

- полупроводников и их расплавов вблизи точки плавления//Химическая связь в кристаллах и их физические свойства. Минск: Наука и техника, 1976. Т. 1. С. 224—230.
8. Сереева Л. А. Поверхностная энергия и критические зародыши некоторых полупроводников $A^N B^{8-N}$ //Синтез и рост совершенных кристаллов и пленок полупроводников. Новосибирск: Наука, 1981. С. 33—38.
9. Бабкин Е. В. Наведенная магнитная анизотропия в эпитаксиальных кристаллах феррита марганца: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1980. 24 с.
10. Садилов К. А. Монокристаллические пленки кобальтового феррита: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Куйбышев: Куйбыш. гос. пед. ин-т, 1974. 24 с.
11. Александров Л. Н., Сидоров Ю. Г., Криворотов Е. А. Газотранспортная эпитаксия//Полупроводниковые пленки для микроэлектроники. Новосибирск: Наука, 1977. С. 58—105.
12. Пинтус С. М., Стенин С. И., Торопов А. И., Труханов Е. М. Анализ морфологической стабильности тонких гетероэпитаксиальных пленок//Тез. докл. VII конф. по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск, 1986. Ч. I. С. 34—35.
13. Александров Л. Н. Эпитаксиальный рост полупроводниковых пленок//Проблемы эпитаксии полупроводниковых пленок. Новосибирск: Наука, 1972. С. 5—30.
14. Агапова Н. Н., Митлина Л. А., Макаров А. В., Петрова Л. М. Влияние условий синтеза на дефектность структуры пленок магний-марганцевой шпиннели//Физика прочности и пластичности металлов и сплавов: Сб. науч. тр. Куйбышев: КуАИ, 1981. С. 105—111.
15. Иевлев В. М., Трусов Л. И., Холмянский В. А. Структурные превращения в тонких пленках. М.: Металлургия, 1982. 247 с.
16. Косевич В. М., Иевлев В. М., Палатник Л. С., Федоренко А. И. Структура межкристаллитных и межфазных границ. М.: Металлургия, 1980. 256 с.
17. Кондратенко В. В., Федоренко А. И., Филин А. В. О роли межфазного взаимодействия при эпитаксии металлов на щелочно-галлоидные подложки//Кристаллография. 1978. Т. 23. С. 588—594.
18. Трусов Л. И., Холмянский В. А. Островковые металлические пленки М.: Металлургия, 1973. 321 с.

УДК 539.216.2:537.622.6

Л. А. МИТЛИНА, И. В. КОЛОСОВА, А. Д. ХАРЛАМОВ

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА АНОМАЛИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ФЕРРОШПИНЕЛЯХ

Приведены экспериментальные данные о температурной зависимости термоЭДС и удельного сопротивления в области температур (800—900 К) и температуры Кюри для монокристаллических пленок магний-марганцевых ферритов. Показано, что энергия активации проводимости, параметр $s-d$ обменного взаимодействия, концентрация ионов Fe^{2+} и носителей тока, положение уровня Ферми зависят от состава и условий изотермических отжигов. Атмосферный отжиг позволяет снизить концентрацию ионов Fe^{2+} до 10^{-3} и стабилизировать положение уровня Ферми. «Размытость» магнитного превращения определяется соотношением между параметром $s-d$ обменного взаимодействия, энергией активации проводимости и константой обменного взаимодействия спинов. Получено удовлетворительное согласие результатов эксперимента с теорией.

Усиливающийся интерес к эпитаксиальным феррошпинелям как к материалам, перспективным для разработки спин-волновых устройств [1], вызывает необходимость изучения влияния дефектов на физические свойства, определяющие качество ферритовых материалов. Дефектность кристаллической решетки ферритов можно регулировать, изменяя их состав с помощью изотермических отжигов, приводящих к изменению нестехиометрии вследствие окислительно-восстановительных реакций [2].

При изучении влияния точечных дефектов на свойства нестехиометрических полупроводников широко применяется метод измерения электропроводности и термоЭДС из-за его высокой чувствительности.

Ранее [3—5] нами исследовано влияние пластической деформации и облучения на кинетические явления в эпитаксиальных феррошпинелях. В частности, оказалось [5], что для большинства рассмотренных составов магний-марганцевого феррита обнаруживается прыжковый характер проводимости. В области температур (300—700) К энергия активации электропроводности совпадает с энергией дислокационного уровня, оцененного по модели Шокли-Рида [6]. Параметр $s-d$ обменного взаимодействия зависит от характера дислокационной структуры, что указывает на возможность проявления «дефектного ферромагнетизма» в эпитаксиальных феррошпинелях. Однако экспериментальные результаты [3—5] из-за сложности и недостаточной изученности явлений, сопровождающих пластическую деформацию в феррошпинелях, не позволяют с определенностью конкретизировать механизм влияния дислокаций и точечных дефектов на электрические свойства эпитаксиальных феррошпинелей.

В настоящей работе на основе существующих теоретических представлений [7—9] обсуждаются результаты исследования кинетических явлений в пленках магний-марганцевых ферритов, отожженных в различных газовых средах.

Пленки исходного состава $Mg_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ с $x=0; 0,4; 0,6; 0,75; 0,8$ выращены методом химических транспортных реакций на (001) плоскости оксида магния при температурах $T_c=1270-1470$ К с последующей закалкой в атмосфере воздуха со скоростью 3—5 град/с. По данным рентгенографического и микроструктурного анализов все исследуемые образцы однофазны и имеют структуру шпинели.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Специфика магнитных полупроводников, к которым относятся и феррошпинели, состоит в том, что носители тока (s -электроны) сильно взаимодействуют со спинами частично заполненных d -оболочек магнитных атомов. Спин-электронное взаимодействие не является малым и приводит к возможности автолокализации носителей тока [7, 8], т. е. к образованию флуктуонов, что существенно сказывается на характере фазового перехода в районе точки Кюри. Характер состояний s -электронов существенно зависит от соотношения между шириной зоны проводимости, интегралом $s-d$ обменного взаимодействия и константой обменного взаимодействия спинов атомов.

Рассмотрим возможность использования представлений [7, 8] для анализа характера аномалий в области температуры Кюри в эпитаксиальных феррошпинелях.

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельного сопротивления для пленок различных составов. Температурная зависимость подчиняется полупроводниковому закону, и в области температуры Кюри, кроме изменения энергии активации электропроводности, наблюдается «размытость» магнитного превращения. Одновременно с «размытостью» магнитного превращения наблюдается участок с положительным температурным коэффициентом сопротивления в парамагнитной области. «Размытость» магнитного превращения и аномалии

в области высоких температур исчезают на кривых $\ln \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ после атмосферного отжига.

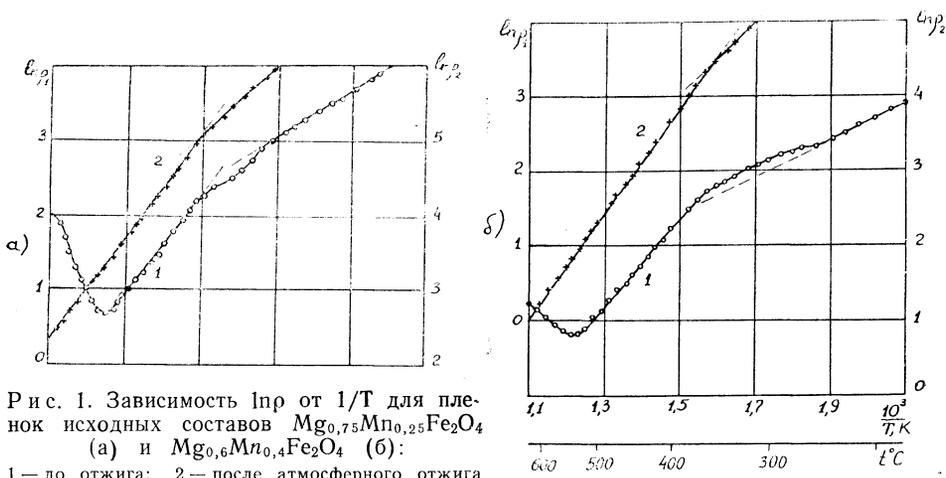


Рис. 1. Зависимость $\ln \rho$ от $1/T$ для пленок исходных составов $Mg_{0,75}Mn_{0,25}Fe_2O_4$ (а) и $Mg_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$ (б): 1 — до отжига; 2 — после атмосферного отжига

Проведенные исследования позволили оценить удельное сопротивление, энергию активации электропроводности, параметр $s-d$ обменного взаимодействия (β_0) по методике [9] и температуру Кюри (табл. 1).

Таблица 1

Параметры пленок исходного состава $Mg_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ толщиной 30 мкм

Исходный состав	Удельное сопротивление	Энергия активации проводимости	Энергия спин-спинового взаимодействия	Параметр обменного взаимодействия	Параметр
x	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$\Delta E, \text{ эВ}$	$kT_K, \text{ эВ}$	$\beta_0, \text{ эВ}$	κ
0,75	$2,4 \cdot 10^3$	0,249	0,054	0,32	1,1
0,6	$3,0 \cdot 10^3$	0,263	0,052	0,316	0,99
0,4	$6,4 \cdot 10^3$	0,327	0,051	0,30	0,75
0	$7,5 \cdot 10^6$	0,340	0,050	0,29	0,68

Для всех рассмотренных составов спин-спиновое взаимодействие (kT_K) на порядок меньше константы (β_0) $s-d$ обменного взаимодействия электрона проводимости с магнитными ионами. Для состава $x=0,75$ спин-электронное взаимодействие превышает спин-спиновое и энергию активации проводимости, т. е. выполняется соотношение

$$|\beta_0| > \Delta E > kT_K$$

и параметр

$$\kappa = \frac{\beta_0}{4\Delta E} \left(\frac{\beta_0}{kT_K}\right)^{2/3} \gg 1.$$

На зависимости $\ln \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ наблюдается скачок сопротивления с уменьшением энергии активации. Изменения термоЭДС в области

температуры Кюри носят λ-образный характер. Для составов с $x=0$ и $x=0,4$ выполняется соотношение

$$\Delta E > |\beta_0| > kT_k$$

и параметр $\kappa < 1$. Зависимость термоЭДС от температуры носит монотонный характер. На кривой $\ln \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в области температуры Кюри наблюдается скачок сопротивления с увеличением энергии активации.

Еще более резкие изменения в соотношении параметров ΔF , β_0 , kT_k , κ и в характере аномалий $\ln \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в области магнитного превращения наблюдаются для пленок $Mg_x Mn_{1-x} Fe_2 O_4$ толщиной 50 мкм после вакуумного отжига. Пленки получены при $T_c \sim 1270$ К. $P_{\text{возд.}} \sim 1,33 \cdot 10^3$ Па, $P_{\text{НС1}} \sim 2,66 \cdot 10^3$ Па. Вакуумный отжиг проводился при давлении воздуха $\sim 1,33 \cdot 10$ Па, $T \sim 748$ К с выдержкой в течение 3 ч. Спуск и подъем температуры, как и в атмосферном отжиге, осуществлялся со скоростью 100 град./ч.

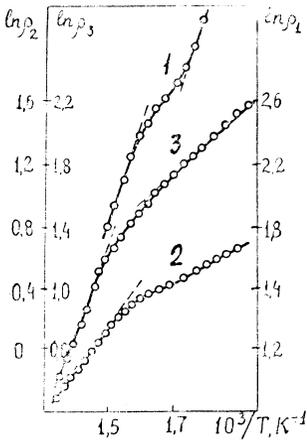


Рис. 2. Зависимость $\ln \rho$ от $1/T$ для пленок исходного состава $Mg_x Mn_{1-x} Fe_2 O_4$:
1 — $x=0$; 2 — $x=0,4$; 3 — $x=0,6$

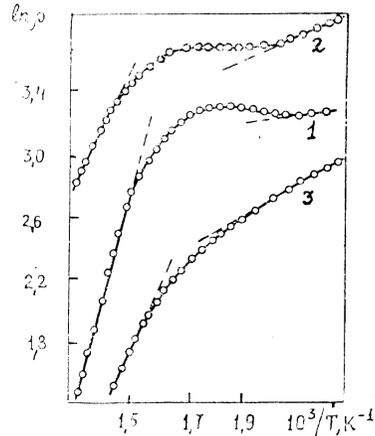


Рис. 3. Зависимость $\ln \rho$ от $1/T$ для пленок исходного состава $Mg_x Mn_{1-x} Fe_2 O_4$:
1 — $x=0$; 2 — $x=0,4$; 3 — $x=0,6$ после вакуумного отжига

Из сопоставления кривых (рис. 2 и 3) легко заметить, что после вакуумного отжига характер нелинейности кривых в области температуры Кюри существенно изменяется для составов с $x=0$ и $0,4$. Для пленок с $x=0,6$ наблюдается лишь увеличение температурного интервала нелинейности $\ln \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$. До отжига для пленок исходного состава с $x=0$ и $0,4$ выполняется соотношение

$$\Delta E > |\beta_0| > kT_k, \kappa < 1;$$

для $x=0,6$

$$|\beta_0| > \Delta E > kT_k, \kappa > 1.$$

После вакуумного отжига для всех образцов выполняется соотношение

$$|\beta_0| > \Delta E > kT_k, \kappa \gg 1.$$

Параметр χ после вакуумного отжига для состава с $x=0,6$, где характер аномалий в области температуры Кюри изменяется незначительно, увеличился в 2 раза, а для состава с $x=0$, где наблюдается рост сопротивления в области магнитного превращения, χ увеличивается на три порядка (табл. 2). С ростом параметра χ степень «размытости» на зависимости $\ln \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ увеличивается.

Таблица 2

Влияние вакуумного отжига на параметры пленок толщиной 50 мкм

Исходный состав	Удельное сопротивление	Энергия активации проводимости	Энергия спин-спинового взаимодействия	Параметр обменного взаимодействия	Параметр χ
x	ρ , Ом·см	ΔE , эВ	kT_k , эВ	β_0 , эВ	χ
0	$\frac{3,6 \cdot 10^3}{2,9 \cdot 10^4}$	$\frac{0,33}{0,02}$	$\frac{0,051}{0,048}$	$\frac{0,2}{0,65}$	$\frac{0,38}{46}$
0,4	$\frac{1,3 \cdot 10^2}{6,2 \cdot 10^3}$	$\frac{0,05}{0,34}$	$\frac{0,044}{0,054}$	$\frac{0,51}{0,22}$	$\frac{13}{0,26}$
0,6	$\frac{2,0 \cdot 10^4}{1,5 \cdot 10^2}$	$\frac{0,17}{0,09}$	$\frac{0,054}{0,050}$	$\frac{0,30}{0,33}$	$\frac{1,38}{3}$

Примечание. Данные после вакуумного отжига приведены в знаменателе.

Для пленок тех же составов после атмосферного отжига, проведенного при остальных идентичных условиях с вакуумным, значение параметра χ приближается к единице (табл. 3) и «размытость» магнитного превращения на кривой $\ln \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ не наблюдается. Переход из ферромагнитной области в парамагнитную сопровождается лишь изломом кривой $\ln \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в точке Кюри.

Таблица 3

Влияние атмосферного отжига на параметры пленок толщиной 50 мкм

Исходный состав	Удельное сопротивление	Энергия активации проводимости	Энергия спин-спинового взаимодействия	Параметр обменного взаимодействия	Параметр χ
x	ρ , Ом·см	ΔE , эВ	kT_k , эВ	β_0 , эВ	χ
0	$\frac{3,6 \cdot 10^3}{4,4 \cdot 10^4}$	$\frac{0,33}{0,34}$	$\frac{0,051}{0,050}$	$\frac{0,2}{0,25}$	$\frac{0,38}{0,54}$
0,6	$\frac{5,1 \cdot 10^1}{1,5 \cdot 10^2}$	$\frac{0,13}{0,16}$	$\frac{0,056}{0,055}$	$\frac{0,16}{0,24}$	$\frac{0,61}{1,0}$
0,8	$\frac{6,9}{2,4 \cdot 10^1}$	$\frac{0,14}{0,17}$	$\frac{0,067}{0,054}$	$\frac{0,06}{0,29}$	$\frac{0,05}{1,3}$

Примечание. Данные после атмосферного отжига приведены в знаменателе.

Таким образом, несмотря на то, что феррошпинели имеют сложную кристаллографическую структуру, сильно дефектны и теоретическая интерпретация экспериментальных результатов по ним чрезвычайно затруднена, ряд положений для магнитных полупроводников [7, 8] оказались применимы к феррошпинелям, полученным газовой эпитаксией. В частности, «размытость» магнитного превращения на температурной зависимости $\ln \rho = f\left(-\frac{1}{T}\right)$ связана с соотношением между параметрами ΔE , kT_k , β_0 .

В области прыжковой проводимости для ферритов справедливо соотношение [10]

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(\ln \frac{N_c}{N_D} + A \right), \quad (1)$$

где α — величина термоЭДС; N_D — концентрация химических доноров; N_c — плотность состояний; A — коэффициент, которым для ферритов можно пренебречь [10]. Плотность состояний для исследуемых образцов составляет $0,9 \frac{N_D}{2}$. Коэффициент 0,9 был определен по методике, описанной в работе [11]. По величине термоЭДС (α) можно определить степень компенсации

$$K = \frac{N_A}{N_D}; \quad K = \frac{\exp(\alpha/k/e)}{1 + \exp(\alpha/k/e)} \quad (2)$$

и концентрацию носителей тока

$$n = \frac{N_c}{1 + \exp(\alpha/k/e)}. \quad (3)$$

Анализ оценок K , $N_D(\text{Fe}^{2+})$, n по формулам (1—9) и результатов эксперимента (см. табл. 2, 3) позволяют представить следующую картину влияния термообработки на электрические параметры эпитаксиальных феррошпинелей.

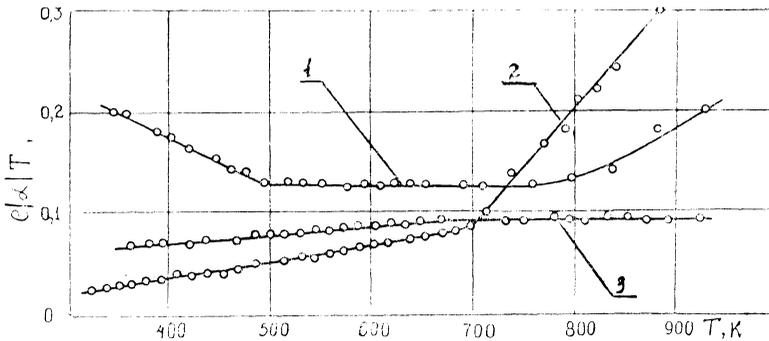


Рис. 4. Изменение $e|\alpha|T$ с температурой для пленок исходного состава $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$:

1 — до отжига; 2 — после вакуумного отжига; 3 — после атмосферного отжига

Вакуумный отжиг значительно уменьшает удельное сопротивление пленок $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с $x=0$ и $x=0,4$, что приводит к дополнительному обменному взаимодействию через носители тока и изменению параметра β_0 на $\sim 0,5$ — $0,3$ эВ. Концентрация носителей тока растет от 10^{20} см^{-3} до 10^{21} см^{-3} . Концентрация донорных центров (Fe^{2+}) для

ряда образцов изменяется от 10^{-2} до 10^{-1} . Степень компенсации при этом уменьшается от (0,92—0,88) до (0,80—0,73). Из температурных зависимостей $e|\alpha|T$ (рис. 4) следует, что дефекты, возникающие после вакуумного отжига, приводят к дестабилизации положения уровня Ферми.

Используемый в данной работе отжиг в атмосфере воздуха позволяет существенно снизить концентрацию Fe^{2+} (от 10^{-2} до 10^{-3}) и повысить степень компенсации (от 0,89 до 0,99) только лишь для образцов с $x=0$. Изменения концентрации Fe^{2+} для остальных составов находятся в пределах одного порядка. При этом положение уровня Ферми стабилизируется для всех исследуемых составов.

Если связать область температур (800—900 К) на зависимости $\ln\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ с областью истощения примесей, то по температуре перехода (T_n) можно оценить энергию ионизации донора ($E_0 = kT_n$). При $T_n = 800$ К энергия ионизации донора составляет $\sim 0,07$ эВ. Экстраполяция $e|\alpha|T$ на $T=0$ дает половину энергии ионизации донора. Исходя из этих данных, для пленок магний-марганцевого феррита E_0 того же порядка. Для пленок марганцевого феррита аномалии

$\ln\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в области (800—900 К) выражены менее ярко. Участок с положительным температурным коэффициентом сопротивления появляется лишь после вакуумного отжига. Экстраполяция $e|\alpha|T$ на $T=0$ дает энергию ионизации донора $E_0 \sim 0,03$ эВ, что совпадает с энергией активации электропроводности в области низких температур.

Считая изолированный донор водородоподобным атомом, энергию ионизации можно выразить через концентрацию доноров N_D [12]:

$$E_0 = \left(\frac{4\pi}{3} N_D\right)^{1/3} \frac{e^2}{\varepsilon},$$

где ε — диэлектрическая проницаемость. Подставляя $E_0 \sim 0,07$ эВ и $0,03$ эВ, получим концентрацию доноров $\sim 10^{20}$ см $^{-3}$ и 10^{19} см $^{-3}$, что удовлетворительно согласуется с оценкой по формуле (1).

Концентрация доноров оказалась на три-четыре порядка выше концентрации тепловых и деформационных вакансий. Это означает, что в пленках магний-марганцевых феррошпинелей, полученных газофазной эпитаксией, основную роль в аномалиях зависимости $\ln\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в области магнитного превращения играют точечные дефекты, связанные с нарушением стехиометрии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Афиногенов В. Б., Митлина Л. А., Попков А. Ф., Сидоров А. А., Сорокин В. Г., Тихонов В. В. Магнитостатические волны в пленках феррошпинели//ФТТ. 1988. Т. 30. Вып. 7. С. 2032—2039.
2. Варшавский М. Т., Пащенко В. П., Мень А. Н., Сунцов Н. В., Милославский А. Г. Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей. М.: Наука, 1988. 243 с.
3. Колосова И. В., Митлина Л. А. Влияние дефектности структуры на параметр обменного взаимодействия и аномалии электропроводности в области температуры Кюри// Структура и свойства деформированных материалов: Сб. науч. тр. Куйбышев: КуАИ, 1984. С. 123—127.
4. Колосова И. В., Митлина Л. А., Паркин А. А., Харламов А. Д. Влияние пластической деформации и облучения на аномалии электропроводности пленок феррошпинелей в области температуры Кюри//Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1986. № 4. С. 11—16.

5. Митлина Л. А., Харламов А. Д., Колосова И. В. Структурные дефекты и явления переноса в эпитаксиальных феррошпинелях//Электронная техника. Сер. 6. Материалы. Калуга, 1989. 15 с. Деп. в ВИНТИ. № 4987.
6. Матаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках. М.: Мир, 1974. 463 с.
7. Нагаев Э. Л. Магнитополярный ферромагнетизм//ФТТ. 1971. Т. 13. № 3. С. 891—893.
8. Кривоглаз М. А. Флуктуонные состояния электронов//УФН. 1973. Т. II. Вып. 4. С. 617—654.
9. Ирхин Ю. П., Туров Е. А. К феноменологической теории электропроводности ферритов и антиферромагнетиков//Ферриты: Сб. тр. Минск: Изд-во АН БССР, 1968. С. 7—19.
10. Крупицка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 2. 504 с.
11. Griffiths B. A., Elwell D., Parker R. The Thermoelectric Power of the System $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4$ //The Philosophical Magazine. 1970. V. 22. № 175. P. 163—174.
12. Шкловский В. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979, 416 с.

УДК 621.791

С. П. ТКАЧЕВ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИ НЕРАЗРЕШАЮЩИХСЯ ДИФРАКЦИОННЫХ МУЛЬТИПЛЕТАХ

Описаны алгоритмы реализации методов разделения, основанных на анализе формы профилей суммарных отражений, к которым относятся методы выделения отдельных линий, определения полуширины, интегральной или относительной интенсивности синглетов и межсинглетных расстояний. Анализ возможности применения трансформант Фурье при разделении мультиплетов показал, что, практически, область применения этих методов, включая методы Ритвельда и аппроксимаций, ограничена разделением дублетов. Рассмотрен метод центроидов, использующий зависимость положений центров тяжести мультиплетов от относительной интенсивности синглетов и параметров элементарных ячеек фаз, участвующих в отражении. Показано, что данный метод, обладая высокой разрешающей способностью, позволяет проводить прецизионное распределение размеров элементарных ячеек исследуемых фаз и при отсутствии в их дифракционных спектрах синглетных отражений.

Одной из наиболее сложных, но важных в практическом отношении проблем современной рентгенографии является проблема анализа кристаллических структур при неразрешающихся дифракционных мультиплетах. В частности, серьезные затруднения, связанные с выделением отдельных отражений, возникают при исследовании низкосимметричных структур, сплавов с памятью форм, мартенситных превращений, сплавов титана и т. д.

Появление линий с близкими вульф-брэгговскими углами отражений обусловлено немонахроматичностью спектрального состава характеристического излучения и параметрами кристаллической структуры фаз, участвующих в отражении. В последнем случае линии могут принадлежать разным фазам или одной, но отличаться при этом индексами Миллера.

Трудности, возникающие при анализе подобных объектов, связаны с построением профилей синглетов, составляющих мультиплет, определением их положений, интегральной ширины, межсинглетных расстояний и абсолютной или относительной интенсивности.

Вся исходная информация, необходимая для разделения, содержится в экспериментально найденной зависимости интенсивности отражения $J(\theta)$ от угла дифракции θ и физически обоснованной гипо-