вследствие близости атомных масс Fe и Ga и отсутствия иных вкладов в $C_p^\circ(T)$ $MgGa_2O_4$, кроме решеточного). Однако, предпочтение было отдано первому способу расчета.

Результаты исследования температурных зависимостей решеточных $C_{latt}(T)$ и магнитных $C_m(T)$ вкладов в теплоемкость представлены на рис. 3.21–3.22. Для сравнения там же представлены $C_{latt}(T)$ и $C_m(T)$ вклады в теплоемкость для $MgFe_2O_4$ ($x = 0$) из [14]. Следует отметить, что в работе [14] зависимости $C_p(T)$, $C_{latt}(T)$ и $C_m(T)$ приведены графически, и для построения соответствующих кривых были использованы оцифрованные данные. Из рис. 3.21 видно, что в рассматриваемом интервале температур зависимости, отвечающие решеточным вкладам в теплоемкость, расположены последовательно от $MgGa_2O_4$ к $MgFe_2O_4$, при этом значения $C_{latt}(T)$ увеличиваются по мере увеличения содержания ионов Fe^{3+} .

Сравнивая ход зависимостей $C_m(T)$ для образцов с $x = 0, 0.2$ и 0.4 , можно отметить наличие следующих особенностей. Очевидно, что закон спиновых волн $C_m(T) \sim T^{3/2}$, который выполняется для феррита магния (коллинеарный ферримагнетик), не выполняется для обоих замещенных образцов. Кривые $C_m(T)$ для образцов с $x = 0$ и $x = 0.2$ демонстрируют положительную кривизну, в то время как для образца с более высоким содержанием Ga^{3+} ($x = 0.4$) форма кривой значительно меняется (рис. 3.22). При этом, очевиден переход зависимостей от вида $C_m(T) \sim T^{3/2}$ ($x = 0$) к $C_m(T) \sim T^2$ ($x = 0.4$) через промежуточную форму $C_m(T) \sim T^{3/2} \exp(-\Delta/T)$ ($x = 0.2$). По-видимому, последняя характерна для неколлинеарного ферримагнетика.

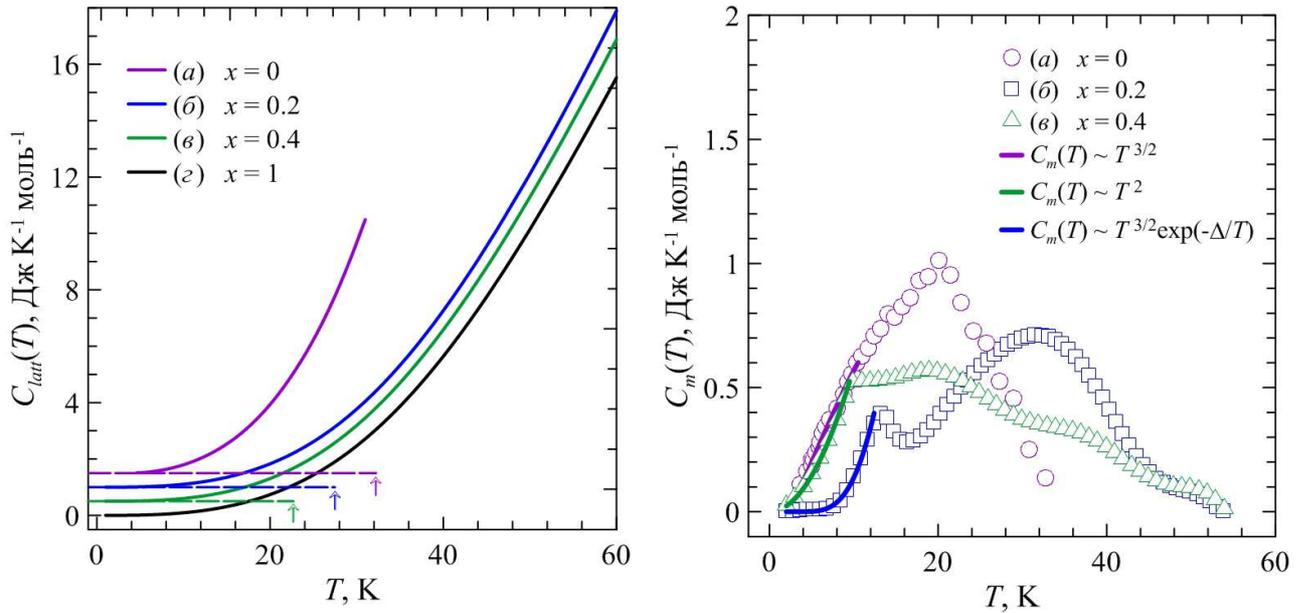


Рис. 3.21. Температурные зависимости решеточных вкладов $C_{latt}(T)$ в теплоемкость образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ в области низких температур: (а) $x = 0$ [14]; (б) $x = 0.2$; (в) $x = 0.4$; (г) $x = 1$. Для образцов $x = 0.4$; 0.2 и 0 кривые $C_{latt}(T)$ смещены вверх по оси ординат на 0.5 , 1.0 и 1.5 $\text{Дж}/(\text{моль К})$, соответственно.

Рис. 3.22. Температурные зависимости магнитных вкладов $C_m(T)$ в теплоемкость образцов в области низких температур: (а) $x = 0$ [14]; (б) $x = 0.2$; (в) $x = 0.4$.

Квадратичная зависимость магнитной части теплоемкости $C_m(T)$, наблюдаемая для образца с $x = 0.4$ при $T \rightarrow 0$ К и переходящая в максимум при $T = T_f \approx 10$ К, свойственна для магнитных неупорядоченных состояний типа спинового стекла. Хотя, для канонических спиновых стекол, как правило, $C_m(T) \sim T$ [97, 98].

Значение магнитной энтропии S_m для аномалии при $T < 60$ К можно рассчитать, проинтегрировав магнитный вклад в теплоемкость C_m/T :

$$S_m = \int_0^T \frac{C_m}{T} dT \quad (3.22)$$

Для образца с $x = 0.4$ эта величина составила ≈ 1.0 $\text{Дж}/(\text{моль К})$. Согласно [99, 113, 114], считается, что для спиновых стекол ниже T_f реализуется $1/3$ магнитной энтропии, соответствующей отсутствию магнитного порядка.

Значение S_m при $T < T_f$ составило ≈ 0.29 Дж/(моль К), что приблизительно равно $\sim 1/3$ от общей магнитной энтропии.

Из рис. 3.22 также видно, что в рассматриваемом интервале температур величина вклада $C_m(T)$ возрастает с увеличением доли немагнитных ионов Ga^{3+} в образцах. К тому же, на температурных зависимостях $C_m(T)$ для образцов с $x = 0.2$ и 0.4 были обнаружены дополнительные максимумы, возникновение которых связывают с наличием областей локальной неколлинеарности спиновой структуры. Подобные максимумы на $C_m(T)$ также наблюдались для образцов в системе $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ [91, 115].

Одним из подтверждений наличия областей локальной неколлинеарности могут служить результаты исследования низкополевых температурных зависимостей намагниченности $\sigma(T)$, представленных на рис. 3.16(а)–(б) и 3.19(а)–(б) и рассмотренных в п. 3.3.1 и 3.3.2. Необратимость хода кривых намагниченности $\sigma_{ZFC}(T)$ – $\sigma_{FC}(T)$, измеренных в полях $H = 10$ и 100 Э, наблюдается в широком интервале для обоих образцов, и усиливается по мере понижения температуры, особенно для образца с $x = 0.4$. При этом, в достаточно сильном магнитном поле ($H = 1000$ Э) эффекты необратимости для образца с $x = 0.2$ практически полностью подавляются, т.е. восстанавливается коллинеарное (или близкое к нему) ферримагнитное упорядочение. В случае же образца с $x = 0.4$ эффекты необратимости существуют и становятся более выраженными по мере приближения $T \rightarrow 0$ К. Подобное поведение типично для систем со спин-стекольным упорядочением.

Что касается исследования полевых зависимостей намагниченности (рис. 3.15, п. 3.3.1), то для образца с $x = 0.2$ насыщение достигается уже при $H \approx 1$ – 2 кЭ. Это свидетельствует о том, что локальная неколлинеарность разрушается магнитным полем и коллинеарное (или близкое к нему) состояние восстанавливается. Для образца с $x = 0.4$ насыщение отсутствует вплоть до 50 кЭ (рис. 3.18, п. 3.3.2) и наблюдается необратимость хода $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ намагниченностей в области низких температур (при $T < T_f$), даже в сравнительно большом поле ($H = 1000$ Э).

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

Для образца с $x = 0.4$ с увеличением содержания ионов Ga^{3+} доля скошенных спинов увеличивается, и, следовательно, неоднородностями могут становиться целые области (кластеры). В этом случае при $T < 60$ К на зависимости $C_p^\circ(T)$ также возникает протяженная аномалия, наблюдается уменьшение обеих намагниченностей $\sigma(T)_{ZFC} - \sigma(T)_{FC}$ при $T \approx 55$ К и резкое уменьшение $\sigma(T)_{ZFC}$ намагниченности при $T \approx 10-15$ К, которое совпадает с положением максимума на зависимости $C_p^\circ(T)$ при температуре замерзания спинов $T_f \approx 10$ К. Следовательно, как было отмечено в п. 3.3.2, в образце с $x = 0.4$ с понижением температуры может происходить возвратный переход из ферримагнитного состояния в состояние спинового стекла при $T_f \approx 10$ К.

3.4.2 Поведение теплоемкости и магнитные свойства в области высоких температур

Результаты исследования высокотемпературной теплоемкости поликристаллических образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4$ и 1) приведены на рис. 3.23. Для сравнения там же показаны данные по $C_p^\circ(T)$ для MgFe_2O_4 из работы [38]. Анализ и сопоставление хода кривых теплоемкости в высокотемпературной области (рис. 3.23) показал, что зависимости $C_p^\circ(T)$ Ga-содержащих образцов предсказуемо лежат между зависимостями $C_p^\circ(T)$ для граничных составов. Исходя из зависимости $C_p^\circ(T)$ очевидно, что MgGa_2O_4 не имеет фазовых превращений, что также подтверждается результатами ТГА и ДСК. С другой стороны, при $T = 597$ К на кривой теплоемкости MgFe_2O_4 наблюдается λ -образная аномалия, соответствующая магнитному фазовому

переходу из парамагнитного в ферримагнитное состояние при температуре Кюри T_C . Однако, для обоих образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2$ и 0.4) на высокотемпературной зависимости $C_p^\circ(T)$ эта аномалия отсутствует.

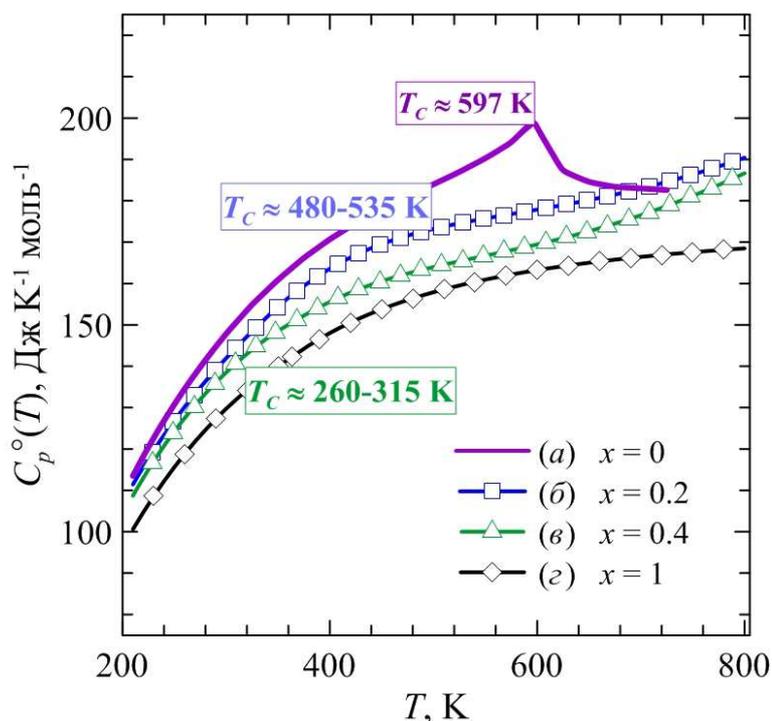


Рис. 3.23. Температурные зависимости теплоемкости $C_p^\circ(T)$ поликристаллических образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2$; 0.4 и 1) в области высоких температур (для $x = 0$ данные заимствованы из работы [38]).

Известно, что для ферримагнетиков, в отличие от ферромагнетиков, фазовый переход из парамагнитного в ферримагнитное состояние размыт по температуре. Причинами размытия могут служить структурные неоднородности, возникновение ближнего магнитного порядка, а также влияние однонаправленной обменной анизотропии, которое тормозит разрушение магнитного порядка в области T_C [85]. В рассматриваемых образцах признаки неоднородности проявляются в виде размытия хода температурных зависимостей намагниченности в области T_C (рис. 3.17, п. 3.3.1; рис. 3.19, п. 3.3.2). Из данных магнитных измерений было установлено, что по мере увеличения доли ионов Ga^{3+} в образцах величина T_C уменьшается от $\approx 480\text{--}535$ К ($x = 0.2$) до $\approx 260\text{--}315$ К ($x = 0.4$). Видно, что магнитный фазовый переход для обоих образцов достаточно сильно размыт по температуре

($\Delta T \sim 55$ К) (Таблицы 3.12, 3.14). По-видимому, диамагнитное разбавление ионами Ga^{3+} еще в большей мере усиливает размытие хода температурных зависимостей намагниченности в области T_C и приводит к полному подавлению эффекта на температурных зависимостях $C_p^{\circ}(T)$.

Подобное исчезновение эффекта на температурных зависимостях $C_p^{\circ}(T)$ вблизи T_C наблюдалось при изучении возвратных спиновых стекол – металлических сплавов $\text{Au}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}$ и $\text{Ni}_{0.78}\text{Mn}_{0.22}$ [116] и тиошпинели CuCrZrS_4 [117], но объяснения этому явлению дано не было. Установление причины отсутствия аномалии на $C_p^{\circ}(T)$, по-видимому, является вопросом отдельного исследования.

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

3.5.1 Предварительные результаты кристаллизации пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложке GaN

В данном разделе приведены предварительные результаты кристаллизации пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложке GaN с аморфным барьерным слоем Al_2O_3 . Первоначально при выборе режима кристаллизации пленки исходили из того, что оптимальное время и температура кристаллизации пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, ранее полученных на Si, составили ≈ 30 минут и 1173 К [20]. Поскольку используемая в работе подложка GaN, содержит дефекты, то для уменьшения их количества методом ионно-лучевого напыления поверхность GaN была планаризована слоем оксида алюминия по методике, предложенной в работе [60].

В результате двукратного ионно-лучевого распыления-осаждения слоя Al_2O_3 (рис. 3.24) происходило значительное улучшение качества поверхности GaN, содержащей дефекты размерами не более 20 нм. Согласно результатам АСМ, размах выступов отдельных кристаллитов был уменьшен с ≈ 18 до 6 нм. Более крупные дефекты (> 20 нм) ионно-лучевым методом полностью залечить пока не удается.

На рис. 3.25 представлено РЭМ-изображение поверхности свеженапыленной пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на предварительно сглаженную подложку GaN, содержащую слой Al_2O_3 толщиной ≈ 40 нм. Исходя из результатов микроструктурного анализа, можно сделать вывод о том, что свежесажженный слой $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, находящийся в аморфном состоянии, является сплошным и однородным.

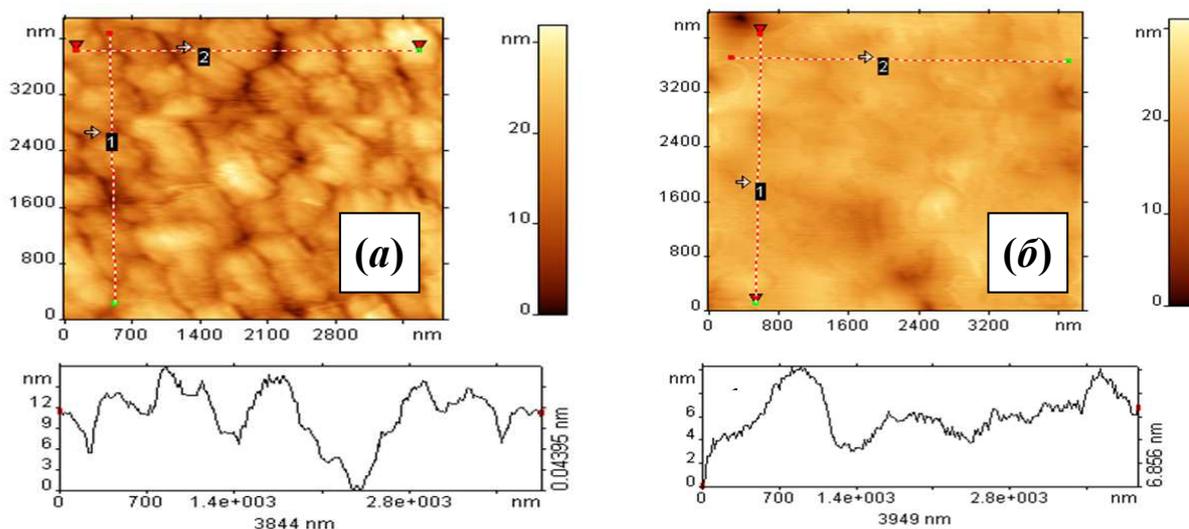


Рис. 3.24. Характерный вид участка поверхности и профиль рельефа GaN: до (a) и после осаждения–распыления (б) слоя Al_2O_3 .

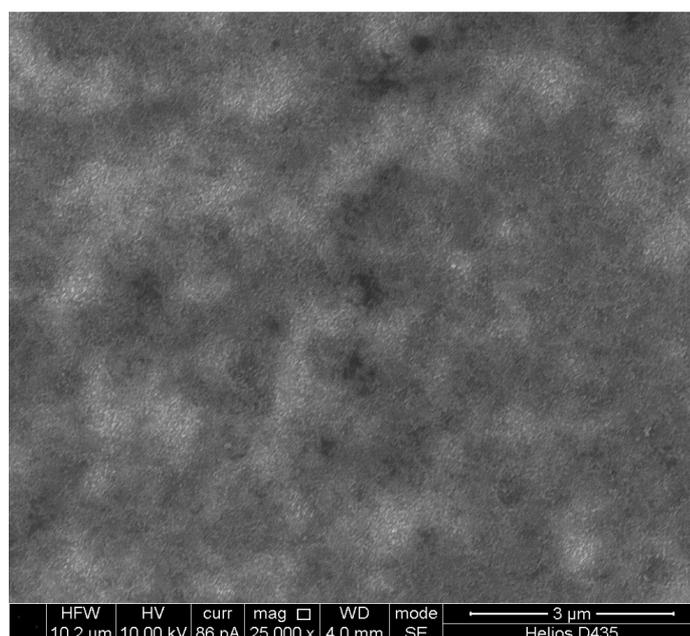


Рис. 3.25. РЭМ-изображение поверхности осажденной на подложку GaN аморфной пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ до отжига.

В процессе кристаллизации пленки при температуре 1173 К (рис. 3.26) в течение ≈ 40 минут сплошность слоя $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ нарушается. Кроме того, наблюдается невысокая сплошность кристаллизовавшегося слоя (эквивалентной плотностью менее 0.9 от своего объемного аналога). Тем не менее, как можно видеть из результатов РФА пленки (рис. 3.27), в пользу того, что произошла кристаллизация $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ свидетельствуют три линии отражения (220), (311) и (222). Линия отражения (311) от пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ накладывается на аналогичную линию (002) от подложки GaN. Кроме того, линия отражения (006) совпадает с линией (400) для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ и относится к GaN и Al_2O_3 . Исходя из данных РФА пленки, можно отметить, что наличие трех линии отражения от $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ достаточно для ее идентификации, хотя и свидетельствует о несовершенстве кристаллической структуры. В то же время подтверждается и тот факт, что на отдельных участках произошло отслоение пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ от подложки GaN.

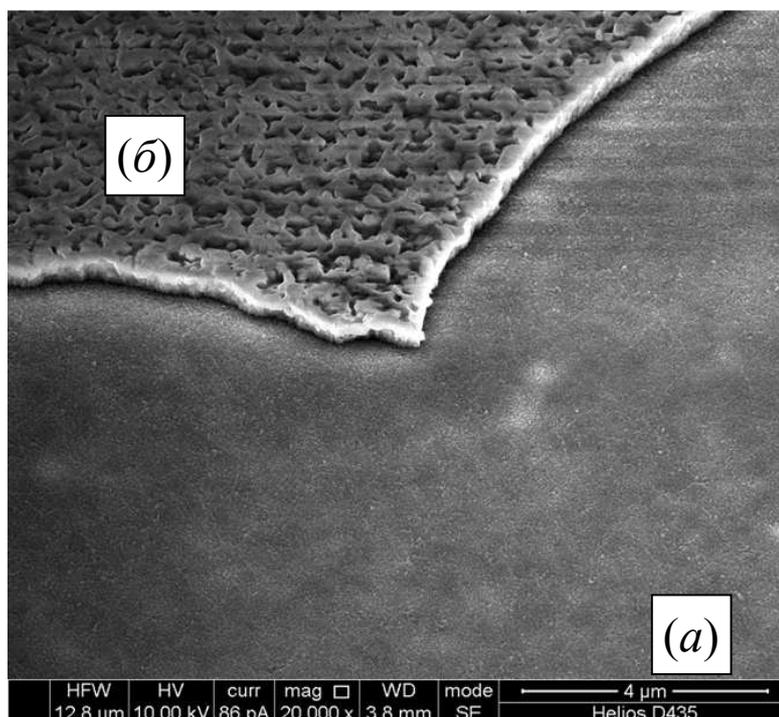


Рис. 3.26. РЭМ-изображение поверхности подложки нитрида галлия (a) и участка пленки состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ (b) толщиной 340 нм (отжиг при 1173 К в течение 40 мин на воздухе).

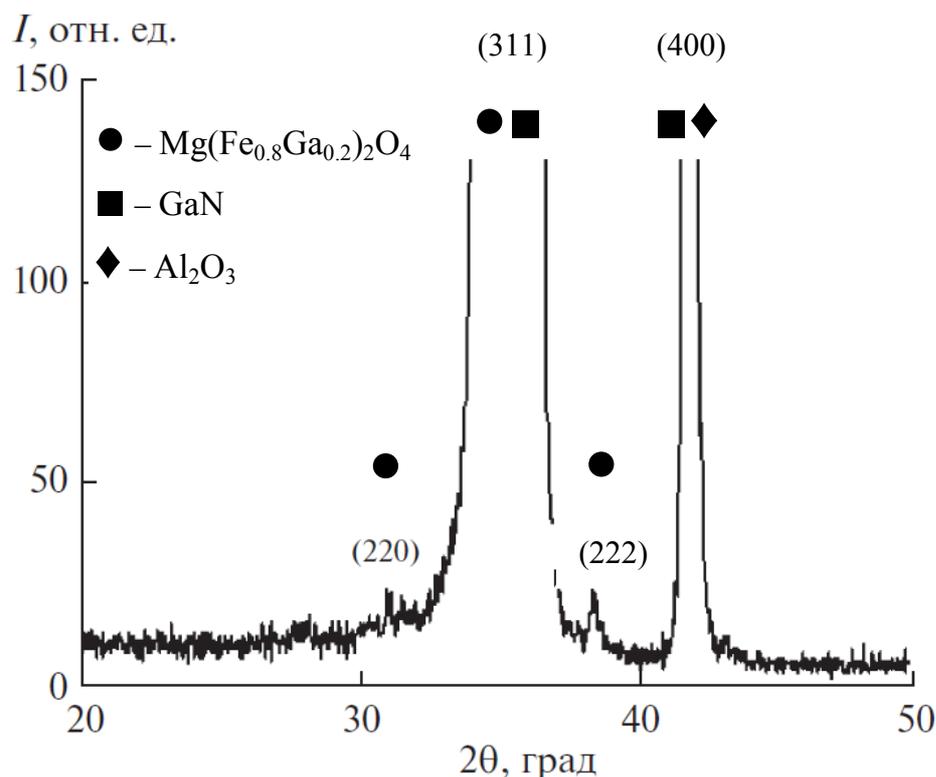


Рис. 3.27. Дифрактограмма пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной 340 нм (отжиг при 1173 К, 40 мин на воздухе).

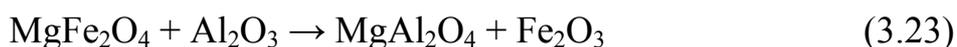
По-видимому, несовершенство пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ связано с высокой температуры кристаллизации, при которой возможно взаимодействие компонентов на межфазной границе, а также с возможной кристаллизацией слоя оксида алюминия. Кроме того, следует принять во внимание, что поверхность подложки состоит из локальных участков, содержащих наноразмерный слой оксида алюминия различной толщины.

3.5.2 Анализ взаимодействий компонентов пленочной структуры $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$

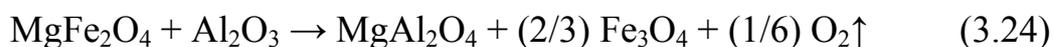
Термодинамический анализ

Как было отмечено в п. 1.2.3, протекание химических реакций на межфазных границах и формирование примесных фаз в процессе кристаллизации пленки крайне нежелательно, так как приведет к потере пленкой и пленочной структурой в целом функциональных свойств. В связи с этим рассмотрим возможные реакции, которые могут протекать на межфазных

границах $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$. При анализе фазовых равновесий в системах $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [118], $\text{MgO--Ga}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [119] и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ [120] был сделан вывод о том, что галлий хорошо встраивается в структуру как оксидов алюминия и железа, так и в шпинель, образуя широкие области твердых растворов. По этой причине при рассмотрении межфазной границы $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ можно исключить реакции с соединениями галлия и рассматривать только фазовые равновесия в системе Mg--Fe--Al--O . По данным работы [120], при добавлении оксида алюминия к шпинели происходит смещение равновесия в трехфазную область $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--MgAl}_2\text{O}_4\text{--MgFe}_2\text{O}_4$. Следовательно, на межфазной границе $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ (MgFe_2O_4)/ Al_2O_3 в процессе кристаллизации можно ожидать образования алюмината магния и оксида железа по уравнению (3.23):



Поскольку при высоких температурах возможно частичное восстановление ионов Fe^{3+} , то следует также рассмотреть реакцию с образованием магнетита Fe_3O_4 , которая протекает по уравнению (3.24):



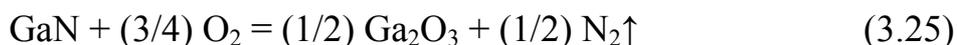
Кроме того, в рассматриваемой системе возможно образование ромбической фазы FeAlO_3 . Эта фаза существует в ограниченном интервале температур и концентраций и образуется при $T > 1591$ К [120], которая находится за пределами изучаемого интервала температур ($298.15 \leq T, \text{ К} \leq 1300$).

Также имеются сведения [121], что в композиционных порошковых материалах на основе Fe_2O_3 и Al образуются фазы AlFe_2O_4 и FeAl_2O_4 . При этом твердый раствор AlFe_2O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--FeAl}_2\text{O}_4$) существует при $T > 1133$ К, а при понижении температуры распадается на две фазы – герцинит FeAl_2O_4 и магнетит Fe_3O_4 . Формирование этих фаз маловероятно, поскольку для этого требуется наличие восстановительной атмосферы.

Рассмотрим реакции, которые могут протекать на межфазной границе $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{GaN}$. Фазовая диаграмма для системы Al--Ga--N--O в литературе не

обнаружена. В системе можно ожидать формирования оксинитридов галлия $Ga_xO_yN_z$, алюминия $Al_xO_yN_z$ или их твердых растворов. Однако все вышеуказанные соединения образуются при очень высоких температурах и давлениях (например, фаза $Ga_xO_yN_z$ образуется при 5 ГПа и 1793–1993 К [122, 123]; $Al_xO_yN_z$ – при 0.1–10 ГПа и 1993–2133 К [124, 125]), и по этой причине не рассматриваются.

Также известно, что при травлении поверхности GaN ионы кислорода могут вызывать повреждения в поверхностном слое толщиной до 1.5 нм [126]. При столкновении с поверхностью ионы кислорода нейтрализуются и разрушают связи в GaN, при этом азот образует летучие соединения с кислородом, а часть атомов галлия связывается с адсорбированными и приповерхностно имплантированными атомами кислорода. Следовательно, возможно протекание реакции окисления подложки с образованием Ga_2O_3 [127] по уравнению (3.25):



Для теоретической оценки возможности протекания реакций (3.23)–(3.25) в интервале $298.15 \leq T, K \leq 1300$ необходимо рассчитать температурные зависимости изменения энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ(T)$ этих реакций. Необходимые для расчета величины $\Delta_r G^\circ(T)$ заимствованы из работ [24, 77, 128]. Результаты расчета изменения энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ(T)$ для реакций (3.23)–(3.25) в интервале $298.15 \leq T, K \leq 1300$ приведены на рис. 3.28.

Исходя из критерия самопроизвольного протекания процессов ($\Delta_r G^\circ(T) < 0$), наиболее вероятно протекание реакций (3.23) и (3.25).

Образование примесной фазы в виде оксида Fe_2O_3 по реакции (3.23) термодинамически возможно во всем исследуемом интервале температур. При этом протекание реакции (3.24) с образованием Fe_3O_4 становится возможным только при $T > 1200$ К. Образование Fe_3O_4 нежелательно из-за того, что он образует непрерывный твердый раствор с $MgFe_2O_4$ [120], что может негативно повлиять на функциональные свойства пленочной структуры.

Что касается межфазной границы $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{GaN}$, то следует отметить, что оксид галлия (в случае его образования), вероятно, будет растворяться в оксиде алюминия (при $T > 773$ К область гомогенности твердого раствора составляет 30% [118]), не образуя никаких дополнительных соединений. В то же время установлено, что интервал температур 973-1073 К является оптимальным для кристаллизации гетероструктур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$, при этом взаимодействия между компонентами на межфазной границе практически отсутствуют [129].

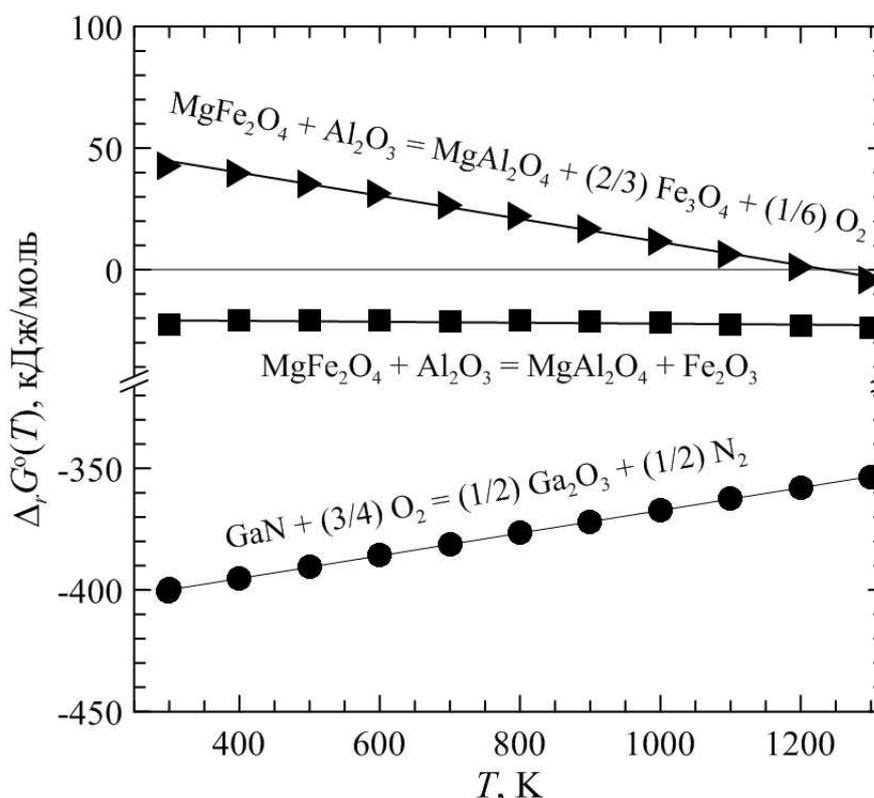


Рис. 3.28. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ(T)$ для реакций (3.23)-(3.25) в интервале $298.15 \leq T, \text{K} \leq 1300$.

На основании проведенного термодинамического анализа и литературных данных можно сделать вывод, что проводить кристаллизацию гетероструктуры следует при температурах не выше 1073 К. Тем не менее, результаты теоретической оценки нуждаются в экспериментальном подтверждении, например, путем анализа дифрактограмм смеси порошков $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ и Al_2O_3 , отожженных при разных температурах.

Рентгенофазовый анализ смеси порошков $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ и Al_2O_3 , отожженной при $T = 973-1173$ К

Для проверки результатов теоретической оценки возможности протекания реакций на межфазной границе $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/Al_2O_3$ был проведен отжиг эквимольной смеси порошков $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ и Al_2O_3 в течение 30 и 60 минут на воздухе при температурах 973, 1073 и 1173 К. Режим отжига порошков был выбран исходя из того, что оптимальное время и температура кристаллизации пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, ранее полученных на Si, составили ~ 30 минут и 1173 К соответственно [20].

На рис. 3.29 приведены результаты рентгенофазового анализа смеси $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ с Al_2O_3 после серии последовательных отжигов в течение 30 и 60 мин при 973, 1073 и 1173 К.

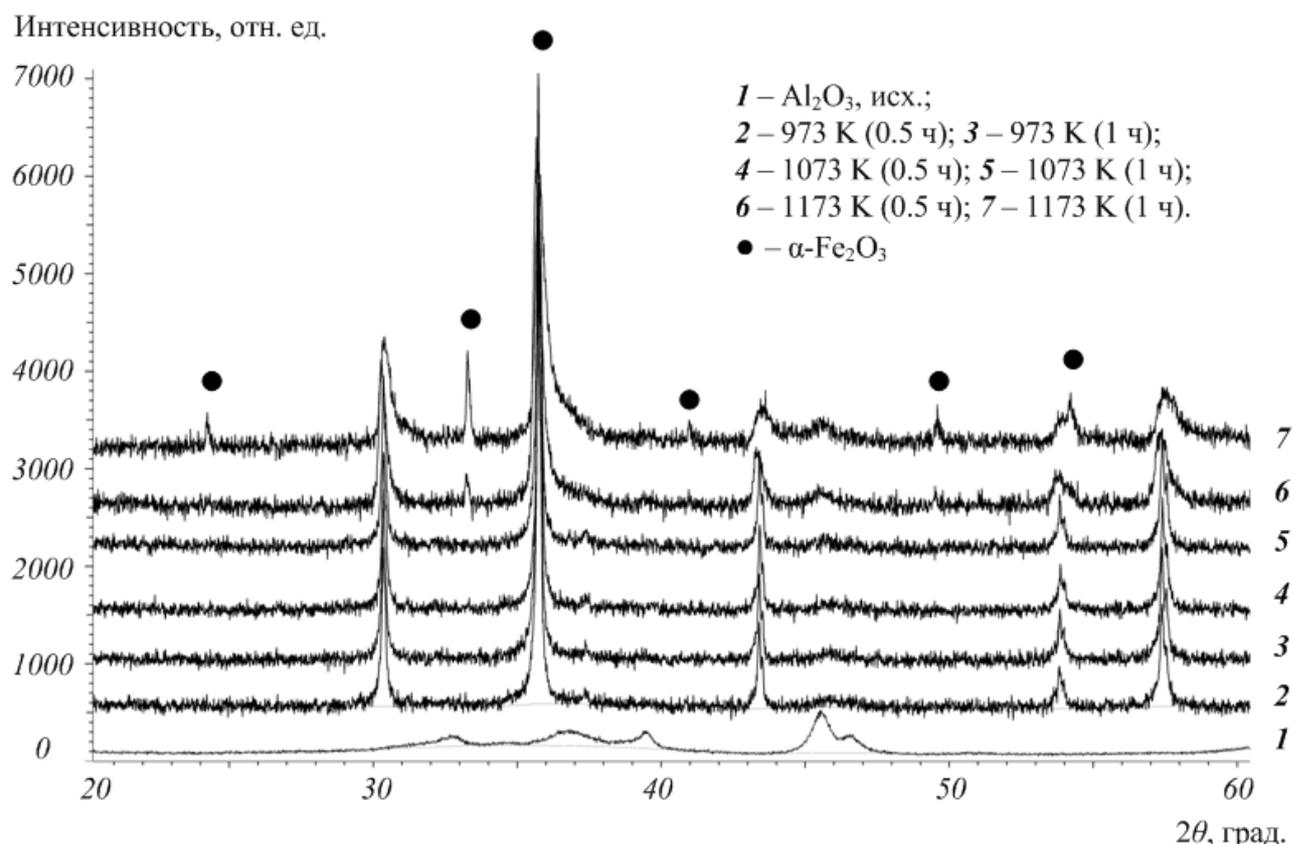


Рис. 3.29. Дифрактограммы, полученные при отжиге эквимольной смеси $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ и Al_2O_3

При температурах отжига 973 и 1073 К (рис. 3.29, спектры 2-5) образование новых фаз не зафиксировано, на дифрактограммах обнаружены только линии отражения от исходного твердого раствора $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ со

структурой шпинели. Небольшое гало в области $2\theta=45-47^\circ$ соответствует дифрактограмме исходного порошка Al_2O_3 (рис. 3.29, спектр 1). При повышении температуры отжига до 1173 К были зарегистрированы первые признаки образования фазы $\alpha-Fe_2O_3$ (карточка ICDD PDF-2 № 00-001-1053) (рис. 3.29, спектры 6-7). При этом рефлексы, относящиеся к фазе $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, смещаются в сторону больших углов, наблюдается значительное уширение пиков и искажение их формы, свидетельствующее о неоднородности структуры шпинели. Следует также отметить заметное увеличение интенсивности рефлексов Al_2O_3 при повышении температуры отжига выше 1073 К, что, вероятно, связано с ростом зерен и увеличением степени кристалличности порошка оксида алюминия.

В работе [20] показано, что кристаллизация пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на кремнии при 1273 К в течение 30 минут также приводит к формированию гематитовой фазы $\alpha-Fe_2O_3$ и небольшому уменьшению параметра элементарной ячейки шпинели, однако подобного изменения формы пиков не наблюдалось. Таким образом, можно предположить, что при повышении температуры область гомогенности твердого раствора со структурой шпинели, которому принадлежит состав $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, заметно сужается. При температуре выше 1073 К происходит выделение $\alpha-Fe_2O_3$ и смещение состава шпинели в область, обогащенную MgO и Ga_2O_3 . При этом размытость пиков в сторону больших углов свидетельствует в пользу частичного взаимодействия Al_2O_3 с материалом пленки и возникновению градиента концентраций ионов алюминия в шпинельной фазе.

Сопоставление результатов РФА смеси с результатами теоретического оценки значений свободной энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ(T)$ для предполагаемых реакций, показало, что отжиг порошков при 1173 К в течение 60 мин приводит к образованию фазы со структурой гематита $\alpha-Fe_2O_3$. Таким образом, полученные экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с результатами термодинамического анализа и из их совместного анализа следует, что кристаллизацию пленки следует проводить при температурах не выше 1073 К.

3.5.3 Оценка оптимальной толщины аморфного барьерного слоя Al_2O_3

Поскольку одним из условий получения пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN является использование аморфного барьерного слоя оксида алюминия, то необходимо оценить не только толщину, при которой он будет находиться в аморфном состоянии, но температурную зависимость $h(\{\text{Al}_2\text{O}_3\}) = f(T)$ для того чтобы иметь возможность варьировать температуру кристаллизации пленки, при этом сохраняя оксид алюминия в аморфном состоянии.

Согласно термодинамической модели, предложенной в [66], разницу в энергиях Гиббса единичных ячеек оксида алюминия в аморфном и кристаллическом состояниях (рис. 3.30) можно выразить уравнением (3.26):

$$\Delta G^{cell} = \Delta G_{\{\text{Al}_2\text{O}_3\}}^{cell} - \Delta G_{\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle}^{cell} = h_{\{\text{Al}_2\text{O}_3\}} \cdot \left(\frac{\Delta_f G_{\{\text{Al}_2\text{O}_3\}}^{\circ} - \Delta_f G_{\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle}^{\circ}}{V_{\{\text{Al}_2\text{O}_3\}}} \right) + \gamma_{\{\text{Al}_2\text{O}_3\}}^S + \gamma_{\{\text{Al}_2\text{O}_3\}|\langle \text{GaN} \rangle} - \chi \cdot \left(\gamma_{\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle}^S + \gamma_{\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle|\langle \text{GaN} \rangle} \right) \quad (3.26)$$

где $\Delta_f G_{\{\text{Al}_2\text{O}_3\}}^{\circ}$ и $\Delta_f G_{\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle}^{\circ}$ – стандартные энергии Гиббса образования 1 моль Al_2O_3 в аморфном и кристаллическом состояниях, кДж/моль; $V_{\{\text{Al}_2\text{O}_3\}}$ – молярный объём Al_2O_3 в аморфном состоянии, $\text{м}^3/\text{моль}$; $\gamma_{\{\text{Al}_2\text{O}_3\}}^S$ и $\gamma_{\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle}^S$ – удельные поверхностные энергии Гиббса для $\{\text{Al}_2\text{O}_3\}$ и $\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle$, соответственно, Дж/м²; $\gamma_{\{\text{Al}_2\text{O}_3\}|\langle \text{GaN} \rangle}^S$ и $\gamma_{\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle|\langle \text{GaN} \rangle}^S$ – удельные межфазные энергии Гиббса для межфазных границ $\{\text{Al}_2\text{O}_3\}|\langle \text{GaN} \rangle$ и $\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle|\langle \text{GaN} \rangle$, Дж/м²; χ – коэффициент, определяющий соотношение площадей поверхности $\{\text{Al}_2\text{O}_3\}$ и $\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle$.

Из уравнения (3.26) следует, что при выполнении условия $\Delta G^{cell} < 0$ тонкая пленка аморфного оксида алюминия термодинамически наиболее устойчива вплоть до некоторой критической толщины $h^{cr}\{\text{Al}_2\text{O}_3\}$. Для определения зависимости критической толщины слоя $h^{cr}\{\text{Al}_2\text{O}_3\}$ от температуры кристаллизации пленки, вплоть до которой оксид алюминия будет оставаться в аморфном состоянии, уравнение (3.26) следует привести к виду (3.27):

$$h_{\{Al_2O_3\}}(T) = \frac{\left[\chi \cdot \left(\gamma_{\langle Al_2O_3 \rangle}^S + \gamma_{\langle Al_2O_3 \rangle \langle GaN \rangle} \right) - \gamma_{\{Al_2O_3\}}^S - \gamma_{\{Al_2O_3\} \langle GaN \rangle} \right]}{\left[\frac{\Delta_f G_{\{Al_2O_3\}}^o - \Delta_f G_{\langle Al_2O_3 \rangle}^o}{V_{\{Al_2O_3\}}} \right]} \quad (3.27)$$

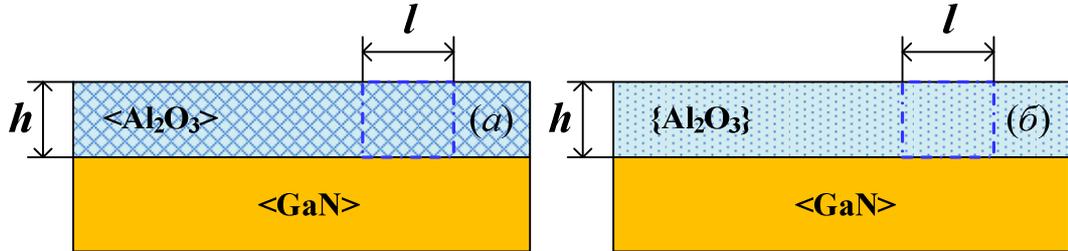


Рис. 3.30. Схематическое изображение тонкой пленки оксида алюминия на поверхности подложки нитрида галлия: (а) кристаллический слой $\langle Al_2O_3 \rangle$ толщиной $h_{\langle Al_2O_3 \rangle}$; (б) аморфный слой $\{Al_2O_3\}$ толщиной $h_{\{Al_2O_3\}}$. Единичные ячейки объемом $h_{\{Al_2O_3\}} \times l^2_{\{Al_2O_3\}}$ и $h_{\langle Al_2O_3 \rangle} \times l^2_{\langle Al_2O_3 \rangle}$ содержат одинаковое количество молей $\{Al_2O_3\}$ и $\langle Al_2O_3 \rangle$. Оксид алюминия, заключенный в фигурные скобки $\{ \}$, находится в аморфном состоянии, в угловые $\langle \rangle$ – в кристаллическом.

Оценка зависимости толщины слоя $h^{cr}\{Al_2O_3\}$ от температуры кристаллизации пленки была выполнена исходя из следующих допущений:

1) исходя из результатов, полученных в п. 3.5.2, предполагается, что в интервале температур $298.15 \leq T, K \leq 1073$ примесных фаз на межфазных границах в процессе кристаллизации не образуется;

2) поверхность подложки нитрида галлия считается гладкой и бездефектной;

3) по данным [130], в результате кристаллизации наноразмерного аморфного оксида алюминия с термодинамической точки зрения наиболее вероятно формирование $\gamma-Al_2O_3$.

В Приложении Б приведены выражения, необходимые для оценки удельных поверхностных и межфазных энергий Гиббса для аморфных и кристаллических фаз. Основные физико-химические параметры для аморфного

и кристаллического γ - Al_2O_3 оксида алюминия, GaN с кристаллической структурой типа вюрцита (w -GaN), а также шпинели состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, используемые для расчета, приведены в Таблице 3.15.

Температурные зависимости энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0(T)$ для аморфного и кристаллического Al_2O_3 [77], а также результаты оценки температурных зависимостей удельных поверхностных энергий Гиббса для аморфного и кристаллического Al_2O_3 и удельных межфазных энергий Гиббса $\gamma\{\text{Al}_2\text{O}_3\}|\langle\text{GaN}\rangle$ и $\gamma\langle\text{Al}_2\text{O}_3\rangle|\langle\text{GaN}\rangle$ приведены в Таблице 3.16. С использованием уравнения (3.27) и данных Таблицы 3.16 была оценена зависимость критической толщины аморфного барьерного слоя $h^{cr}\{\text{Al}_2\text{O}_3\}$ от температуры кристаллизации пленки (рис. 3.31).

Таблица 3.15. Физико-химические параметры для γ -Al₂O₃, аморфного Al₂O₃, GaN и Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄, используемые в расчете ($p_0 = 1 \times 10^5$ Па и $T_0 = 298.15$ К)

Параметр	Величина	Размерность	Источник
Коэффициент линейного теплового расширения, $\alpha \times 10^6$ $\alpha(T) = A + B\Delta T + C\Delta T^2$	$\langle \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rangle$: $A = 2.6068 \times 10^{-6}$ $B = 1.1499 \times 10^{-8}$ $C = 0$	K ⁻¹ K ⁻²	[131]
	$\langle \text{GaN} \rangle$: $\alpha_a = 3.95$ $\alpha_c = 3.53$	K ⁻¹ K ⁻¹	[132]
Параметры решетки при T_0	$\langle \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rangle$: $a = 7.924$	Å	[131]
	$\langle \text{GaN} \rangle$: $a = 3.189$ $c = 5.185$		[132]
	$\langle \text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 \rangle$: $a = 8.357$		данная работа
Молярный объем, V	$\langle \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rangle$: 2.81×10^{-5}	м ³ /моль	[131]
	{Al ₂ O ₃ }: 3.19×10^{-5}		
	$\langle \text{GaN} \rangle$: 1.36×10^{-5}		[133]
	$\langle \text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 \rangle$: 4.39×10^{-5}		данная работа
Температура Дебая, Θ_D	Al ₂ O ₃ : 1045	К	[80]
	GaN: 600		[134]
	Mg(Fe _{0.8} Ga _{0.2}) ₂ O ₄ : 660 ^a		данная

Температура плавления, T_m	Al_2O_3 : ≈ 2325 GaN : ≈ 2600 $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$: $\approx 2000^b$	К	работа [131] [134]
Удельная поверхностная энергия Гиббса, γ^s	$\langle \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rangle$: 2.54 $\{\text{Al}_2\text{O}_3\}$: 0.88 $\langle \text{GaN} \rangle$: 2.00 $\langle \text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 \rangle$: 2.10 ^c $\{\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4\}$: 0.62 ^d	Дж/м ²	[131] [135] данная работа данная работа

a – температура Дебая Θ_D для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ оценена в п. 3.2.1.

b – температуру плавления T_m $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ оценена по методу аддитивности с использованием значений температур плавления для MgFe_2O_4 [120] и MgGa_2O_4 [136], соответственно.

c – удельная поверхностная энергия Гиббса кристаллического $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ оценена по формуле (П.1, Приложение Б).

d – удельная поверхностная энергия аморфного $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ оценена по формуле (П.3, Приложение Б).

Таблица 3.16. Энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(T)$ для аморфного $\{\text{Al}_2\text{O}_3\}$ и кристаллического $\langle\text{Al}_2\text{O}_3\rangle$ [77], удельные поверхностные энергии Гиббса для аморфного $\gamma^s\{\text{Al}_2\text{O}_3\}$ и кристаллического $\gamma^s\langle\text{Al}_2\text{O}_3\rangle$, а также удельные межфазные энергии Гиббса для межфазных границ $\{\text{Al}_2\text{O}_3\}|\langle\text{GaN}\rangle$ и $\langle\text{Al}_2\text{O}_3\rangle|\langle\text{GaN}\rangle$.

T, K	$\Delta_f G^\circ\{\text{Al}_2\text{O}_3\},$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ\langle\text{Al}_2\text{O}_3\rangle,$ кДж/моль	$\gamma^s\{\text{Al}_2\text{O}_3\},$ Дж/м ²	$\gamma^s\langle\text{Al}_2\text{O}_3\rangle,$ Дж/м ²	$\gamma\{\text{Al}_2\text{O}_3\} \langle\text{GaN}\rangle,$ Дж/м ²	$\gamma\langle\text{Al}_2\text{O}_3\rangle \langle\text{GaN}\rangle,$ Дж/м ²
298.15	-1532.0	-1582.3	0.88	2.52	-1.38	-0.70
300	-1531.5	-1581.7	0.88	2.52	-1.38	-0.70
400	-1501.6	-1550.2	0.86	2.52	-1.37	-0.68
500	-1471.8	-1518.8	0.84	2.51	-1.35	-0.67
600	-1442.0	-1487.3	0.82	2.51	-1.34	-0.66
700	-1412.4	-1456.0	0.80	2.50	-1.33	-0.65
800	-1383.0	-1425.0	0.79	2.50	-1.32	-0.63
900	-1353.4	-1393.8	0.77	2.49	-1.30	-0.62
1000	-1322.8	-1361.5	0.75	2.49	-1.29	-0.61
1100	-1291.1	-1328.3	0.73	2.48	-1.27	-0.60
1200	-1259.7	-1295.2	0.71	2.48	-1.26	-0.58

Исходя из выбранной в п. 5.3.2 температуры кристаллизации пленки ($T = 1073$ К), толщина барьерного слоя оксида алюминия равна ≈ 2 нм.

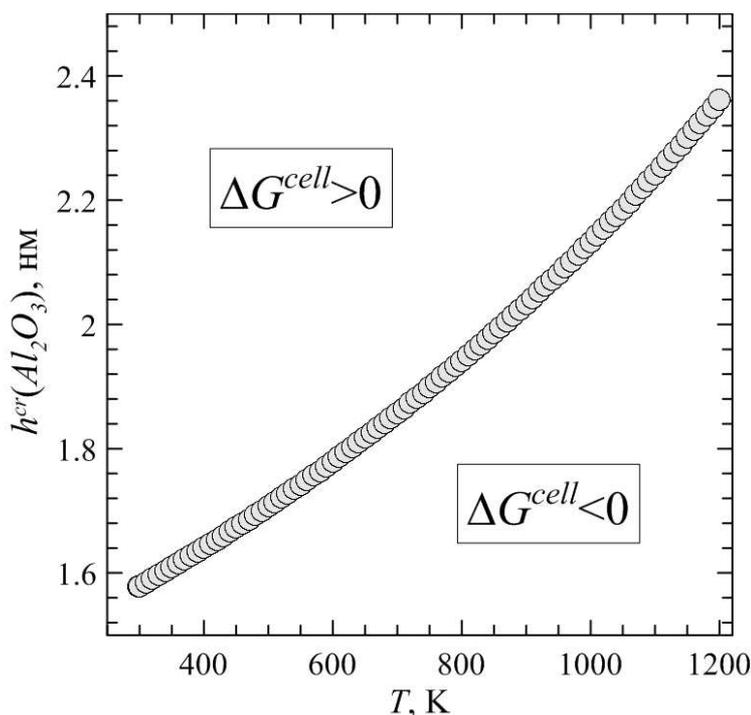


Рис. 3.31. Зависимость критической толщины аморфного барьерного слоя оксида алюминия от температуры кристаллизации пленки.

Следует отметить, что предложенный подход дает возможность подобрать толщину аморфного барьерного слоя в зависимости от заданной температуры кристаллизации, что позволит существенно сократить количество экспериментальных опытов, направленных на поиск оптимальной толщины аморфного барьерного слоя.

3.5.4 Оценка толщины пленки $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$

Из термодинамической модели [66] следует, что чем больше толщина пленки, тем меньше влияние вкладов поверхности и межфазных границ на итоговое значение ΔG^{cell} . Так как разница в энергиях Гиббса образования для аморфной и кристаллической фаз, положительна, то с термодинамической точки зрения пленка будет стабильна в кристаллическом состоянии.

Минимальную толщину пленки $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, термодинамически стабильной ($\Delta G^{cell} > 0$) в кристаллическом состоянии при температуре кристаллизации, можно оценить исходя из уравнения (1.1).

Для оценки разницы в энергиях Гиббса ΔG^{cell} единичных ячеек объемом $V^{cell} = h \times l^2$, содержащих одинаковое количество моль аморфной или кристаллической шпинели $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ (рис. 3.32), в зависимости от температуры необходимы сведения об энергиях Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(T)$ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в кристаллическом и аморфном состояниях.

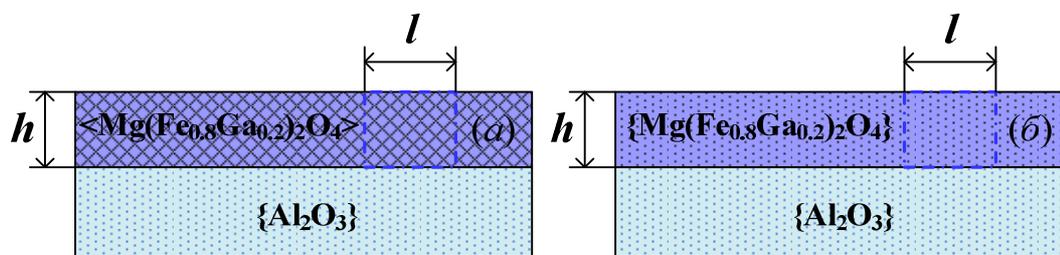


Рис. 3.32. Схематическое изображение пленки шпинели $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на поверхности аморфного барьерного слоя Al_2O_3 : (а) кристаллический слой $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$; (б) аморфный слой $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$.

Данные о $\Delta_f G^\circ(T)$ для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в литературе отсутствуют. Температурную зависимость энергии Гиббса образования $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ из простых веществ с удовлетворительной точностью можно оценить: 1) по методу аддитивности исходя из данных о $\Delta_f G^\circ(T)$ для граничных составов – MgFe_2O_4 и MgGa_2O_4 и 2) по уравнению (3.28):

$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(T) + T \left[S^\circ(T)_{\text{compound}} - \sum S^\circ(T)_{\text{elements}} \right] \quad (3.28)$$

где $\Delta_f H^\circ(T)$ – энтальпия образования $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ из простых веществ; $S^\circ(T)_{\text{compound}}$ и $S^\circ(T)_{\text{elements}}$ – абсолютные энтропии шпинели $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ и простых веществ – Mg , Fe , Ga , O_2 [77].

Для первого способа оценки $\Delta_f G^\circ(T)$ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ была использована зависимость $\Delta_f G^\circ(T)$ для MgFe_2O_4 из работы [24]. Зависимость $\Delta_f G^\circ(T)$ для MgGa_2O_4 была оценена по уравнению (3.28) с использованием величин $\Delta_f H^\circ(T)$ и $S^\circ(T)$ для MgGa_2O_4 , полученных в данной работе. Температурную зависимость энтальпии образования из простых веществ $\Delta_f H^\circ(T)$ для MgGa_2O_4 можно оценить по уравнению (3.29):

$$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298.15\text{K}) + \left[H^\circ(T) - H^\circ(298.15\text{K}) \right]_{\text{compound}} - \sum \left[H^\circ(T) - H^\circ(298.15\text{K}) \right]_{\text{elements}} \quad (3.29)$$

где $\Delta_f H^\circ(298.15\text{K})$ – энтальпия образования MgGa_2O_4 из простых веществ [26] при $T = 298.15\text{ K}$; $H^\circ(T) - H^\circ(298.15\text{K})_{\text{compound}}$ – приращение энтальпии MgGa_2O_4 (данная работа); $H^\circ(T) - H^\circ(298.15\text{K})_{\text{elements}}$ – приращения энтальпий Mg , Ga и O_2 из работы [77].

Для оценки $\Delta_f G^\circ(T)$ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ по уравнению (3.28) использовали значения $\Delta_f H^\circ(T)$ и $S^\circ(T)$ для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, полученные в данной работе. Температурную зависимость энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(T)$ из простых веществ для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ оценивали по уравнению (3.29) с использованием величин энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$, оцененной в п. 3.2.1, приращения энтальпий $H^\circ(T) - H^\circ(298.15\text{ K})$ для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, полученных в данной работе.

Результаты оценки зависимостей $\Delta_f G^\circ(T)$ для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ приведены на рис. 3.33. Для сравнения там же приведены данные для MgFe_2O_4 [24] и MgGa_2O_4 . Видно, что значения $\Delta_f G^\circ(T)$, полученные по методу аддитивности и по уравнению (3.28), удовлетворительно согласуются между собой, совпадая практически во всем изученном интервале температур.

Зависимость энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(T)$ из простых веществ аморфной фазы $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в литературе также отсутствует. В работе [67] величины $\Delta_f G^\circ(T)$ для аморфных фаз предложено принять равными величинам $\Delta_f G^\circ(T)$ для жидкости с замороженной структурой ниже температуры стеклования. Данных по энергии Гиббса $\Delta_f G^\circ(T)$ образования для MgFe_2O_4 в аморфном и жидком состоянии не найдено. Однако, проанализировав имеющиеся в литературе данные по $\Delta_f G^\circ(T)$ для других соединений со структурой шпинели ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4) [77], был сделан вывод, что в среднем значения $\Delta_f G^\circ(T)$ кристаллических фаз на 2–8% меньше, чем для жидких. Так как методов оценки энергии Гиббса образования для аморфных фаз в литературе не обнаружено, то было сделано допущение, что значения $\Delta_f G^\circ(T)$

для аморфной фазы $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в среднем на $\approx 5\%$ выше, чем для кристаллической фазы.

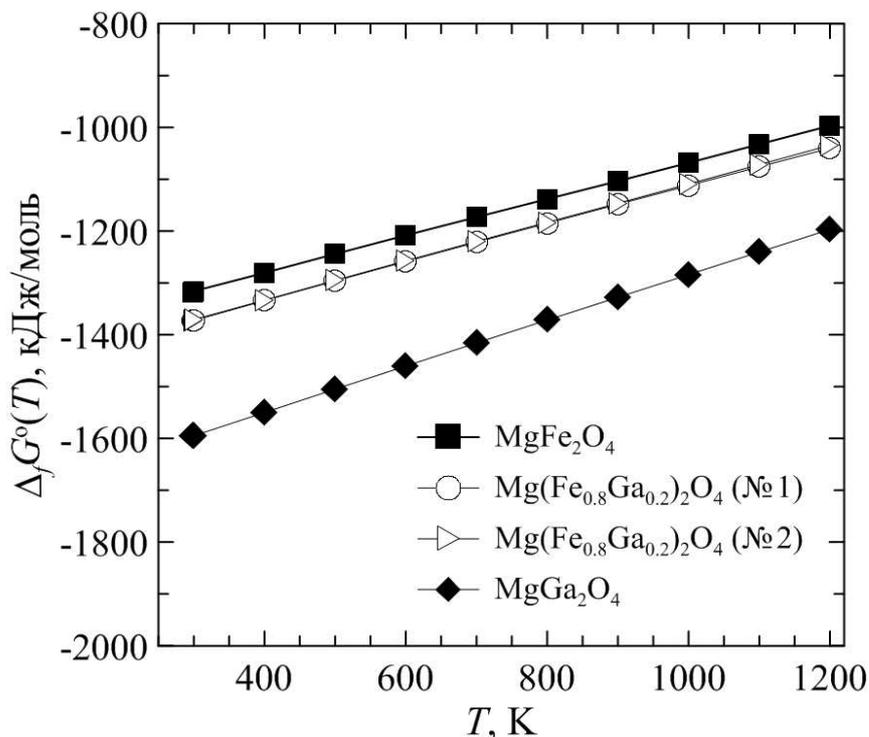


Рис. 3.33. Зависимости стандартных энергий Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(T)$ шпинелей из простых веществ от температуры.

Для оценки толщины пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ были использованы данные о температурных зависимостях энергий Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(T)$ фазы $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в кристаллическом и аморфном состояниях, а также данные о поверхностных энергиях Гиббса $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ и межфазных энергиях Гиббса $\langle \text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 \rangle | \{ \text{Al}_2\text{O}_3 \}$ и $\{ \text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 \} | \{ \text{Al}_2\text{O}_3 \}$, которые были рассчитаны по уравнениям, приведенным в Приложении Б.

Результаты оценки приведены на рис. 3.34. Видно, что чем больше толщина пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, тем больше значение ΔG^{cell} и, соответственно, тем устойчивее пленка будет в кристаллическом состоянии ($\Delta G^{cell} > 0$). Установлено, что в интервале 298.15–1200 К пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной более 5 нм термодинамически устойчивы ($\Delta G^{cell} > 0$) в кристаллическом состоянии. При создании пленочных структур $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ было показано, что чем толще пленка, тем лучше

степень кристалличности ее структуры, и как следствие, тем выше значения ее удельной намагниченности [137].

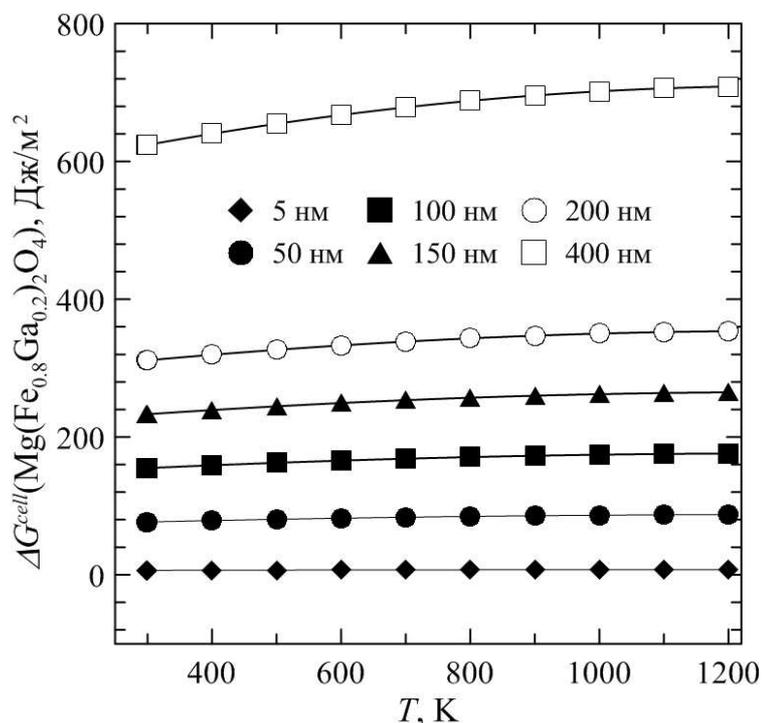


Рис. 3.34. Температурные зависимости разницы в энергиях Гиббса ΔG^{cell} единичных ячеек аморфной и кристаллической шпинели $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$.

Таким образом, при температуре кристаллизации $T = 1073$ К пленка $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной более 5 нм будет термодинамически устойчива в кристаллическом состоянии, а барьерный слой Al_2O_3 толщиной около 2 нм – в аморфном состоянии.

3.5.5 Экспериментальная проверка результатов оптимизации

Исходя из результатов, полученных в п. 3.5.1–3.5.4, в качестве оптимальной температуры кристаллизации пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ была выбрана температура $T = 1073$ К. Толщины аморфного барьерного слоя Al_2O_3 и пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ составили 2 и 150 нм, соответственно.

На рис. 3.35 представлен поперечный срез пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, закристаллизованной на подложке GaN с аморфным барьерным слоем Al_2O_3 толщиной ≈ 2 нм. Видно, что на межфазной границе отсутствуют отслоения. Этот факт может свидетельствовать об отсутствии напряжений на межфазной

границе и по толщине пленки. В пленочной структуре наблюдаются только отдельные дефектные области с размерами 30–50 нм.

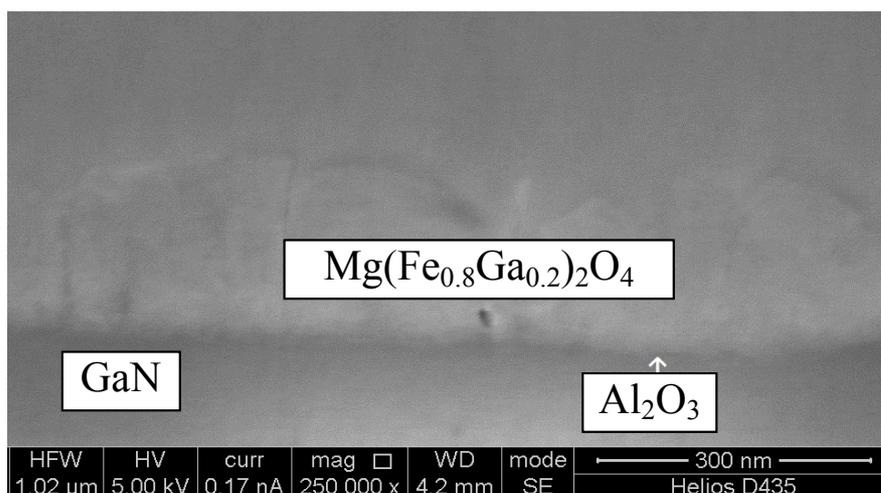


Рис. 3.35. Поперечное сечение пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной 150 нм на подложке GaN с аморфным барьерным слоем Al_2O_3 (отжиг при $T = 1073$ К в течение 1 ч на воздухе).

По-видимому, на некоторых участках толщина барьерного слоя Al_2O_3 превышает 2 нм. По этой причине в процессе кристаллизации пленки на этих участках $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ могла оказаться закристаллизованной и часть барьерного слоя Al_2O_3 . Однако подтверждения этого факта методом РФА получить не удалось из-за незначительного содержания Al_2O_3 .

На рис. 3.36 представлена поверхность пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ после отжига при $T = 1073$ К.

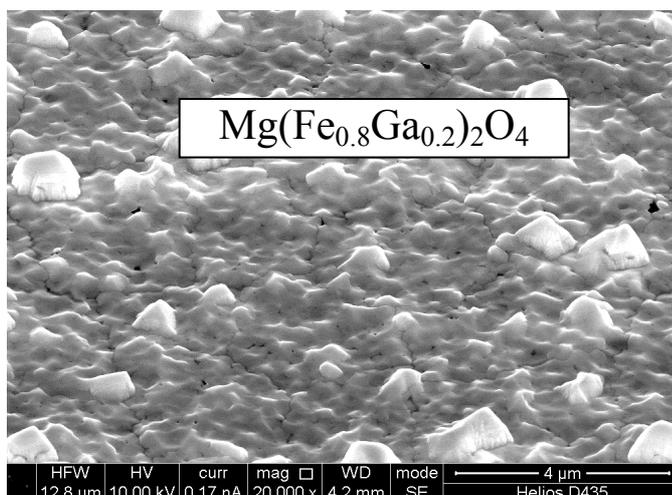


Рис. 3.36. Участок поверхности пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной 150 нм на подложке GaN с барьерным слоем Al_2O_3 .

Видно, что при кристаллизации пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на ее поверхности происходит формирование выступающих кристаллитов. При этом в образцах отсутствует сетка сквозных трещин и не фиксируются отслоения от барьерного слоя Al_2O_3 (рис. 3.35). Результаты РФА пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной 150 нм, закристаллизованной при $T=1073$ К в течение 1 ч на воздухе, приведены на рис. 3.37. Видно, что снижение температуры до температуры $T = 1073$ К приводит к кристаллизации пленки и формированию пленкой структуры шпинели.

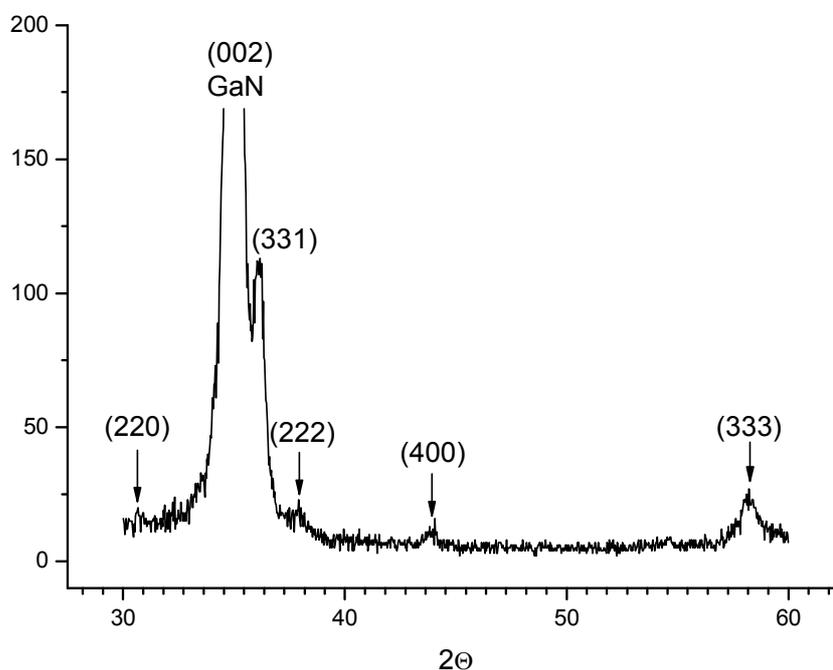


Рис. 3.37. Дифрактограмма пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной 150 нм (отжиг при 1073 К в течение 1 ч на воздухе).

Таким образом, в данной работе на основании термодинамических расчетов и данных экспериментальных исследований был предложен способ и оценены оптимальные параметры (температура кристаллизации, толщины пленки и аморфного барьерного слоя) формирования сплошных плёнок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с использованием аморфного барьерного слоя оксида алюминия.

Кристаллизацию пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ толщиной 150 нм ($h \gg 5$ нм, $\Delta G > 0$) при $T = 1073$ К без нарушения ее сплошности можно объяснить тем, что барьерный слой Al_2O_3 ($h \approx 2$ нм, $\Delta G < 0$) сохраняется в аморфном состоянии, позволяя минимизировать внутренние напряжения, возникающие на межфазных границах.

В заключение следует отметить, что предложенный выше процесс создания пленочных структур является достаточным для масштабирования и формирования элементов спинтронных структур без учета фактора выхода годных. В тоже время, для улучшения качества получаемых пленочных структур, необходимо, в первую очередь, оптимизировать способ синтеза подложек GaN с минимальным количеством дефектов в планарной плоскости.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основании данных экспериментальных исследований и термодинамических расчетов предложены способ формирования и оптимальные параметры (температура кристаллизации, толщины пленки и аморфного барьерного слоя), позволяющие получать сплошные пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с барьерным слоем Al_2O_3 .
2. Используя выбранную термодинамическую модель, были рассчитаны минимальная толщина пленки и зависимость толщины барьерного слоя от температуры отжига, при которых происходит кристаллизация пленки, а барьерный слой сохраняется в аморфном состоянии.
3. На основании результатов измерения теплоемкости галлий-содержащих ферритов магния методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурные зависимости стандартных термодинамических функций и температура Дебая, необходимые для расчета толщины пленки.
4. Результаты измерения магнитных свойств показали, что $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 характеризуются размытым фазовым переходом из ферримагнитного в парамагнитное состояние с температурой Кюри в интервалах $T_C \approx 480\text{--}525$ К и $260\text{--}315$ К, соответственно. На температурной зависимости теплоемкости в области температуры Кюри указанный переход не зафиксирован.
5. Исходя из совместного анализа теплоемкости и магнитных свойств $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 , показано, что ниже 60 К реализуется неколлинеарная магнитная структура. С большой долей вероятности можно утверждать, что $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ ниже 10 К переходит в состояние возвратного спинового стекла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belous, A. Space Microelectronics Vol. 1: Modern Spacecraft Classification, Failure, and Electrical Component Requirements / A. Belous, V. Saladukha, S. Shvedau – Artech House: Boston, London, 2017. – 440 p. – ISBN-13: 978-1-63081-257-7.
2. Wang, J. Review of using gallium nitride for ionizing radiation detection / J. Wang, P. Mulligan, L. Brillson, L.R. Cao // Appl. Phys. Rev. – 2015. – V. 2. – N. 3. – P. 031102–1-12
3. Смит, Я. Ферриты. Физические свойства и практические применения. пер. с англ. Т.А. Елкиной, А.В. Залесского, П.Н. Стеценко под ред. Ю.П. Ирхина, И.Е. Старцевой / Я. Смит, Х. Вейн – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 504 с.
4. Вонсовский, С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков / С.В. Вонсовский. – М.: Изд-во «Наука», 1971. – 1032 с.
5. Журавлев, Г.И. Химия и технология ферритов / Г.И. Журавлев – Л.: Химия, 1970. – 192 с.
6. Такэси, Т. Ферриты; перевод с яп. М. Ким, под ред. К.М. Поливанова / Т. Такэси – М.: Металлургия. 1964. – 194 с.
7. Ситидзе, Ю. Ферриты; перевод с яп. Л.М. Голдина и В.М. Багирова, под ред. И.И. Петрова / Ю. Ситидзе, Х. Сато / М.: «МИР», 1964. – 408 с.
8. Areal, 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. Areal, J.L. Rodriguez Blanco, M.C. Trobajo Fernandez // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1992. – V. 88. – N. 3. – P. 321-324
9. 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. – М: Изд. МГУ, 1975. – С. 137-146

10. Жерновой, А.И. Определение магнитных характеристик наночастиц $MgFe_2O_4$, полученных глицин-нитратным синтезом / А.И. Жерновой, А.А. Комлев, С.В. Дьяченко // ЖТФ. – 2016. – Т. 86. – N. 2. – С. 146-148
11. Artus, M. Size-dependent magnetic properties of $CoFe_2O_4$ nanoparticles prepared in polyol / M. Artus, L.B. Tahar, F. Herbst, L. Smiri, F. Villain, N. Yaacoub, J.M. Greneche, S. Ammar, F. Fievet // J. Phys.: Condens. Matter. –2011. – V. 23. – N. 50. – P. 506001–1-9
12. Ichiyanagi, Y. Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles / Y. Ichiyanagi, M. Kubota, S. Moritake, Y. Kanazawa, T. Yamada, T. Uehashi // J. Magn. Mater. – 2007. – V. 310. – N. 2. – P. 2378-2380
13. Oliver, S.A. Structure and magnetic properties of magnesium ferrite fine powders / S.A. Oliver, R.J. Willey, H.H. Hamdeh, G. Oliveri, G. Busca // Scr. Metall. Mater. – 1995. – V. 33. – N. 10-11. – P. 1695-1701
14. Ho, J.C. A comparative study of low temperature heat capacities between zinc ferrite and magnesium ferrite nanoparticles / J.C. Ho, H.H. Hamdeh, S.H. Lin, Y.Y. Chen, Y.D. Yao, R.J. Willey // Chin. J. Phys. – 1995. – V. 33. – N. 6. – P. 707-715
15. Sepelak, V. Enhanced magnetisation in nanocrystalline high-energy milled $MgFe_2O_4$ / V. Sepelak, D. Baabe, D. Mienert, F.J. Litterst, K.D. Becker // Scripta Mater. – 2003. – V. 48. – N. 7. – P. 961-966
16. Antic, B. Magnetization enhancement in nanostructured random type $MgFe_2O_4$ spinel prepared by soft mechanochemical route / B. Antic, N. Jovic, M.B. Pavlovic, A. Kremenovic, D. Manojlovic, M. Vucinic-Vasic, A.S. Nikolic // J. Appl. Phys. – 2010. – V. 107. – N. 4. – P. 013525–1-7
17. Franco, A. High temperature magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles / A. Franco, M.S. Silva // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 109. – N. 7. – P. 07B505–1-3
18. Покровский, Б.И. Структура и магнитные свойства смешанных ферритов-галлатов магния / Б.И. Покровский, А.К. Гапеев, А.В. Педько, Комиссарова Л.Н., Горяга А.Н. // ДАН. – 1971. – Т. 198. – N. 4. – С. 892-893

19. Стогний, А.И. Свойства керамик и пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4+\delta}$ / А.И. Стогний, А.В. Труханов, В.А. Кецко, Г.Д. Нипан // Неорг. матер. – 2011. – Т. 47. – N. 2. – С. 247-251
20. Нипан, Г.Д. Оксидные ферромагнитные полупроводники: пленки и покрытия / Г.Д. Нипан, А.И. Стогний, В.А. Кецко // Успехи химии. – 2012. – Т. 85. – N. 5. – С. 458-475
21. King, E.G. Heat capacities at low temperatures and entropies at 298.16 K of calcium and magnesium ferrites / E.G. King // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – V. 76. – N. 22. – P. 5849-5850
22. Klemme, S. Low-temperature heat capacity of magnesioferrite (MgFe_2O_4) / S. Klemme, M. Ahrens // Phys. Chem. Miner. – 2005. – V. 32. – N. 5-6. – P. 374-378
23. Turkin, A.I. Low-temperature heat capacity of magnesioferrite, MgFe_2O_4 / A.I. Turkin, V.A. Drebuschak, Y.A. Kovalevskaya, I.E. Paukov // J. Therm. Anal. Calorim. – 2008. – V. 92. – N. 3. – P. 717-721
24. Robie, R.A. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures / R.A. Robie, V.S. Hemingway, J.R. Fisher – U.S. Geol. Surv. Bull. 1452. – 1978. – 456 p.
25. Резницкий, Л.А. Калориметрическое определение теплоты образования ферритов / Л.А. Резницкий, К.Г. Хомяков // Докл. АН СССР. – 1960. – Т. 131. – N. 2. – С. 325-326
26. Navrotsky, A. Thermodynamics of formation of simple spinels / A. Navrotsky, O.J. Kleppa // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1968. – V. 30. – N. 2. – P. 479-498
27. Wilkerson, K.R. Solid solution effects on the thermal properties in the MgAl_2O_4 – MgGa_2O_4 system / K.R. Wilkerson, J.D. Smith, T.P. Sander, J.G. Hemrick // J. Amer. Chem. Soc. – 2012. – V. 96. – N. 3. – P. 859-866
28. O'Neill, H.St.C. The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe_2O_4) from powder XRD structural refinements and Mossbauer spectroscopy / H.St.C. O'Neill, H. Annersten, D. Virgo // Amer. Miner. – 1992. – V. 77. – P. 725-740

29. Harrison, R.J. Determination of the mechanism of cation ordering in magnesioferrite (MgFe_2O_4) from the time- and temperature-dependence of magnetic susceptibility / R.J. Harrison, A. Putnis // *Phys. Chem. Miner.* – 1999. – V. 26. – N. 4. – P. 322-332
30. Pollack, S.R. Specific heat of ferrites at liquid helium temperatures / S.R. Pollack, K.R. Atkins // *Phys. Rev.* – 1962. – V. 125. – N. 4. – P.1248-1254
31. Резницкий, Л.А. Калориметрия твердого тела (структурные, магнитные, электронные превращения) / Л.А. Резницкий. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 184 с.
32. Третьяков, Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов / Ю.Д. Третьяков – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 354 с.
33. Zhang, Y. Magnetic and thermodynamic properties of nanosized Zn ferrite with normal spinel structure synthesized using a facile method / Y. Zhang, Q. Shi, J. Schliesser, B.F. Woodfield, Z. Nan // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – N. 19. – P. 10463-10470
34. Snow, C.L. Heat capacity studies of nanocrystalline magnetite (Fe_3O_4) / C.L. Snow, Q. Shi, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – N. 49. – P. 21100-21108
35. Bonnickson, K.R. High temperature heat contents of calcium and magnesium ferrites / K.R. Bonnickson // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. – V. 76. – N. 6. – P. 1480-1482
36. Резницкий, Л.А. Истинная теплоемкость феррита магния / Л.А. Резницкий, К.Г. Хомяков, // *Вестн. Моск. Унив., Сер. 2: Хим.* – 1962. – N. 2. – С. 50-52
37. Резницкий, Л.А. Калориметр для определения истинной теплоемкости ферритов от 300 до 1000 К / Л.А. Резницкий, К.Г. Хомяков, Н.Г. Коржуков, С.Е. Орел // *ЖФХ.* – 1969. – Т. 43. – N. 7-8. – С. 2165-2169
38. Turkin, A.I. Synthesis and calorimetric investigation of stoichiometric Fe-spinels: MgFe_2O_4 / A.I. Turkin, V.A. Drebushchak // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – V. 265. – N. 1-2. – P. 165-167
39. Cullity, B.D. Introduction to Magnetic Materials / B.D. Cullity, C.D. Graham – 2nd ed. Addison–Wesley, Reading, MA., 2009. – 198 p.

40. Белов, К.П. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм вблизи точки кюри / К.П. Белов // УФН. – 1958. – Т. LXV. – N. 2. – С. 207-256
41. Drebuschak, V.A. Discrepancy in the low-temperature heat capacity of MgFe_2O_4 and related problems / V.A. Drebuschak // J. Therm. Anal. Calorim. – 2014. – V. 117. – N. 1. – P. 443-446
42. Cho, H.S. Effects of additives on the preferred orientation of Mn-Zn ferrite thin films deposited by ion beam sputtering / H.S. Cho, H.J. Kim // Appl. Phys. Lett. – 1995. – V. 66. – N. 6. – P. 1282-1284
43. Kennedy, R.J. Fe_3O_4 films grown by laser ablation on Si(100) and GaAs(100) substrates with and without MgO buffer layers / R.J. Kennedy, P.A. Stampe // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1999. – V. 32. – N.1. – P. 16-21
44. Xi, X.W. Growth and magnetic properties of soft ferrite films by pulsed laser deposition / X.W. Xi, Y.J. Chen, X.Y. Zhang // Vacuum. – 2004. – V. 75. – N. 2. – P. 161-167
45. Sorescu, M. Structural and magnetic properties of NiZn and Zn ferrite thin films obtained by laser ablation deposition / M. Sorescu, L. Diamandescu, R. Swaminathan, M.E. McHenry, M. Feder // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 97. – N. 10. – P. 10G105–1-3
46. Rao, P. Ferrite thin films: synthesis, characterization and gas sensing properties towards LPG / P. Rao, R.V. Godbole, D.M. Phase, R.C. Chikate, S. Bhagwat // Mater. Chem. Phys. – 2015. – V. 149-150. – P. 333-338
47. Yanaga, M. Compact magneto-optical isolator with cobalt ferrite on silicon photonic circuits / M. Yanaga, Y. Shoji, Y. Takamura, S. Nakagawa, T. Mizumoto // Appl. Phys. Express – 2015. – V. 8. – N. 8. – P. 082201–1-3
48. Takahashi, N. Fabrication of epitaxial Fe_3O_4 film on a Si(111) substrate / N. Takahashi, T. Humeniuc, Y. Yamamoto, T. Yanase, T. Shimada, A. Hirohata, T. Nagahama // Sci. Rep. UK – 2017. – V. 7. – N. 1. – P. 1-8
49. Chen, Z. Structure, magnetic, and microwave properties of thick Ba-hexaferrite films epitaxially grown on GaN/ Al_2O_3 substrates / Z. Chen, A. Yang, K.

- Mahalingam, K.L. Averett, J. Gao, G.J. Brown, C. Vittoria, V.G. Harris // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96. – N. 24. – P. 242502–1-3
50. Stognij, A. Synthesis, magnetic properties and spin-wave propagation in thin $Y_3Fe_5O_{12}$ films sputtered on GaN-based substrates / A. Stognij, L. Lutsev, N. Novitskii, A. Bepalov, O. Golikova, V. Ketsko, R. Gieniusz, A. Maziewski // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2015. – V. 48. – N. 48. – P. 485002–1-8
51. Kaveev, A.K. Laser MBE-grown yttrium iron garnet films on GaN: characterization of the crystal structure and magnetic properties / A.K. Kaveev, V.E. Bursian, S.V. Gastev, B.B. Krichevtsov, S.M. Suturen, M.P. Volkov, N.S. Sokolov // *Mater. Res. Express* – 2016. – V. 3. – N. 7. – P. 0764051-1–6
52. Труханов, А.В. Синтез и структура пленок состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ / А.В. Труханов, А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, С.В. Труханов, В.А. Кецко // *Неорг. матер.* – 2011. – Т. 47. – N. 9. – С. 1128-1131
53. Гераськин, А.А. Исследование процесса формирования $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ 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 // *Журн. неорг. химии* – 2014. – N. 3. – Т. 59. – С. 323-326
54. 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. неорг. химии* – 2014. – Т. 59. – N.7. – С. 993-997
55. Смирнова, М.Н. Формирование гомогенных материалов состава $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21 / Смирнова Мария Николаевна. – М., 2016. – 132 с.
56. Weber, E.R. *New Materials: Gallium Nitride* / E.R. Weber, J. Krüger, C. Kieselowski // *Handbook of Semiconductor Technology Set 1* / eds K. A. Jackson and W. Schröter – Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. – Chapter 13. –p. 771-808. – ISBN 9783527299706.
57. Беспалов, А.В. Модификация эпитаксиальных слоев нитрида галлия в области дефектов роста методом периодического ионно-лучевого осаждения-

распыления: дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06 / Беспалов Алексей Викторович. – М., 2010. – 118 с.

58. Стогний, А.И. Ионно-лучевое полирование наноразмерного рельефа поверхности оптических материалов / А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, О.М. Стукалов // Письма в ЖТФ – 2002. – Т. 28. – N. 1. – С. 39

59. Беспалов, А.В. Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы. Заращивание поверхностных дефектов в пленках GaN методом многоцветного ионно-лучевого осаждения-пересадки наноразмерного оксидного слоя / А.В. Беспалов, А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий // Тезисы докл. 6-й Всеросс. конф. С.-Петербург 18–20 июня 2008. – С. 55.

60. Беспалов, А.В. Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы. Постростовая обработка пленок GaN в областях контактной металлизации / А.В. Беспалов, О.Л. Голикова // Тезисы докл. 7-й Всеросс. конф. Москва 1–3 февраля 2010. – С. 195.

61. Schlom, D.G. A thin film approach to engineering functionality into oxides / D.G. Schlom, L.Q. Chen, X. Pan // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91. – N. 8. – P. 2429-2454

62. Schlom, D.G. A thermodynamic approach to selecting alternative gate dielectrics / D.G. Schlom, J.H. Haeni // Mat. Res. Bull. – 2011. – V. 27. – N. 3. – P. 198-204

63. Van Der Merwe, J.H. Crystal interfaces. Part II. Finite overgrowths / J.H. Van Der Merwe // J. Appl. Phys. – 1963. – V. 34. – N. 123. – P. 123-127

64. Matthews, J.W. Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations / J.W. Matthews, A.E. Blakeslee // J. Cryst. Growth. – 1974. – V. 27. – P. 118-125

65. People, R. Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}_x$ strained-layer heterostructures / R. People, J.C. Bean // J. Appl. Phys. – 1985. – V. 47. – N. 3. – P. 322-324

66. Jeurgens, L.P.H. Thermodynamics of reactions and phase transformations at interfaces and surfaces / L.P.H. Jeurgens, Z. Wang, E.J. Mittemeijer // Int. J. Mater. Res. – 2009. – V. 100. – N. 10. – P. 1281-1307

67. Reichel, F. The thermodynamic stability of amorphous oxide overgrowths on metals / F. Reichel, L.P.H. Jurgens, E.J. Mittemeijer // *Acta Mater.* – 2008. – V. 56. – N. 3. – P. 659-674
68. Кецко, В.А. Нанопорошки окисей и реакции окисления-восстановления в гелях / В.А. Кецко, Э.Н. Береснев, В.И. Чмырёв, А.С. Алиханян, М.А. Копьева, Н.Т. Кузнецов – М.: Спутник, 2011. – 92 с.
69. Малышев, В.М. Автоматический низкотемпературный калориметр / В.М. Малышев, Г.А. Мильнер, Е.Л. Соркин, В.Ф. Шibaкин // *Приборы и техника эксперимента.* – 1985. – Т. 6. – С. 195-197
70. Varushchenko, R.M. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane / R.M. Varushchenko, A.I. Druzhinina, E.L. Sorokin // *J. Chem. Thermodyn.* – 1997. – V. 29. – N. 6. – P. 623-637
71. Стогний, А.И. Ионно-лучевая установка для получения оксидных плёнок / А.И. Стогний, В.Т. Свиринов, С.Д. Тушина, Н.Н. Новицкий // *Приборы и техника эксперимента.* – 2001. – N. 3. – С. 151-154
72. Стогний, А.И. Широкоапертурный источник ионов кислорода с холодным полым катодом и магнитными мультиполями / А.И. Стогний, С.В. Корякин // *Приборы и техника эксперимента.* – 2000. – N. 6. – С. 64-67
73. Новицкий, Н.Н. Свойства металлических пленок и наноструктур, полученных методом ионно-лучевого распыления: дис. ... канд физ.-мат. наук: 01.04.07 / Новицкий Николай Николаевич. – Минск, 2003. – 128 с.
74. Majzlan, J. Phonon, spin-wave, and defect contributions to the low-temperature specific heat of α -FeOOH / J. Majzlan, A. Navrotsky, B.F. Woodfield, B.E. Lang, J. Boerio-Goates, R.A. Fisher // *J. Low Temp. Phys.* – 2003. – V. 130. – N. 112. – P. 69-76
75. Гуревич, В.М. Калориметр для определения теплоемкости веществ в области температур 50–300 К. Низкотемпературная теплоемкость когаркоита $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}(\kappa)$ / В.М. Гуревич, В.Е. Горбунов, К.С. Гавричев // *Геохимия.* – 1999. – N. 4. – С. 423-434

76. Richet, P. High-temperature heat capacity and premelting of minerals in the system MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ / P. Richet, G. Fiquet // *J. Geophys. Res.* – 1991. – V. 96. – P. 445-456
77. Chase, M.W. NIST-JANAF Thermochemical tables. New York: American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology. (Journal of physical and chemical reference data. Monograph; N 9). Part I: Al–Co. / M.W. Chase – 1998. – 957 p.
78. Гуревич, В.М. Низкотемпературная теплоемкость стронцианита SrCO₃(к) / В.М. Гуревич, К.С. Гавричев, В.Е. Горбунов // *Геохимия.* – 2001. – N. 7. – С. 744-751
79. Шебершнева, О.В. Метод обработки низкотемпературной теплоемкости с учетом мультифрактальности колебательных состояний атомов / О.В. Шебершнева, А.Д. Изотов, К.С. Гавричев, В.Б. Лазарев // *Неорг. матер.* – 1996. – Т. 32. – N. 1. – С. 36-40
80. Anderson, O.L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants / O.L. Anderson // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1963. – V. 24. – N. 7. – P. 909-917
81. Pelleg, J. Mechanical properties of Ceramics / J. Pelleg // *Solid Mechanics and Its Application*, 213. Cham Heidelberg New-York-Dordrecht-London: Springer, – 2014. – P. 1-765.
82. Bouhemadou, A. Ab initio study of the structural and elastic properties of spinels MgX₂O₄ (X= Al, Ga, In) under pressure / A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga // *Eur. Phys. J. B.* – 2007. – V. 56. – N. 1. – P.1-5
83. Buschow, K.H.J. Handbook of Magnetic Materials: Vol. 16. / K.H.J. Buschow – Elsevier Science B.V., North-Holland, Amsterdam, 2006. – 550 p. – ISBN: 978-0-444-51850-7.
84. Rashad, M.M. Magnetic properties of nanocrystalline magnesium ferrite by co-precipitation assisted with ultrasound irradiation / M.M. Rashad // *J. Mater. Sci.* – 2007. – V. 42. – N. 13. – P. 5248-5255

85. Белов, К.П. Эффекты парапроцесса в ферромагнетиках и антиферромагнетиках / К.П. Белов – М.: ФИЗМАТЛИТ, – 2001. – 80 с.
86. Dormann, J.L. Magnetic relaxation in fine particle systems / J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc // *Adv. Chem. Phys.* – 1997. – V. 98. – P. 283-494
87. Mydosh, J.A. Spin glasses: an experimental introduction / J.A. Mydosh – London; Washington, DC: Taylor & Francis, 1993. – 256 p.
88. Joy, P.A. The relationship between field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities of some ordered magnetic systems / P.A. Joy, P.S. Anil Kumar, S.K. Date // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1998. – V. 10. – N. 48. – P. 11049-11054
89. Fiorillo, F. Characterization and measurement of magnetic materials / F. Fiorillo – Elsevier Academic Press, 2004. – 666 p.
90. Went, J.J. Hexagonal Iron-Oxide Compounds as Permanent-Magnet Materials / J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter, G.W. Van Oosterhout // *Phys. Rev.* – 1952. – V. 86. – N. 3. – P. 424-425.
91. Ефимова, Н.Н. Магнитные и тепловые свойства на начальной стадии формирования состояний типа спинового стекла в системе $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ ($x = 0.9; 1.0$) / Н.Н. Ефимова, Ю.А. Попков, С.Р. Куфтерина, М. Халиби, В.А. Перваков, В.И. Овчаренко, Н.Ю. Тютрюмова // *ФНТ.* – 1994. – Т. 20. – N. 6. – С. 546-555
92. Ефимова, Н.Н. Температурные зависимости высокополевой намагниченности разбавленных фрустрированных ферромагнитных шпинелей / Н.Н. Ефимова, Ю.А. Попков, С.Р. Куфтерина // *ФТТ.* – 1998. – Т. 40. – N. 6. – С. 1075-1079
93. Leslie-Pelecky, D.L. Magnetic properties of nanostructured materials / D.L. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – N. 8. – P. 1770-1783
94. Chantrell, R.W. Spin-glass behavior in a fine particle system / R.W. Chantrell, M. El-Hilo, K. O'Grady // *IEEE Trans. Magn.* – 1991. – V. 27. – N. 4. – P. 3570-3578
95. Ведяев, А.В. Полевая зависимость температуры «замерзания» спиновых стекол / А.В. Ведяев, В.А. Черенков // *ФНТ.* – 1985. – Т. 11. – N. 9. – С. 983-985

96. Suzuki, M. Phenomenological theory of spin-glasses and some rigorous results / M. Suzuki // Progress of theoretical physics. – 1977. – V. 58. – N. 4. – P. 1151-1165
97. Binder, K. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions / K. Binder, A.P. Young // Rev. Mod. Phys. – 1986. – V. 58. – N. 4. – P. 801-976
98. Fischer, K.H. Spin Glasses. / K.H. Fischer, J.A. Hertz – Cambridge University Press, Cambridge, 1991. – 408 p. – ISBN 0-521-34296-1
99. Buschow, K.H.J. Handbook of Magnetic Materials: Vol. 24. / K.H.J. Buschow – Elsevier Science B.V., North-Holland, Amsterdam, 2015. – 460 p. – ISBN: 978-0-444-63634-8.
100. Gabay, M. Coexistence of spin-glass and ferromagnetic orderings / M. Gabay, G.Toulouse // Phys. Rev. Lett. – 1981. – V. 47. – № 3. – P. 201-204
101. Campbell, I.A. Competing ferromagnetic and spin-glass order in a AuFe alloy / I.A. Campbell, S.Senoussi, F. Varret, J. Teillet // Phys. Rev. Lett. – 1983. – V. 50. – № 20. – P. 161-1618
102. Ramirez, A.P. Strongly geometrically frustrated magnets / A.P. Ramirez // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1994. – V. 24. – P. 453-480
103. Korobanik, J.T. The effects of magnetic dilution and applied pressure on several frustrated spinels: PhD Thesis / Jory T. Korobanik. – Canada, Brock University, 2016. – 91 p.
104. Tristan, N. Spin frustration and magnetic exchange in cobalt aluminum oxide spinels / N. Tristan, V. Zestrea, G. Behr, R. Klingeler, B. Buechner, H.A. Krug von Nidda, A. Loidl, V. Tsurkan // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 77. – № 9. – P. 094412–1-10.
105. Ефимова, Н.Н. Фрустрированные состояния типа спинового стекла в разбавленных ферримагнитных оксидах / Н.Н. Ефимова // ФНТ. – 2005. – Т. 31. – №5. С. 513-529
106. Efimova, N.N. Magnetic properties of the diluted ferrimagnet $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{1.4}\text{O}_4$ with spatially nonuniform exchange / N.N. Efimova, M.B. Ustimenkova // J. Magn. Magn. Mater. – 1998. – V. 185. – № 3. – P. 360-368

107. Ефимова, Н.Н. Температурная зависимость высокополевой намагниченности разбавленных шпинелей с кластерными магнитными структурами / Н.Н. Ефимова // ФНТ. – 1998. – Т. 24. – № 11. – С. 1063–1069.
108. Westrum, E.F. Low temperature heat capacity and thermodynamic properties of zinc ferrite / E.F. Westrum, D.M. Grimes // J. Phys. Chem. Solids. – 1957. – V. 3. – № 1–2. – P. 44-49
109. Ho, J.C. Low-temperature calorimetric properties of zinc ferrite nanoparticles / J.C. Ho, H.H. Hamdeh, Y.Y. Chen, S.H. Lin, Y.D. Yao, R.J. Willey, S.A. Oliver // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52. – № 14. – P. 10122-10126
110. Westrum, E.F. Heat capacities at low temperatures, entropy and enthalpy increments of four nickel-zinc ferros spinels / E.F. Westrum, D.M. Grimes // J. Phys. Chem. – 1957. – V. 61. – № 6. – P. 761-764
111. Klemme, S. Low-temperature heat capacities of $MgAl_2O_4$ and spinels of the $MgCr_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ solid solution / S. Klemme, M. Ahrens // Phys. Chem. Miner. – 2007. – V. 34. – № 2. – P. 59-72
112. Bruce, D.W. Functional oxides / D.W. Bruce, D. O'Hare, R.I. Walton – John Wiley & Sons Ltd, 2010. – 318 p. – ISBN: 978-0-470-99750-5.
113. Королева, Л.И. Магнитные полупроводники / Л.И. Королева – М.: Физический факультет МГУ, 2003. – 312 с. – ISBN 5-8279-00036-2.
114. Chowdhury, D. Spin glasses and other frustrated systems / D. Chowdhury – Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1986. – 400 p. – ISBN: 0-691-08461-0.
115. Ефимова, Н.Н. Температурные зависимости теплоемкости и намагниченности насыщения разбавленных возвратных ферромагнитных шпинелей / Н.Н. Ефимова // ЖЭТФ. – 1998. – Т. 443. – № 4. – С. 1339-1349
116. Haetinger, C.M. Static critical exponents of the ferromagnetic transition in spin glass re-entrant systems / C.M. Haetinger, L. Ghivelder, J. Schaf, P. Pureur // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V. 21. – № 50 – P. 506006–1-10.
117. Ito, M. Specific heat of $CuCrZrS_4$ / M. Ito, H. Yamamoto, S. Nagata, T. Suzuki // Physica B: Condens. Matter. – 2006. – V. 383. – № 1 – P. 22-23

118. Иванова, Р.В. Химия и технология галлия / Р.В. Иванова – М.: Металлургия, 1973. – 392 с.
119. Барзаковский, В.П. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск четвертый. Тройные окисные системы / В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, А.И. Бойкова, Н.Н. Курцева – Л.: Наука, 1974. – 514 с.
120. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной – К.: Наукова Думка, 1970. – 544 с.
121. Dong, Y. Mechanical characteristics of FeAl_2O_4 and AlFe_2O_4 spinel phases in coatings – A study combining experimental evaluation and first-principles calculations / Y. Dong, H. Lu, J. Cui, D. Yan, F. Yin, D. Li // *Ceram. Int.* – 2017. – V. 43. – № 18. – P. 16094-16100
122. Soignard, E. Spinel-Structured Gallium Oxynitride ($\text{Ga}_3\text{O}_3\text{N}$) Synthesis and Characterization: An Experimental and Theoretical Study / E. Soignard, D. Machon, P.F. McMillan, J. Dong, B. Xu, K. Leinenweber // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – № 22. – P. 5465-5472
123. Kinski, I. High-pressure synthesis of a gallium oxynitride with a spinel-type structure / I. Kinski, G. Miehe, G. Heymann, R. Theissmann, R. Riedel, H. Huppertz // *Z. für Naturforsch. B.* – 2005. – V. 60. – № 8. – P. 831-836
124. Zheng, J. Carbothermal synthesis of aluminium oxynitride (ALON) powder: influence of starting materials and synthesis parameters / J. Zheng, B. Forslund // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1995. – V. 15. – №11. – P. 1087-1100
125. Corbin, N.D. Aluminium oxynitride spinel: A review / N.D. Corbin // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1995. – V. 5. – №3. – P. 143-154
126. Беспалов, А.В. Подложки для структур спинтроники на основе эпитаксиальных плёнок нитридных полупроводников / А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, А.А. Евдокимов // *Хим. технология.* – 2010. – Т. 11. – № 7. – С. 404-406

127. Duan, T.L. Interfacial chemistry and valence band offset between GaN and Al₂O₃ studied by X-ray photoelectron spectroscopy / T.L. Duan, J.S. Pan, D.S. Ang // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 102. – № 20. – P. 201604–1-4
128. Jacob, K.T. Discussion of enthalpy, entropy and free energy of formation of GaN / K.T. Jacob, G. Rajitha // *J. Cryst. Growth.* – 2009. – V. 311. – № 14. – P. 3806-3810
129. Wu, Y.Q. Photo-assisted capacitance-voltage characterization of high-quality atomic-layer-deposited Al₂O₃/GaN metal-oxide-semiconductor structures / Y.Q. Wu, T. Shen, P.D. Ye, G.D. Wilk // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – № 14. – P. 143504–1-3
130. McHale, J.M. Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas / J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perrotta, A. Navrotsky // *Science.* – 1997. – V. 277. – № 5327. – P. 788-791
131. Jeurgens, L.P.H. Thermodynamic stability of amorphous oxide films on metals: Application to aluminum oxide films on aluminum substrates / L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof, E.J. Tichelaar, E.J. Mittemeijer // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62. – № 7. – P. 4707-4719
132. Reeber, R.R. Lattice parameters and thermal expansion of GaN / R.R. Reeber, K. Wang // *J. Mater. Res.* – 2000. – V. 15. – № 1. – P. 40-44
133. Pearton, S.J. GaN and Related Materials II. (Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices: V.7.) / Edited by S. J. Pearton – Gordon and Breach Science Publishers, 2000. – 692 p. – ISBN: 90-5699-686-X.
134. Morkoç, H. Nitride semiconductor devices: fundamentals and applications / H. Morkoç – Weinheim: Wiley-VCH, 2013. – 474 p. – ISBN: 978-3-527-41101-6.
135. Lebedev V. Coalescence aspects of III-nitride epitaxy / V. Lebedev, K. Tonisch, F. Niebelschütz, V. Cimalla, D. Cengher, I. Cimalla, Ch. Mauder, S. Hauguth, O. Ambacher, F.M. Morales, J.G. Lozano, D. Gonzalez // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – № 5. – P. 054906–1-12.
136. Galazka, Z. MgGa₂O₄ as a new wide bandgap transparent semiconducting oxide: growth and properties of bulk single crystals / Z. Galazka, D. Klimm, K. Irmscher, R.

Uecker, M. Pietsch, R. Bertram, M. Naumann, M. Albrecht, A. Kwasniewski, R. Schewski, M. Bickermann // *Phys. Status Solidi A.* – 2015. – V. 212. – № 7. – P. 1455-1460

137. Труханов, А.В. Кристаллическая структура и магнитные свойства наноразмерных пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на подложках кремния / А.В. Труханов, А.И. Стогний, С.В. Труханов, А.А. Гераськин, В.А. Кецко // *Кристаллография.* – 2013. – Т. 58. – №3. – С. 490-497

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К·моль)) $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, определенные методом адиабатической калориметрии в области 7.82–348.75 К ($M = 205.5438$ г/моль)

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
7.82	0.06440	32.34	4.181	73.74	25.73	188.90	101.1
8.73	0.1283	33.18	4.455	74.98	26.61	192.20	102.2
8.26	0.0836	33.98	4.650	76.23	27.54	195.50	103.8
9.28	0.1793	34.61	4.859	77.47	28.37	198.80	105.8
9.51	0.1872	35.36	5.104	77.94	28.69	202.50	107.6
9.74	0.2119	36.39	5.393	78.72	29.23	206.61	109.4
10.25	0.2739	37.19	5.691	79.96	30.12	210.72	111.5
10.70	0.3448	37.99	6.001	81.21	30.86	214.82	113.9
10.95	0.3949	38.80	6.247	83.04	32.18	218.92	116.0
11.45	0.4573	39.61	6.556	84.17	33.05	222.77	117.2
11.75	0.4706	40.42	6.877	85.42	33.76	226.44	118.7
12.02	0.5162	41.23	7.168	86.67	34.89	229.65	119.9
12.28	0.5235	42.05	7.464	88.59	36.36	233.32	121.3
12.55	0.5650	42.86	7.801	90.67	37.72	237.22	122.6
12.82	0.5807	43.67	8.120	92.74	39.19	240.68	124.0
13.08	0.6139	44.49	8.481	94.82	40.59	244.35	125.3
13.47	0.6377	45.31	8.878	96.90	42.21	247.95	126.8
13.88	0.6446	46.16	9.242	98.98	43.79	251.83	128.1
14.45	0.6596	46.98	9.576	101.67	45.71	255.70	129.2
14.86	0.6596	47.80	10.04	103.63	46.99	259.55	130.4
15.28	0.6644	48.62	10.48	104.97	48.19	263.39	131.6
15.84	0.6884	49.44	10.96	106.42	48.65	267.20	132.8
16.16	0.7131	50.26	11.35	108.31	50.19	270.95	133.7
16.44	0.7309	51.08	11.72	109.70	51.44	274.72	135.0
16.72	0.7719	51.90	12.21	111.62	52.61	278.48	136.0
17.18	0.8143	52.73	12.64	112.98	53.38	282.22	136.9
17.59	0.8759	53.55	13.10	114.93	55.35	285.86	137.8
18.20	0.9403	54.38	13.53	116.26	55.78	289.18	138.5
18.72	1.005	55.20	14.04	119.56	58.49	292.76	139.5
19.16	1.075	56.03	14.47	122.85	60.86	296.41	140.6
19.66	1.153	56.85	14.91	126.14	63.20	299.94	141.5
19.97	1.197	57.68	15.37	129.44	65.35	302.95	142.6

20.49	1.296	58.51	15.90	132.73	67.38	305.93	143.7
21.01	1.386	59.36	16.39	136.03	69.89	309.01	144.7
21.53	1.477	60.19	16.88	139.33	72.62	312.29	145.4
21.93	1.557	61.02	17.45	142.63	74.76	315.82	146.3
22.42	1.647	61.85	17.92	145.93	76.58	319.22	147.1
22.97	1.751	62.68	18.53	149.24	78.88	322.58	147.6
23.73	1.920	63.51	19.03	152.54	80.98	325.79	148.6
24.50	2.092	64.34	19.53	155.84	82.90	329.25	148.7
25.27	2.262	65.17	20.07	159.15	85.18	331.98	150.1
26.05	2.422	66.00	20.61	162.45	87.41	335.83	150.5
26.82	2.647	66.84	21.26	165.76	89.43	339.09	151.7
27.60	2.845	67.67	21.83	169.07	91.21	342.33	152.9
28.39	3.039	68.51	22.34	172.38	92.75	346.09	153.9
29.17	3.224	69.35	22.80	175.68	94.68	348.75	155.0
29.96	3.410	70.18	23.37	178.99	96.46		
30.75	3.652	71.22	24.00	182.29	97.92		
31.54	3.960	72.47	24.80	185.60	99.62		

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в области аномалии 1.00–53.84 К ($M = 205.5438$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$S^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(0)^a,$ Дж/(К·моль)
1.00	0.0004982	0.0003328	0.0002021	0.0001307
2.00	0.002292	0.001092	0.001395	0.0003946
4.00	0.01348	0.005687	0.01595	0.001700
6.00	0.02936	0.01386	0.05727	0.004312
8.00	0.08414	0.02801	0.1582	0.008237
10.00	0.2463	0.06183	0.4673	0.01510
12.00	0.5039	0.1289	1.211	0.02799
13.94	0.6596	0.2188	2.378	0.04814
14.00	0.6578	0.2218	2.420	0.04891
16.00	0.7061	0.3106	3.752	0.07613
18.00	0.9092	0.4043	5.347	0.1073
20.00	1.209	0.5150	7.453	0.1423
22.00	1.570	0.6467	10.22	0.1820
24.00	1.978	0.8005	13.76	0.2270
26.00	2.429	0.9763	18.16	0.2778

28.00	2.926	1.174	23.51	0.3346
30.00	3.469	1.394	29.90	0.3978
32.00	4.053	1.637	37.41	0.4675
34.00	4.671	1.901	46.13	0.5440
36.00	5.316	2.186	56.11	0.6272
38.00	5.988	2.491	67.41	0.7172
40.00	6.693	2.816	80.09	0.8139
42.00	7.447	3.161	94.22	0.9174
44.00	8.269	3.526	109.9	1.028
46.00	9.173	3.913	127.4	1.145
48.00	10.16	4.324	146.7	1.268
50.00	11.19	4.759	168.0	1.399
52.00	12.26	5.219	191.5	1.537
53.84	13.25	5.663	215.0	1.671

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в области 55–354 К ($M = 205.5438$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$S^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(0)^a,$ Дж/(К·моль)
53.84	13.25	5.663	215.0	1.671
55	13.91	5.952	230.7	1.758
60	16.90	7.289	307.6	2.162
65	20.03	8.764	399.9	2.612
70	23.28	10.37	508.1	3.108
75	26.63	12.09	632.9	3.648
80	30.07	13.91	774.6	4.232
85	33.56	15.84	933.6	4.859
90	37.12	17.86	1110	5.524
95	40.71	19.96	1305	6.228
100	44.33	22.14	1517	6.970
110	51.60	26.71	1997	8.554
120	58.81	31.51	2549	10.27
130	65.87	36.50	3173	12.09
140	72.70	41.63	3866	14.02
150	79.25	46.87	4626	16.03
160	85.46	52.19	5450	18.13
170	91.34	57.55	6334	20.29

180	96.87	62.93	7276	22.51
190	102.1	68.30	8270	24.77
200	106.9	73.66	9315	27.09
210	111.4	78.99	10407	29.43
220	115.7	84.27	11543	31.80
230	119.6	89.50	12720	34.20
240	123.4	94.67	13935	36.61
250	126.9	99.78	15186	39.04
260	130.2	104.8	16472	41.47
270	133.4	109.8	17790	43.91
280	136.4	114.7	19139	46.34
290	139.2	119.5	20517	48.79
300	142.0	124.3	21923	51.23
310	144.6	129.0	23356	53.66
320	147.2	133.6	24815	56.09
330	149.7	138.2	26299	58.50
340	152.1	142.7	27808	60.92
350	154.4	147.1	29341	63.32
354	155.3	148.9	29960	64.27

Таблица 4. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К·моль)) $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, определенные методом ДСК в области 353.15–803.15 К ($M = 205.5438$ г/моль)

T, K	C_p						
353.15	155.37	563.15	176.16	773.15	188.17	983.15	210.84
363.15	157.31	573.15	176.54	783.15	188.83	993.15	212.59
373.15	158.98	583.15	176.92	793.15	189.49	1003.15	214.33
383.15	160.65	593.15	177.32	803.15	190.17	1013.15	216.06
393.15	162.29	603.15	177.73	813.15	190.85	1023.15	217.79
403.15	163.86	613.15	178.17	823.15	191.54	1033.15	219.49
413.15	165.31	623.15	178.64	833.15	192.26	1043.15	221.11
423.15	166.64	633.15	179.14	843.15	193.01	1053.15	222.60
433.15	167.86	643.15	179.68	853.15	193.80	1063.15	223.98
443.15	168.97	653.15	180.24	863.15	184.65	1073.15	225.28
453.15	169.98	663.15	180.84	873.15	195.56	1083.15	226.61
463.15	170.88	673.15	181.46	883.15	196.55	1093.15	227.99

473.15	171.69	683.15	182.11	893.15	197.61		
483.15	172.40	693.15	182.77	903.15	198.75		
493.15	173.03	703.15	183.44	913.15	199.99		
503.15	173.59	713.15	184.12	923.15	201.31		
513.15	174.10	723.15	184.80	933.15	202.72		
523.15	174.57	733.15	185.48	943.15	204.22		
533.15	175.00	743.15	186.16	953.15	205.79		
543.15	175.40	753.15	186.83	963.15	207.43		
553.15	175.78	763.15	187.50	973.15	209.12		

Таблица 5. Стандартные термодинамические функции $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в области высоких температур ($M = 205.5438$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$S^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(0)^a,$ Дж/(К·моль)
354	155.3	148.9	29960	64.27
360	156.6	151.5	30896	65.71
380	160.3	160.1	34065	70.45
400	163.6	168.4	37305	75.14
420	166.3	176.5	40605	79.77
440	168.6	184.2	43955	84.35
460	170.4	191.8	47345	88.86
480	171.9	199.1	50769	93.30
500	173.2	206.1	54221	97.67
520	174.3	212.9	57697	102.0
540	175.3	219.5	61193	106.2
560	176.2	225.9	64707	110.4
580	177.0	232.1	68239	114.5
600	177.9	238.1	71788	118.5
620	178.8	244.0	75355	122.4
640	179.7	249.7	78939	126.3
660	180.7	255.2	82543	130.1
680	181.8	260.6	86168	133.9
700	183.0	265.9	89816	137.6
720	184.3	271.1	93488	141.2
740	185.6	276.1	97186	144.8
760	187.1	281.1	100914	148.3
780	188.7	286.0	104672	151.8

800	189.8	290.7	108404	155.2
900	199.9	313.6	127867	171.6
1000	212.8	335.3	148484	186.9
1100	227.9	356.3	170504	201.3

Таблица 6. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К·моль)) $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$, определенные методом адиабатической калориметрии в области 4.56–343.51 К ($M = 211.0950$ г/моль)

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
<i>Серия 1</i>		27.42	2.465	85.90	32.94	194.76	101.3
4.56	0.1323	28.94	2.793	86.93	33.47	198.03	102.9
4.66	0.1213	30.46	3.186	87.94	34.86	201.29	104.5
4.74	0.1253	32.00	3.646	89.00	35.15	204.96	106.2
4.81	0.1542	33.54	4.100	89.99	36.27	209.02	108.1
4.89	0.1650	35.10	4.465	92.04	37.62	213.08	109.9
4.97	0.1630	36.66	5.097	94.09	38.96	217.13	111.8
5.10	0.1699	38.23	5.700	96.14	40.42	221.18	113.6
5.28	0.1884	39.81	6.288	98.19	41.85	225.21	115.7
5.47	0.2006	41.39	6.893	100.24	43.26	229.24	117.2
5.66	0.2080	42.97	7.534	102.90	44.89	233.26	118.5
5.86	0.2257	44.56	8.235	106.17	47.19	237.18	119.9
6.05	0.2439	46.20	8.993	109.43	49.53	241.18	121.5
6.33	0.2763	47.80	9.767	112.70	51.73	245.17	122.8
6.72	0.2957	49.41	10.59	115.98	53.95	249.15	124.3
7.11	0.3104	51.02	11.41	119.26	56.17	253.11	125.6
7.59	0.3757	52.64	12.27	122.54	58.36	257.07	126.8
8.23	0.4451	54.27	13.09	125.82	60.58	261.01	128.0
8.88	0.5243	55.89	13.97	129.11	62.76	264.93	129.2
9.54	0.6092	57.52	14.86	132.39	64.91	268.84	130.3
10.23	0.6292	59.15	15.78	135.68	67.10	272.74	131.4
10.93	0.6349	60.78	16.72	138.97	69.26	276.62	132.6
11.65	0.6826	62.42	17.74	142.26	71.40	280.48	133.6
12.38	0.7344	64.05	18.73	145.55	73.52	284.32	134.6
13.11	0.7764	65.69	19.72	148.84	75.62	288.13	135.6
13.87	0.7937	67.34	20.71	152.13	77.70	291.92	136.5
14.63	0.8465	68.99	21.70	155.42	79.72	295.63	137.4

15.40	0.9036	70.64	22.76	158.71	81.74	299.02	138.1
16.17	0.9611	72.51	23.88	162.00	83.74	303.13	139.2
16.94	1.052	74.56	25.25	165.28	85.68	309.22	140.7
17.73	1.120	76.62	26.69	168.57	87.57	316.24	142.1
18.51	1.218	78.67	28.18	171.85	89.46	323.17	143.5
19.30	1.293	80.73	29.57	175.13	91.27	330.04	144.7
20.14	1.374	81.72	30.19	178.39	93.05	336.82	146.1
21.44	1.565	82.80	30.78	181.67	94.80	343.51	147.3
22.93	1.731	83.23	31.16	184.94	96.53		
24.41	1.945	84.39	31.88	188.22	98.15		
25.91	2.191	84.86	31.86	191.49	99.75		

Таблица 7. Стандартные термодинамические функции $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ в области аномалии 1.00–54.25 К ($M = 211.0950$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$S^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(0)^a,$ Дж/(К·моль)
1.00	0.006579	0.003289	0.002193	0.001096
2.00	0.02632	0.01316	0.01754	0.004386
4.00	0.1053	0.05263	0.1403	0.01754
6.00	0.2368	0.1184	0.4737	0.0395
8.00	0.4210	0.2105	1.123	0.0702
10.00	0.6213	0.3282	2.186	0.1096
12.00	0.6991	0.4481	3.503	0.1562
14.00	0.8092	0.5636	5.004	0.2061
16.00	0.9624	0.6812	6.769	0.2581
18.00	1.152	0.8052	8.878	0.3119
20.00	1.368	0.9375	11.39	0.3678
22.00	1.611	1.079	14.37	0.4260
24.00	1.888	1.231	17.86	0.4866
26.00	2.213	1.394	21.95	0.5501
28.00	2.600	1.572	26.75	0.6167
30.00	3.060	1.767	32.40	0.6867
32.00	3.597	1.981	39.05	0.7608
34.00	4.204	2.217	46.84	0.8394
36.00	4.871	2.476	55.90	0.9231
38.00	5.586	2.758	66.35	1.012
40.00	6.342	3.064	78.27	1.107

42.00	7.141	3.392	91.75	1.208
44.00	7.989	3.744	106.9	1.315
46.00	8.898	4.119	123.7	1.429
48.00	9.868	4.518	142.5	1.549
50.00	10.89	4.941	163.3	1.676
52.00	11.92	5.388	186.1	1.810
54.00	12.95	5.858	210.9	1.951
54.25	13.08	5.917	214.1	1.969

Таблица 8. Стандартные термодинамические функции $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ в области 55–345 К ($M = 211.0950$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$S^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(0)^a,$ Дж/(К·моль)
54.25	13.08	5.917	214.1	1.969
55	13.51	6.100	224.2	2.025
60	16.38	7.398	298.8	2.417
65	19.41	8.827	388.2	2.855
70	22.54	10.38	493.1	3.336
75	25.77	12.04	613.8	3.860
80	29.07	13.81	750.9	4.426
85	32.43	15.67	904.6	5.033
90	35.84	17.62	1075	5.678
95	39.28	19.65	1263	6.359
100	42.75	21.76	1468	7.077
110	49.71	26.16	1930	8.609
120	56.64	30.78	2462	10.26
130	63.45	35.58	3063	12.03
140	70.09	40.53	3730	13.88
150	76.48	45.59	4464	15.83
160	82.62	50.72	5259	17.85
170	88.45	55.90	6115	19.93
180	93.99	61.12	7027	22.08
190	99.20	66.34	7993	24.27
200	104.1	71.55	9010	26.50
210	108.7	76.75	10075	28.77
220	113.0	81.90	11183	31.07
230	117.0	87.02	12334	33.39

240	120.8	92.08	13523	35.73
250	124.3	97.08	14748	38.09
260	127.5	102.0	16007	40.45
270	130.6	106.9	17298	42.82
280	133.4	111.7	18618	45.20
290	136.1	116.4	19965	47.57
300	138.5	121.1	21338	49.94
310	140.8	125.6	22735	52.31
320	143.0	130.2	24154	54.68
330	145.0	134.6	25594	57.03
340	146.9	138.9	27054	59.37
345	147.8	141.1	27790	60.55

Таблица 9. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К·моль)) $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$, определенные методом ДСК в области 304.9–804.9 К ($M = 211.0950$ г/моль)

T, K	C_p						
304.9	141.6	434.9	158.9	564.9	169.4	694.9	175.6
309.9	142.6	439.9	159.3	569.9	169.5	699.9	175.6
314.9	143.5	444.9	159.7	574.9	169.3	704.9	176.0
319.9	144.4	449.9	159.5	579.9	170.5	709.9	176.5
324.9	145.3	454.9	159.5	584.9	169.9	714.9	176.5
329.9	146.2	459.9	159.2	589.9	170.4	719.9	176.8
334.9	147.0	464.9	160.1	594.9	169.8	724.9	178.0
339.9	147.8	469.9	159.1	599.9	170.2	729.9	179.0
344.9	148.5	474.9	159.1	604.9	170.3	734.9	179.1
349.9	149.2	479.9	160.7	609.9	169.9	739.9	180.0
354.9	150.0	484.9	160.9	614.9	170.5	744.9	180.4
359.9	150.6	489.9	163.5	619.9	171.1	749.9	180.9
364.9	151.3	494.9	163.0	624.9	170.9	754.9	182.0
369.9	151.9	499.9	163.6	629.9	171.1	759.9	182.4
374.9	152.6	504.9	164.7	634.9	171.6	764.9	182.7
379.9	153.2	509.9	166.4	639.9	171.7	769.9	183.9
384.9	153.8	514.9	167.1	644.9	171.8	774.9	184.4
389.9	154.3	519.9	167.5	649.9	172.1	779.9	184.9
394.9	154.9	524.9	166.4	654.9	171.9	784.9	186.1

399.9	155.4	529.9	167.0	659.9	172.0	789.9	185.9
404.9	156.0	534.9	167.8	664.9	172.1	794.9	186.9
409.9	156.5	539.9	167.8	669.9	172.4	799.9	187.8
414.9	157.0	544.9	168.0	674.9	172.5	804.9	189.2
419.9	157.5	549.9	167.0	679.9	173.1		
424.9	157.9	554.9	168.5	684.9	174.4		
429.9	158.4	559.9	168.6	689.9	174.9		

Таблица 10. Стандартные термодинамические функции $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ в области высоких температур ($M = 211.0950$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$S^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(0)^a,$ Дж/(К·моль)
345	147.8	141.1	27790	60.55
360	150.1	147.4	30024	64.04
400	155.6	163.5	36141	73.19
420	157.8	171.2	39275	77.68
440	159.7	178.6	42451	82.09
460	161.4	185.7	45663	86.45
480	162.8	192.6	48904	90.73
500	164.0	199.3	52172	94.94
520	165.1	205.7	55463	99.07
540	166.2	212.0	58776	103.14
560	167.2	218.0	62110	107.14
580	168.3	223.9	65466	111.06
600	169.5	229.7	68844	114.92
620	170.7	235.2	72245	118.71
640	172.0	240.7	75671	122.44
660	173.4	246.0	79124	126.10
680	174.9	251.2	82606	129.71
700	176.5	256.3	86120	133.25
720	178.3	261.3	89668	136.74
740	180.2	266.2	93252	140.17
760	182.2	271.0	96876	143.55
780	184.4	275.8	100542	146.88
800	186.7	280.5	104252	150.16

Таблица 11. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К·моль)) MgGa_2O_4 , определенные методом адиабатической калориметрии в области 6.93–347.06 К ($M = 227.7486$ г/моль)

$T, \text{К}$	C_p	$T, \text{К}$	C_p	$T, \text{К}$	C_p	$T, \text{К}$	C_p
<i>Серия 1</i>		42.57	6.897	108.35	45.22	202.22	97.45
6.93	0.1080	44.16	7.490	111.66	47.21	206.34	99.14
7.42	0.1350	45.79	8.179	114.98	49.29	210.46	100.8
8.04	0.1510	47.39	8.919	<i>Серия 2</i>		214.59	102.2
8.68	0.1680	49.00	9.655	102.85	41.83	218.70	103.9
9.33	0.1660	50.62	10.44	106.12	43.85	222.80	105.5
10.01	0.1636	52.24	11.24	109.39	45.85	226.90	107.1
10.70	0.1887	53.86	12.03	112.67	47.90	230.94	108.6
11.40	0.2226	55.49	12.88	115.95	49.88	235.05	110.2
12.11	0.2777	57.12	13.75	119.24	51.92	239.02	111.8
12.84	0.3383	58.75	14.62	122.53	53.90	243.30	113.4
13.62	0.3514	60.38	15.58	125.82	55.90	247.40	115.0
14.37	0.3593	62.02	16.57	129.12	57.87	251.49	116.3
15.13	0.3930	63.66	17.57	132.41	59.84	255.57	117.5
15.90	0.4084	65.30	18.59	135.71	61.88	259.64	118.8
16.68	0.4770	66.95	19.55	139.01	63.86	263.70	120.0
17.46	0.5564	68.60	20.52	142.31	65.80	267.76	121.2
18.25	0.6136	70.25	21.51	145.61	67.80	271.81	122.3
19.03	0.6785	72.13	22.58	148.92	69.78	275.84	123.4
19.82	0.7756	74.18	23.84	152.22	71.73	279.87	124.5
21.14	0.9463	76.24	25.18	155.53	73.65	283.89	125.5
22.62	1.114	78.30	26.62	158.83	75.57	287.87	126.5
24.09	1.325	80.36	27.95	162.14	77.46	291.86	127.5
25.57	1.557	82.43	29.13	165.45	79.30	295.72	128.5
27.07	1.853	84.50	30.10	168.75	81.09	299.65	129.5
28.57	2.181	86.57	31.54	172.06	82.91	304.11	130.5
30.09	2.580	88.64	33.32	175.37	84.65	310.48	132.3
31.62	3.046	90.71	34.40	178.68	86.38	317.88	133.9
33.16	3.528	92.78	35.64	181.98	88.02	325.24	135.5
34.71	3.892	94.86	36.88	185.29	89.60	332.55	136.8
36.27	4.482	96.94	38.07	188.60	91.19	339.83	138.4
37.83	5.101	99.02	39.28	191.90	92.72	347.06	140.0
39.40	5.667	101.71	41.09	195.20	94.23		
40.98	6.214	105.02	43.16	198.51	95.70		

Таблица 12. Стандартные термодинамические функции MgGa_2O_4 в области низких температур ($M = 227.7486$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$S^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(0)^a,$ Дж/(К·моль)
2	0.00073	0.00026	0.00044	0.00004
3	0.00248	0.00086	0.00204	0.00018
4	0.00587	0.00200	0.00622	0.00045
6	0.0198	0.0067	0.0305	0.0016
8	0.0470	0.0158	0.0954	0.0038
10	0.0918	0.0307	0.2320	0.0076
15	0.310	0.104	1.167	0.026
20	0.737	0.245	3.687	0.061
25	1.433	0.479	8.990	0.119
30	2.465	0.826	18.59	0.206
35	3.868	1.307	34.27	0.327
40	5.642	1.935	57.90	0.487
45	7.752	2.718	91.26	0.690
50	10.15	3.657	135.9	0.939
55	12.76	4.745	193.1	1.234
60	15.53	5.973	263.7	1.577
65	18.42	7.329	348.6	1.966
70	21.39	8.802	448.1	2.401
75	24.42	10.38	562.6	2.880
80	27.49	12.06	692.4	3.401
85	30.60	13.82	837.6	3.961
90	33.71	15.65	998.3	4.559
95	36.85	17.56	1175	5.193
100	39.99	19.53	1367	5.860
110	46.27	23.63	1798	7.288
120	52.51	27.93	2292	8.828
130	58.67	32.38	2848	10.47
140	64.68	36.95	3465	12.19
150	70.52	41.61	4141	14.00
160	76.15	46.34	4875	15.87
170	81.55	51.12	5663	17.81
180	86.69	55.93	6505	19.79
190	91.59	60.75	7396	21.82
200	96.22	65.56	8336	23.89

210	100.6	70.37	9320	25.98
220	104.7	75.14	10347	28.11
230	108.6	79.88	11413	30.26
240	112.2	84.58	12518	32.42
250	115.6	89.23	13657	34.60
260	118.8	93.83	14829	36.79
270	121.8	98.37	16033	38.99
280	124.6	102.9	17266	41.19
290	127.3	107.3	18525	43.39
300	129.8	111.6	19811	45.60
310	132.1	115.9	21120	47.80
320	134.2	120.2	22452	49.99
330	136.3	124.3	23804	52.18
340	138.2	128.4	25177	54.36
350	140.0	132.4	26568	56.54
360	141.7	136.4	27976	58.70
364	142.3	138.0	28545	59.56

Таблица 13. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К·моль)) MgGa_2O_4 , определенные методом ДСК в области 321.9–1201.9 К ($M = 227.7486$ г/моль)

T, K	C_p						
321.9	132.5	546.9	161.5	771.9	167.4	996.9	170.6
326.9	133.9	551.9	161.9	776.9	167.5	1001.9	170.6
331.9	135.2	556.9	162.2	781.9	167.6	1006.9	170.6
336.9	136.4	561.9	162.4	786.9	167.7	1011.9	170.5
341.9	137.6	566.9	162.8	791.9	167.8	1016.9	170.5
346.9	138.7	571.9	163.1	796.9	167.9	1021.9	170.5
351.9	139.8	576.9	163.4	801.9	168.5	1026.9	170.5
356.9	140.8	581.9	163.7	806.9	168.6	1031.9	170.5
361.9	141.8	586.9	164.0	811.9	168.7	1036.9	170.5
366.9	142.8	591.9	164.2	816.9	168.7	1041.9	170.5
371.9	143.7	596.9	164.0	821.9	168.8	1046.9	170.6
376.9	144.6	601.9	164.2	826.9	168.8	1051.9	170.6
381.9	145.4	606.9	164.3	831.9	168.9	1056.9	170.6
386.9	146.2	611.9	164.5	836.9	169.0	1061.9	170.7

391.9	147.0	616.9	164.6	841.9	169.0	1066.9	170.8
396.9	147.7	621.9	164.7	846.9	169.1	1071.9	170.9
401.9	148.4	626.9	164.8	851.9	169.1	1076.9	171.1
406.9	149.1	631.9	164.9	856.9	169.2	1081.9	171.3
411.9	149.8	636.9	165.0	861.9	169.2	1086.9	171.6
416.9	150.4	641.9	165.1	866.9	169.3	1091.9	171.8
421.9	151.1	646.9	165.2	871.9	169.3	1096.9	172.0
426.9	151.6	651.9	165.3	876.9	169.4	1101.9	172.2
431.9	152.2	656.9	165.4	881.9	169.4	1106.9	172.3
436.9	152.8	661.9	165.5	886.9	169.5	1111.9	172.4
441.9	153.3	666.9	165.6	891.9	168.3	1116.9	172.4
446.9	153.8	671.9	165.8	896.9	168.4	1121.9	172.5
451.9	154.3	676.9	165.9	901.9	168.5	1126.9	172.5
456.9	154.0	681.9	166.0	906.9	168.7	1131.9	172.6
461.9	154.2	686.9	166.2	911.9	168.8	1136.9	172.7
466.9	154.7	691.9	166.3	916.9	168.9	1141.9	172.8
471.9	155.2	696.9	166.4	921.9	169.1	1146.9	172.9
476.9	155.8	701.9	166.5	926.9	169.3	1151.9	173.0
481.9	156.2	706.9	166.6	931.9	169.5	1156.9	173.0
486.9	156.7	711.9	166.7	936.9	169.7	1161.9	173.0
491.9	157.1	716.9	166.8	941.9	169.9	1166.9	173.0
496.9	157.5	721.9	166.9	946.9	170.0	1171.9	172.9
501.9	157.9	726.9	167.0	951.9	170.2	1176.9	172.8
506.9	158.3	731.9	167.0	956.9	170.3	1181.9	172.8
511.9	158.6	736.9	167.0	961.9	170.3	1186.9	172.7
516.9	159.0	741.9	167.0	966.9	170.2	1191.9	172.7
521.9	159.4	746.9	167.0	971.9	170.3	1196.9	172.6
526.9	159.8	751.9	167.1	976.9	170.3	1201.9	172.5
531.9	160.3	756.9	167.2	981.9	170.4		
536.9	160.7	761.9	167.2	986.9	170.4		
541.9	161.1	766.9	167.3	991.9	170.5		

Таблица 14. Стандартные термодинамические функции MgGa_2O_4 в области высоких температур ($M = 227.7486$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$S^\circ(T),$ Дж/(К·моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(0)^a,$ Дж/(К·моль)
364	142.3	138.0	28545	59.56

370	143.4	140.2	29374	60.85
400	148.0	151.6	33749	67.23
450	153.8	169.4	41303	77.61
500	157.9	185.8	49102	87.62
550	160.9	201.0	57077	97.24
600	163.2	215.1	65184	106.5
650	165.0	228.3	73393	115.4
700	166.4	240.6	81681	123.9
750	167.6	252.1	90033	132.0
800	168.5	262.9	98435	139.9
850	169.3	273.2	106880	147.4
900	169.9	282.9	115358	154.7
950	170.4	292.1	123866	161.7
1000	170.9	300.8	132399	168.4
1050	171.2	309.1	140952	174.9
1100	171.6	317.1	149522	181.2
1150	171.9	324.8	158108	187.3
1200	172.1	332.1	166707	193.2

Примечания:

Курсивом выделены значения, полученные экстраполяцией.

$$^a \Phi^{\circ}(T) - \Phi^{\circ}(0) = S^{\circ}(T) - ([H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]/T).$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

1 Оценка удельных поверхностных энергий Гиббса твердых тел

1.1 Оценка удельной поверхностной энергии Гиббса $\gamma^S_{\langle A \rangle}$ кристаллической фазы $\langle A \rangle$

Зависимость удельной поверхностной энергии Гиббса $\gamma^S_{\langle A \rangle}$ кристаллической фазы $\langle A \rangle$ от температуры T может быть рассчитана по формуле (П.1):

$$\gamma^S_{\langle A \rangle}(T) \cong \gamma^S_{\langle A \rangle,0} + \partial \gamma^S_{\langle A \rangle} / \partial T \times T \cong \gamma^S_{\langle A \rangle,0} - T \cdot S^S_{\langle A \rangle} / O_{\langle A \rangle} \quad (\text{П.1})$$

где $\frac{\partial \gamma^S_{\langle A \rangle}}{\partial T} \cong \frac{-S^S_{\langle A \rangle}}{O_{\langle A \rangle}}$; $\gamma^S_{\langle A \rangle,0}$ – удельная поверхностная энтальпия кристаллической фазы $\langle A \rangle$, Дж/м² (методика расчета приведена в [66]); $S^S_{\langle A \rangle}$ – избыточная поверхностная энтропия кристаллической фазы $\langle A \rangle$, Дж/(К·моль) (можно принять равной 7.72 Дж/(К·моль) [66]).

Параметр $O_{\langle A \rangle}$ (моль/м²), который соответствует количеству моль кристаллической фазы $\langle A \rangle$, приходящихся на единицу поверхности, рассчитывают по формуле (П.2):

$$O_{\langle A \rangle} = f_{\langle A \rangle} \cdot C_0 \cdot [V_{\langle A \rangle}]^{2/3} \quad (\text{П.2})$$

где $f_{\langle A \rangle}$ – коэффициент формы (можно принять равным ≈ 0.33 [66]); C_0 – константа пропорциональности ($C_0 = 5.42 N_A^{1/3} = 4.5 \cdot 10^8$ моль^{-1/3}; N_A – постоянная Авогадро, равная $6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹).

1.2 Оценка удельной поверхностной энергии Гиббса $\gamma^S_{\{A\}}$ аморфной фазы $\{A\}$

Зависимость удельной поверхностной энергии Гиббса $\gamma^S_{\{A\}}$ аморфной фазы $\{A\}$ от температуры T может быть найдена по формуле (П.3):

$$\gamma_{\{A\}}^S(T) \cong \gamma_{\{A\}}^{S,m} + \partial \gamma_{\{A\}}^S / \partial T \cdot (T - T_m) \cong \gamma_{\{A\}}^{S,m} - S_{\{A\}}^S / O_{\{A\}} \cdot (T - T_m) \quad (\text{П.3})$$

где $\gamma_{\{A\}}^{S,m}$ – удельная поверхностная энтальпия соответствующей жидкой фазы при температуре плавления T_m (методика расчета приведена в [66]); Дж/м²; $S_{\{A\}}^S$ – избыточная поверхностная энтропия аморфной фазы $\{A\}$, равная 7.34 Дж/(К·моль) [66].

Параметр $O_{\{A\}}$ может быть оценен по формуле (П.4):

$$O_{\{A\}} = f_{\{A\}} \cdot C_0 \cdot [V_{\{A\}}]^{2/3} \quad (\text{П.4})$$

где $f_{\{A\}}$ – фактор формы (согласно [66], $f_{\{A\}} \approx f_{\langle A \rangle} \approx 0.33$); $V_{\{A\}}$ – молярный объем, занимаемый 1 моль аморфной фазы $\{A\}$, м³/моль.

2 Оценка удельных межфазных энергий Гиббса твердых тел

2.1 Оценка удельной межфазной энергии Гиббса $\gamma_{\langle A \rangle | \langle B \rangle}$ на границе раздела двух кристаллических фаз $\langle A \rangle$ и $\langle B \rangle$

Удельную межфазную энергию Гиббса на границе раздела двух кристаллических твердых тел $\langle A \rangle | \langle B \rangle$ можно выразить суммой 3-х вкладов по уравнению (П.5):

$$\gamma_{\langle A \rangle | \langle B \rangle} = \gamma_{\langle A \rangle | \langle B \rangle}^{\text{interaction}} + \gamma_{\langle A \rangle | \langle B \rangle}^{\text{entropy}} + \gamma_{\langle A \rangle | \langle B \rangle}^{\text{mismatch}} \quad (\text{П.5})$$

Поскольку было сделано допущение о том, что на межфазной границе взаимодействий нет, то вкладом $\gamma_{\langle A \rangle | \langle B \rangle}^{\text{interaction}}$ можно пренебречь:

$$\gamma_{\langle A \rangle | \langle B \rangle} = \gamma_{\langle A \rangle | \langle B \rangle}^{\text{entropy}} + \gamma_{\langle A \rangle | \langle B \rangle}^{\text{mismatch}} \quad (\text{П.5a})$$

Энтропийный вклад $\gamma_{\langle A \rangle | \langle B \rangle}^{\text{entropy}}$ оценен по формуле (П.6):

$$\gamma_{\langle A \rangle | \langle B \rangle}^{\text{entropy}} \cong \frac{-6RT}{C_0 \cdot (V_{\langle A \rangle}^{2/3} + V_{\langle B \rangle}^{2/3})} \cdot \ln \left[\frac{\sqrt{\Theta_A} \cdot \sqrt{\Theta_B}}{\frac{1}{2} \cdot (\Theta_A + \Theta_B)} \right] \quad (\text{П.6})$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(К·моль); Θ_A , Θ_B – температуры Дебая фаз A и B , соответственно, К.

Вклад $\gamma_{\langle A \rangle \langle B \rangle}^{\text{mismatch}}$, учитывающий рассогласование параметров кристаллических решеток оценивают по формуле (П.7):

$$\gamma_{\langle A \rangle \langle B \rangle}^{\text{mismatch}} = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\gamma_{\langle A \rangle}^S(T)}{3} + \frac{\gamma_{\langle B \rangle}^S(T)}{3} \right] = \frac{\gamma_{\langle A \rangle}^S(T) + \gamma_{\langle B \rangle}^S(T)}{6} \quad (\text{П.7})$$

где $\gamma_{\langle A \rangle}^S(T)$, $\gamma_{\langle B \rangle}^S(T)$ – температурные зависимости удельных поверхностных энергий Гиббса кристаллических фаз $\langle A \rangle$ и $\langle B \rangle$, Дж/м².

Итоговое уравнение для расчета $\gamma_{\langle A \rangle \langle B \rangle}$ имеет вид:

$$\gamma_{\langle A \rangle \langle B \rangle} = - \frac{6R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{\sqrt{\Theta_A} \cdot \sqrt{\Theta_B}}{\frac{1}{2} \cdot (\Theta_A + \Theta_B)} \right]}{C_0 \cdot (V_{\langle A \rangle}^{2/3} + V_{\langle B \rangle}^{2/3})} + \frac{\gamma_{\langle A \rangle}^S(T) + \gamma_{\langle B \rangle}^S(T)}{6}. \quad (\text{П.8})$$

2.2 Оценка удельной межфазной энергии Гиббса $\gamma_{\{A\}|\langle B \rangle}$ на границе раздела аморфной $\{A\}$ и кристаллической $\langle B \rangle$ фаз

Удельную межфазную энергию Гиббса на межфазной границе $\{A\}|\langle B \rangle$, представленную суммой трех вкладов – энтальпийного, энтропийного и межфазного взаимодействия, рассчитывают по формуле (П.9):

$$\gamma_{\{A\}|\langle B \rangle} = \gamma_{\{A\}|\langle B \rangle}^{\text{enthalpy}} + \gamma_{\{A\}|\langle B \rangle}^{\text{interaction}} + \gamma_{\{A\}|\langle B \rangle}^{\text{entropy}} \quad (\text{П.9})$$

Вкладом $\gamma_{\{A\}|\langle B \rangle}^{\text{interaction}}$ можно пренебречь, поскольку сделано допущение об отсутствии взаимодействий на межфазной границе. Энтальпийный вклад оценивают по формуле (П.10):

$$\gamma_{\{A\}|\langle B \rangle}^{\text{enthalpy}} = \frac{f_{\langle B \rangle} \cdot \Delta H_{\langle B \rangle \rightarrow \{A\}}}{O_{\langle B \rangle}} \cong \frac{\Delta H_{\{A\}}(T) - \Delta H_{\langle B \rangle}(T)}{C_0 \cdot V_{\langle B \rangle}^{2/3}} \quad (\text{П.10})$$

Энтропийный вклад $\gamma_{\{A\}|\langle B \rangle}^{\text{entropy}}$ оценивают по формуле (П.11):

$$\gamma_{\{A\}|\langle B \rangle}^{\text{entropy}} = -T \cdot \frac{-0.678 \cdot R}{O_{\{B\}}} \cong \frac{0.678 \cdot R \cdot T}{f_{\{B\}} \cdot C_0 \cdot V_{\{B\}}^{2/3}} \quad (\text{П.11})$$

где $f_{\{B\}}$ – фактор формы, равный ~ 0.33

Итоговое уравнение для оценки удельной межфазной энергии Гиббса $\gamma_{\{A\}|\langle B \rangle}$ на границе раздела фаз $\{A\}$ и $\langle B \rangle$ имеет вид:

$$\gamma_{\{A\}|\langle B \rangle} = \frac{\Delta H_{\{B\}}(T) - \Delta H_{\langle B \rangle}(T)}{C_0 \cdot V_{\langle B \rangle}^{2/3}} + \frac{0.678 \cdot R \cdot T}{f_{\{B\}} \cdot C_0 \cdot V_{\{B\}}^{2/3}} \quad (\text{П.12})$$

2.3 Оценка удельной межфазной энергии Гиббса $\gamma_{\{A\}|\{B\}}$ на границе раздела двух аморфных фаз $\{A\}$ и $\{B\}$

Удельную межфазную энергию Гиббса на межфазной границе $\{A\}|\{B\}$ оценивают как сумму вкладов межфазного взаимодействия и энтропийного по формуле (П.13):

$$\gamma_{\{A\}|\{B\}} = \gamma_{\{A\}|\{B\}}^{\text{interaction}} + \gamma_{\{A\}|\{B\}}^{\text{entropy}} \quad (\text{П.13})$$

Вкладом $\gamma_{\{A\}|\{B\}}^{\text{interaction}}$ можно пренебречь. Энтропийный вклад $\gamma_{\{A\}|\{B\}}^{\text{entropy}}$ рассчитывают по формуле (П.14):

$$\gamma_{\{A\}|\{B\}} \cong -\frac{6RT}{C_0 \cdot (V_{\{A\}}^{2/3} + V_{\{B\}}^{2/3})} \cdot \ln \left[\frac{\sqrt{\Theta_A} \cdot \sqrt{\Theta_B}}{\frac{1}{2} \cdot (\Theta_A + \Theta_B) + \Delta\Theta_{\{A\}|\{B\}}} \right] \quad (\text{П.14})$$

где $f_{\{B\}}$ – фактор формы, равный ≈ 0.33 .