

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(Национальный исследовательский университет)
Факультет «Материаловедение и металлургические технологии»
Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой
_____ (Михайлов Г.Г.)
_____ 2017 г.

«ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ
МЕТОДОМ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ».

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУРГУ – 22.03.01.2017.399.ПЗ ВКР

Руководитель работы, (к.т.н., доцент)
_____ (Винник Д.А.)
_____ 2017 г.

Автор проекта
студент группы П-436
_____ (Резвый А.В.)
_____ 2017г.

Нормоконтролер, (к.т.н., проф.)
_____ (Кузнецов Ю.С.)
_____ 2017 г.

Челябинск 2017

АННОТАЦИЯ

Резвый А.В.

Получение кристаллов гексаферрита бария методом спонтанной кристаллизации.

Челябинск: ЮУрГУ, П-436, 2017, 35 с.

1 табл., библиогр. список – 12 наим.

В работе изучен процесс получение монокристаллов гексаферрита бария методом спонтанной кристаллизации. Цель дипломной работы заключалась в получении и изучении монокристаллов гексаферрита бария методом спонтанной кристаллизации.

В работе были поставлены следующие задачи:

- 1) получение монокристаллов гексаферрита бария методом спонтанной кристаллизации;
- 2) провести исследования полученных монокристаллов, используя оптический микроскоп Nikon SMZ 745T, растровый электронный микроскоп JSM-7001F (JEOL) с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments;
- 3) получить дифрактограмму с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV;
- 4) сравнить полученную дифрактограмму с литературными данными.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Литературный обзор	5
1.1. Методы выращивания монокристаллов	5
1.1.1. Методы выращивания монокристаллов из расплава.....	5
1.1.1.1. Метод Чохральского	5
1.1.1.2. Метод Вернейля	7
1.1.1.3. Метод Киропулоса	9
1.1.2. Методы выращивания монокристаллов из растворов	10
1.1.2.1. Кристаллизация при испарении растворителя.....	10
1.1.3. Выращивание монокристаллов из газовой фазы	15
1.1.3.1. Химические транспортные реакции.....	16
1.1.4. Методы выращивания монокристаллов феррита бария.....	16
2. Экспериментальная часть.....	19
2.1. Оборудование	19
2.1.1. Установка для выращивания монокристаллов	19
2.1.2. Растровый электронный микроскоп с энергодисперсионным анализатором	20
2.2. Изучение химического состава и структуры монокристаллов	27
2.2.1 Химический состав монокристаллов	27
2.2.2 Структуры монокристаллов	30
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	32
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	33

ВВЕДЕНИЕ

Монокристалл — отдельный однородный кристалл, имеющий непрерывную кристаллическую решётку и анизотропию физических свойств. Внешняя форма монокристалла обусловлена его атомно-кристаллической решёткой и условиями (в основном скоростью и однородностью) кристаллизации. Медленно выращенный монокристалл почти всегда приобретает хорошо выраженную естественную огранку, при выращивании монокристаллов со средней скоростью, огранка монокристаллов проявляется слабо. При большой скорости кристаллизации вместо монокристалла образуются однородные поликристаллы и поликристаллические агрегаты, состоящие из множества различно ориентированных мелких монокристаллов. Примерами огранённых природных монокристаллов могут служить монокристаллы кварца, исландского шпата, алмаза, топаза. Большое промышленное значение имеют монокристаллы полупроводниковых и диэлектрических материалов, выращиваемые в специальных условиях. В частности, монокристаллы кремния и сплавов элементов III группы с элементами V группы таблицы Менделеева (например GaAs - арсенид галлия) являются основой современной твердотельной электроники. Монокристаллы металлов и их сплавов могут обладать повышенными прочностными свойствами и применяются в авиастроении и двигателестроении. Монокристаллы сверхчистых веществ обладают одинаковыми свойствами независимо от способа их получения [1].

1. Литературный обзор

1.1. Методы выращивания монокристаллов

В исследовательских лабораториях и промышленности выращивают кристаллы из паров, из расплавов, из растворов, из твердой фазы, синтезируют химическими реакциями, осуществляют электролитическую кристаллизацию, кристаллизацию из гелей и др. В настоящее время для выращивания кристаллов чаще всего применяют следующие методы выращивания:

- из расплавов,
- из растворов,
- из газовой фазы.

1.1.1. Методы выращивания монокристаллов из расплава

1.1.1.1. Метод Чохральского

Метод был разработан польским химиком Яном Чохральским и первоначально использовался им для измерения степени кристаллизации металлов (таких как олово, цинк, свинец). По некоторым, непроверенным сведениям, Чохральский открыл свой знаменитый метод в 1916 году, когда случайно уронил свою ручку в тигель с расплавленным оловом. Вынимая ручку из тигля, он обнаружил, что вслед за металлическим её пером тянется тонкая нить твёрдого олова. Заменяв перо ручки микроскопическим кусочком металла, Чохральский убедился, что образующаяся таким образом металлическая нить имеет монокристаллическую структуру. В экспериментах, проведённых Чохральским, получены монокристаллы размером около одного миллиметра в диаметре и до 150 см длиной.

Чохральский изложил суть своего открытия в статье «Новый метод измерения степени кристаллизации металлов», опубликованной в немецком журнале «Zeitschrift für Physikalische Chemie» (1918) (рисунок 1).

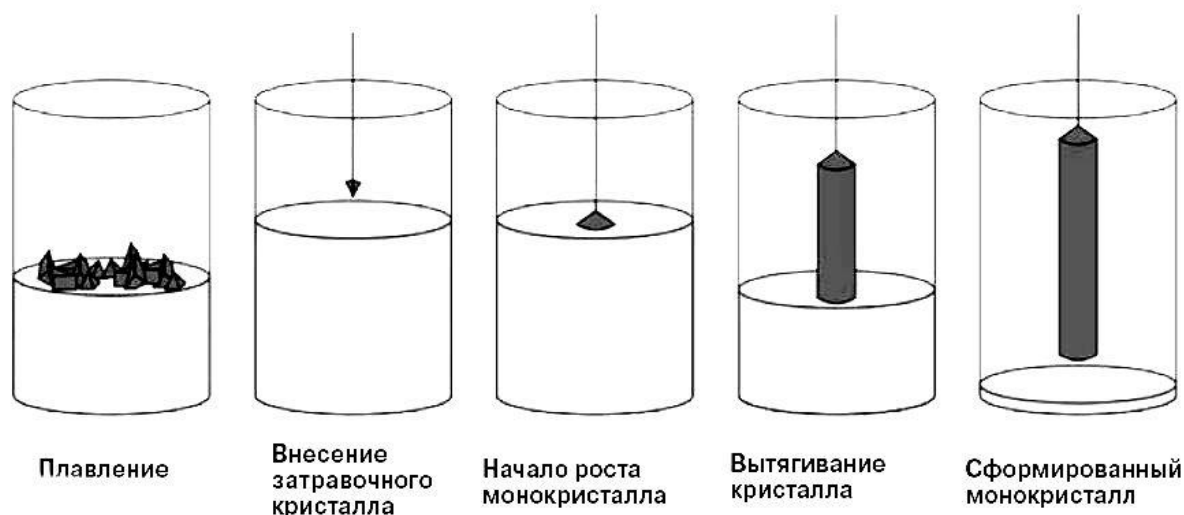


Рисунок 1. Последовательность этапов выращивания методом Чохральского

В тигель загружается шихта (например: кремний) и начинается процесс плавления при определенной температуре, выше температуры плавления (для кремния – 1415 °С). После в расплав вводится затравка, выдерживается некоторое время и затравка начинает подниматься, вращаясь и вытягивая монокристалл с определенной скоростью. Тигель вращается в противоположную сторону, что способствует оптимизации массообмена в расплаве. Начинается вытягивание монокристалла в более холодную зону. Диаметр растущего кристалла регулируется путем подбора скорости вытягивания и температуры расплава. В процессе вытягивания кристалл вращают с целью перемешивания расплава и выравнивания температуры на фронте кристаллизации.

После того как кристаллизация на конце затравки началась, растет цилиндр монокристалла длиной в несколько сантиметров, а после происходит формирование диаметра монокристалла за счет плавного понижения температуры в расплаве.

К завершению процесса температуру вновь поднимают выше температуры, при которой происходил рост для формирования цилиндрической формы монокристалла в несколько сантиметров. После

температуру медленно понижают и монокристалл извлекают из ростовой установки.

Метод Чохральского имеет преимущества по сравнению с аналогичными методами роста монокристаллов.

Одно из важнейших преимуществ метода - постоянство скорости роста. Это способствует получению бездислокационных монокристаллов с правильной ориентацией, упорядоченной кристаллической структурой, определенными оптическими и электрическими параметрами, высокой чистотой монокристалла и другими свойствами.

- Бесконтактный рост со стенками тигля не допускает попадание примесей в монокристалл;

- Вращения затравки и тигля в разные стороны позволяют оптимизировать массообмен в расплаве и сократить нерегулярную конвекцию и концентрационное переохлаждение в расплаве, влияющие на формирование структуры монокристалла и адсорбцию примесей [2].

1.1.1.2. Метод Вернейля

Метод Вернейля — способ выращивания монокристаллов, использующийся для искусственных драгоценных камней, преимущественно синтетических рубинов и сапфиров.

Как рубин, так и сапфир состоят в основном из оксида алюминия Al_2O_3 , окраска порождается малыми примесями других оксидов металлов. По методу Вернейля, смесь оксидов расплавляется в огне водородно-кислородной горелки (печи Вернейля), получившиеся капли в процессе охлаждения образуют кристалл.

Изобретённая в самом начале XX века технология по-прежнему, лишь с небольшими изменениями, широко используется при производстве искусственных камней на основе корунда.

Латунная трубка (рисунок 2) соединена с воронкой, снабженной боковым отверстием для полачи кислорода. Эта трубка вставлена в более

широкую латунную трубку также с боковым отростком для подачи водорода. Нижние концы концентрических трубок помещены в муфель из огнеупорной глины, внутри которого имеется «свеча» из огнеупорного материала. Эта «свеча» может перемещаться вертикально с помощью механизма. Внутри воронки помещен сосуд с сетчатым дном.

Небольшой молоток периодически отклоняется зубчаткой и, слегка ударяя о воронку, порошок окиси алюминия небольшими порциями просыпается через сетчатое дно сосуда и падает на свечу, конец которой омывается пламенем гремучего газа. Падающий порошок расплавляется газом и на конце свечи превращается в коническую затравку. Когда затравка достигает определенной величины и формы, изменяют условия горения газа, чтобы расплавить вершину конуса затравки, и далее так регулируют температуру пламени в вершине конуса. Эти условия обеспечивают выживание одного кристалла, ориентированного по градиенту температур. Ориентация нарастающей «Каплевидной массы вещества» будет соответствовать ориентации зерна.

Порошок Al_2O_3 ($\gamma-Al_2O_3$ в отличие от выращиваемых кристаллов $\alpha-Al_2O_3$) изготавливается обычно путем прокаливания в определенных условиях алюмоаммиачных квасцов. Кристаллы, получаемые этим методом, имеют вид опрокинутого конуса. Большие внутренние напряжения делают их хрупкими и легко рассыпающимися на мелкие осколки. Непрочными оказываются и детали, вырезанные из кристалла корунда, уже анизотропного в отношении механических свойств. В практике применения кристаллов корунда не безразлично, как ориентирован кристалл. Предварительно установить расположение главных кристаллографических осей удается только с большим трудом. В результате обработки деталей из кристалла корунда 75—80% его идет в отходы [3].

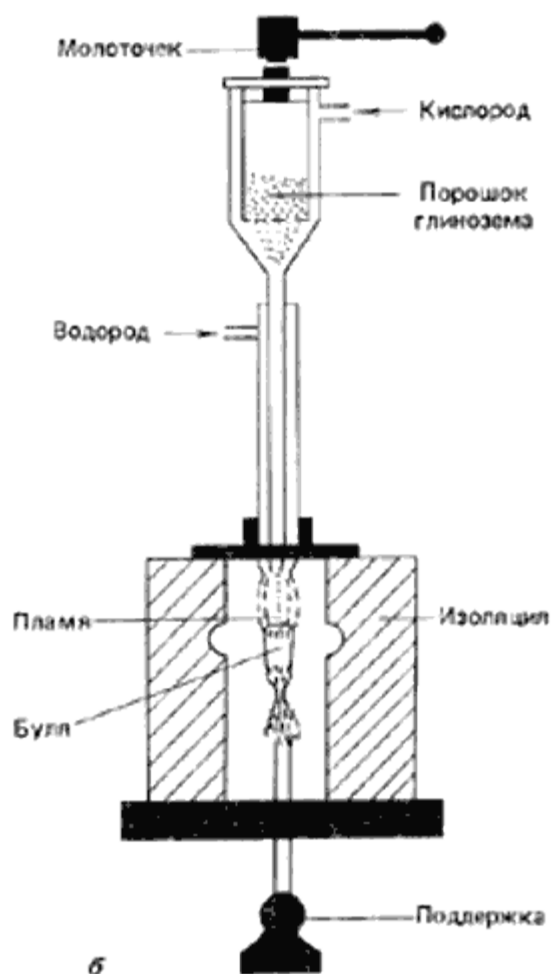


Рисунок 2. Установка Вернейля

1.1.1.3. Метод Киропулоса

Для выращивания особо чистых монокристаллов сапфира большого размера, пригодных для получения пластин для изготовления подложек с различной ориентацией и других изделий с высокими оптическими свойствами, обычно используют метод Киропулоса. Сырьем для него является порошковидный оксид алюминия. Этот сравнительно недорогой метод основан на выращивании кристаллов из расплава. При методе Киропулоса направленная кристаллизация обеспечивается за счет изменения температуры расплава при неподвижном тигле. Постепенное нарастание кристалла в виде полусферы происходит на затравке за счет непрерывного отвода тепла через кристалл с помощью водоохлаждаемого кристаллодержателя. По мере роста кристалл

постепенно вытягивают из расплава, вращая его вокруг собственной оси. При выращивании методом Киропулоса диаметр кристалла ограничивается лишь размерами тигля и может достигать 350 см и более. Для снижения остаточных напряжений, приводящих к растрескиванию, выращенные кристаллы подвергаются ростовому отжигу в специальных высоковакуумных отжиговых установках.

Лейкосапфир – монокристаллы оксида алюминия (Al_2O_3), прозрачная бесцветная разновидность сапфира. Сапфир – один из самых твердых минералов, оптически прозрачен, обладает высокой температурой плавления, исключительно стоек к разрушениям, в том числе в агрессивных средах. Обладает высокой теплопроводностью при низких температурах и рекордно высоким удельным электрическим сопротивлением.

Лейкосапфир синтезируется в промышленных масштабах. В настоящее время основное применение синтетического лейкосапфира – это изготовление подложек для светодиодов и интегральных кремниевых микросхем [4].

1.1.2. Методы выращивания монокристаллов из растворов

1.1.2.1. Кристаллизация при испарении растворителя

При выращивании кристаллов сернокислого лития $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ испарение регулируется с помощью охлаждаемой крышки, на которой испаряющаяся вода конденсируется и отводится из системы. Выращивание кристаллов $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ производится при температуре 95—100 °С. Ввиду малой и отрицательной температурной зависимости растворимости $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ в воде, температура кристаллизации поддерживается постоянной, а пересыщение обеспечивается за счет регулируемого слива конденсата. Кристаллы одноводного сульфата лития выращивают из слабокислых растворов (pH = 4,5—5,0).

При этом используются термостатированные стеклянные кристаллизаторы емкостью около 9 л, схематически изображенные на рисунке 3 [5].

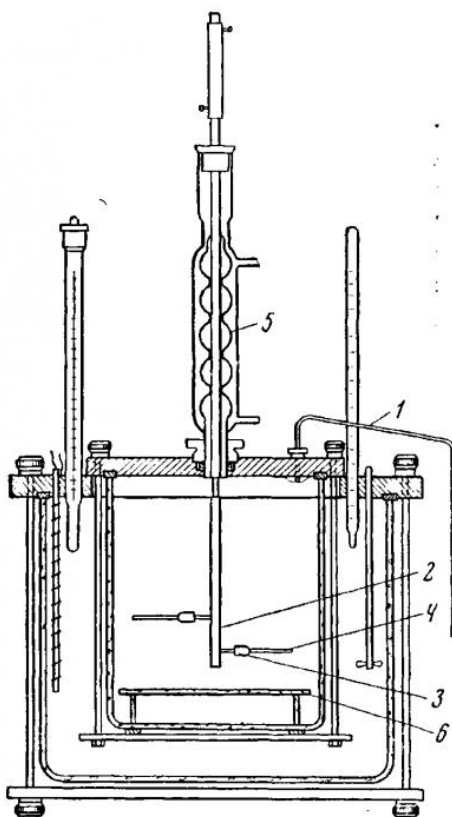


Рисунок 3. Схема термостатированного кристаллизатора: 1 - сифон;
2 – ось из металлического титана; 3 - цанговые зажимы;
4 - стержневые затравки; 5 - стеклянный шариковый холодильник;
6 - ложное дно

Отвод конденсата осуществляется по принципу работы сифона. Кристаллы сульфата лития выращивают с подпиткой — по мере слива конденсата добавляется свежий раствор. Для этого кристаллизатор соединяют с сосудом, из которого по принципу сообщающихся сосудов раствор постепенно поступает в кристаллизатор. Доставку раствора необходимо вести плавно, непрерывно и в количествах, равных количеству сливаемого конденсата. Кристаллоносителем служит вертикальная ось из металлического титана 2 с ввинчивающимися в нее горизонтальными

отростками, заканчивающимися цанговыми зажимами 3 для крепления стержневых затравок 4. Ось кристаллоносца проходит через укрепленный на крышке кристаллизатора стеклянный шариковый холодильник 5, применяемый для возврата конденсата. В кристаллизаторе на высоте 2 - 3 см укреплено ложное дно 6, в центре которого имеется отверстие диаметром около 5 см. Паразитические кристаллы отбрасываются движением раствора под ложное дно, где они имеют ограниченную - возможность роста и не мешают развитию основных кристаллов. Удлинение затравки (4 - 5 см) совпадает с осью кристалла (рисунок 5). Сечение затравки для облегчения регенерации берется минимальным, обычно около 3 мм. В собранный и нагретый примерно до 70 °С кристаллизатор заливают подогретый раствор сульфата лития в дистиллированной воде, подкисленной 0,5 - 1,5 г серной кислоты на 1 л раствора. Температура насыщения раствора (97 – 100 °С) определяется по плотности 1,213 - 1,214 (г/см³). Температура начала роста уточняется визуальным методом за регенерацией затравок и поддерживается постоянной ($\pm 0,2^{\circ}\text{C}$) в течение всего цикла выращивания.

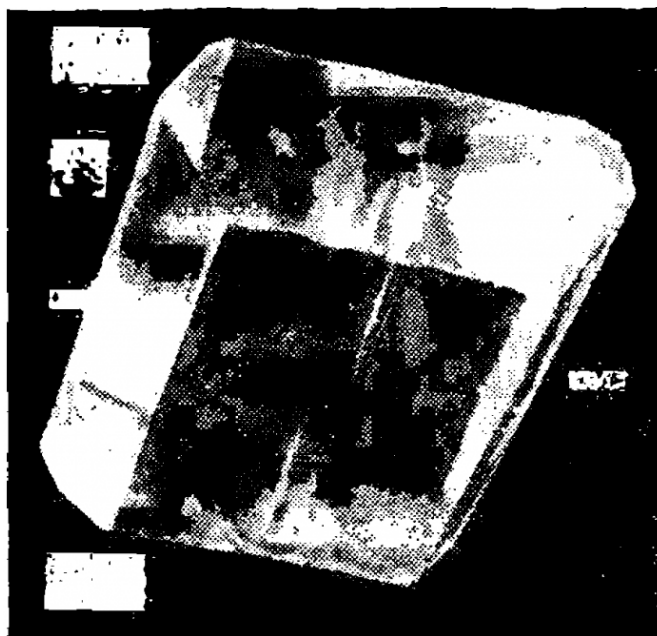


Рисунок 4. Кристалл сульфата лития.

Исходя из размеров установленных затравок, габитуса кристаллов и заданной скорости их роста, рассчитывается суточный график слива конденсата на весь цикл выращивания. Выращивание производится со скоростью (1 мм/сутки). По окончании выращивания раствор сливается, и кристаллизатор медленно охлаждается до комнатной температуры, после чего снимают кристаллы. Таким образом, за 40 - 60 суток выращиваются кристаллы массой до 400 г.

Крупные визуально однородные кристаллы без трещин оказалось возможным выращивать в форме ориентированных блоков (рисунок 4). Получение таких кристаллов производится в статическом режиме. В качестве затравки используется пластинка, вырезанная параллельно одной из медленно растущих граней кристалла. Она укладывается строго горизонтально на дно стеклянного круглого стакана и целиком его покрывает. В растворе потоки поднимаются вверх от любой точки горизонтальной поверхности кристалла, непрерывно перемешиваясь. В случае возникновения микро возвышений рост их тормозится восходящим потоком, который задерживается там до тех пор, пока соседние участки грани не догонят их в росте. Такой механизм роста позволяет получить визуально однородные кристаллы достаточно большого сечения и нужной формы из не перемешиваемых сильно пересыщенных растворов (по А. А. Штернбергу).

В большом 10-литровом стеклянном цилиндрическом кристаллизаторе может одновременно выращиваться до 10 кристаллов в химических стаканах емкостью 150 см³, устанавливаемых на решетчатой подставке из стеклянных трубок. Заполненный кристаллизатор покрывают стеклянным диском и герметизируют клеем. В диске имеются отверстия для контактного и контрольного термометра, трубки для слива конденсата и трубки, служащие для уравнивания давления внутри и вне кристаллизатора.

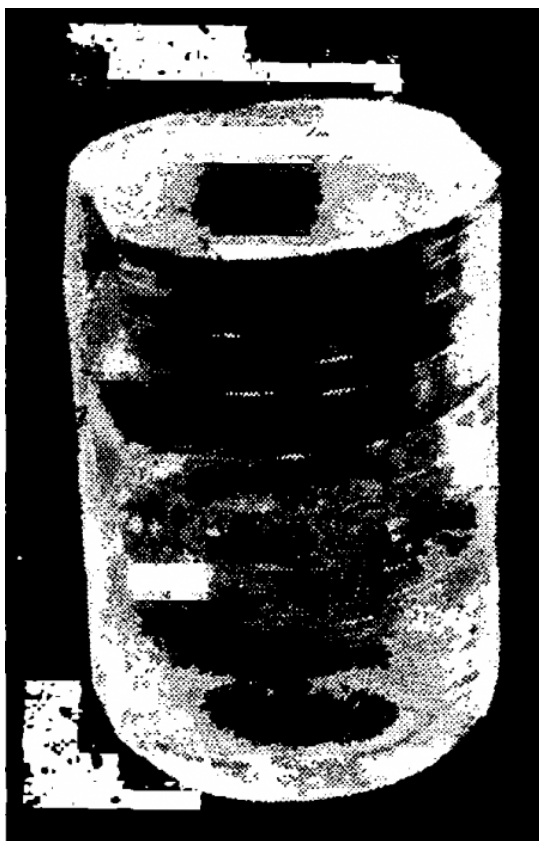


Рисунок 5. Кристалл сульфата лития в вынужденной (блочной) форме

Обогрев происходит с помощью обмотки из нихрома, прилегающей к боковой поверхности кристаллизатора. Скорость выращивания кристаллов регулируется количеством сливаемого конденсата. После завершения периода регенерации затравок слив конденсата остается постоянным, так как площадь растущей поверхности не меняется в продолжение всего цикла выращивания. Скорость выращивания, равная 1,5 - 2 мм/сутки.

В практике выращивания совершенных монокристаллов следует придавать особо важное значение качеству затравочных кристаллов. Для получения совершенных монокристаллов необходимы совершенные затравки. Это положение распространяется на все случаи выращивания кристаллов на затравках из любого агрегатного состояния. Растущий на затравке монокристалл, как правило, наследует дефекты затравки. Наиболее устойчивой «наследственностью» обладают дислокации.

С уменьшением размера затравки уменьшается ее влияние на качество выращиваемого кристалла. Влияние это осуществляется, прежде всего через

слоей, приходящийся на регенерацию поверхности затравки. Для обеспечения равномерной однородной регенерации необходимо поверхность затравки подвергнуть соответствующей предварительной обработке (например, травлению). Плохая регенерация является одной из причин растрескивания кристаллов при их обработке. Вокруг затравок малого размера легче обеспечить постоянные условия регенерации ее поверхности: постоянную концентрацию основного и примесного вещества, постоянные пересыщение и температуру.

Считается целесообразным использование затравки, выросшей в тех же условиях, в которых на ее поверхности будет расти кристалл [6].

1.1.3. Выращивание монокристаллов из газовой фазы

Механизм роста кристаллов из паров достаточно хорошо изучен. Кристаллизация из паров имеет ряд характерных преимуществ. Во-первых, рост может идти при низких температурах, т. е. с малым содержанием дефектов (малой плотностью дислокаций, сниженной концентрацией вакансий). Во-вторых, влияние тигля на процесс получения кристалла становится, малым. В-третьих, для роста из пара требуется простая аппаратура, обеспечивающая лишь поддержание необходимых температурных условий. В-четвертых, при выращивании кристаллов при помощи необходимой аппаратуры, легко регулировать стехиометрический состав соединения. Наконец, при выращивании из паров можно получить кристаллы с правильной огранкой и совершенными поверхностями граней.

Кристаллизации из паров свойственны и некоторые ограничения. В настоящее время этим методом выращивают относительно небольшие кристаллы. Но имеются все основания полагать, что при стабилизации условий роста на длительное время можно выращивать крупные кристаллы. Способ кристаллизации вещества из паров особенно пригоден для тех веществ, которые в обычных условиях сразу переходят из твердого состояния в парообразное и обратно, минуя жидкую фазу. Слишком малая

упругость пара исходного вещества или компонентов делает невозможным выращивание кристаллов из паров, но можно предполагать, что эти трудности окажутся преодолимы при удачном подборе условий кристаллизации [7].

1.1.3.1. Химические транспортные реакции

Методы химических транспортных реакций получили наиболее широкое применение для выращивания эпитаксиальных полупроводниковых пленок германия, кремния, карбида кремния, а также монокристаллов тугоплавких металлов. Различают методы, в которых перемещение газа происходит посредством диффузии, конвекции. В первых двух методах кристаллизации осуществляется в замкнутых системах. Применение метода потока целесообразно в тех случаях, когда реакция протекает с большой скоростью и приводит к достаточно полному выделению транспортируемого вещества.

Диффузионные методы применяются особенно часто. Для этого используются ампулы из стекла или кварца или установки с четко разграниченными зонами. Наполнение ампулы веществами требует большой аккуратности, ибо даже ничтожные количества загрязнений (микрограммы) могут повлиять на процесс транспорта. Ампулы из кварца и транспортируемое вещество тщательно обезгаживают в глубоком вакууме. Легколетучие вещества (HCl , Br_2 , I_2) предварительно конденсируют в капиллярах, а затем помещают в специальные ампулы, припаянные к установке. После отпайки ампулы от вакуумной системы капилляры вскрывают с помощью «магнитного молотка» [8].

1.1.4. Методы выращивания монокристаллов феррита бария

В системе $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ наряду с ферритом бария $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ образуются и другие соединения. Установлено, что синтез гексаферрита бария, в основном, протекает через промежуточную стадию

образования моноферрита BaFe_2O_4 , кристаллизующегося в семи модификациях, образование которого по реакции начинается при температуре около $700\text{ }^\circ\text{C}$. Образование гексаферрита бария:



происходит при температурах, превышающих $900\text{ }^\circ\text{C}$, и полностью заканчивается лишь при температурах $1150 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$. В технологии ферритов широко используется метод получения поликристаллических ферритовых порошков из химически соосаждённых смесей гидроксидов, оксалатов, сульфатов и других солей. Выделяют три различных способа синтеза ферритов из соосаждённых смесей:

- совместное соосаждение гидроксидов соответствующих металлов с последующим термическим разложением и ферритизацией при $800-1000\text{ }^\circ\text{C}$;
- получение смесей солей соответствующих металлов с последующей дегидратизацией, термическим разложением и ферритизацией при $800 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$;
- получение твёрдых растворов изоморфных солей с последующим термическим разложением и ферритизацией при $800 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$.

При этом отмечается, что синтез ферритов из совместно соосаждённых гидроксидов и солей позволяет избежать стадии диффузионного переноса через слой продуктов реакции, то есть проводить синтез при более низких температурах. При этом образуются ферриты несовершенной структуры, с большим числом дефектов, для устранения которых необходимо прокалывание продуктов при $800-1000\text{ }^\circ\text{C}$ – при температурах их синтеза из механических смесей оксидов. Однако

синтезированные из соосаждённых смесей ферриты получают более однородными по составу и структуре. В отечественной и зарубежной практике изготовления гексаферритов наиболее широко используют обычную керамическую технологию. В качестве исходных компонентов применяют Fe_2O_3 и BaCO_3 , который при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается на BaO и CO_2 . Реакция ферритизации протекает при $1100\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$ [9].

2. Экспериментальная часть

2.1. Оборудование

2.1.1. Установка для выращивания монокристаллов

Установка для выращивания монокристаллов представляет собой кристаллизационную печь, внутри которой помещен корундовый цилиндр, вокруг которого располагаются нагревательные силитовые стержни. Внутри корундового цилиндра помещали тигель, чтобы тигель находился в изотермической зоне. Для обеспечения теплоизоляции между кожухом печи и корундовым цилиндром засыпается и утрамбовывается шамотная крошка из шамотно-волокнистой плита (ШВП), а сверху и снизу уплотняется асбестом. Для контроля температуры к корундовому цилиндру подводят термопару.

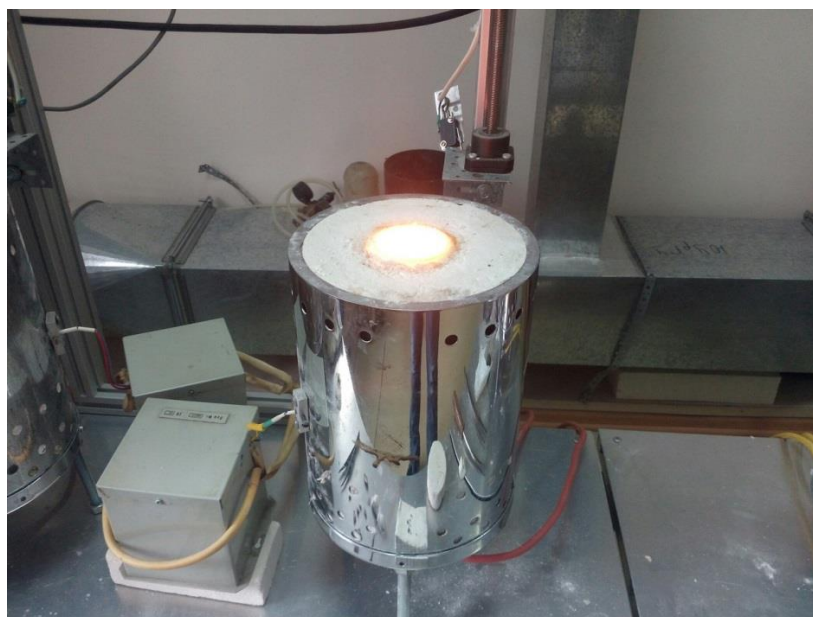


Рисунок 6. Установка для выращивания монокристаллов

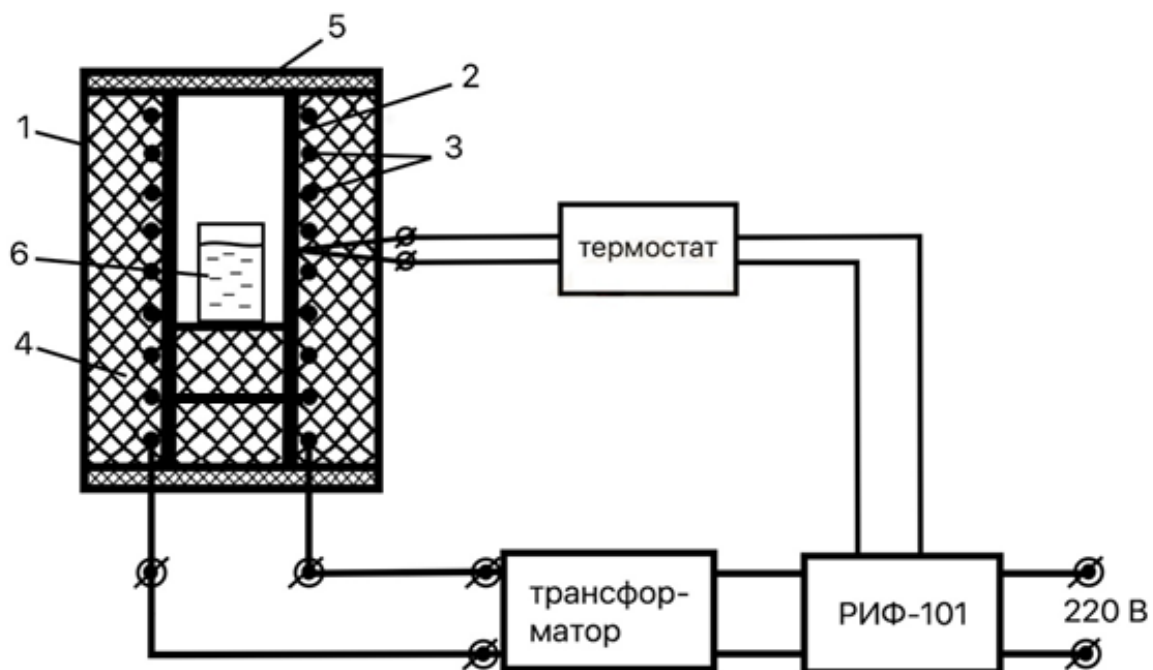


Рисунок 7. Схема установки для выращивания монокристаллов:

- 1 – металлический кожух; 2 – корундовая труба;
- 3 – нагревательные силитовые стержни; 4 – шамотная крошка;
- 5 – асбестовый уплотнитель; 6 – тигель с расплавом

2.1.2. Растровый электронный микроскоп с энергодисперсионным анализатором

Многозадачный, высокоэффективный микроскоп JSM-7001F с низким энергопотреблением (2 кВА) снабжен уникальной комбинацией пушки «In-lens», позволяющей эффективно собирать электроны и поддерживать высокий ток пучка с помощью подогреваемого автоэмиссионного катода и линзы с оптимальным углом апертуры для формирования тонкого зонда, даже при высоких токах (до 200nA).

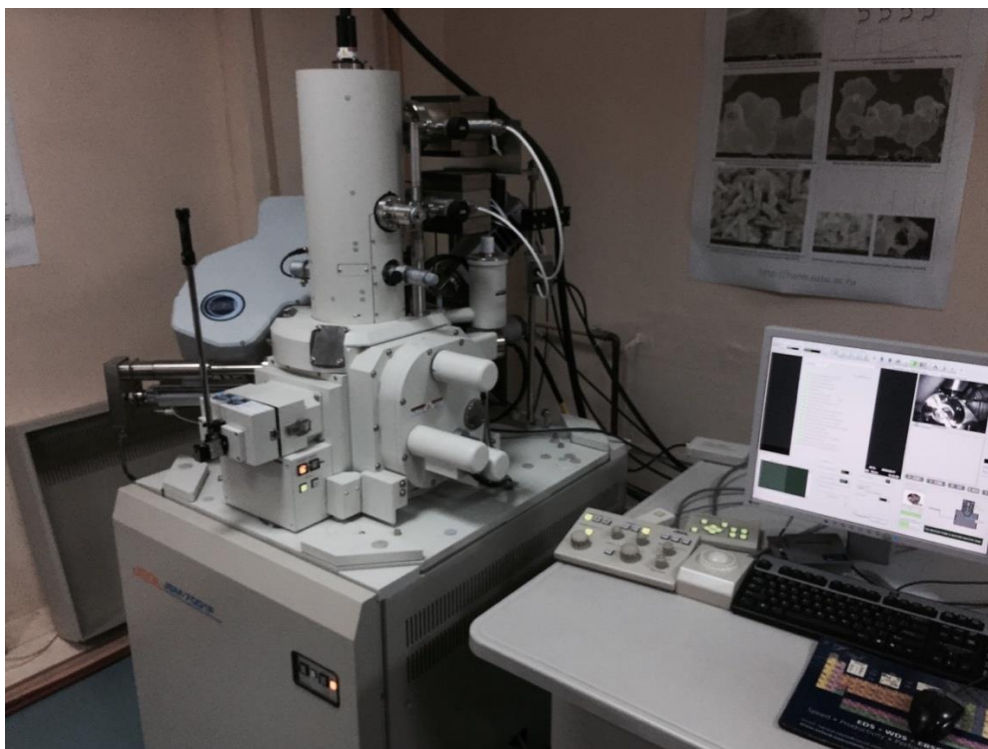


Рисунок 8. Растровый электронный микроскоп JSM-7001F (JEOL)
с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments

Микроскоп JSM-7001F позволяет поддерживать высокий ток пучка с высокой стабильностью, и одновременно получать изображения высокого разрешения в широком диапазоне увеличений без необходимости менять апертуру.

Небольшой размер зонда гарантируется даже при низких ускоряющих напряжениях и высоких токах. Такой режим весьма удобен при работе с наноразмерными структурами и необходимостью элементного анализа малых областей образца. Самая малая апертура дает ток зонда, достаточный для анализа и получения картин дифракции отраженных электронов, также и при работе на высоких увеличениях. Большая камера образцов позволяет работать с образцами размером до 200 мм. Уникальные характеристики микроскопа позволяют использовать его в качестве электронного литографа, оснащая прибор соответствующими устройствами.

В данном микроскопе используется электронная пушка T-FE, позволяющая размещать различные приборы для анализа и получать

устойчивый ток зонда с порядком величины от пико амперов (пА) до сотен наноамперов (нА). Кроме того, первая конденсорная линза, расположенная непосредственно под эмиттером электронной пушки, обеспечивает высокое разрешение даже при высоком токе зонда, превышающем наноампер (нА).

Экран управления позволяет переключаться между режимами наблюдения в зависимости от задачи, например, наблюдение изображения, проведение анализа или сравнение изображений.

Кроме того, для микроскопа имеется широкий диапазон дополнительного оборудования, позволяющего выполнять обнаружение и анализ вторичных электронов, отраженных электронов, проходящих электронов, характеристического рентгеновского излучения и других сигналов, генерируемых при облучении образца электронным зондом. При сочетании различного дополнительного оборудования можно выводить информацию для нескольких пользователей, расширяя сферу применения микроскопа. В частности, при использовании вместе с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром данный микроскоп позволяет выполнять анализ элементов в микроскопической области поверхности образца и наблюдать распределение элементов с высокой точностью и производительностью без повреждения образца. Микроскоп применяется для исследования в таких областях, как металлургия, добыча полезных ископаемых, производство полупроводников, биология и разработка новых материалов, а также в различных промышленных технологиях.

Энергодисперсионный анализатор (рисунок 9) на данный момент является самой распространенной приставкой к электронным микроскопам. Он устанавливается на колонну любого электронного микроскопа (растрового или просвечивающего) и позволяет решать примерно 90% всех задач микроанализа.



Рисунок 9. Энергодисперсионный анализатор Oxford Instruments

Принцип работы ЭДА заключается в следующем: пучок электронов падает на поверхность образца и взаимодействует с материалом, в результате чего возникает, в том числе, характеристическое рентгеновское излучение, которое регистрируется полупроводниковым детектором ЭДА. Система обработки сигнала затем разделяет рентгеновские фотоны по энергиям и, таким образом мы получаем полный спектр, по которому судим об элементном составе образца-мишени.

Энергодисперсионный микроанализ широко применяется для определения элементного состава образцов практически во всех областях науки и промышленности: в горнодобывающей промышленности, машиностроении, металлургии, энергетике, полупроводниковой промышленности, ювелирном деле, полиграфии, криминалистике, геологии, физике, химии, биологии, экологии, археологии.

2.1.3. Порошковый дифрактометр

Порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV (рисунок 10) представляет собой многоцелевой рентгеновский дифрактометр. Внедрение СВО оптики (СВО – Cross Beam Optics), запатентованной компанией Rigaku на постоянной основе. Ultima IV – дифрактометр с полностью автоматической юстировкой всей системы. Также у пользователя имеется возможность выбора геометрию измерения (параллельный пучок или фокусирующий). Благодаря этим возможностям, дифрактометр используется для решения широкого круга прикладных задач.

Рентгеновский дифрактометр состоит из источника рентгеновского излучения, рентгеновского гониометра, в который помещают исследуемый образец, детектора излучения и электронного измерительно-регистрирующего устройства. Детектором в рентгеновском дифрактометре служит не фотоплёнка, как в рентгеновской камере, а счётчики квантов (сцинтилляционные, пропорциональные, полупроводниковые счётчики или счетчики Гейгера - Мюллера). Дифракционную картину образца в рентгеновском дифрактометре получают последовательно: счётчик перемещается в процессе измерения и регистрирует попавшую в него энергию излучения за определённый интервал времени. По сравнению с рентгеновскими камерами рентгеновские дифрактометры обладают более высокой точностью, чувствительностью, большей экспрессностью. Процесс получения информации в рентгеновском дифрактометре, может быть полностью автоматизирован, поскольку в нём отсутствует необходимость проявления фотоплёнки, причём в автоматическом рентгеновском дифрактометре прибором управляют ЭВМ [10].

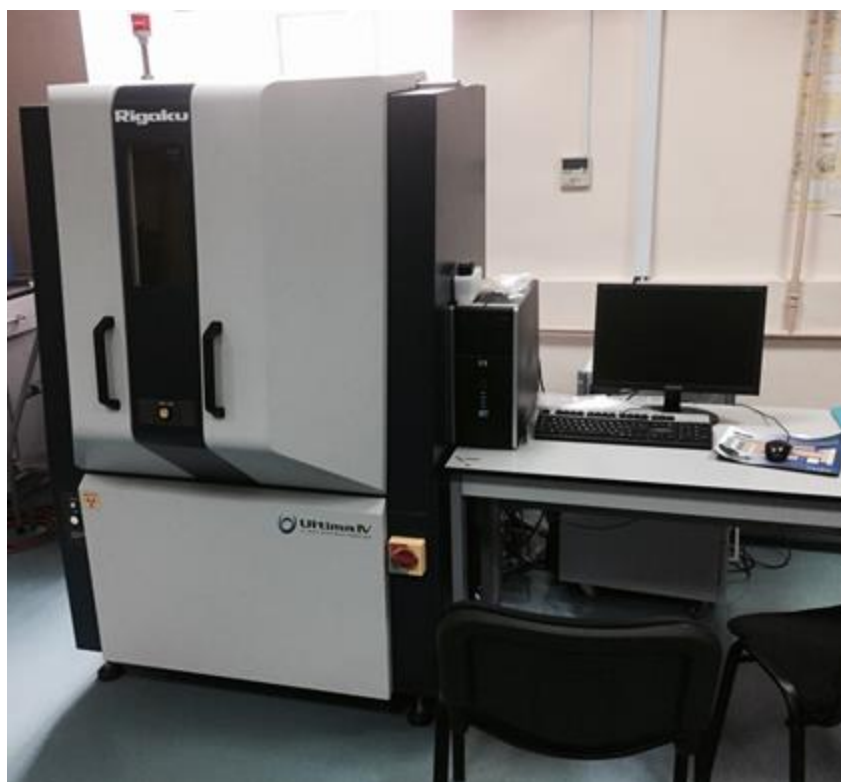
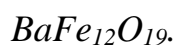


Рисунок 10. Порошковый дифрактометр RigakuUltima IV

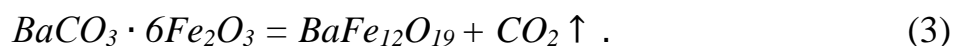
2.2. Выращивание монокристаллов гексаферрита бария

В экспериментальной работе для получения $BaFe_{12}O_{19}$ использовали раствор на основе Na_2O . Опираясь на опыт Гамбино [11] была взята навеска общей массой 20 грамм, содержащая $BaCO_3$, Fe_2O_3 , Na_2CO_3 . Для этого произвели расчет исходной шихты.

Формула гексаферрита бария:



Её можно представить таким образом:



Молярная доля компонента шихтовой смеси:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (4)$$

Для приготовления шихты нужно взять:

$$x_{BaCO_3} = 1/7;$$

$$x_{Fe_2O_3} = 6/7.$$

Расчет выполнен для заданного общего количества 1 моль, тогда:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \text{ тогда } x_i = n_i, \quad (5)$$

Пересчитаем молярные доли в массовые:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i}; n_i = \frac{m_i}{M_i} \rightarrow m_i = n_i \cdot M_i, \quad (6)$$

$$w_i = \frac{n_i \cdot M_i}{n(\text{BaCO}_3) \cdot M(\text{BaCO}_3) + n(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}, \quad (7)$$

$$M_{\text{BaCO}_3} = 197,34 \text{ г/моль}; M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159,69 \text{ г/моль};$$

$$w_{\text{BaCO}_3} = 0,1708, w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,8292;$$

$$m_i = \sum m_i \cdot \quad (8)$$

При массе навески 20 г, масса компонентов:

$$m_{\text{BaCO}_3} = 3,4157 \text{ г}; m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 16,5848 \text{ г}.$$

В качестве флюса использовали Na_2CO_3 в количестве 26,3 масс % [11].

Основной состав смеси в молярном соотношении будет следующим:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 - 26,3\%; \text{BaCO}_3 - 12,6\%; \text{Fe}_2\text{O}_3 - 61,1\%.$$

Вещества предварительно просушены в печи (400 °С). Компоненты были взяты в необходимом соотношении, перетерты в агатовой ступе (на протяжении 3 часов) и засыпаны в тигель. Тигель помещали в печь сопротивления. Нагрев производили до температуры 1260 °С. Фехралевые нагреватели имеют максимальную температуру 1330 °С. Из-за потери тепла нагревателя внутри корундовой трубы, максимальная температура внутри печи, обеспечивающая 2 месяца работы печи, не превышает 1260 °С. В литературе, наиболее полный анализ системы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Na}_2\text{O}$ провели Гамбино и Леонард. Они установили, что именно 26,3 масс % [11] обеспечивают гомогенизацию расплава при температуре 1260 °С. Более того эта температура является оптимальной т.е. обеспечивает стабильный рост гексаферрита бария. После нагрева, выдерживали 3 часа для гомогенизации. Затем охлаждали со скоростью 4°С/час до температуры 900 °С. После этого печь отключали. После полного остывания закристаллизованный расплав

кипятили в 10 % водном растворе азотной кислоты. После кипячения расплава были получены монокристаллы гексаферрита бария.

2.2. Изучение химического состава и структуры монокристаллов

Изучили полученные монокристаллы гексаферрита бария на оптическом микроскопе Nikon SMZ 745T. Кристаллы достигают в размерах примерно 130-190 нм, для дальнейшего изучения химического состава и структуры образцов был использован растровый электронный микроскоп JSM-7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments и порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV.

2.2.1 Химический состав монокристаллов

Для изучения химического состава подготовили кювету, на которую расположили полученные кристаллы. Поместив образец в растровый электронный микроскоп JSM-7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments. После чего в микроскопе на мониторе было получено увеличенное изображение исследуемых кристаллов (рисунки 11– 14).

С помощью энергодисперсионного анализатора определили химический состав образца. Исследовали 2 микроучастка поверхности. Химический состав образца в атомных % представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав образца гексаферрита бария, ат. %

№ Спектра	Fe	Ba
1	36,01	3,30
2	36,80	3,46
Среднее	36,41	3,38

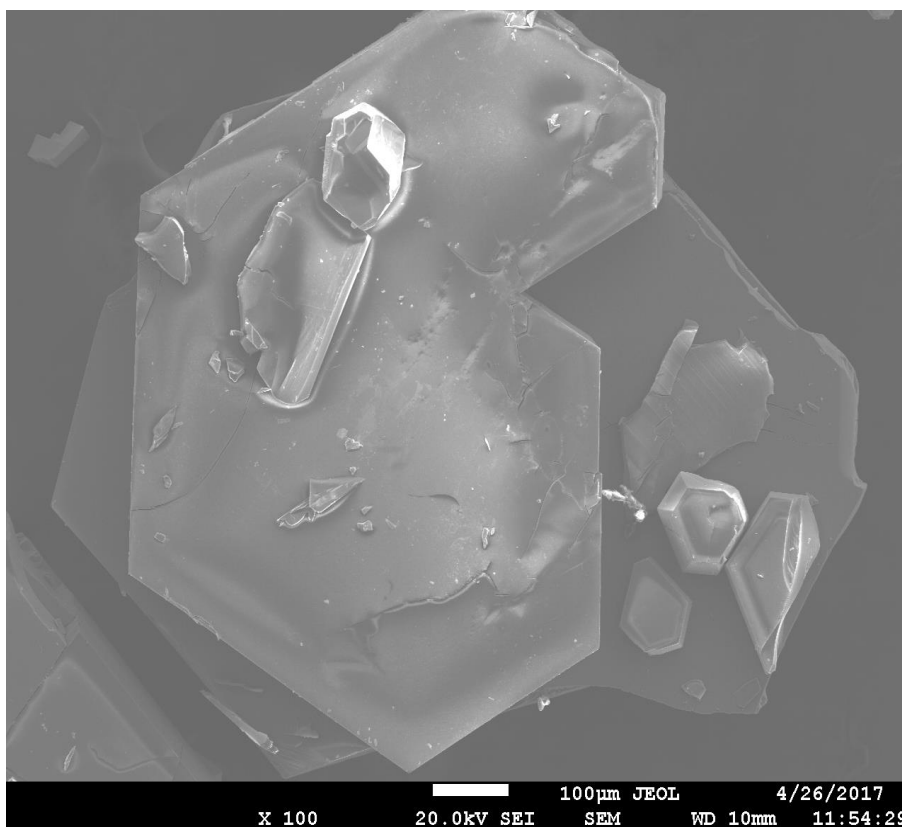


Рисунок 11. Увеличенное изображение исследуемого кристалла x100

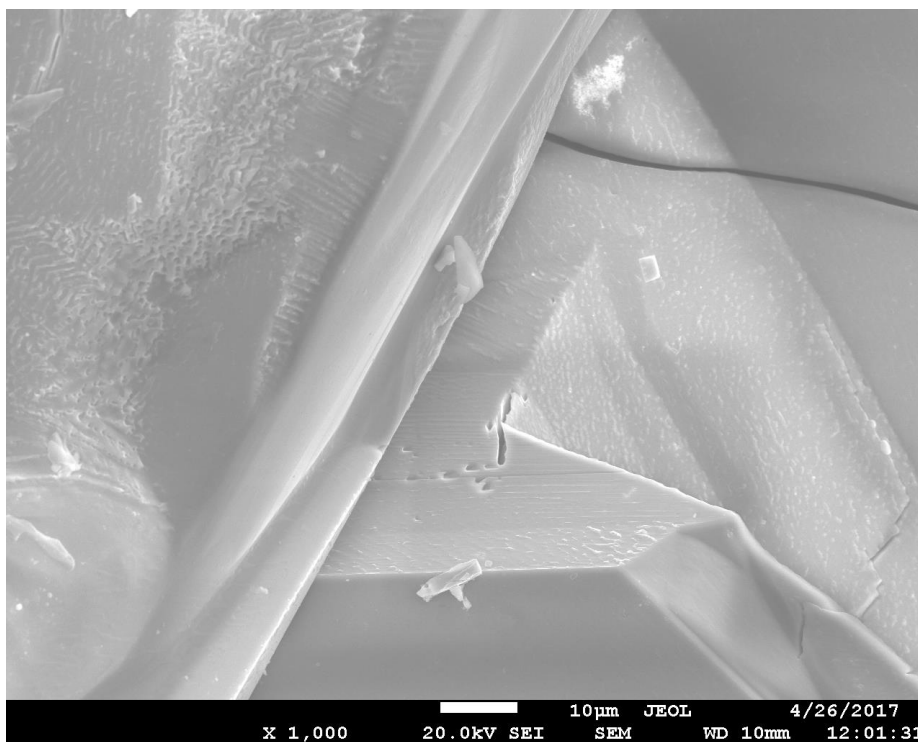


Рисунок 12. Увеличенное изображение исследуемого кристалла x1000

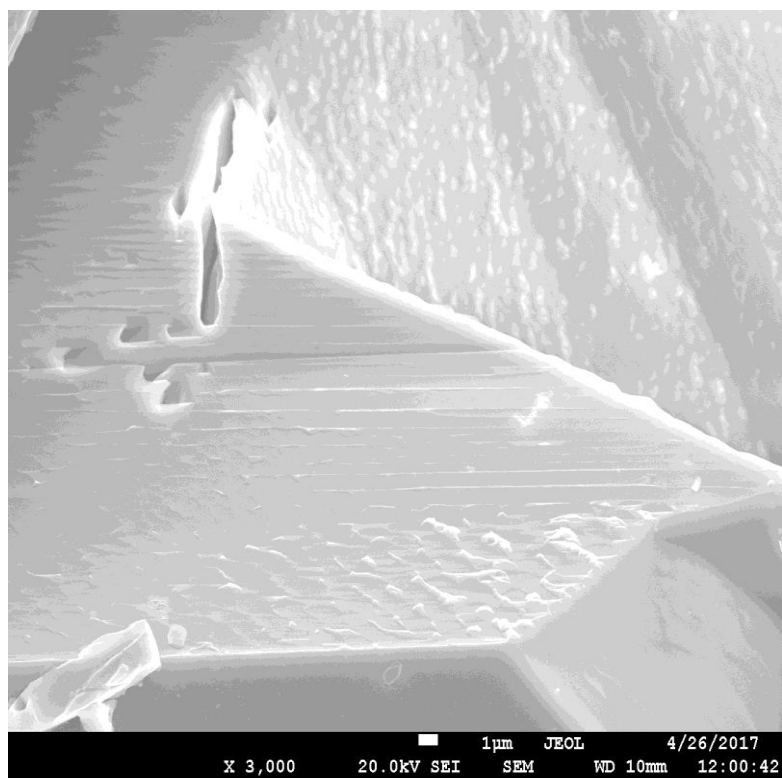


Рисунок 13. Увеличенное изображение исследуемого кристалла x3000

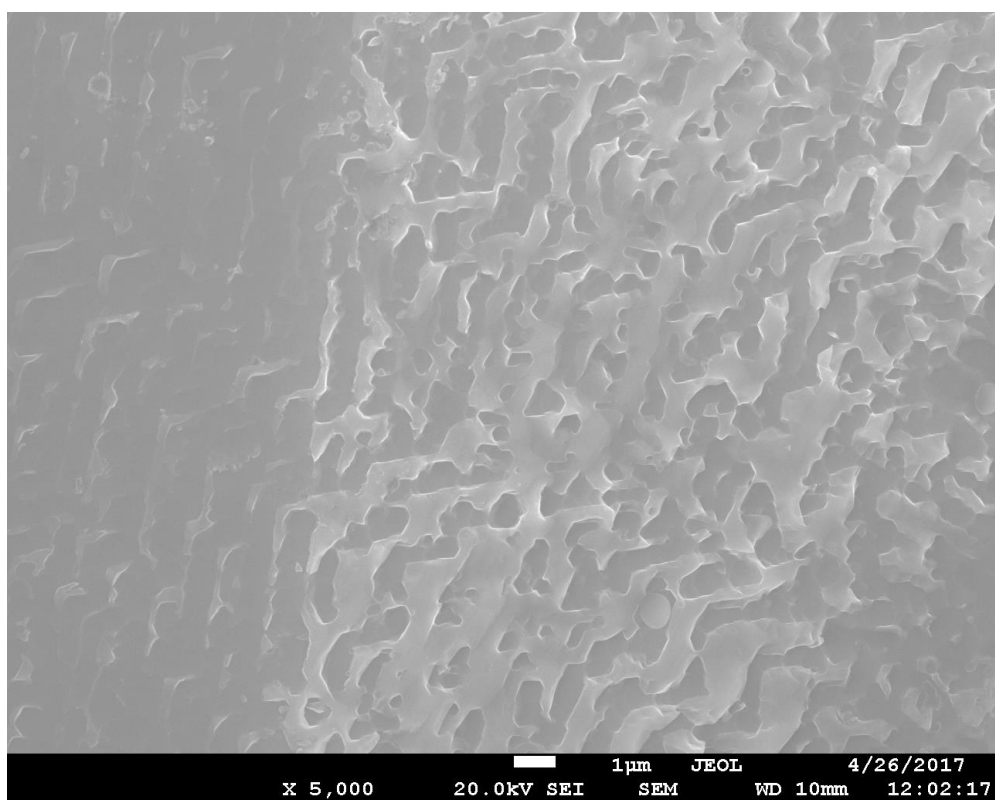


Рисунок 14. Увеличенное изображение исследуемого кристалла x5000

2.2.2 Структуры монокристаллов

Для исследования структуры полученные кристаллы измельчили до состояния мелкодисперсного порошка, который равномерно распределили тонким слоем на кювете и поместили в порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV (рисунок 15). Рентгенографическое исследование проводили в диапазоне углов 2θ от 15° до 90° со скоростью 1° в минуту. По завершению полученные данные были обработаны в программе Excel, получили дифрактограмму нашего образца (рисунок 16). На основе полученной дифрактограммы установлено, что полученный порошок по структуре соответствует гексаффериту бария.

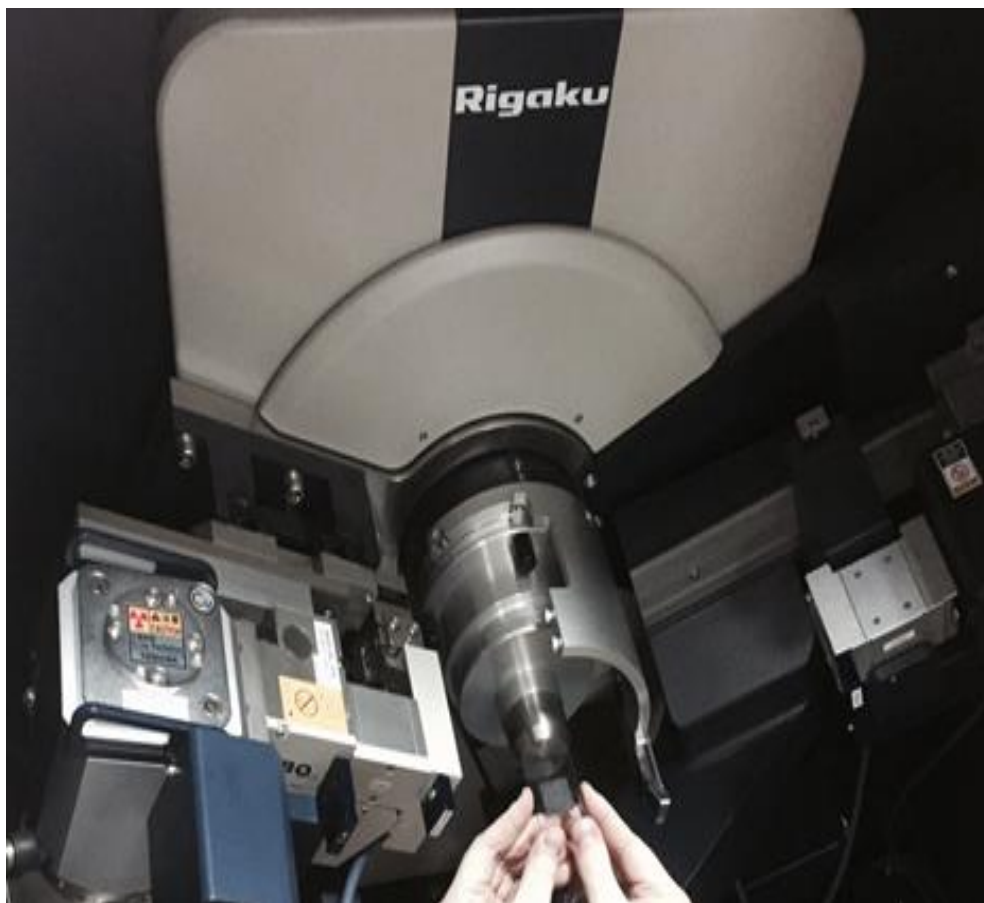


Рисунок 15. Установка исследуемого образца в дифрактометр

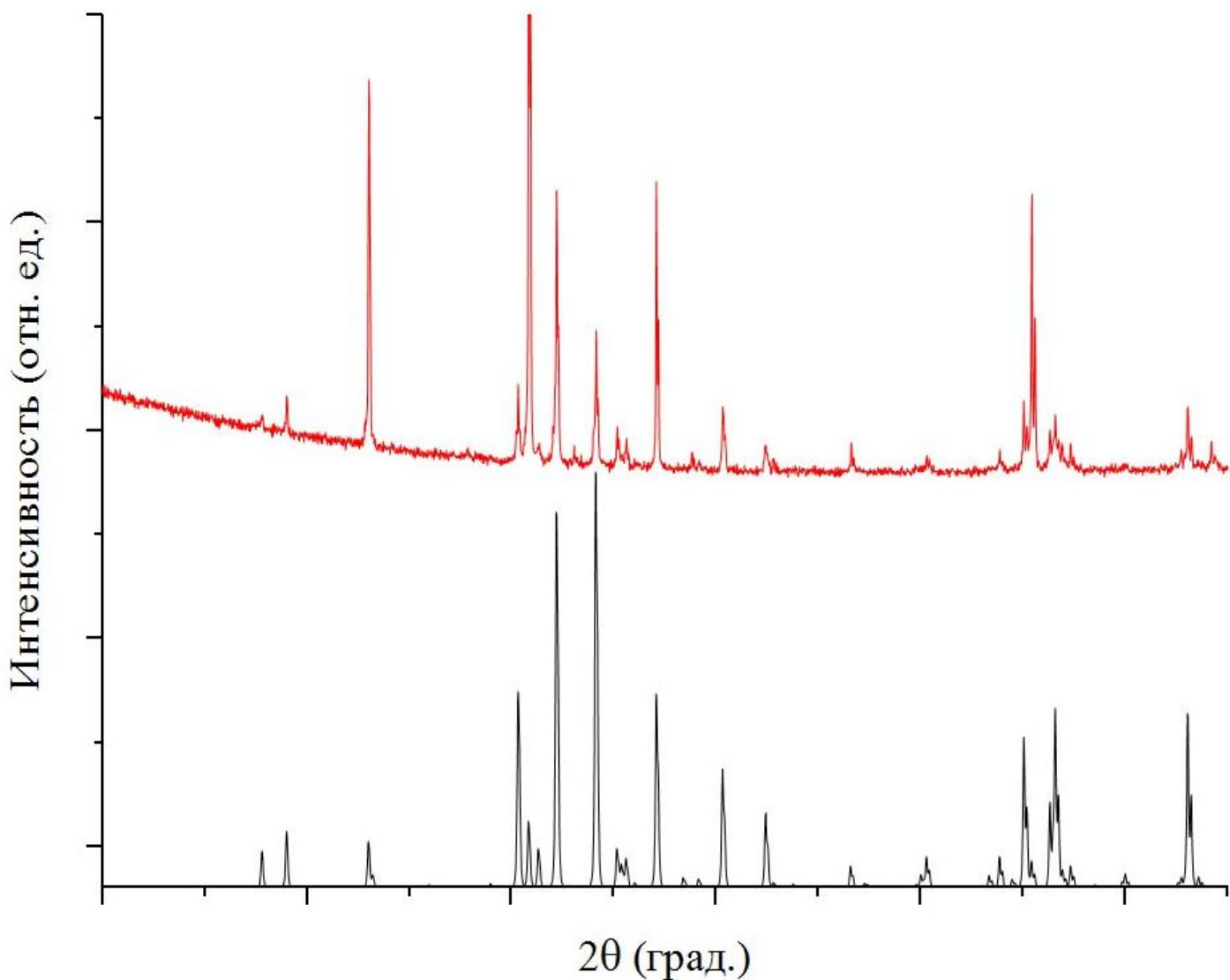


Рисунок 16. Сравнение дифрактограмм исследованного образца (верхняя дифрактограмма) и дифрактограммы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ приведенной в статье Тоунса [12] (нижняя дифрактограмма)

Экспериментальная дифрактограмма имеет тот же набор пиков, что и дифрактограмма опубликованной ранее в статье [12], несовпадение интенсивности связано с магнитной анизотропией, что вызывает текстурирование образца. Это доказывает, что проведенный рентгенофазовый анализ подтвердил, что полученный образец соответствует по фазовому составу требуемому - гексаферриту бария.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе работы были изучены способы выращивания монокристаллов: из расплава (метод Чохральского, метод Вернейля, метод Киропулоса); из раствора, из газовой фазы; метод выращивания фаз гексаферрита бария. Используя статью Гамбино [11], рассчитали основной состав смеси. В молярном соотношении получился следующим: Na_2CO_3 – 26,3%; BaCO_3 – 12,6%; Fe_2O_3 – 61,1%. В печи сопротивления вырастили монокристаллы гексаферрита бария. Используя оптический микроскоп Nikon SMZ 745T, растровый электронный микроскоп JSM-7001F (JEOL) с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments и порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV, изучили получившие монокристаллы гексаферрита бария. Получили дифрактограмму, которую мы сравнили с полученной ранее в статье [12], можем утверждать, что исследованный образец соответствует по фазовому составу гексаферриту бария.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горкин А.П., Белов Г.И. Техника/А.П. Горкин, Г.И. Белов.- М: Изд-во Росмэн, 2006г.-488с.
2. Чернов А.А. Современная кристаллография/ А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. – М.: Наука, 1980 г.-401 с.
3. Вильке К.Т. Методы выращивания кристаллов/ К.Т. Вильке, Л. А. Рейхерт перевод с нем. Т. Г. Петров, Ю. О. Пунин.- СПб.: Недра, 1968г.-423 с.
4. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников/ И. А. Случинская – М.: Мир, 2002 г.-376 с.
5. Петров Т.Г. Выращивание кристаллов из растворов/ Т.Г. Петров, Е.Б. Трейвус, Ю.О. Пунин, А.П. Касаткин – СПб.: Недра, 1983г.-200 с.
6. Шаскольская М. П. Кристаллы/ М. П. Шаскольская - М.: Наука, 1985 г.-208 с.
7. Шефтель В.О. Полимерные материалы/ В.О. Шефтель – СПб.: Химия, 1982г.-240 с.
8. Мегаэнциклопедия Кирилла и Мефодия. <http://megabook.ru/>
9. Летюк Л.М. Химия и технология ферритов: учеб. пособие для вузов/ Л.М. Летюк, Г.И. Журавлёв - СПб.: Химия, 1970 г.-256 с.
10. Лиопо В.А. Рентгеновская дифрактометрия/ В.А. Лиопо, В.В. Война -Гродно: ГрГУ, 2003 г., 31-35 с.
11. Gambino R.J. Growth of Barium Ferrite Single Crystals/ R.J. Gambino and F. Leonhard - Journal of the American Ceramic Society, 1961. V. 44. № 5. p. 221–224.
12. Townes W.D. The crystal structure and refinement of ferromagnetic barium ferrite, BaFe₁₂O₁₉/ W.D. Townes, J.H. Fang and A. J. Perrotta - Z. Kristallogr., 1967. p. 437-449.