

ствие на кремниевый материал и провоцировали возникновение дефектов на поверхности пластины. Очистка в моющем средстве осуществлялась в течение 5 мин при температуре 36°C с последующей обработкой в аммиачно-перекисном растворе при температуре 90 °C.

Для устранения негативных факторов разработан и внедрен в производство специальный состав эффективного, нетоксичного, биоразлагаемого очищающего средства, не оказывающего воздействия на материал полупроводниковой пластины. Освоение его производства позволило повысить качество обработки пластин; исключить необходимость применения перекисно-аммиачного раствора; сократить технологический цикл очистки; уменьшить количество применяемых вредных веществ; снизить температуру процесса с 36 до 20 °C.

Выполненное за счет средств собственной инвестиционной программы Научно-технического общества «АКТЕХ» разработка и освоение производства новых вспомогательных материалов для электронной промышленности позволило УП «Завод транзистор» НПО «Интеграл» полностью отказаться от импорта аналогичной зарубежной продукции.

УДК 541.124+546.431

Д.Д. Польшко, асп.; Т.А. Бутько, доц., канд. хим. наук;

Г.С. Петров, доц., канд. хим. наук;

Л.А. Башкиров, проф., д-р хим. наук (БГТУ, г. Минск)

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРИТОВ ($\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

Введение. Феррит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетолитомбита является магнитотвердым материалом и из него изготавливают керамические постоянные магниты, которые широко используются в различных областях науки и техники. В работе [1] впервые приведены результаты исследования магнитных свойств твердых растворов на основе феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, в котором часть ионов Sr^{2+} замещена ионами La^{3+} и для сохранения условия электронейтральности эквивалентное количество ионов Fe^{3+} замещено двухвалентными ионами Zn^{2+} . Было показано, что постоянный анизотропный магнит, изготовленный из твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$ имеет величину энергетического произведения $(BH)_{\text{max}} = 41 \text{ кДж/м}^3$, что значительно больше, чем у магнитов, изготовленных из $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Частичное замещение ионов Sr^{2+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} в феррите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ приводит к уменьшению намагниченности, но одновременно с этим происходит увеличение поля анизотропии [2]. Это

позволяет получать из твердого раствора $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$ анизотропные постоянные магниты с величиной $(BH)_{\text{max}} = 38,4 \text{ кДж/м}^3$.

В системе $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ соединение $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита отсутствует. Однако, если добавить 2,5 мас. % оксида лантана La_2O_3 в смесь порошков $\text{CaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, то образуется феррит кальция $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита [3]. Анизотропные постоянные магниты, изготовленные из данного феррита, имеют величину $(BH)_{\text{max}} = 27,6 \text{ кДж/м}^3$. При частичном замещении ионов Sr^{2+} в феррите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами Ca^{2+} образуются твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ при значениях $x \leq 0,4$. Добавление 2,5 мас. % La_2O_3 к смеси порошков $\text{SrCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ приводит к полной взаимной растворимости ферритов стронция и кальция со структурой магнетоплюмбита [4].

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению фазового состава, определению параметров кристаллической структуры, электропроводности ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, в которых проведено частичное гетеровалентное замещение ионов щелочноземельных элементов Sr^{2+} , Ca^{2+} ионами La^{3+} и эквивалентного количества ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} .

Методика эксперимента. Керамические образцы ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$) синтезированы твердофазным методом из оксидов лантана (La_2O_3), железа (Fe_2O_3), кобальта (Co_2O_3), карбонатов стронция, кальция. Все реактивы имели квалификацию ч.д.а. Перемешивание и помол исходных соединений, взятых в необходимом соотношении, проводили в планетарной мельнице «Pulverizette 6» фирмы Frisch с добавлением этанола. Полученную шихту (с добавлением этанола для улучшения прессуемости) прессовали под давлением 50-75 МПа в таблетки диаметром 19 и высотой 5-7 мм, которые затем сушили на воздухе при 373 К и обжигали на подложках из оксида алюминия при температуре 1473 К на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, мололи, прессовали и обжигали при 1473 К в течение 8 ч. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов получены на дифрактометре Bruker D8 (излучение CuK_α) при комнатной температуре. Электропроводность образцов измеряли на воздухе в интервале температур 293 – 1100 К четырехзондовым методом с помощью вольтметров В7-53 и В7-58/1.

Результаты и их обсуждение. Анализ рентгеновских дифрактограмм (рисунок 1) показал, что все полученные образцы ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ были однофазными и имели кристаллическую структуру магнетоплюмбита, что хорошо согласуется с литературными данными для ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ [5].

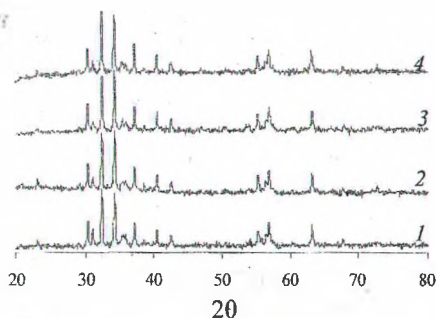


Рисунок 1 - Рентгеновские дифрактограммы ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: 1 - $x = 0$; 2 - $x = 0,1$; 3 - $x = 0,2$; 4 - $x = 0,3$

Параметр a кристаллической структуры ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при увеличении степени замещения x до 0,3 линейно увеличивается по уравнению $a(\text{\AA}) = 5,8845 - 0,0084 x$ (рисунок 2а). При этом параметр кристаллической структуры c , объем элементарной ячейки V линейно уменьшаются по уравнениям: $c(\text{\AA}) = 23,083 - 0,340 x$ (рисунок 2б), $V(\text{\AA}^3) = 692,21 - 8,23 x$, а рентгеноструктурная плотность ρ при увеличении степени замещения x линейно увеличивается в соответствии с уравнением $\rho(\text{г/см}^3) = 5,0600 + 0,3565 x$.

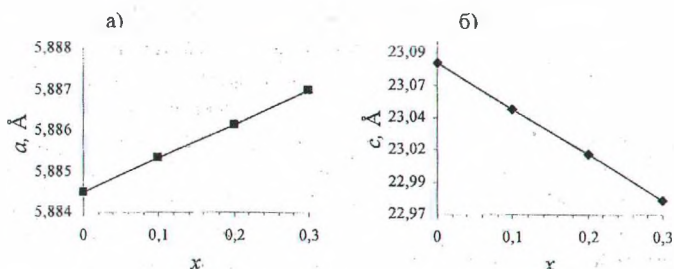


Рисунок 2 - Зависимость параметров гексагональной кристаллической решетки a (а), c (б) ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x

Зависимость удельной электропроводности κ (рисунок 3а) от температуры для всех исследованных ферритов является полупроводниковой, и при увеличении степени замещения x ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} величина удельной электропроводности постепенно увеличивается. Температурная зависимость удельной электропроводности κ , построенная в координатах $\ln \kappa - 1/T$ (рисунок 3б), для исследованных ферритов имеет излом около 500 К, это приблизительно на 200 К ниже температуры Кюри.

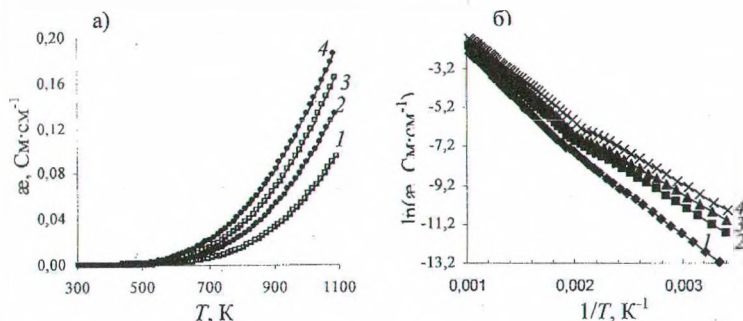


Рисунок 3 - Зависимость удельной электропроводности σ ($\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) от температуры T (К) (а) и натурального логарифма удельной электропроводности от величины обратной температуры (б) ферритов ($\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}1-x\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: 1 - $x=0$; 2 - $x=0,1$; 3 - $x=0,2$; 4 - $x=0,3$)

Таблица - Температура излома (T_A) и энергия активации электропроводности ниже (E_1) и выше (E_2) температуры T_A для ферритов ($\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}1-x\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,3$))

x	$T_A(\text{K})$	$E_1(\text{эВ})$	$E_2(\text{эВ})$	$\Delta E(\text{эВ}) = E_2 - E_1$
0	550	0,35	0,48	0,13
0,1	540	0,30	0,43	0,13
0,2	528	0,28	0,41	0,13
0,3	510	0,28	0,37	0,09

Энергия активации электропроводности, рассчитанная по линейным участкам зависимости $\ln\sigma$ от $1/T$ (таблица), в области температур выше температуры излома на 0,13 – 0,09 эВ больше энергии активации при более низких температурах. Температура излома T_A , энергия активации электропроводности, при температуре ниже E_1 и выше E_2 температуры T_A уменьшаются при увеличении степени замещения x от 550 К ($x=0$) до 510 К ($x=0,3$) для T_A , от 0,35 и 0,48 эВ ($x=0$) до 0,28 и 0,37 эВ ($x=0,3$) для E_1 и E_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1 High Energy Ferrite Magnets / H. Taguchi [et. al.] // 7th International Conference on Ferrites, Bordeaux, 3-6 september 1996 / Bordeaux Convention Center France. – Bordeaux Convention Center France. – Bordeaux, 1996. – P. 3-4.

2 Yamamoto, H. / Magnetic properties of anisotropic sintered magnets using Sr – La – Co system powders by mechanical compounding method / H. Yamamoto, G Obara // J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2000. – Vol. 47. – P. 796-800.

3 Yamamoto, H. Properties of *m*-type Ca-La-Nd ferrites / H. Yamamoto, T. Kawaguchi, M. Nagakura // IEEE Trans. – 1979. – Vol. 15. – P. 11

4 Сирота, Н.Н. Исследование свойств барий-стронций-кальциевых ферритов, содержащих оксид лантана / Н.Н. Сирота, В.И. Бондарь, Г.И. Фоменко // Физические свойства ферритов: Сб. науч. ст. / редкол.: Н.Н. Сирота (отв. ред.) [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1975. – 122 с.

5 Mössbauer studies for La-Co substituted strontium ferrite / D.H. Choi [et al.] // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 304, Iss. 1. – P. e243-e245.

УДК 54.057

М.Л. Бусурина, С.М. Бусурин

(Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка, РФ)

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время увеличивается количество фирм и спектр выпускаемых ими приборов – пожарных извещателей. Хорошей перспективой обладают извещатели, основанные на датчиках газа, что позволяет предотвратить возникновение пожара на стадии появления в атмосфере горючих паров. В свете требований безопасности на производственных участках это представляет значительный интерес для современной промышленности [1]. Для получения материалов, обладающих высокими параметрами газочувствительности, сейчас актуальными объектами являются оксиды со структурой перовскита (станнаты, титанаты) и шпинели (ферриты), обладающие практически важными электрическими и магнитными характеристиками. Некоторые оксидные соединения со структурой перовскита и шпинели способны проявлять газочувствительные свойства: станнаты ($(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{SnO}_3$), титанаты ($(\text{Sr}, \text{BaTiO}_3)$), ферриты ($(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$) и другие соединения щелочно- и редкоземельных элементов [2]. Синтез в оксидных системах был реализован за счет быстрого окисления металлического компонента реакционной системы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве активного окислителя применялись твердые соединения, выделяющие кислород при нагреве (пероксиды, перхлораты). При этом последние вводились в шихту либо в качестве компонента, участвующего в основной реакции формирования соединения (BaO_2 , SrO_2 и др.), либо как сверхстехиометрическая добавка, впоследствии удаляемая из продукта (NaClO_4). Помимо горючего и окислителя для получения качест-