

ФТТ-2018

***АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА***

55 лет



**СБОРНИК ДОКЛАДОВ
VIII Международной научной конференции**

24 - 28 сентября 2018 г., Минск

Том 1

ООО «СОЛ инструментс» – белорусская инновационная производственная компания, активно развивающая свой бизнес на протяжении более двух десятилетий в четырех ключевых сегментах: рамановская микроскопия, элементный анализ, спектроскопия, лазеры.

МИКРОСКОПИЯ

- Рамановские конфокальные микроскопы
- CARS микроскопия

3D Сканирующие рамановские / CARS микроскопы серии Confotec® обеспечивают многофункциональный неразрушающий скоростной анализ физических и химических свойств микрообъектов и наноструктур с высокой чувствительностью и максимальным удобством в работе.



3D Сканирующий лазерный рамановский микроскоп Confotec® NR500

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

- Атомно-эмиссионный элементный анализ
- Фотометрия

LEA-S500® современный мощный атомно-эмиссионный спектральный прибор, объединяющий инновационные технологии в области лазерной, спектральной, измерительной, цифровой техники и программного обеспечения.

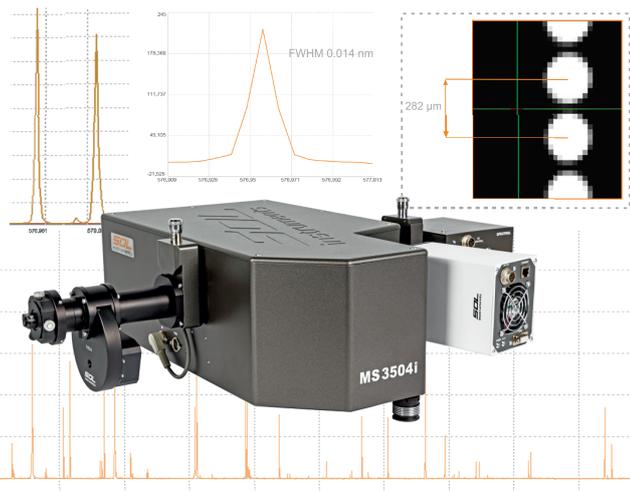
Определяемые элементы от H до U

Пределы обнаружения от 0.01 ppm до 100%



Лазерный анализатор элементного состава LEA-S500®

СПЕКТРОСКОПИЯ

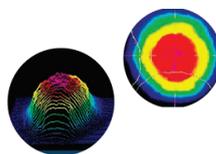
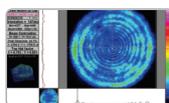
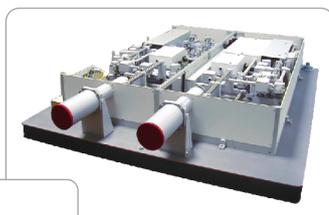


- Imaging Монохроматоры - спектрографы с фокусным расстоянием от 200 мм до 1 м
- Imaging Спектрографы
- Imaging Компактные спектрометры
- Спектрально-аналитические системы
- Спектрофотометры
- Многоэлементные / одноэлементные детекторы



ЛАЗЕРЫ

- LPSS Nd:YAG лазеры
- DPSS Nd:YAG лазеры
- Перестраиваемые лазеры
- Лазерные системы



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ
НАУК БЕЛАРУСИ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ
(ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ПОЛУПРОВОДНИКОВ)

БЕЛОРУССКИЙ РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Конференция приурочена к 90-летию НАН Беларуси, 25-летию
Международной ассоциации академий наук и 55-летию образования
Института физики твердого тела и полупроводников
(в настоящее время – Научно-практический центр Национальной
академии наук Беларуси по материаловедению)

ФТТ-2018

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

СБОРНИК ДОКЛАДОВ
VIII Международной научной конференции
24 – 28 сентября 2018 г., Минск

В трех томах

Том 1

Минск
«Ковчег»
2018

УДК 539.21(082)
ББК 22.37я43
А43

Редакционная коллегия:

акад. *Н.М. Олехнович* (пред.);

д-р. физ.-мат. наук. *В.Ф. Гременок*; д-р. физ.-мат. наук. *С.Е. Демьянов*;

канд. физ.-мат. наук *О.В. Игнатенко*; чл.-корр. *Ф.П. Кориунов*;

д-р. физ.-мат. наук *Г.И. Маковецкий*; канд. физ.-мат. наук *А.В. Мудрый*;

д-р. физ.-мат. наук *А.П. Сайко*; член-корр., д-р. физ.-мат. наук *И.О. Троянчук*;

член-корр., д-р. физ.-мат. наук *В.М. Федосюк*; д-р. физ.-мат. наук *А.У. Шелег*;

А 43

Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. VIII Междунар. науч. конф., (Минск, 24-28 сентября 2018). В 3 т. Т. 1. / ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; ред. колл.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск: Ковчег, 2018. - 284 с.

ISBN 978-985-7202-53-9.

В сборнике опубликованы доклады, представленные на Международной научной конференции по актуальным проблемам физики твердого тела. В нем изложены результаты новейших исследований по проблемам физики магнетизма, полупроводников, диэлектриков и сегнетоэлектричества. Значительное число докладов посвящено вопросам практического применения разработанных материалов, технологий и устройств.

Материалы докладов одобрены и рекомендованы к опубликованию организационным комитетом конференции и печатаются в виде, представленном авторами, без дополнительного редактирования.

УДК 539.21(082)
ББК 22.37я43

Научное издание

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

СБОРНИК ДОКЛАДОВ

VIII Международной научной конференции

24 – 28 сентября 2018 г., Минск

В трех томах

Том 1

Ответственные за выпуск *А.В. Мудрый, А.М. Живулько, В.Д. Живулько*

Компьютерная верстка *А.М. Живулько, В.Д. Живулько*

Подписано в печать 10.08.18. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 33. Уч.-изд. л. 21,6. Тираж 20 экз. Зак. 401.

Выпущено по заказу ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».

Издатель и полиграфическое оформление ООО «Ковчег». ЛИ № 1/381 от 01.07.2014.

ISBN 978-985-7202-54-6 (Т.1)
ISBN 978-985-7202-53-9

©ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по
материаловедению, 2018
©Оформление. ООО «Ковчег», 2018

THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS
SCIENTIFIC AND PRACTICAL MATERIALS RESEARCH
CENTRE OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF
BELARUS
(INSTITUTE OF SOLID STATE AND SEMICONDUCTOR
PHYSICS)

BELARUSIAN REPUBLICAN FOUNDATION FOR
FUNDAMENTAL RESEARCH

SSP – 2018

**Actual Problems of
Solid State Physics**

Proceedings of the VIII International Scientific Conference
24 – 28 September 2018, Minsk, Belarus

In three volumes

Volume 1

Minsk
«Kovcheg»
2018

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	11
Yakushev M.V., Mudryi A.V., Faugeras C. A study of the a free exciton in magneto-reflectivity spectra of CuGaSe ₂ single crystals	12
Mironova-Ulmane N. Use of 3d ions in the study of the structure and defects in Mg-Al spinel	15
Емцев В.В., Абросимов Н.В., Козловский В.В., Полоскин Д.С., Оганесян Г.А. Взаимодействие мелких доноров и акцепторов примесей V и III группы с собственными точечными дефектами в кремнии и германии при электронном, протонном и гамма-облучении: сравнительный анализ	18
Аплеснин С.С., Масюгин А.Н., Фисенко О.Н., Ишибаши Т. Мультиферроики на основе пленок висмут – неодимовых ферритов- гранатов	19
Алиев А.М., Говор Г.А., Батдалов А.Б., Ханов Л.Н., Гамзатов А.Г., Амиров А.А., Янушкевич К.И., Галяс А.И. Магнитокалорические свойства соединений Mn(Fe)As(P) в циклических магнитных полях	22
Войтович А.П. Структурные и оптические свойства кристаллов, содержащих наноразмерные кластеры	23
Кенжина И., Козловский А., Кадыржанов К.К. Исследование структурных и проводящих свойств медных нанотрубок модифицированных с помощью ионизирующего излучения	26
Кецко В.А., Смирнова М.Н., Стогний А.И. Особенности формирования пленочных структур на основе ферритов для устройств магнитоэлектроники	29
Ошканов Д.А., Шишлянников О.В., Кондусов В.А. Измеритель сопротивления открытого канала полевого транзистора	30
Кондусов В.В., Кондусов В.А., Калинин Ю.Е. Высокочастотный магнитный импеданс в аморфном сплаве Fe ₇₄ P ₁₈ Mn ₅ V ₃ в диапазоне 0,5÷100 МГц	33
Крупа Н.Н. Спинтроника. Физические и технические аспекты	36
Поляков П.И. Определяющая роль комплексного воздействия объемной упругости на полиморфные и структурные состояния	39
Рембеза Е.С., Рембеза С.И., Ситников А.В., Просветов Р.Е. Синтез и электрофизические свойства пленок ZnO: Al	41
Соколов А.Е., Довженко Г.Д., Кононихина В.В. Материаловедческая нейтронная дифракция на реакторе пик: современность и перспективы	43

Ronassi A., Pashkevich A.V., Fedotov A.S., Svito I.A., Kasyuk J.V., Poddenezny E.N., Drobishevskaya N.E., Bliznyuk L.A., Basov N.A., Fedotov A.K.	
Electric properties of the ZnO-based ceramic materials doped with magnetic and non-magnetic impurities	46
Giancarlo Jug	
The intermediate-range atomic structure of glasses as revealed by their permanent coherently-tunneling currents	49
МАГНЕТИКИ	50
Галяс А.И., Гончаров В.С., Мазаник Т.Ч., Митюк В.И., Янушкевич К.И.	
Удельная намагниченность тонких слоев $Mn_{1.1}Sb$ и $Bi-Fe-O$	51
Галяс А.И., Кривченя Д.А., Мазаник Т.Ч., Янушкевич К.И.	
Кристаллическая структура типа «вюрцита» в пленках $MnTe$	54
Гамзатов А.Г., Алиев А.М., Varzaneh A.G., Kameli P., Sarsari I., Yu S.-C.	
Кроссовер обратный – прямой магнитокалорический эффект в сплаве гейслера $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{12.5}Cu_{0.5}$ в циклических магнитных полях	57
Ковалев А.В.	
Оптическая теорема и малоугловое рассеяние нейтронов	60
Рагимов Р.Н., Мамедов И.Х., Араслы Д.Г., Халилова А.А., Галяс А.И., Лапотко П.Ю., Мазаник Т.Ч., Митюк В.И., Янушкевич К.И.	
Магнитные свойства порошков и тонких слоев композитов $InSb-MnSb$	63
Галяс А.И., Митюк В.И., Римский Г.С., Янушкевич К.И.	
Кристаллическая структура и магнитные свойства тонких пленок $Mn_{1-x}AsTi_x$ ($0,05 \leq x \leq 0,07$)	66
Ситников М.Н., Аплеснин С.С., Харьков А.М., Кретинин В.В., Масюгин А.А., Рыбина У.И.	
Магнитоимпеданс неупорядоченных твердых растворов $Tm_xMn_{1-x}S$	70
Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Будько Т.О., Букжелёва Т.А., Труханов А.В.	
Магнотонные и магнитоплазмонные кристаллы в виде плёнок ферритов со встроенными и надстроенными дифракционными решетками методами ионно-лучевого распыления	73
Аплевич А.В., Богущ А.К., Будзинский П., Демиденко О.Ф., Константин В., Митюк В.И., Попеску А.М., Скринников Д.И., Суровец З., Шамбалева В.Н., Янушкевич К.И.	
Влияние водных растворов соли, кислоты, щелочи на механические свойства и магнитные характеристики поверхности магнитов $Nd_2Fe_{14}B$	76
Магаммедрагимова Р.С., Алиев И.И., Алиев О.М., Асадов М.М.	
Экспериментальное исследование и термодинамическая оценка $As_2S_3-As_2Se_3-InSe$	79
Герасимчук И.В., Герасимчук В.С., Горобец Ю.И., Дереча Д.А., Крупа Н.Н., Скирта Ю.Б., Шарай И.В.	
Локализованные состояния спиновых волн в магнитной системе с дефектным слоем .	82
Demidenko O., Zhivulko A., Galyas A., Yanushkevich K., Popescu A.M., Neacşu E.I., Donath C., Constantin V.	
Study of ionic liquids corrosive action on structure and magnetic properties of monel and uranium B6 stainless steels	85

Демьянов С.Е., Артюх Е.А., Ярмолич М.В., Каланда Н.А., Соболев Н.А. Ферромагнитный резонанс в порошках ферромolibдата стронция	88
Желудкевич А.Л., Янушкевич К.И., Игнатенко О.В., Маренкин С.Ф., Кривченя Д.А., Федорченко И.В., Риль А.И., Шелковая Т.В. Физико-химические особенности синтеза композиционных материалов на основе ZnGeAs ₂ – MnAs	92
Галяс А.И., Демиденко О.Ф., Живулько А.М., Мазаник Т.Ч., Янушкевич К.И. Синтез и магнитные свойства твердых растворов Mn _{1-x} Co _x Te	95
Каланда Н.А., Ярмолич М.В., Гарамус В.М., Тютюнников С.И., Петров А.В. Малоугловое рассеяние нейтронов и магнитно-неоднородное состояние в Sr ₂ FeMoO _{6-δ}	98
Карпинский Д.В., Латушко С.И., Троянчук И.О., Силибин М.В., Хомченко В.А. Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов Bi _{0.85} La _{0.15} Fe _{1-x} Mn _x O ₃	101
Колесенко В.М., Русецкий Г.А. Зависимость поведения огибающей сигналов одноимпульсного спинового эха ядер ⁵⁵ Mn в компонентах ферромагнитной металлической фазы в манганитах от константы спин-спинового взаимодействия	104
Короновский В.Е. Оптические исследования влияния внешнего электрического поля на микромагнитные неоднородности доменной структуры феррит-гранатовых пленок	107
Кухарев А.В., Данилюк А.Л., Прищепа С.Л. Магнитная структура наноцилиндров никеля при воздействии упругих напряжений... ..	109
Лалетин В.М., Мозжаров С.Е., Поддубная Н.Н., Филиппов Д.А., Маничева И.Н. Высокодобротные магнитоэлектрические структуры никель – кварц – никель	112
Троянчук И.О., Бушинский М.В., Лановский Р.А., Сиколенко В.В., Риттер К. Связь магнитных и кристаллоструктурных свойств иттрий-стронциевых кобальтитов	115
Маковецкий Г.И., Галяс А.И., Наумов Н.Г., Афиногенов Е.А., Кривченя Д.А., Лапотко П.Ю., Аплевич А.В. Электропроводность, термо-эдс и магнитные свойства твердых растворов системы Mn _{1-x} Dy _x Te	118
Маковецкий Г.И., Галяс А.И., Наумов Н.Г., Афиногенов Е.А., Кривченя Д.А., Лапотко П.Ю., Аплевич А.В. Электрические, термоэлектрические и магнитные свойства сплавов систем Mn _{1-x} Gd _x Te и Mn _{1-x} Yb _x Te	122
Мантыцкая О.С., Терешко Н.В., Бушинский М.В., Пастушонок С.Н. Магнитные и электротранспортные свойства лантан-бариевых кобальтитов в зависимости от содержания кислорода	126
Будзински М., Вальков В.И., Митюк В.И., Суровец З., Ткаченко Т.М. Особенности магнитного состояния Mn _{1.4} Fe _{0.6} P _{0.5} As _{0.5}	129
Вальков В.И., Головчан А.В., Тодрис Б.М., Коледов В.В., Митюк В.И. Структурные переходы в рамках модели типа «смещения» в сплавах на основе MnAs и MnNiGe	132

Грибанов И.Ф., Головчан А.В., Запорожец В.Д., Каменев К.В., Клищенко Л.Д., Митюк В.И. Особенности магнитного поведения полугейслеровых сплавов $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($0 < x < 0.07$) при сжатии решетки	135
Троянчук И.О., Никитин А.В., Бушинский М.В., Чобот Г.М. Магнитные свойства перовскитов $La_{1-x}Sr_xMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$)	138
Савченко С.П., Бахарев С.М., Танкеев А.П. Фокусировка спиновых волн в кобальте и никеле	141
Тарасенко Т.Н., Линник А.И., Вальков В.И., Бурховецкий В.В., Кравченко З.Ф., Каменев В.И., Мазур А.С. Слабодопированные висмутом манганиты лантана и особенности их ферромагнитного состояния	142
Тарасова О.С., Ситников А.В., Пастернак Ю.Г., Мишин А.Д., Розанов К.Н., Грановский А.Б., Чугуевский В.И. Исследование квазифрактальных радиопоглощающих структур с распределенными потерями	145
Терехов С.А., Бережная Л.В., Макмак И.М., Филимонов Г.Г. Пьезомагнитный эффект в молекулярноподобных соединениях	147
Турченко В.А., Труханов А.В., Труханов С.В., Балагуров А.М. Кристаллическая и магнитная структуры бариевых ферритов, частично замещенных диамагнитными ионами индия и галлия	150
Турченко В.А., Каланда Н.А., Ярмолич М.В., Лукин Е.В. Особенности кристаллической и магнитной структуры бариевого ферромолибдата ...	153
У Вэньбинь, Касюк Ю.В., Федотова Ю.А., Купреева О.В., Лазарук С.К., Нгуен А.Т.Н. Перпендикулярное обменное смещение в многослойных пористых системах Co/Pd, модифицированных антиферромагнитным слоем	156
Ханов Л.Н., Алиев А.М., Гамзатов А.Г., Коледов В.В., Маширов А.В., Каманцев А.П. Тепловое расширение и магнитострикция в соединения $LaFe_{13-x}Si_x$	160
Шадров В.Г., Болтушкин А.В., Дмитриева А.Э. Исследование природы коэрцитивной силы наноструктурированных покрытий на основе Co	162
Шаповалов В.А. Причины возникновения многоминимумности потенциала кристаллического поля в монокристаллах	165
Шут В.Н., Лалетин В.М., Сырцов С.Р., Трубловский В.Л., Медведева Ю.В. Магнитоэлектрические свойства объемных композитов $PZT-NiFe_{1.9}Co_{0.02}O_{4.8}$ со связностью 3-(3-0)	168
Каланда Н.А., Ярмолич М.В., Балтрунас Д., Мажейка К., Гурский Л.И., Кривченя Д.А. Влияние термостимулированной десорбции кислорода на валентное состояние катионов железа в $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$	171

Абдулкадирова Н.З., Алиев А.М., Gebara P. Магнитокалорический эффект в сплавах $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ частично замещенного редкоземельным элементом (Ce, Ho, Pr)	174
Троянчук И.О., Бушинский М.В., Чобот А.Н., Мантыцкая О.С., Терешко Н.В., Чобот Г.М., Добрянский В.М., Пастушонок С.Н. Магнитные свойства перовскита $\text{EuMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	175
ПОЛУПРОВОДНИКИ, ДИЭЛЕКТРИКИ, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ.....	178
Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф. Особенности фотолюминесценции в слоистых полупроводниках типа селенидов соединений АШВVI, легированных РЗЭ	179
Алисултанов З.З., Хизриев М.С., Мирзегасанова Н.А. Индукцированные внешними полями переходы между различными типами электронных состояний вейлевских полуметаллов	182
Бобрович О.Г., Барайшук С.М., Туравец А.И., Михалкович О.М. Свойства поверхности тыльных контактов для солнечных элементов на основе Al, модифицированного осаждением Mo в условиях ионного ассистирования	183
Garonenko Nikolai, Kholov Payrav, Karnilava Yuliana, Khoroshko Liudmila, Sukalin Kirill, Chubenko Eugene, Subasri Raghavan, Dendi Sreenivas Reddy, Kalididndi Ramachandra Soma Raju, Kakara Srinivasa Rao, Zhivulko Vadim Room temperature Eu and Er luminescence from amorphous sol-gel derived BaTiO_3 films embedded in multilayer structures	186
Яблонский А.Н., Степихова М.В., Гапоненко Н.В., Хорошко Л.С., Сукалин К.С., Руденко М.В., Радюш Ю.В. Ап-конверсия эрбия в наноструктурированных порошках алюмоиттриевого граната..	189
Головчук В.И., Гумаров А.И., Бумай Ю.А., Валеев В.Ф., Лукашевич М.Г., Нурдин В.И., Оджаев В.Б., Харченко А.А., Хайбуллин Р.И. Моделирование поглощения и отражения света в оксиде цинка, имплантированном ионами кобальта	192
Золотарев М.Л., Молочков И.А, Поплавной А.С. Электронное строение низкотемпературной фазы суперионного кристалла AG_3SI	195
Афанасьев М.С., Киселев Д.А., Чучева Г.В. Сканирующая зондовая микроскопия пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, синтезированных на различные материалы подложек	198
Коротков Л.Н., Тарнавич В.В., Короткова Т.Н., Rysiakiewicz-Pasek E. Фазовые переходы в нанокристаллах KDP, ADP и CDP, внедренных в пористые стеклянные матрицы	201
Коротков Л.Н., Федотова Ю.А., Каширин М.А., Филатов В.С, Аль Мандалави В.М., Емельянов Н.А. Диэлектрические и магнитные свойства наноструктурированных титаната бария и титаната стронция	203
Башкиров Л.А., Алексеенко И.А., Юхно Е.К., Миронова-Улмане Н.А., Шараковский А.Г., Першукевич П.П. Фотолюминесцентные свойства твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами Eu^{3+} и Sb^{3+}	205

Мискевич С.А., Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф., Заяц Г.М., Ювченко В.Н., Ластовский С.Б., Богатырёв Ю.В.	
Моделирование радиационной стойкости биполярных транзисторных структур на кремнии	208
Poplavnoi A.S.	
Symmetry peculiarities of phonon spectra of crystals with fluorite lattice.....	211
Попов М.Р., Якунин М.В., Криштопенко С.С., Подгорных С.М., Неверов В.Н., Дворецкий С.А., Михайлов Н.Н.	
Квантовый эффект холла в двойной квантовой яме HgTe/CdHgTe со спектром двуслойного графена	213
Романова О.Б., Аплеснин С.С., Харьков А.М., Кретинин В.В., Янушкевич К.И., Галяс А.И., Демиденко О.Ф.	
Особенности структурных и транспортных свойств тонкопленочных халькогенидных соединений	216
Барайшук, С.М., Туравец А.И., Бобрович О.Г., Вертель М., Будзинский М.	
Влияния режимов получения на свойства поверхности структур Мо/стекло используемых для тонкопленочных фотопреобразователей	219
Чубенко Е.Б., Герасименко И.И., Бондаренко В.П.	
Осажденные гидротермальным методом текстурированные пленки оксида цинка, легированного атомами переходных металлов	222
Шарко С.А., Новицкий Н.Н., Серокурова А.И.	
Визуализация области магнитоэлектрического взаимодействия в слоистых структурах ферромагнетик / сегнетоэлектрик	225
Аванесян В.Т., Ракина А.В., Сычев М.М.	
Релаксационные процессы в фотопроводящих слоях ZnS: Cu	228
Авилов Е.С., Кретьова М.А., Коржуев М.А.	
Влияние добавок иттрия на электрофизические и механические свойства GeTe	231
Зарбалиев М.М., Алиев Ф.Ф., Агаева У.М., Исмаилов М.Г.	
Об электрических свойствах твердых растворов TlIn _{1-x} Ce _x Te ₂	233
Aliguliyeva Kh.V., Abdullaev N.A.	
Electrical and galvanomagnetic effects in InAs _{0,57} Sb _{0,43} heteroepitaxial structures	236
Жилова О.В, Бабкина И.В., Ситников А.В., Макагонов В.А, Ремизова О.И.	
Газовая чувствительность пленок на основе оксида олова, легированного кремнием...	237
Барбашов В.И., Чайка Э.В.	
Упорядочение кристаллитов в керамике ScSZr при полиморфном фазовом переходе под нагрузкой	239
Бородавченко О.М., Живулько В.Д., Мудрый А.В., Якушев М.В., Сулимов М.А.	
Образование радиационных дефектов в тонких пленках твердых растворов Cu(In,Ga)Se ₂ , имплантированных водородом	242
Бородавченко О.М., Живулько В.Д., Мудрый А.В., Якушев М.В., Сулимов М.А.	
Фотолюминесценция тонких пленок Cu(In,Ga)Se ₂ , имплантированных ионами водорода с энергией 10 кэВ	246
Bokhan Yu.I., Varnava A.A.	
Roasting of ceramic materials with the negative temperature resistance coefficient of recovery atmosphere	250

Буданов А.В., Власов Ю.Н., Котов Г.И., Рембеза Е.С., Руднев Е.В. Пленки сульфида олова для применения в устройствах фотоэлектроники	253
Гацкевич Е.И., Ивлев Г.Д., Прокопьев С.Л., Баязитов Р. М., Баталов Р.И. Лазерно-индуцированные процессы в структурах a-Ge/Si и c-Ge/Si	256
Головчук В.И., Лукашевич М.Г. Магниторезистивный эффект в диске корбино с магнитным упорядочением	259
Поклонский Н.А., Горбачук Н.И., Шпаковский С.В., Скуратов В.А., Wieck A. Импеданс структур Al/SiO ₂ /n-Si, облученных ионами ксенона с энергией 166 МэВ	262
Покотило Ю.М., Петух А.Н., Смирнова О.Ю., Гайдук П.И., Гременок В.Ф., Маркевич В.П., Королик О.В., Мазаник А.В., Злоцкий С.В. Сдвиг однофононного пика в спектрах комбинационного рассеяния света твердых растворов кремний - германий	265
Phaneendra Reddy G., Ramakrishna Reddy K.T., Venhlinkaya E.E., Tivanov M.S., Gremenok V.F. Effect of sulfurization time on the structural properties of Cu ₂ SnS ₃ films deposited by two- stage process.....	267
Венглинская Е.Э., Тиванов М.С., Phaneendra Reddy G., Ramakrishna Reddy K.T., Гременок В.Ф. Структурные параметры пленок Cu ₂ SnS ₃ , полученных сульфурризацией металлического прекурсора	270
Тикото С.Э., Тиванов М.С., Saritha K., Ramakrishna Reddy K.T., Гременок В.Ф. Влияние температуры осаждения на структурные параметры тонких пленок SnSSe ...	273
Khasanov O., Smirnova T., Fedotova O., Rusetsky G., Gayvoronsky V., Pokutnyi S. Nonstationary spectroscopy of nanocomposites	276
Федотов А.С., Окрут Я.А., Титовец Я.Д. Динамика распространения температурного поля ультракороткого лазерного импульса гауссовой и трубчатой формы в металлах	278
Федотов А.С., Свито И.А., Шепелевич В.Г., Сиваков В.А. Температурные изменения электронной структуры в разбавленных сплавах висмута с оловом.....	279
Федотова О.М., Ковачевич А.Г., Хасанов О.Х., Федотов А.С., Окрут Я.А., Смирнова Т.В. Поверхностные периодические структуры при воздействии фемтосекундного лазерного излучения на многослойный графен	280
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	281

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

A STUDY OF THE A FREE EXCITON IN MAGNETO-REFLECTIVITY SPECTRA OF CuGaSe₂ SINGLE CRYSTALS

^{1,2,3}Yakushev M.V., ⁴Mudryi A.V., ⁵Faugeras C.

¹M.N. Miheev Institute of Metal Physics of the UB RAS, 620108, Ekaterinburg, Russia

²Institute of Solid State Chemistry of the UB RAS, 620990, Ekaterinburg, Russia.

³Ural Federal University, 19 Mira St., 620002 Ekaterinburg, Russia

⁴Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Belarus, 19 P. Brovki, , 220072 Minsk, Belarus

⁵LNCMI-CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

* *michael.yakushev@strath.ac.uk*

CuGaSe₂ is a technologically important semiconductor compound used in the absorber layer of solar cells with a record conversion efficiency of 22.6%. In such cells CuGaSe₂ is alloyed with CuInSe₂ to tune the band gap E_g of the absorber layers close to the optimal range for solar energy conversion. In terms of efficiency the CuInGaSe₂-based photovoltaic (PV) devices are amongst leading thin film technologies. In the chalcopyrite structure of CuGaSe₂ the difference in the Cu-Se and Ga-Se bonding induces a tetragonal distortion splitting the valence band into the A, B and C sub-bands. We present a study of the effect of high magnetic fields B on the spectral position of the A free exciton in the optical reflectivity (OR) spectra of CuGaSe₂ single crystals.

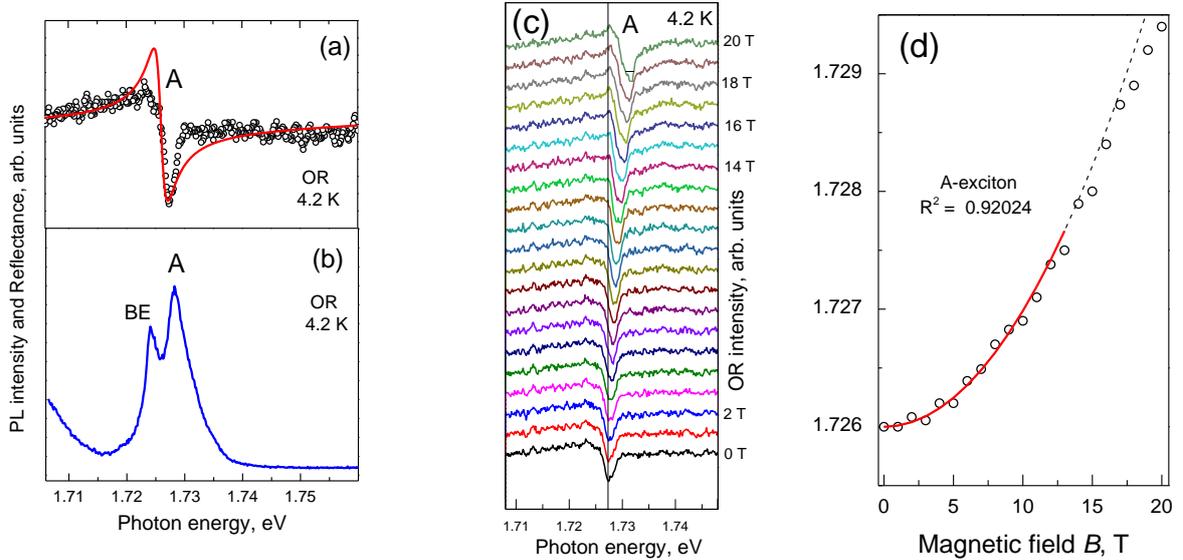


Figure 1. Zero field OR (a) and PL (b) spectra of CuGaSe₂. The effect of the magnetic field B , on the OR spectra (c). Dependencies of the A (d) exciton spectral position on the magnetic fields (\circ). The solid line is best fit using a quadratic function.

CuGaSe₂ single crystals were grown using the vertical Bridgman technique. Freshly cleaved surfaces of these crystals were at first examined at 4.2 K by zero magnetic field photoluminescence (PL) and OR. The samples then were introduced into the bore of a 10 MW resistive magnet providing magnetic fields B up to 20 T. The magneto-reflectance (MR) measurements were carried out in the Grenoble High Magnetic Field Laboratory. The 514 nm line of an argon ion laser was used to excite

PL emission. Optical fibers were employed to transmit the laser beam to the sample surface and to collect MR signals as well as to deliver these signals to the slits of a 0.5 m spectrometer. The dispersed signal was detected by a liquid nitrogen cooled silicon CCD. A halogen tungsten lamp was used for the OR measurements. The measurements were carried out with a spectral resolution of 0.2 meV.

The excitonic region of the OR and PL spectra of the analysed CuGaSe₂ samples, measured at 4.2 K, is shown in Figure 1(a) and (b), respectively. The OR spectrum demonstrates an excitonic resonance at 1.728 eV earlier assigned to the A free excitons [1]. The effect of magnetic fields on the free A exciton in the MR spectra is shown in Figure 1(c) demonstrating how magnetic fields B blue shifts the exciton. To improve the accuracy the MR spectra were fitted with the function $R(E)=R_0+R_A \text{Re}\{e^{i\theta}(E_x-E+i\Gamma_A)/[\Gamma_A^2+(E_A-E)^2]\}$, where E_A is the spectral energy of the A exciton, Γ_A is the broadening parameter of these excitons and θ is a phase ($\theta_A=\theta_B$) and R_A is an amplitude, R_0 is a background [2].

Weak magnetic fields do not break the Coulomb forces between the hole and electron and can be treated as a perturbation admixing the p -type envelope wave-functions to the originally s -type one of the exciton ground state. The difference between the exciton energy B $E(B)$ and its zero-field energy $E(OT)$ quadratically depends on B $E(B) - E(OT) = \Delta_d(B) = c_d B^2$, where c_d is a diamagnetic coefficient representing the rate of the shift proportional to the square size of the exciton wave-function in the plane perpendicular to \mathbf{B} . The dependence of the spectral position of the A and B excitons on B is shown in Figure 1(d) and (e), respectively. Quadratic functions were fitted to the experimental points gradually increasing the number of experimental points (and consequently the upper limit of B) from 4 to 20 T. The correlation coefficients R^2 , reflecting the quality of the fit, at first increased with rising number of the points until 13 T for the A exciton. Further increases in the point number resulted in a reduction of R^2 . The best fits, corresponding to the maximum R^2 are shown in Figure 1. These fits correspond to diamagnetic shift rates c_d of $(0.985 \pm 0.02) \times 10^{-5}$ eV/T² for the A exciton. It can be seen that the quadratic function at B in excess of 13 T for the A exciton become greater than the experimental points indicating the limits of B after which the weak field model stops working [3].

To determine the dependence of the diamagnetic energy shift ΔE_d on the Bohr radius a_B we used the first-order perturbation model [4] assuming a hydrogenic free exciton in an anisotropic bulk semiconductor $\Delta E_d = (e^2 a_B^2 / 4\mu) B^2 = (4\pi^2 \hbar^4 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 / e^2 \mu^3) B^2$, where ε and ε_0 are the static dielectric constant and the permittivity in vacuum, respectively, whereas $\mu = (1/m_e + 1/m_h)^{-1}$ is the exciton reduced mass combining the electron m_e and hole m_h masses. Assuming a theoretical dielectric constant of $\varepsilon = 10.6$ [5], which is the average of ε along and perpendicular to the tetragonal axis in CuGaSe₂, we determine the reduced masses of the A exciton $\mu_A = 0.115m_0$, where m_0 is the free electron mass. These hole masses are also collected in Table 1. To find the effective electron mass we used the theoretically predicted dependence of m_e in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ on the content of gallium x : $m_e(\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2) = [m_e(\text{CuInSe}_2) + 0.05x]m_0$.

For the electron effective mass in CuInSe₂ we used the experimental value of $m_e(\text{CuInSe}_2) = 0.09m_0$ [6] resulting in $m_e(\text{CuGaSe}_2) = 0.14m_0$. Using this m_e we calculated the A valence sub-band hole mass $m_h(A) = 0.64m_0$. The determined hole mass has the same value as the one determined earlier using weak field MPL measurements [7]. Our hole mass is significantly greater than the density of state hole masses of $0.32m_0$ theoretically determined for the A hole [5]. The hole masses, experimental determined using magneto-optics for CuInSe₂ [8], are also greater than theoretical ones which has been explained by the valence band non-parabolicity [5].

The A excitonic Rydbergs of 12.9 meV, respectively, was calculated, using the following expression [9] $Ry^* = \mu/(m_0 \varepsilon^2) Ry$, where $Ry = 13.6$ eV is the Rydberg constant. The A exciton effective Rydberg Ry^* is very close to the A exciton binding energy 13 ± 2 meV, determined from the

experimentally measured spectral energy of the A exciton first excited state.¹⁰ The Bohr exciton radii of are estimated to be $a_B(A) = 5.1$ nm.

The diamagnetic shift rate of 0.98×10^{-5} eV/T² for the A exciton in CuGaSe₂ [7], measured using MPL, is in good agreement with our results. In CuInSe₂ the diamagnetic shift rate, averaging c_d for the magnetic field \mathbf{B} along and perpendicular to the tetragonal direction of the CuInSe₂ lattice, were reported as 2.82×10^{-5} eV/T² [8], for the A exciton also found for the weak magnetic fields, are significantly greater than that in CuGaSe₂. This can be attributed to the larger Bohr radii of 9.5 nm and 9.9 nm for the A in CuInSe₂. On the other hand the diamagnetic shift rate of $4.5 \cdot 10^{-6}$ eV/T² and $4.5 \cdot 10^{-6}$ eV/T², for the A and BC free exciton lines in CuInS₂, respectively, are significantly smaller than those determined in this study. These differences are consistent with smaller excitonic Bohr radii of 3.8 nm and 3.8 nm, respectively, in CuInS₂.

Table 1. Diamagnetic shifts c_d , reduced masses μ , effective Rydbergs (Ry^*), Bohr radius (a_B) of the A free exciton and its effective hole masses, m_h .

Exciton	c_d (eV/T ²)	μ/m_0	Ry^* (meV)	a_B (nm)	m_h/m_0
A	0.985×10^{-5}	0.115	12.9	5.1	0.64

In conclusion, diamagnetic shift rates of 0.985×10^{-5} eV/T² was measured for the A free exciton from magneto-reflectivity spectra of CuGaSe₂ single crystals. These rates were used to calculate the A exciton reduced masses ($0.115m_0$), the Rydberg (12.9 meV), Bohr radius (5.1 nm) as well as the effective hole mass ($0.64m_0$) using a first-order perturbation model within the anisotropic hydrogenic model of free exciton.

This work was supported by the 17-12-01500 grant of the Russian Scientific Foundation.

- [1] B. Tell and P.M. Bridenbanch. Phys. Rev. B. 12, 3330 (1975).
- [2] K.P. Korona, A. Wyszomłek, K. Pakuła, R. Stepniewski, J. M. Baranowski, I. Grzegory, B. Łuczniak, M. Wroblewski, and S. Porowski. Appl. Phys. Lett. 69, 788 (1996).
- [3] P.C. Makado and N.C. McGill, Journal of Physics C-Solid State Physics 19, 873 (1986).
- [4] S. Taguchi, T. Goto, M. Takeda, G. Kido, Phys. Soc. Jpn. 57, 3256 (1988).
- [5] C. Persson, Appl. Phys. Lett. 93, 072106 (2008).
- [6] H. Weinert, H. Neumann, H. J. Hobler, G. Kuhn, N. V. Nam, Phys. Stat. Sol. B 81, K29 (1977).
- [7] F. Luckert, M. V. Yakushev, C. Faugeras, A. V. Karotki, A. V. Mudryi, and R. W. Martin, Appl. Phys. Lett. 97, 162101 (2010).
- [8] M.V. Yakushev, F. Luckert, A.V. Rodina, C.Faugeras, A.V. Mudryi, A.V.Karotki and R.W. Martin, Appl. Phys. Lett. 101, 262101 (2012).
- [9] C. F. Klingshirn, Semiconductor Optics. (Springer-Verlag, 1995).
- [10] A. Bauknecht, S. Siebentritt, J. Albert, Y. Tamm, M. Ch. Lux-Steiner, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (Suppl. 39-1), 322 (2000).

USE OF 3d IONS IN THE STUDY OF THE STRUCTURE AND DEFECTS IN Mg-Al SPINEL

Mironova-Ulmane N.

¹Institute of Solid State Physics, University of Latvia, 1063 Riga, Latvia

* *nina@cfi.lu.lv*

There is currently a great deal of interest in the study of the modifications introduced in the magnesium aluminium spinel (Mg-Al spinel) by ionizing radiation. Mg-Al spinel is therefore being considered for applications which would exploit its specific radiation tolerance. These include use as an insulating and structural material in fusion reactors [1]. Mg-Al spinel is mixed oxide with high melting temperature at 2135 °C. It has good thermal and mechanical properties, high hardness and low electrical loss. The spinel belongs to double oxides of the $A^{2+}(B^{3+})_2O_4$ type, where A is Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} or other bivalent ions, and B is Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} or other trivalent ions. The unit cell of spinel $AO \cdot nB_2O_3$ (if stoichiometric, $n = 1$) consists of 8 formula units AB_2O_4 arranged in an almost-perfect cubic close-packed body of oxygen ions with 64 tetrahedral and 32 octahedral interstices (*Fd3m* space group). In the case of “normal” spinel ($MgAl_2O_4$) with no cation disorder, A^{2+} (Mg^{2+}) ions occupy only eight fourfold coordinated interstices (A-sites), while B^{3+} (Al^{3+}) ones – a half of sixfold coordinated interstices (B-sites).

Transition metal ions (Mn, Cr and Fe) in magnesium aluminium spinel have been studied extensively [2-7]. Up to this point the role of transition metal impurities on photoluminescence and electron paramagnetic resonance of magnesium aluminium spinel is not yet completely established, particularly in relation to the effect of irradiation in this material.

The single crystals of magnesium aluminum spinels have almost always uncontrolled of chromium. The energy of stabilization of chromium ions in the octahedral position is much higher (60 kcal mol) than the energy of stabilization in the tetrahedral position (13.3 kcal mol). Therefore, the chromium ions in the crystal structure of the spinel always occupy octahedral positions, and the local symmetry of their surroundings in this position. Local symmetry of their environment in this position sites with the D_{3d} point symmetry.

Photoluminescence spectra of the single crystals natural and stoichiometric spinel doped Cr^{3+} have some zero-phonon line of the region of the electronic transition ${}^2E_g - {}^4A_{2g}$ R-lines (684.7 and 684.5 nm). In that way, luminescence spectra of Cr-doped spinels may include R-lines and a number of N-lines. A real crystal contains both normally and inversely arranged Cr^{3+} -occupied octahedral sites. If normal structure is prevalent, and only a few Cr^{3+} ions have to do with inversion, narrow R-lines dominate in spinel spectrum, and slight N-lines can be seen in the 686-689 nm region. This chance is observed in natural (pink) spinel, for example. As to the spectral region over 692 nm, some transitions within Cr^{3+} are followed by generation of phonons. As a result the energy of emitted photons becomes less. So, phonon-assisted sideband is clearly seen in the spectrum.

The broadening of R- and N-lines takes place in synthetic stoichiometric spinel. Supposing that some of the nearest cations of a Cr^{3+} ion are substituted by Mg^{2+} ions, the distorted crystal field influences the chromium ion. Then Cr^{3+} emission is shifted to longer wavelength side. The displaced lines are called N-lines [2,8]. If considerable number of Mg and Al cations has substituted one for another in a crystal, there will be less normally arranged Cr^{3+} ions in this crystal. Then the R- and N-lines draw nearer. The lines of the phonon-assisted sideband become broadened, too. The effect appears in a luminescence emission spectrum of a synthetic stoichiometric spinel.

The changes in intensities and broadening of the luminescence lines are more pronounced in non-stoichiometric spinels. Structure of synthetic non-stoichiometric spinels ($n > 1$) has to be more

disordered, since in addition to the site exchange the so called stoichiometric vacancies are present in the structure. The number of Cr^{3+} ions with normal arrangement becomes negligible. As a consequence, in the luminescence spectra of a non-stoichiometric spinel one can observe the highly broadened bands with rather intensive N lines and without signs of R-lines.. To determine nature of the complex spectra of synthetic spinels decay time measurements have been carried out at the wavelengths that correspond to zero-phonon lines in natural spinel.

The single crystals in MgAl_2O_4 doped Mn^{2+} ion emits green light when Mn^{2+} ion tetrahedrally (fourfold) coordinated in the solids, while Mn^{2+} ion emits orange red light in a more spacious octahedral (sixfold) coordination [4]. For Mn^{2+} ions ($3d^5$ -configuration) in MgAl_2O_4 , the energy of stabilization is zero, therefore, the manganese ions with equal probability can occupy tetrahedral and octahedral sites [9]. Green emission was observed for synthetic stoichiometric and non-stoichiometric MgAl_2O_4 crystals containing manganese impurity ions[6]. According to [7], such luminescence is typical of the divalent manganese ions occupied the fourfold tetrahedral coordination. Unlike synthetic single crystals, a luminescence band peaked at 625 nm (1.98 eV), and associated with the emission of the manganese ions in sixfold coordination, was detected in the natural spinel with high concentration manganese [6].

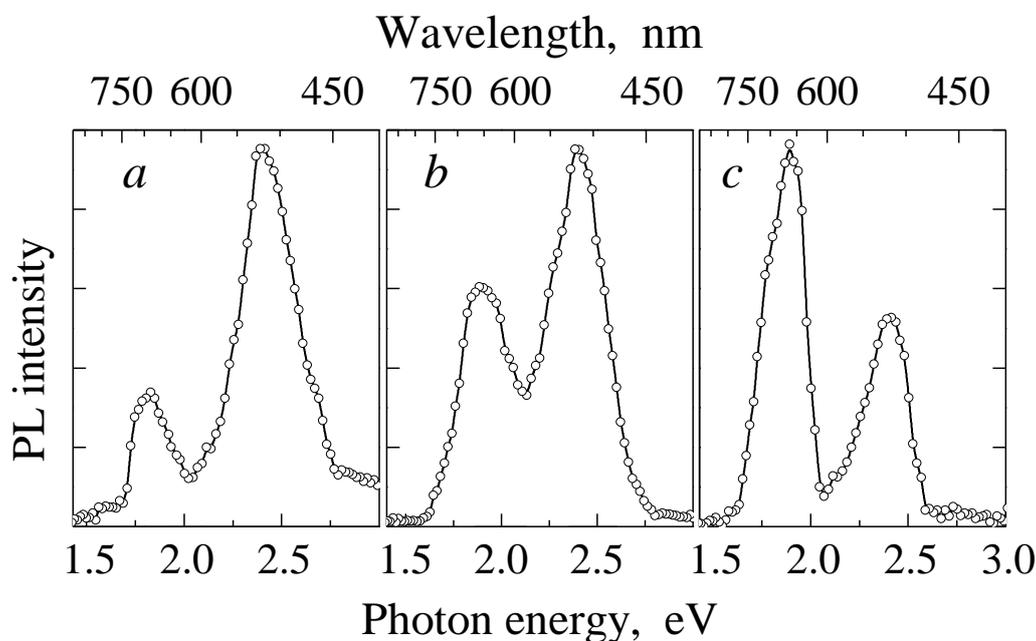


Figure 1. The photoluminescence spectra of MgAl_2O_4 crystals doped with Mn ions: **a** - irradiated by fast neutrons fluence $\Phi = 10^{13}\text{cm}^{-2}$, **b** - fluence $\Phi = 10^{16}\text{cm}^{-2}$, **c** - fluence $\Phi = 10^{20}\text{cm}^{-2}$

Photoluminescence spectra of the single crystals $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ irradiated by fast to three different fluences are shown in Figure 1. Photoluminescence spectra were measured at 295 K under steady excitation by 5.2-eV photons in the absorption region of manganese-containing complex centres. In the case of low fluence of $F = 10^{13}\text{cm}^{-2}$ (Figure 1a), the PL spectrum exhibits two bands with the maxima at 2.41 (514 nm) and 1.89 eV (656 nm). With the rise of neutron fluence, the relative intensity of the $\sim 1.9\text{eV}$ band increases (Figure 1b) and at $F = 10^{20}\text{cm}^{-2}$ even exceeds that for the $\sim 2.4\text{eV}$ band (Figure 1c).

Considering the foregoing, it can be concluded that the irradiation with fast neutrons leads to the transition of impurity ions from tetrahedral to octahedral positions, thus increasing the spinel inversion. The similar process was earlier observed in neutron irradiated chromium-containing spinel

crystals [10]. It is generally accepted that fast neutrons cause the creation of the so-called anion Frenkel defects (neutral and charged vacancy interstitial pairs) in solids via the rapid impact (knock-out) mechanism connected with the elastic collisions of high-energy incident neutrons with the crystal nuclei, providing the displacement of atoms from their regular sites into interstices. In a normal spinel crystal, Mn^{2+} impurity ions mainly substitute for Mn^{2+} cations and are located in tetrahedral positions. Under irradiation of the single crystal $MgAl_2O_4:Mn$ with fast neutrons, fourfold coordinated Mn^{2+} impurity ions undergo collisions with incident neutrons resulting in their displacement from tetrahedral positions and the subsequent partial location of Mn^{2+} in octahedral ones.

ENDOR-induced-EPR techniques have been applied to study radiation defects in spinel. Matrix ENDOR signal related to the distances from paramagnetic centre of ^{27}Al nuclei has been observed. The only symmetric peak on the HYSCORE spectrum for $MgAl_2O_4$ corresponding to ^{27}Al is observed (the ENDOR frequency for ^{27}Al in 3382 Gs resonance magnetic field is equal to 3.755 MHz). No other peaks were observed [11].

The spectrum of electron paramagnetic resonance, measured at room temperature for the sample of neutron-irradiated nominally pure $MgAl_2O_4$, consists of a singlet at $g = 2.00$ related to radiation defects. In neutron-irradiated $MgAl_2O_4:Mn^{2+}$, the EPR spectrum at 295 K consists of the band at $g = 2.00$ with the six-line hyperfine structure typical for Mn^{2+} signal in an inverse spinel [11] and the singlet connected with radiation defects. We combine EPR and pulse EPR techniques, to determine the local environment (ions Al) of the F^+ centres created by radiation in spinel [11].

- [1] Y.G. Kazarinov, V.T. Gritsyna, V.A. Kobayakov, K.E. Sickafus, *Voprosi Atomnoi nauki i tehniki* 83, 53 (2002) (in Russian).
- [2] J. Derkosch, W. Mikenda, *J. Lum.* 28, 431 (1983).
- [3] Jouinia, A., Yoshikawa, A., Fukuda, T., Boulon, G. *J. Crystal Growth* 293, 517 (2006).
- [4] Klick, C. and Schulman, J., 1952 *J. Opt. Soc. Am.* 42, 910-916
- [5] V.T. Gritsyna, V.A. Kobayakov, N.A. Mironova, V.N. Skvortsova. *Izvestija AN LSSR, ser. Phys. and techn. Nauk* 5, 26 (1983) (in Russian)
- [6] N.A. Mironova, V.N. Skvortsova, A.S. Smirnov, U.A. Ulmanis, L.A. Litvinov. *Optical spectra and Electron Paramagnetic Resonance in magnesium aluminium spinel. Mineralogicheskii journal, Kiev* 5, 36 (1993) (in Russian).
- [7] N. Mironova, V. Skvortsova, A. Smirnovs, L. Cugunov. *Optical Materials* 6, 225 (1996).
- [8] W. Mikenda, A. Preisinger, *J. Luminescence* 26, 53 (1981).
- [9] Reed, J. S., Kay, H. J. *Am. Ceram. Soc.* 52, 307 (1969)
- [10] V. Skvortsova, N. Mironova-Ulmanis, U. Ulmanis. *Nucl. Instr. and Methods in Physics Research B* 191, 256 (2002),
- [11] N. Mironova-Ulmanis, V. Skvortsova, E. Feldbach, A. Lushchik, Ch. Lushchik, V. Churmanov, D. Ivanov, V. Ivanov, *Rad. Meas.* 90, 122 (2016).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЛКИХ ДОНОРОВ И АКЦЕПТОРОВ ПРИМЕСЕЙ V И III
ГРУППЫ С СОБСТВЕННЫМИ ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ В КРЕМНИИ И ГЕРМАНИИ
ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ, ПРОТОННОМ И ГАММА-ОБЛУЧЕНИИ:
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

¹Емцев В.В.*, ²Абросимов Н.В., ³Козловский В.В., ¹Полоскин Д.С., ¹Оганесян Г.А.

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Российская Федерация

²Leibniz Institute for Crystal Growth, D-12489 Berlin, Germany

³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Российская Федерация

**emtsev@mail.ioffe.ru*

Метод анализа, использованный в настоящей работе, дал возможность прямого сравнения скорости удаления мелких донорных и акцепторных состояний примесей III и V группы в кремнии и германии с низкой концентрацией кислорода и углерода при облучении быстрыми электронами, гамма-лучами и протонами. Взаимодействие вакансий и собственных междоузельных атомов с примесями с неизбежностью приводит к потере мелких примесных состояний и, следовательно, позволяет непосредственно исследовать реакции дефектов, не обращая внимание на образующиеся комплексы вторичных дефектов и их зарядовые состояния. На этом основании возможно оценивать долю разделяющихся пар Френкеля как первичных дефектов. Было установлено, что скорость удаления мелких доноров и мелких акцепторов в n-Si и p-Si при облучении электронами с энергией 0,9 МэВ составляет около $0,1 \text{ см}^{-1}$, в то время как положение уровня Ферми изменяется в пределах от $E_C - 0,25 \text{ эВ}$ до $E_V + 0,15 \text{ эВ}$. Отмеченный результат объясняет тенденцию к собственной проводимости облученных n-Si и p-Si. Интересно отметить, что в n-Si, выращенном по методу Чохральского, наблюдается образование А-центров с примерно такой же скоростью. С увеличением энергии быстрых электронов до 3,5 МэВ скорость удаления мелких примесных состояний возрастает примерно пропорционально.

В резком контрасте к n-Si, скорость удаления мелких донорных состояний примесей V группы в n-Ge зависит от концентрации примеси, так что при концентрации примеси около 10^{16} см^{-3} доля разделившихся пар Френкеля составляет не менее 0,8. Напротив, скорость удаления мелких акцепторных состояний в p-Ge при электронном и гамма-облучении крайне мала и отличается на порядок величины. Это обстоятельство способствует конверсии типа проводимости n→p в n-Ge при длительном электронном и гамма-облучении [1].

Кажущееся на первый взгляд качественное подобие в скоростях удаления мелких донорных и мелких акцепторных состояний легирующих примесей III и V группы в кремнии и германии, подвергнутом электронному и протонному облучению, обманчиво, так как действительные процессы взаимодействия примесных атомов с собственными точечными дефектами сильно отличаются при указанных типах облучения [2].

[1] V.V. Emtsev, V.V. Kozlovski, D.S. Poloskin, G.A. Oganessian. Semiconductors 51, 1571 (2017)

[2] V.V. Emtsev, N.V. Abrosimov, V.V. Kozlovski, G.A. Oganessian, D.S. Poloskin. Semiconductors, 50, 1291 (2016) и V.V. Emtsev, G.A. Oganessian, N.V. Abrosimov, V.V. Kozlovski. Sol. State Phenomena (Trans Tech. Publications, Switzerland) 205-206, 422 (2014)

МУЛЬТИФЕРРОИКИ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ВИСМУТ – НЕОДИМОВЫХ ФЕРРИТОВ- ГРАНАТОВ

^{1,2}Аплеснин С.С.*, ¹Масюгин А.Н., ¹Фисенко О.Н., ³Ишибаши Т.

¹Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева,
Красноярск, 662850, Россия

²Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 660036, Россия

⁴Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology, Nagaoka,
Niigata 940-2188, Japan

* *apl@iph.krasn.ru*

Для мультиферроиков характерна сильная взаимосвязь магнитной и электрической подсистем, которая в однофазных ферромагнитных материалах реализуется за счет спин-решеточного и электрон-решеточного взаимодействия. Исследование однофазных материалов важны для более глубокого понимания электромагнитных явлений в твердых телах и представляют интерес для создания нового поколения устройств твердотельной электроники.

Иттриевый феррит гранат имеют кубическую симметрию с центром инверсии и при низких температурах (ниже 130 К) обнаружен структурный переход с триклинным искажением решетки [1]. Электрическая поляризация может быть обусловлена деформацией структуры, приводящей к нарушению центра инверсии в результате эпитаксиальных напряжений пленки на подложке или катионного замещения по додекаэдрическим узлам; поверхностными электронными состояниями, магнитной доменной структурой, вызванной размагничивающими полями. В пленках $(\text{BiLu})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ толщиной 10 мкм, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложке $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ с ориентацией подложки (210) найдена электрическая поляризация доменных стенок, которую можно переключать внешним магнитным полем [2]. Электрическая поляризация отсутствует на пленках с ориентацией подложки (111). Эти эффекты объясняются за счет неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия и изменения магнитной анизотропии электрическим полем [3]. Последний фактор можно исключить, при проведении измерений во внешнем магнитном поле, на порядок превышающем поле насыщения.

Цель исследований установить механизм магнитоэлектрического взаимодействия в сильном магнитном поле в пленках висмут - неодимовых ферритов- гранатов, осажденных на подложках из стекла и граната. Использование двух типов подложки и разного типа замещающих элементов неодима и галлия позволит выяснить влияние эпитаксиальных напряжений на формирование магнитоэлектрического взаимодействия.

Исследовались два типа пленок $\text{Nd}_1\text{Bi}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}(450\text{nm})/\text{Nd}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}(90\text{nm})$ на подложке из стекла и $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}(450\text{nm})$ на монокристаллической подложке $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) в направлении (111). Пленки получены методом эпитаксиального осаждения.

Магнитные свойства пленок исследовались на основе петель гистерезиса $M(H)$, измеренных градиентным магнитометром в магнитных полях до 2 кЭ, направленных перпендикулярно и параллельно поверхности пленки. Установлено уменьшение намагниченности насыщения и коэрцитивного поля при замещении железа ионами галлия [4]. Проведено исследование диэлектрической проницаемости в интервале температур 80-500 К и магнитных полей до 13 кОе. Обнаружено увеличение емкости пленки в магнитном поле ниже температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние (Рис.1). Максимум магнетности пленки $(C(H)-C(0))/C(0)$ на стекле достигает двух процентов и на гранате

семи процентов при $T=200$ К. Если подложку и пленку представить в виде последовательно соединенных конденсаторов, измерить емкость подложки и выделить емкость пленки. В этом случае магнитоёмкость пленки увеличится на порядок.

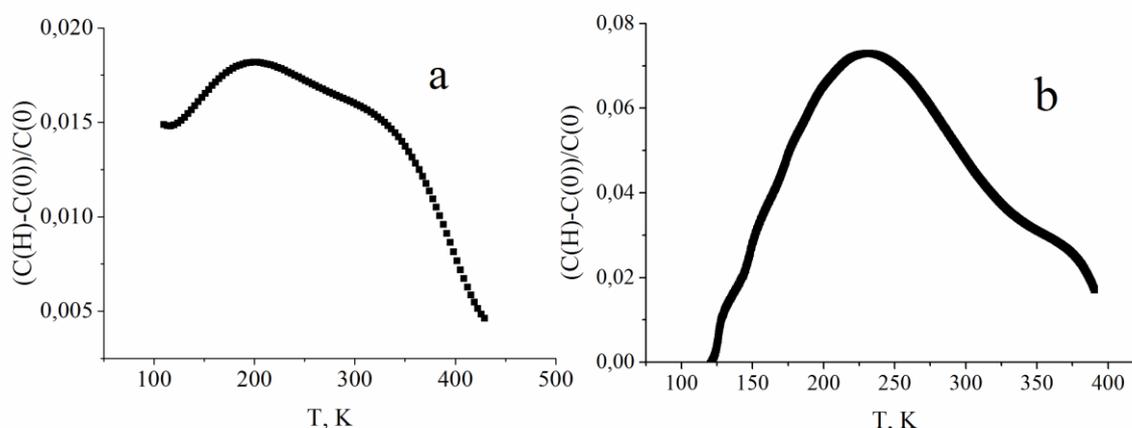


Рисунок 1. Магнитоёмкость пленок $\text{Nd}_1\text{Bi}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}(450\text{nm})/\text{Nd}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}(90\text{nm})$ на подложке из стекла на частоте 100 kHz (a) и $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}(450\text{nm})$ на монокристаллической подложке $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) на частоте 300 kHz (b) от температуры.

В пленках установлен максимум магнитоэлектричества и электроэлектричества при температуре 200 К. При понижении температуры расширение пленки в магнитном поле сменяется на сжатие пленки. Экспериментальные данные объясняются в модели ферроэлектрических доменов (областей) и магнитоэлектрическим взаимодействием. Максимум магнитоэлектричества связан с образованием дипольного стекла и пиннингованием доменов. Охлаждение пленок в магнитном поле $H=12$ кОе и в электрическом поле $E=400$ в/см от комнатной до $T=80$ К приводит к уменьшению емкости в пределах одного процента. После охлаждения и при дальнейшем нагревании до $T=300$ К емкость пленки уменьшается на 3-4 % (Рис.2).

Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты при низких температурах удовлетворительно описывается в модели Дебая с частотой релаксации 5МГц. В области низких частот $\omega < 300$ Гц диэлектрическая релаксация обусловлена перескоком электронов по дефектам пленки $\text{Im}(\epsilon) \sim \sigma/\omega$. При температурах выше комнатной в диэлектрическую восприимчивость добавляется диффузионный вклад доменных границ в виде

$$\text{Re}(\epsilon)=\epsilon_0+\chi_0/(1+(\omega\tau)^2)-v \lg (\omega), \text{Im}(\epsilon)=\chi_0\omega\tau/(1+(\omega\tau)^2)+\sigma/\omega . (1)$$

Динамические характеристики электрической поляризации на больших временах определим путем измерения заряда при включении прямоугольного импульса напряжения с амплитудой $E=400$ в/см с частотой $\omega=0.01, 0.003$ Гц. Зависимость релаксации поляризации от времени невозможно описать одной функциональной зависимостью типа экспоненты, логарифма или степенной функцией. При включении и выключении электрического поля $E=400$ в/см изменение электрической поляризации в магнитном поле достигает 40 % и зависит от направления магнитного поля относительно пленки. Поляризация линейно растет с увеличением магнитного поля и коэффициент магнитоэлектрического взаимодействия является тензором второго ранга $P_i=\alpha_{ij} H_j$, температурная зависимость которого имеет два максимума.

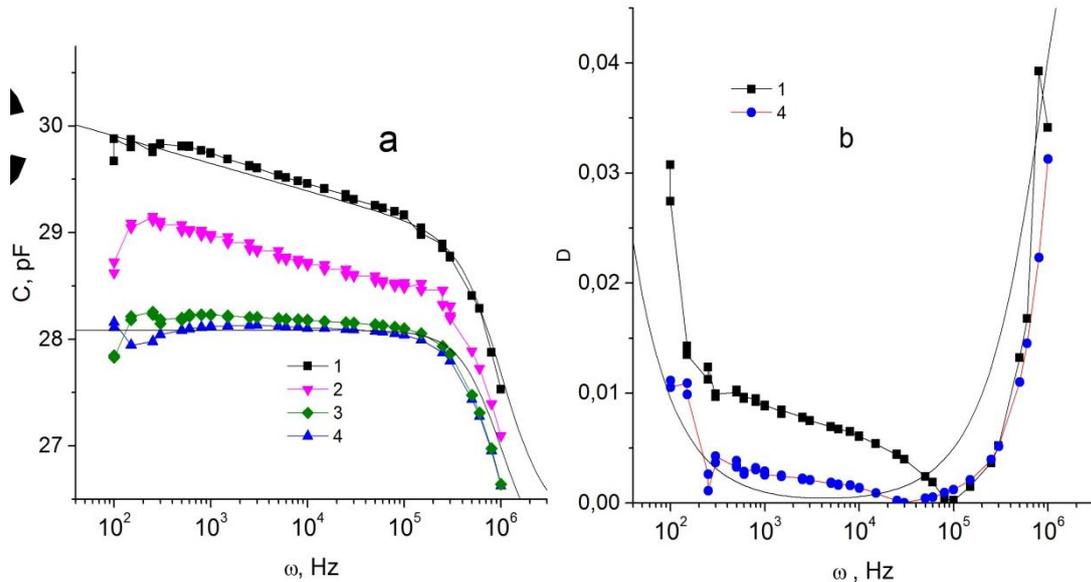


Рисунок 2. Частотная зависимость емкости пленки $\text{Nd}_1\text{Bi}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}(450\text{nm})$ / $\text{Nd}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}(90\text{nm})$ на стекле (а) и тангенс диэлектрических потерь (б): 1- исходное состояние при $T=300\text{ K}$, 2- после охлаждения в поле $E=400\text{ в/см}$ и нагреве до $T=300\text{ K}$, 3- после охлаждения в поле $E=400\text{ в/см}$ при $T=80\text{ K}$, 4- после охлаждения в магнитном поле $H=12\text{ кОе}$ при $T=80\text{ K}$. Емкость и диэлектрические потери, вычисленные в модели Дебая (1) (сплошные линии).

Неоднородные электрические состояния, типа доменов и доменных границ, определены импедансной спектроскопией [5]. Импеданс и сопротивление на переменном токе обнаруживают квадратичную зависимость от магнитного поля.

Итак, линейный магнитоэлектрический эффект в замещенных пленках феррита граната вызван магнитострикционным и пьезоэлектрическим эффектом на интерфейсе пленка-подложка с нецентросимметричным слоем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-БРФФИ № 18- 52-00009, № 18-32-00079 mol_a, госзадания 3.5743.2017/6.7.

[1] E. Kita, S. Takano, A. Tasaki, K. Siratori, K. Kohn, S. Kimura, J. Appl. Phys. 64, 5659 (1988).
 [2] A.P. Pyatakov, D.A. Sechin, A.S. Sergeev, A. V. Nikolaev, E.P. Nikolaeva, A.S. Logginov, A.K. Zvezdin, EPL. 93, 17001 (2011)
 [3] A. S. Sergeev, Journal of Physics: Conference Series, 929, 012085 (2017) .
 [4] Michimasa Sasaki¹, Gengjian Lou, Qi Liu, Minami Ninomiya, Takeshi Kato, Satoshi Iwata, and Takayuki Ishibashi, Japanese Journal of Applied Physics 55, 055501 (2016).
 [5] S.S. Aplesnin, O.B. Romanova, V.V. Korolev, M.N. Sitnikov, K.I. Yanushkevich. J. Appl. Phys 121, 075701 (2017).

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $Mn(Fe)As(P)$ В ЦИКЛИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

¹Алиев А.М. *, ²Говор Г.А., ¹Батдалов А.Б., ¹Ханов Л.Н., ¹Гамзатов А.Г., ¹Амиров А.А.,
²Янушкевич К.И., ²Галяс А.И.

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, 367015 Махачкала, Россия

²Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
220072 Минск, Беларусь

* *lowtemp@mail.ru*

Соединение $MnAs$ известно как материал с гигантским магнитокалорическим эффектом. Но этот материал не лишен недостатков, основными из которых являются температура максимума эффекта чуть выше комнатных температур и узкий интервал наблюдения магнитокалорического эффекта (МКЭ). Поэтому в настоящее время ведутся интенсивные работы, направленные на получение новых соединений на основе $MnAs$, с оптимальными для практического приложения магнитокалорическими свойствами. В данном докладе приводится обзор магнитокалорических свойств соединений с частичным замещением как Mn железом, так и атомов As фосфором ($Mn(Fe)As(P)$).

Исследования магнитокалорических свойств проведены в циклических магнитных полях. Это важная особенность данных исследований, так как при практическом использовании магнитокалорические материалы будут подвергаться воздействию циклического магнитного поля. Кроме прямых измерений магнитокалорического эффекта, проведены исследования намагниченности и теплового расширения. В исходном соединении $MnAs$, а также при небольшой величине замещения атомов Mn (As) в данных соединениях наблюдается гигантская величина МКЭ (до 16 К при изменении магнитного поля в 8 Тл). Показано, что замещение Mn железом и As фосфором приводит к различному изменению магнитокалорических свойств данных соединений. Проведены измерения магнитострикции в циклических магнитных полях. По результатам полевых и температурных измерений МКЭ и магнитострикции, проведенных в одинаковых условиях, были оценены вклады магнитной и решеточной подсистем в общий МКЭ разных составов соединений $Mn(Fe)As(P)$ по предложенной нами ранее процедуре. Проведены также исследования по установлению временной стабильности магнитокалорических свойств данных соединений под долговременным воздействием циклического магнитного поля. В докладе также приводятся результаты исследований зависимости МКЭ от частоты изменения магнитного поля, при частотах до 20 Гц.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-12-00415).

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ

Войтович А.П.*

Институт физики Национальной академии наук Беларуси,
Беларусь, 220072, Минск, пр. Независимости, 68

* *a.voitovich@ifanbel.bas-net.by*

Недавно в кристаллах фторида лития (LiF) были обнаружены собственные радиационные точечные дефекты (центры окраски (ЦО)), у которых оптические и диффузионные свойства, электрон-фононное взаимодействие существенным образом отличаются от аналогичных характеристик ранее известных дефектов [1, 2]. Было показано с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии, что необходимым условием образования дефектов с новыми, ранее неизвестными характеристиками является наличие в кристаллах наноразмерных кластеров [3]. Кластеры формировались в нанокристаллах (НК), получаемых при размоле монокристалла. Отжиг НК при температурах $T \geq 623$ К приводил к разрушению кластеров и к невозможности формирования прикластерных центров окраски (КЦО) с неизвестными ранее свойствами.

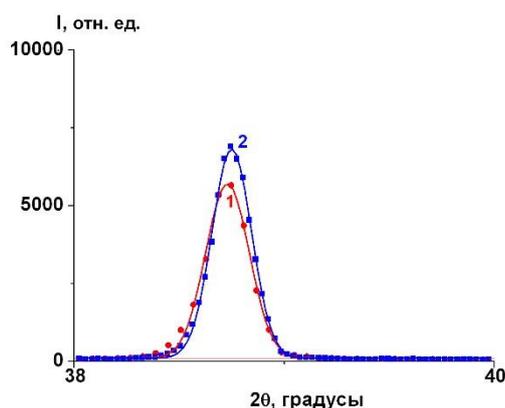


Рисунок 1. Измеренные (кружки и квадраты) рентгеновские дифракционные отклики с кристаллографическими индексами (111) для НК из LiF, не отожженных (1) и отожженных перед γ -облучением при $T = 623$ К в течение 1 часа (2), и их аппроксимация гауссовыми контурами (сплошные линии)

Структурные характеристики НК из LiF изучались также методом рентгеновской дифракции. Наблюдались дифракционные отклики с кристаллографическими индексами h, k, l , равными (111), (200), (220), (311) и (222). Наиболее сильные отклики с индексами (111) и (200) для НК с кластерами и без кластеров аппроксимировались гауссовыми контурами (рис. 1, данные для отклика (111)). Полные ширины откликов на половине максимума для НК с кластерами больше, чем для НК без кластеров. Они составляют (в градусах) 0,244 и 0,222 (для отклика (111)), 0,263 и 0,233 (для отклика (200)) при наличии и отсутствии кластеров соответственно. Стандартная ошибка определения ширин не превышала $\pm 0,003$. Уширение откликов в образцах с кластерами, вероятнее всего, обусловлено напряжениями, создаваемыми наноразмерными неоднородностями (кластерами) в кристаллах.

КЦО могут быть сформированы не только в кристаллах LiF. На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) для НК из фторида натрия (NaF). Использовались две партии одинаковым образом приготовленных НК: неотожженная и отожженная при температуре 623 К в течение 1 часа перед γ -облучением или перед облучением электронным пучком. Все спектры измерены при комнатной температуре после полного завершения процессов агрегации дефектов. В подписи к рис. 2 и далее в тексте использованы общепринятые обозначения (F_n , F_n^+ , F_n^-) ЦО. В обозначения КЦО дополнительно вводится нижний индекс "К".

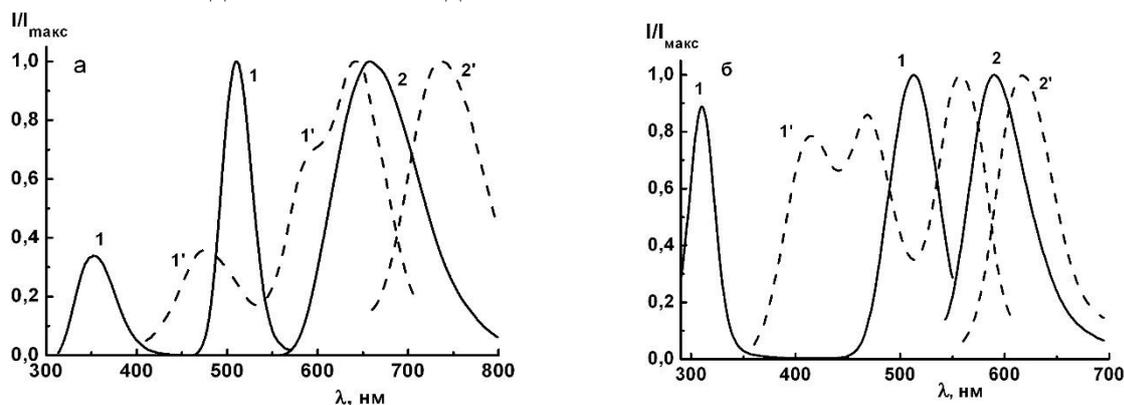


Рисунок 2. Нормированные к максимальным значениям спектры ВФЛ (1, 1') и ФЛ (2, 2') в НК из NaF для ЦО (1, 2) и КЦО (1', 2') следующих типов: F_2 и F_{K2} (а), F_3^+ и F_{K3}^+ (б). Измерения выполнены при следующих длинах волн $\lambda_{\text{рег}}$ и $\lambda_{\text{возб}}$: 660 и 350 (спектры а1, а2), 750 и 460 (а1', а2'), 580 и 305 (б1, б2), 620 и 450 нм (б1', б2')

В кристаллических пластинках, а также в отожженных перед облучением НК наблюдаются только спектры 1, 2 (рис. 2). Они опубликованы ранее (см., напр., [4]) и принадлежат обычным F_2 и F_3^+ дефектам. В неотожженных перед облучением НК присутствуют все спектры ВФЛ и ФЛ, представленные на рис. 2. Можно сделать заключение, что в таких НК, наряду с F_2 и F_3^+ дефектами, содержатся также дефекты с неизвестными ранее оптическими свойствами. Проведенные дополнительные исследования позволяют интерпретировать их как F_{K2} (рис. 2, а) и F_{K3}^+ (рис. 2, б) КЦО. Их спектры отличаются от соответствующих спектров ЦО положением в шкале длин волн, ширинами и числом полос. Все спектры ВФЛ для прикластерных центров состоят из большего числа полос, чем спектры соответствующих ЦО. Наблюдаемые различия обусловлены, вероятнее всего, изменениями величины и симметрии кристаллического поля в областях, содержащих нанокластеры.

Электрон-фононное взаимодействие и параметр S Хуанга-Риса как мера этого взаимодействия зависят от кристаллического поля. Используя полученные данные, были оценены соотношения параметров Хуанга-Риса для переходов в ЦО и КЦО одного и того же состава. Для таких отношений были найдены следующие величины: $S(F_2^+)/S(F_{K2}^+) = 0.70$, $S(F_2)/S(F_{K2}) = 2.28$, $S(F_3^+)/S(F_{K3}^+) = 1.48$. Таким образом, отношения параметров S зависят от состава дефектов. Используя данные, представленные в [2], можно получить подобные отношения для центров в LiF. Они равны: $S(F_2^+)/S(F_{K2}^+) = 0.78$, $S(F_2)/S(F_{K2}) = 2.63$, $S(F_3^+)/S(F_{K3}^+) = 1.42$. Наблюдается хорошее соответствие между результатами, найденными для NaF и LiF. Дополнительные исследования требуются для понимания причин таких отношений. Длительности ФЛ для F_2 , F_3^+ и F_{K2} , F_{K3}^+ центров в NaF были измерены. Найдено, что они равны 9.8, 8.0, 14.3 и 10.8 нс для F_2 , F_3^+ , F_{K2} и F_{K3}^+ центров, соответственно. Для длительностей жизни ФЛ в LiF значения 8.5 и 13.5 нс найдены для F_3^+ и F_{K3}^+ центров. Отметим, что как в NaF, так и в LiF длительности жизни люминесценции для КЦО больше, чем для ЦО такого же состава.

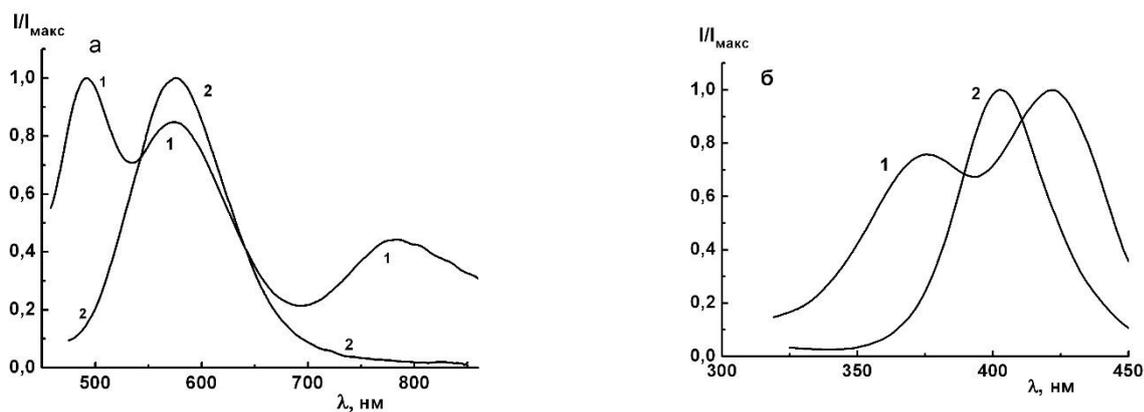


Рисунок 3. Нормированные к максимальным значениям спектры ФЛ (а) и ВФЛ (б) для следующих образцов MgF_2 : неотожженные НК (1) и отоженные перед облучением при $T = 823$ К в течение 1 часа НК (2). Длины волн возбуждения и регистрации ФЛ равны 403 (а) и 500 (б) нм, соответственно

В неотожженных НК из MgF_2 также были найдены центры с оптическими характеристиками, которые отсутствуют в монокристаллах и в отоженных перед обучением НК. Спектры ФЛ и ВФЛ одного из таких центров представлены на рис. 3. Спектр ВФЛ центра содержит две близко расположенные полосы, что характерно для КЦО, наблюдаемых в LiF и NaF.

Наблюдение нанокластеров в НК из LiF [3] свидетельствует о присутствии в них неоднородностей. При этом температуры $T \geq 623$ К, при которых нанокластеры разрушаются, соответствуют температурам деструкции коллоидов лития в LiF. Известно, что в щелочно-галогенидных кристаллах с коллоидами металла наблюдаются агрегация вакансий и образование газовых пузырей. В соответствии с этими фактами формирование нанокластеров в НК может быть представлено следующим образом. При размолке образцов в них создаются напряжения, а также точечные и протяженные дефекты. В этом случае возникают стоки для таких дефектов как вакансии и междоузельные атомы фтора. Это способствует образованию кластеров из таких дефектов, что будет сопровождаться формированием металлических коллоидов. Эти процессы приведут к образованию наблюдаемых неоднородностей в НК. Представленный вариант механизма формирования нанокластеров применим для многих типов кристаллов, прежде всего для ионных кристаллов, для галогенидов и оксидов. Параметры кристаллов, например, такие как эффективность образования дефектов во время фрагментации, характеристики диффузии вакансий будут оказывать влияние на генерацию неоднородностей. Естественно, неоднородности должны разрушаться при нагреве кристалла. Для развития этой гипотезы требуются дополнительные исследования.

- [1] A.P. Voitovich, V.S. Kalinov, A.P. Stupak, A.N. Novikov, L.P. Runets. *J. Lumin.* 157, 28 (2015).
- [2] R.M. Montereali, A.P. Voitovich. In: *Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications* / B. Di Bartolo, J. Collins, L. Silvestri (Eds.). Springer, Dordrecht (2017). P. 149–171.
- [3] A.P. Voitovich, P.A. Loiko, X. Mateos, L.P. Runets, J.M. Serres, A.P. Stupak. *J. Lumin.* 188, 75 (2017).
- [4] N.N. Kristianpoller, G.S. Blieden, J.D. Comins. *Nucl. Instr. Meth.* B65 484 (1992).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ МЕДНЫХ НАНОТРУБОК МОДИФИЦИРОВАННЫХ С ПОМОЩЬЮ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

¹Кенжина И.*, ²Козловский А., ¹Кадыржанов К.К.

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, 010008, г. Астана, Казахстан

²Астанинский филиал Института ядерной физики МЭ РК, 010008, г. Астана, Казахстан

* *kenzhina@physics.kz*

В современном мире наноструктурные материалы и изделия на их основе вызывают все больший интерес со стороны различных исследовательских групп. Такой интерес к наноструктурам вызван рядом необычных свойств, отличных от массивных образцов, благодаря которым они находят практическое применение в различных областях физики, химии, электронике, биомедицины [1-3]. Возможность контролируемого регулирования физических и химических свойств наноструктур способствуют расширению области их использования. При этом, стабильность физических и структурных свойств наноматериалов лежит в основе определения надежности устройств на их основе. Одним из способов изменения физико-химических свойств наноструктурных материалов является радиационная модификация наноструктур. Одной из актуальных проблем радиационной модификации наноматериалов является контролируемым процессом формирования дефектов в кристаллической структуре и их рекомбинация с целью улучшения прочностных и проводящих свойств наноструктур. При этом немаловажным фактором является дальнейшая миграция дефектов по структуре, способная существенно изменить структуру материалов. Радиационные эффекты, возникающие в наноматериалах под действием ионизирующего излучения обладают рядом особенностей, отличающимися от аналогичных эффектов в микро- и макроразмерных объектах [4,5]. При этом наличие большого количества границ зерен и стыков, которые служат стоками для удаления радиационных дефектов, способствует повышению стабильности наноматериалов по сравнению с массивными материалами. Применение электронного и гамма - излучения для модификации наноструктур является эффективным инструментом для изменения физико-химических свойств наноструктур. В связи с этим большой интерес представляет собой изучение влияния ионизирующего излучения, в частности, потока высокоэнергетичных электронов, а также гамма квантов на структурные и проводящие свойства медных нанотрубок.

Электрохимический синтез в треки шаблонной матрицы проводился в потенциостатическом режиме при напряжении 1.0 В. Состав раствора электролита: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (238г/л), H_2SO_4 (21г/л). Выход меди по току из сернокислых растворов электролитов составляет 100%.

Исследование структурных характеристик и элементного состава, полученных нанотрубок до и после облучения проводилось с использованием растрового электронного микроскопа «Hitachi TM3030» с системой микроанализа «Bruker XFlash MIN SVE» при ускоряющем напряжении 15 кВ. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения $\text{CuK}\alpha$. Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

Модификация свойств полученных Cu - нанотрубок проводилась на линейном ускорителе ЭЛВ – 4 (г. Курчатов, Казахстан) путем облучения потоком электронов с энергиями 5 МэВ и γ - квантами с энергией 1.35 МэВ, дозы облучения 50 – 250 кГр с шагом 50 кГр.

На рисунке 1 представлены рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов до и после облучения. Вид дифрактограмм исследуемых образцов характерен для поликристаллических наноразмерных структур. Анализ дифрактограммы исходного образца позволил установить, что исходные медные нанотрубки обладают поликристаллической структурой с ГЦК – фазой, без наличия оксидных соединений в структуре. Согласно данным РСА, было установлено, что элементарная ячейка характеризуется кубической сингонией (Fm3m (225)) с параметром ячейки $a=3.6130$, отличающимся от эталонного значения ($a=3.6150$, PDF#040836).

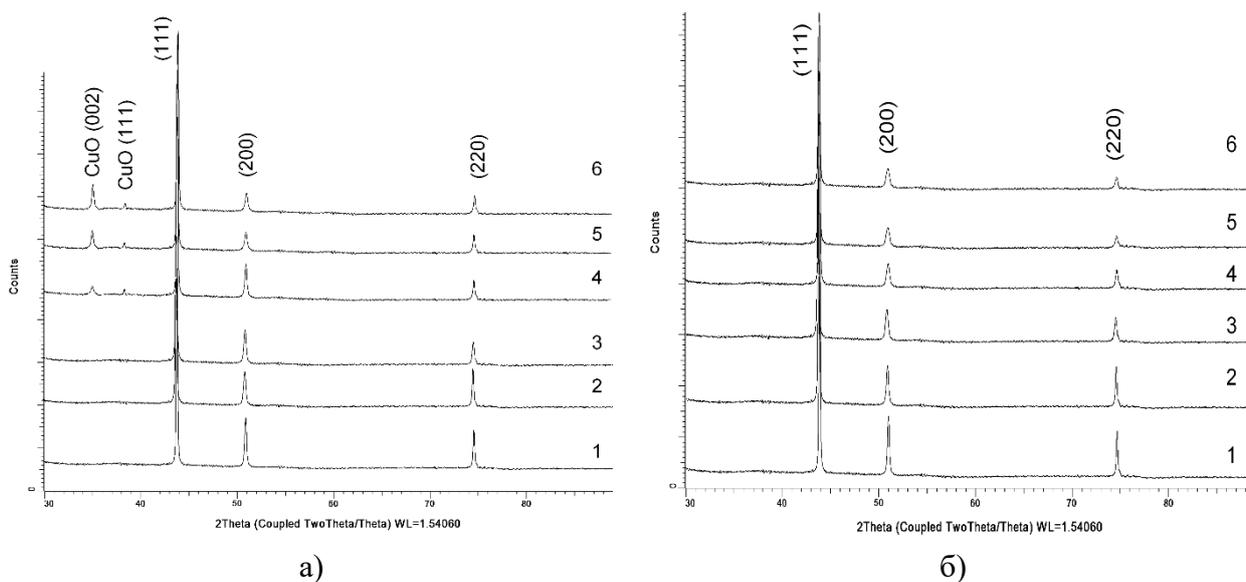


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы Cu нанотрубок облученных потоком электронов с энергией 5 МэВ (а) и гамма квантами (б): 1 – исходный, 2 – 50 кГр, 3 – 100 кГр, 4 – 150 кГр, 5 – 200 кГр, 6 – 250 кГр

При увеличении дозы облучения наблюдается изменение интенсивности и формы пиков на дифрактограмме, что может быть обусловлено снижением вклада микронапряжений в кристаллической структуре в результате электронного отжига дефектов. При этом увеличении дозы облучения выше 100 кГр на рентгеновской дифрактограмме наблюдается появление пиков характерных для оксидного соединения меди CuO с индексами Миллера (002) и (111). Появление оксидных соединений в структуре нанотрубок может быть обусловлено возникновением локальных областей нагрева в кристаллической структуре при взаимодействии электронов с нанотрубками. Формирование оксидной фазы, может быть обусловлено локальным нагревом кристаллической структуры за счет энергетических потерь электронов при взаимодействии с кристаллической решеткой нанотрубок. Согласно теории, при взаимодействии электронов или ионов с большой энергией с кристаллической решеткой наноструктур, ей передается лишь незначительная часть энергии налетающих частиц. В связи с этим, в наноразмерных структурах возникает малое количество дополнительных носителей заряда или структурных дефектов.

Однако, при облучении гамма квантами медных нанотрубок, согласно рентгеновским дифрактограммам, появление оксидных соединений в структуре не наблюдается (рисунок 1б). Особенностью γ -квантов, при прохождении через вещество, является то, что они сравнительно редко сталкиваются с электронами и ядрами, но зато при столкновении, как правило, резко отклоняются от своего пути, т.е. практически выбывают из пучка. Кроме этого они обладают нулевой массой покоя и, следовательно, не могут иметь скорости, отличной от скорости света, а это значит, что γ -кванты в среде не могут замедляться: они либо поглощаются, либо рассеиваются, но чаще в основном на большие углы. Для γ -квантов не существуют понятия пробега, максимального пробега, потерь энергии на единицу длины. В результате взаимодействия гамма квантов с кристаллической структурой наблюдается изменение интенсивности пиков, что приводит к изменению степени кристалличности и основных параметров кристаллической структуры.

В результате проведенного исследования установлена зависимость изменения структурных и проводящих свойств Cu нанотрубок от облучения различными видами излучения.

- [1] C. Salzemann, et al. *Advanced Functional Materials*. 15.8, 1277-1284 (2005).
- [2] R. P. Chauhan, et al. *Radiation Effects and Defects in Solids*. 169.6, 513-521 (2014).
- [3] M.A. Reichenberger, et al. *Radiation Physics and Chemistry*. 130, 186-195 (2017).
- [4] E. Deiss, F. Holzer, and O. Haas. *Electrochimica acta*. 47.25, 3995-4010 (2002).
- [5] V. Tuboltsev, J. Räisänen. *Small*. 5.23, 2687-2691 (2009).

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ДЛЯ УСТРОЙСТВ МАГНИТОЭЛЕКТРОНИКИ

¹Кецко В.А. *, ¹Смирнова М.Н., ²Стогний А.И.

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991,
Ленинский пр-т, 31

² Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, 220072,
ул. П. Бровки, 19

**ketsko@igic.ras.ru*

Создание пленок ферритов на полупроводниковых подложках микроэлектронного качества является одним из актуальных направлений материаловедения. Комбинацией активных компонентов на полупроводниковых подложках и пассивных элементов на основе пленок ферритов возможно создание монолитных интегральных схем с характеристиками, недоступными современной микроэлектронике. Для этих целей среди пассивных элементов наиболее перспективными являются пленки ферритов. В тоже время пленки ферритов на полупроводниковых подложках микроэлектронного качества до сих пор не созданы. Это связано с тем, что в процессе кристаллизации пленок на рассогласованных по кристаллографическим параметрам подложках на межфазной границе образуются многочисленные дефекты. При этом могут протекать нежелательные процессы взаимодействий компонентов структур.

В докладе обсуждается новый подход к созданию указанных структур, позволяющий избежать указанных выше недостатков. В качестве пленок на подложках Si и GaN анализируются как гомогенные магнитные полупроводники состава $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$, так и пленки железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$.

Для создания структур на основе пленок ферритов разработан способ создания материала мишеней - метод сжигания геля. Метод основан на термообработке смесей, содержащих нитраты соответствующих металлов и восстановители «органическое топливо», которое должно удовлетворять определенным требованиям. Во-первых, образовывать комплексные соединения с солями металлов, что способствует повышению растворимости исходных компонентов и предотвращает выпадение осадков при испарении воды. Вследствие этого достигается равномерное распределение ионов в гелеобразном прекурсор, термическая обработка которого приводит к образованию однофазного высокодисперсного порошкообразного оксида. Во-вторых, органический компонент реакционной смеси должен генерировать достаточное количество теплоты для сгорания/тления геля, что, позволяет отказаться от последующего отжига с целью кристаллизации конечного продукта.

В этом случае вероятность возникновения латеральной диффузии атомов, приводящей к поверхностным дефектам в гетероструктурах, минимальна. При этом уменьшается рассеивание энергии при напылении, что определяет равномерность осаждения пленок и способствует превалированию протекания процессов кристаллизации по сравнению с процессами диффузии между компонентами на межфазных границах.

В докладе анализируются потенциальные возможности предложенного метода создания пленок ферритов, его достоинства и недостатки

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 16-08-00933.

ИЗМЕРИТЕЛЬ СОПРОТИВЛЕНИЯ ОТКРЫТОГО КАНАЛА ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА

Ошканов Д.А.*, Шишлянников О.В., Кондусов В.А.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

**dima_87771995@mail.ru*

Целью работы требовалось разработать отечественный прибор, способный проводить измерение сопротивления открытого канала полевого транзистора с высокой точностью. Основная проблема при таких измерениях заключается в том, что современные транзисторы, в том числе и полевые, обладают очень низким - от единиц до десятков миллиом (мОм) сопротивлением в открытом состоянии, что необходимо для хороших энергетических показателей разрабатываемых устройств. И измерение такого параметра транзисторов является просто необходимой задачей в условиях массового производства, особенно в современных условиях при переходе отечественной промышленности на производство собственной элементной базы.

Приборы для подобных измерений, представленные на рынке, являются дорогими комплексами (миллионы рублей), измеряют много характеристик транзисторов и производятся за рубежом. Поэтому очень важны отечественные разработки с невысокой стоимостью, доступные не только большим, но и малым предприятиям и индивидуальным пользователям. В тоже время прибор должен быть конкурентно способным.

Структурная и принципиальная схемы прибора представлены на рисунках 1 и 2 соответственно.

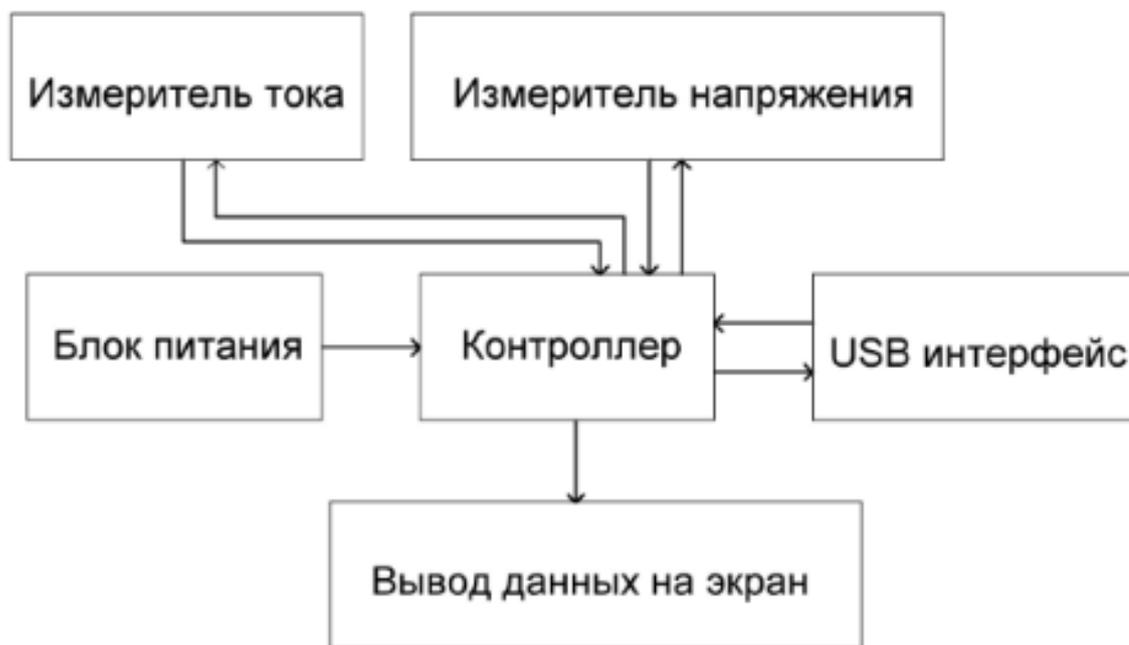


Рисунок 1. Структурная схема прибора

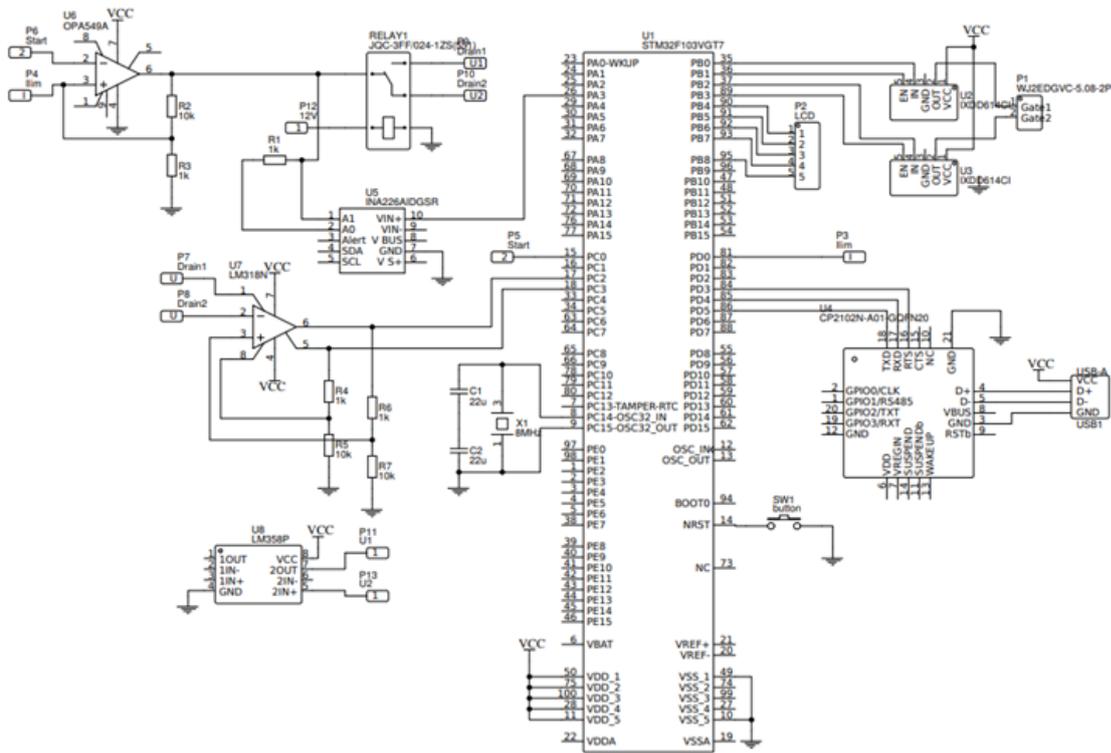


Рисунок 2. Принципиальная схема прибора

Контроллер предназначен для вывода информации на дисплей прибора, для передачи информации по USB компьютеру, для управления схемами измерения напряжения и тока. Блок питания обеспечивает питание контроллера, измерителей тока и напряжения, а так же для питания дисплея.

Измеритель тока предназначен для измерения тока проходящего через сток-исток исследуемого прибора. Измеритель напряжения в свою очередь осуществляет измерение напряжения на выводах сток-исток. Вся информация об измерениях преобразуется в сопротивление и выводится в блок вывода данных на экран. Благодаря интерфейсу USB измерения можно записывать в память компьютера для дальнейшего анализа.

Для визуального отображения показаний прибора был использован LCD-дисплей. Информация на него выводится с помощью микроконтроллера STM32, он же и является связующим звеном между датчиками измерения тока и напряжения. С помощью микроконтроллера осуществляется управление переключающим реле, реле в свою очередь соединено с выводами стока двух полевых транзисторов.

В схеме присутствует три напряжения питания, это 3.3 В для питания микроконтроллера, 5 В для питания ОУ и 12 В. Сдвоенный операционный усилитель предназначен для измерения напряжения на стоках транзисторов. Монитор тока предназначен для измерения тока, осуществляется преобразование напряжения в ток на эталонном резисторе. Мощный операционный усилитель ОРА5499 предназначен для усиления тока. На вход ОУ ОРА5499 подается ток I_{lim} через ЦАП микроконтроллера, на 2 вывод ОУ подается сигнал Start с тактовой кнопки. При нажатии кнопки данный ток усиливается до 10.5 А. Время подачи тока на полевой транзистор подобранно таким образом, чтобы он не вышел из строя и можно было измерить его сопротивление. Время составляет 100 микросекунд.

Данный прибор на сегодняшний день не имеет аналогов на отечественном рынке. За исключением громоздких дорогостоящих установок способных проводить те же измерения. Он будет пользоваться большим спросом у заводов, занимающихся микроэлектроникой.

Разработанный прибор нацелен на измерение одной, но самой важной характеристики транзистора - измерение сопротивления открытого канала полевого транзистора. Поэтому, несмотря на низкую стоимость, разработанный прибор имеет очень высокие характеристики при измерении этого параметра.

На представленном фото (рис.3) показан общий вид прибора и результат измерения сопротивлений открытого канала двух полевых транзисторов: 51,956 и 51,975 мОм, что является точностью очень высокого класса измерительных приборов зарубежных аналогов на несколько порядков превышающих по стоимости разработанного прибора.



Рисунок 3. Общий вид прибора

В экспериментальной версии прибора можно проводить измерения двух транзисторов. В будущем планируется увеличить число каналов и сделать его более универсальным. Сама технология измерения является очень точной. Проект найдёт своего потребителя как среди промышленных отечественных предприятий электроники, так и среди индивидуальных пользователей в связи с доступной ценой.

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ МАГНИТНЫЙ ИМПЕДАНС В АМОРФНОМ СПЛАВЕ $Fe_{74}P_{18}Mn_5V_3$ В ДИАПАЗОНЕ 0,5÷100 МГц

¹Кондусов В.В., ²Кондусов В.А.*, ²Калинин Ю.Е.

¹Общество с ограниченной ответственностью «Импри» г. Воронеж
²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

kva.vrn@mail.ru

В настоящее время к числу явлений, вызывающих особый интерес исследователей относятся магнитный импеданс [1-2]. Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных изучению этого эффекта, до настоящего времени остаётся не исследованным целый ряд вопросов, необходимых для полного понимания его природы [2]. Целью данной работы являлось проведение исследования эффекта магнитного импеданса $\Delta Z/Z_0$ в аморфных металлических сплавах на основе железа, а именно, исследование влияния частоты электрического тока f и напряженности постоянного магнитного поля H на величину магнитного импеданса.

В работе исследовался аморфный сплав $Fe_{74}P_{18}Mn_5V_3$, полученный закалкой из жидкого состояния методом спиннингования, в виде фольги толщиной ~30 мкм, шириной 1 мм и длиной от 10 до 50 мм в магнитных полях до 80 кА/м и частотах переменного тока, протекающего по образцу от 0.5 МГц до 100 МГц.

Величина эффекта магнитного импеданса $\Delta Z/Z_0$ определялась как [2]

$$\Delta Z/Z_0 = (Z_H - Z_0)/Z_0 = (U_H - U_0)/U_0, \quad (1)$$

где Z_0 – импеданс образца при $H = 0$; Z_H – импеданс образца в магнитном поле H ; U_H – падение напряжения на образце в поле H ; U_0 – падение напряжения на образце при $H = 0$.

На рисунке 1 показаны характерные экспериментальные полевые зависимости магнитного импеданса исследуемой аморфной ленты для нескольких частот возбуждающего тока f (длина образца 17 мм). Хорошо видно, что по мере увеличения f происходит трансформация кривой типа «одиночный пик» в кривую типа «двойной пик».

При ориентации оси ленты параллельно внешнему постоянному магнитному полю при частоте электрического тока 1 МГц с ростом H происходит монотонное изменение величины магнитного импеданса образца $\Delta Z/Z_0$ и выход зависимости $\Delta Z/Z_0(H)$ на насыщение. Величина эффекта магнитоимпеданса имеет отрицательное значение и в поле 5 кА/м составляет 22 %. При частоте высокочастотного тока 7 МГц характер зависимости $\Delta Z/Z_0 = f(H)$ не меняется, а величина эффекта ГМИ увеличивается до 55 % и начинает появляться положительная составляющая импеданса ~2,5 %. На частоте 20 МГц с ростом H эффект магнитного импеданса сначала возрастает, достигая максимума при $H = 1.4$ кА/м, а затем монотонно уменьшается с дальнейшим выходом зависимости $\Delta Z/Z_0(H)$ на насыщение при 60 кА/м. Значение положительного эффекта магнитного импеданса составляет 7 %, а отрицательного – 50 %.

На рис. 2 представлена зависимость относительного изменения максимального значения магнитного импеданса от частоты переменного тока для аморфного сплава $Fe_{74}P_{18}Mn_5V_3$. Максимум величины относительного изменения магнитного импеданса, имеющего отрицательное значение, наблюдается на частоте $f = 14$ МГц и составляет 85 %.

На графике можно выделить два характерных участка: низкочастотный (0,5-5 МГц) и высокочастотный (20-100 МГц), отличающиеся углом наклона кривой зависимости $\Delta Z/Z_0(f)$.

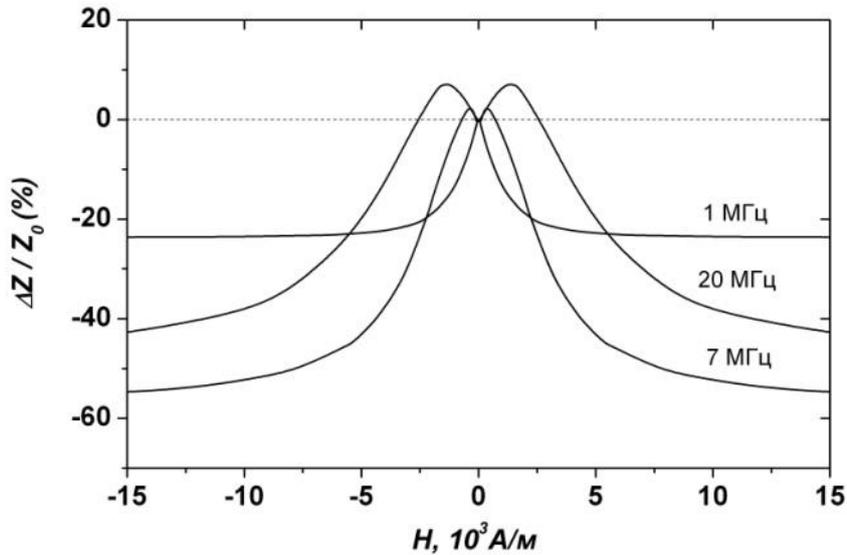


Рисунок 1. Относительные изменения магнитного импеданса (то есть $\Delta Z/Z_0(\%)$) быстрозакалённой аморфной ленты $\text{Fe}_{74}\text{P}_{18}\text{Mn}_5\text{V}_3$ от величины внешнего магнитного поля (H) для токов разной частоты

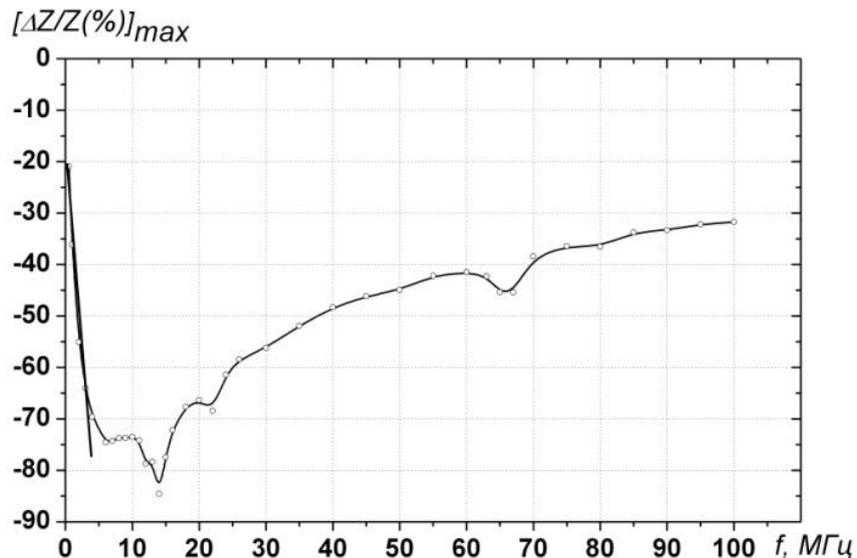


Рисунок 2. Зависимость относительного изменения магнитного импеданса от частоты переменного тока для аморфного сплава $\text{Fe}_{74}\text{P}_{18}\text{Mn}_5\text{V}_3$

На низкочастотном участке $\Delta Z/Z_0 \sim f$. Если предположить, что на высокочастотном участке на величину магнитного импеданса начинает влиять скин-эффект, зависимость $\Delta Z/Z_0(f)$ была также построена в координатах $\Delta Z/Z_0(f^{1/2})$. Из анализа рисунка 2 и зависимости в координатах $\Delta Z/Z_0(f^{1/2})$ выяснено, что высокочастотный участок лучше укладывается на прямую линию в координатах $\Delta Z/Z_0(f^{1/2})$, а низкочастотный - $\Delta Z/Z_0(f)$.

На низких частотах (от 0,5 до 5 МГц), когда плотность электрического тока однородна по сечению образца в любой момент времени, энергия, рассеиваемая микровихревыми токами за период, линейно растет с частотой. Это приводит к увеличению эффекта и

экспериментально подтверждается прямопропорциональной зависимостью эффекта $\Delta Z/Z_0$ от частоты.

На высоких частотах магнитный скин-эффект приводит к тому, что плотность электрического тока изменяется в тонком слое вблизи поверхности, и потери энергии за период определяются зависимостью глубины скин-слоя δ от частоты $\delta \sim f^{-1/2}$, что приводит к спаду магнитного импеданса $\sim f^{-1/2}$.

При частоте проявления максимума отрицательного магнитного импеданса (для исследуемого аморфного сплава $f_{max} \sim 14$ МГц) толщина образца будет сравнима с толщиной скин-слоя. Для расчёта толщины скин-слоя в металле (приблизённо) можно использовать следующую эмпирическую формулу (все величины выражены в системе СИ):

$$\delta = 503 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_m f}} \quad (2)$$

где ρ – удельное сопротивление образца; f – частота; μ_m – относительная эффективная магнитная проницаемость. Зная величину удельного электрического сопротивления ρ для данного сплава, можно оценить величину относительной эффективной магнитной проницаемости. Так, для исследуемого сплава оценка относительной эффективной магнитной проницаемости (из формулы 2)

$$\mu_m = \frac{\rho \cdot 2,53 \cdot 10^5}{f \cdot \delta^2} \quad (3)$$

где $\rho \approx 1,3 \times 10^{-6}$ Ом·м; $f \approx 14$ МГц, $\delta \approx 30$ мкм; показала, что $\mu_m \approx 26$.

Таким образом, проведенное исследование эффекта магнитного импеданса в аморфном сплаве $Fe_{74}P_{18}Mn_5V_3$ показало, что:

1) на частотной зависимости модуля магнитного импеданса наблюдается максимум при частоте электрического тока $f \approx 14$ МГц, который объясняется потерями энергии на вихревые токи. При этом в низкочастотном диапазоне величина отрицательного магнитного импеданса пропорциональна частоте электрического тока, протекающего через образец, а в высокочастотном диапазоне – корню квадратному из частоты;

2) установлено, что в высокочастотном диапазоне переменного электрического тока, протекающего через образец, на полевых зависимостях магнитного импеданса в исследуемых аморфных сплавах наблюдается положительная составляющая эффекта магнитного импеданса;

3) по положению максимума магнитного импеданса на частотной зависимости была оценена величина эффективной магнитной проницаемости для исследуемых аморфных сплавов, значение которой на частоте ~ 14 МГц составило ~ 26 ;

4) используя зависимость магнитного импеданса от внешнего магнитного поля, можно определить, является ли магнитный материал удовлетворяющим для производства различных сенсоров и датчиков.

[1] Panina L.V. Sensors and Actuators. – 2000. – P. 71-77.

[2] Анашко А.А., Семиров А.В., Гаврилюк А.А. ЖТФ. - 2003. - Т.73, вып. 4. - С. 49

СПИНТРОНИКА. ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Крупа Н.Н.

Институт магнетизма Национальной академии наук и
Министерства образования и науки Украины,
03142, Киев-142, Украина

krupa@imag.kiev.ua

Результаты научных и технологических исследований полученных за последние 20 лет в области спинтроники позволяют оценить ее перспективы и возможности, а также выделить основные физические принципы и схемы, которые используются или могут использоваться для построения новых функциональных устройств спинтроники. Обычно к спинтронике относят все явления, связанные с изучением особенностей переноса спин-поляризованного (спинового) тока и конструкторско-технологические работы по созданию электронных элементов в работе которых используется такой спиновый ток.

Понятно, что для работы со спиновым током нужны устройства для формирования заданной высокой ориентации спинов электронов и элементы фильтрации спинового тока. Поэтому большинство теоретических и экспериментальных исследований, а также технологических разработок в области спинтроники направлено на поиск материалов с высокой степенью спиновой поляризации электронов, на разработку методов активного управления степенями свободы спина электрона и создание новых функциональных устройств спинтроники. Вместе с тем большое количество исследовательских работ направлены на получения фундаментальных знаний законов взаимодействия между спинами электронов и их окружением, установление особенностей спинзависимого транспорта и спиновой динамики в твердых телах. Результаты этих работ расширяют область наших научных знаний и позволяют понять особенности работы устройств спинтроники. Однако в них, как правило, отсутствует анализ технологических аспектов и не рассматривается влияния на исследуемые физические процессы температуры, многократного циклирования и т. д., а также вообще не рассматриваются вопросы надежности и работоспособности предлагаемых способов и схем.

В данном докладе мы хотели провести некоторый анализ основных физических принципов работы элементов спинтроники и дать нашу оценку возможности и целесообразности применения различных материалов и схем в технологии производства таких элементов. Мы также хотели бы обратить внимание на необходимость комплексного подхода при изучении любого физического явления, а детального анализа возможности практического использования полученных результатов. Надеемся, что этот доклад будет полезен для студентов, аспирантов и специалистов, работающих в области разработок новых приборов спинтроники.

Хотя иногда говорят о спинтронике как о последующей ступени развития микроэлектроники, нужно понимать, что приборы спинтроники могут заменить аналогичные приборы микроэлектроники в достаточно ограниченной области техники. Преимуществом элементов спинтроники построенных на металлических материалах является низкий собственный шум, малые значения коэффициента теплового дрейфа их характеристик, а также возможность работать в области сверхвысоких (терагерцовых) частот. Отдельно следует отметить перспективу использования элементов спинтроники в устройствах специального и военного оборудования.

Идеальный материал для спинтроники должен обладать высокой проводимостью, и все электроны проводимости в нем при комнатной температуре должны иметь одинаковую поляризацию. В качестве перспективных материалов рассматриваются магнитные полупроводники и магнитные полуметаллы, в которых в состоянии намагниченности достаточно большое обменное расщепление спиновых зон. Верхняя спиновая зона в них практически пуста и проводимость таких материалов почти полностью обеспечивается спин-поляризованными электронами. Однако для этих материалов возникает проблема адаптации материалов к существующей микроэлектронной технологии. Магнитные полупроводники и полуметаллы являются достаточно сложными соединениями, и для их практического использования необходимо проводить работы по разработке технологии изготовления тонких пленок. Кроме того материалы спинтроники имеют достаточно высокую температуру Кюри и не должны изменять свои свойства под воздействием влажности, давления, температуры. Поэтому в настоящее время в элементах спинтроники используют в основном ферромагнитные металлы, такие как Fe, Co и Ni, и их сплавы.

Высокая степень поляризации спина может быть получена из-за спин-зависимого поперечного отклонения электронов относительно электрического тока в тяжелых металлах (например, Pt, Ta), которые обладают сильным спин-орбитальным взаимодействием. Этот эффект известен как эффект спин-Холла.

Для управления работой элементов спинтроники, необходимо изменить направление намагничивания управляющего магнитного электрода. Генерация магнитного поля за счет протекающего через специальные электроды электрического тока не позволяет получать достаточно сильные поля в локальной нано- и микрообласти. Наиболее интересными и перспективными методами являются: перемагничивание электрода магнитным полем за счет инъекции в него спин-поляризованного тока [1, 2]; терромагнитное перемагничивание электрода в магнитной структуре многослойных слоев с изменяющимся по температуре межслойным обменным [3], терромагнитная коммутация электрода за счет обменного взаимодействия в антиферромагнитном слое с двумя магнитными подрешетками [4], перемагничивание электрода под действием магнитного поля при счет эффекта спин-Холла [5] и из-за эффекта Рашбы [6].

При большом значении инжектированного спин-поляризованного тока управляющий электрод намагничивается вдоль направления магнитного поля, заданного спиновым током. Основным недостатком этого метода является невозможность обратного переключения в структуре с двумя магнитными нанослоями при изменении полярности электрического импульса. Однако он успешно работает в магнитных структурах с тремя магнитными нанослоями, которые имеют различную коэрцитивную силу [7, 8]. Достоинством данного метода является возможность локально переключать проводимость спиновых наноструктур с помощью коротких электрических наноимпульсов.

В двухслойных структурах на основе тяжелых немагнитных металлов и магнитных слоев спиновый ток, вызванный эффектом спин-Холла, при входе в магнитный слой может вызывать прецессию и перемагничивание магнитного момента магнитного слоя при входе в магнитный слой, создает в нем крутящий момент, что может вызывать прецессии его перемагничивание. Особенности динамики намагничивания магнитного электрода определяются электронной и магнитной структурами нанослоев и границ раздела магнитных наноструктур. Этот метод позволяет перемагничивать магнитный слой за счет изменения направления тока в немагнитном слое тяжелого металла. Однако в производстве спиновых микросхем возникают большие трудности из-за сложности технологии. С другой стороны, на основе этого эффекта хорошие результаты уже получены при генерации высокочастотного электромагнитного излучения из-за колебаний магнитного момента в магнитных пленках [9]. Осциллятор

крутильного крутящего момента, основанный на прецессии намагниченности, привлек большое внимание в качестве будущего устройства связи, поскольку он может генерировать большую мощность излучения ($P > 1$ мкВт) при высокой частоте колебаний ($F > 1$ ГГц). При использовании в качестве магнитных слоев ферромагнетиков в спин-холловских осцилляторах можно увеличить частоту генерации до десяти, а может быть до ста терагерц.

Термомагнитное переключение в магнитной структуре с переменным межслоевым обменным взаимодействием между магнитными слоями с высокой коэрцитивной и с низкой коэрцитивной силой имеет слабую перспективу практического использования. Потому, что трудно локализовать нагрев и охлаждение в микро- и нанообласти, и получить высокочастотное переключение туда и обратно.

Переключение магнитного слоя под действием эффекта Рашбы может быть использовано в маломощных спинтронных элементах, в которых магнитные материалы изготовлены из магнитных полупроводников.

Термомагнитное переключение антиферромагнитного слоя из-за обменного взаимодействия требует очень высокой скорости нагрева сверхкороткими импульсами и требует строгого контроля температуры нагрева. Этот метод используется только для переключения ферромагнитных пленок фемтосекундными лазерными импульсами и не может использоваться в элементах спинтроники.

Хотелось бы обратить внимание что пропускание спин-поляризованного тока через ряд регулярных туннельных структур с двумя противоположно намагниченными слоями, в принципе, дает возможность получать генерацию высокочастотного излучения. Аналогом такой структуры является полупроводниковый каскадный лазер. Такие источники излучения могли бы работать на основе электронных переходов между спиновыми уровнями, которые расщепляются в магнитном поле. Инверсия населенности на спиновых уровнях может быть достигнута за счет накачки спин-поляризованных электронов на верхний расщепленный уровень спина. В ферромагнитных металлах величина сигнала терагерцового излучения должна быть небольшой, однако в полуметаллах можно ожидать полезного увеличения мощности такого терагерцового сигнала. Практическая реализация источника ТГц-излучения на основе соответствующих материалов за счет прецессии при спин-Холла эффекте и спиновых переходов в каскадных спиновых лазерах имеют очень хорошую перспективу ,

Наши выводы, приведенные в данном докладе, не являются неизменными и неоспоримыми. Развитие техники и технологий должно и должно привести к их изменениям. Однако мы надеемся, что наш анализ в целом соответствует уровню современных научно-технических работ.

Эта работа является частью проекта, который получил финансирование по программе исследований и инноваций Горизонт 2020 в рамках грантового соглашения Марии Склодовская-Кюри № 778308.

Литература

- [1] J.C. Slonczewski. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 159, L1. (1996).
- [2] J. Katine, F. Albert, R. Buhrman, et al. Physic Review Letters, V. 84, 3149 (2000).
- [3] F.F. Kravets, F.N. Timoshevskii, B.Z. Yanchitsky, et al. Phys. Review B, V. 86, 214413 (2012)
- [4] T.A. Ostler, J. Barker, R.F. Evans, et al. Nature Communications, No. 3, 1 (2012).
- [5] Hoffmann, A. (2013). Spin Hall Effects in Metals. IEEE Transport Magnetic, 49, 5172-5193
- [6] I.M. Miron, G. Gaudin, S. Auffere, S., et al. Nature Materials, 9, 230 (2010).
- [7] М.М. Крупа, Патент Украины 19 UA 106260, опубл. 11.08.2014, бюлл. №15.
- [8] М.М. Krupa. SPIN. 4, 1450006 (2014).

ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ КОМПЛЕКСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ОБЪЕМНОЙ УПРУГОСТИ НА ПОЛИМОРФНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Поляков П.И.*

Донецкий физико-технический институт им.А.А.Галкина НАН Украины
ул.Р.Люксембург, 72, г.Донецк, 83114, Украина

**poljakow@mail.fti.ac.donetsk.ua*

Использование высокочувствительных методов исследования сверхпроводимости, привело к разделению теоретических обоснований на множество направлений, в которых не учитывались обобщающиеся закономерности физических процессов изменений состояний структур под влиянием в широком диапазоне температур, магнитных полей и гидростатических давлений.

Анализируя выделенное направление исследований в широком спектре магнитных полей H и фиксированных температур наряду с квантово-механическими представлениями, было высказано определение, что линейная часть представляемых зависимостей есть результатом нарушения структуры магнитных полей за счет магнитоупругих напряжений, т.е. даже диамагнитные структуры проявляли стрипсионные свойства. Следует отметить линейный закон в высоких полях при фиксированных температурах. Приоритет магнитоупругости, квадратичного закона изменения, конкуренции термо- и магнитоупругости.

Исследование под высоким давлением – это определенный метод воздействия на состояние атомов в структуре через энергию объемной упругости, фиксирующей физический процесс экспериментальными методами. В [1], на основе результатов из [2], [3] где проводились исследования поликристалла и пленки манганита $La_{0.9}Mn_{0.3}O_3$. В диапазоне давления $P = 0 - 18$ кбар, видно уменьшение удельного сопротивления поликристалла $\rho = 135 - 45$ мО*см и смещение пика по температуре $T_c = 275-290,5$ К. Для пленки характерной особенностью оказалась сглаженность сверхпроводящих пиков и большое значение удельного сопротивления $\rho = 250 - 125$ мО*см. Результаты, получаемые с учетом этого важного параметра, дают основания полагать, что одной из основных предпосылок, значительно влияющих не только на сверхпроводимость, но и кардинальное изменение свойств материала, является анизотропия структуры и ее изменение в зависимости от направления линий сжатия. Механизм распределения термоупругих напряжений имеет место в физических процессах обменного перехода электронов внутренних незаполненных оболочек атомов в узлах структуры при участии полусвободных валентных электронов.

Возникает вопрос – можно ли анализировать физический процесс влияния параметров, взяв за основу, состояние структуры от температур, магнитных полей и давлений?

От температур, минимального объема, максимальной плотности, энергии связи напряжение состояния ослабляется термоупругим расширением. Процесс теплоотвода – это ослабление связи валентных полусвободных электронов при котором уменьшается проводимость, а увеличивается объем и сопротивление.

От давлений при фиксированной температуре происходит уменьшение объема, увеличение напряжений энергии связи, повышение плотности. Скачки объема – это фазовые переходы, структурные изменения.

От магнитного поля происходит состояние магнитонескомпенсированности из-за температуры магнитоупругих напряжений в структуре, что фиксируется магнотстрикцией.

Через деформацию структуры изменяется спиновая нескомпенсированность. Вносимые напряжения – это дополнительный источник изменений объема плотности, формы структуры, «охлаждающий эффект».

Необходимо учесть, что если целью является выявление структурных изменений, вызванных гидростатическим сжатием, магнитным полем или температурой, и отслеживание их влияния на сверхпроводящую фазу, то для получения достоверных результатов измерений, необходимо соблюдение исходной концентрации всех компонентов образца. Для примера, в [4] приводятся результаты из [5], где рассматривают манганит $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с различным содержанием Sr и как следствие, там же на графике наблюдается существование двух явлений, в зависимости от концентрации. Высокотемпературное магнитосопротивление отвечает резкому спаду сопротивления, сопровождающему возникновение ферромагнитного момента при некоторой температуре. Такое поведение, как объясняют авторы статьи, возникает только для концентрации Sr выше порогового значения, при этом образцы в [6] с $x = 0,2$, показали хорошее металлическое поведение вплоть до 200 К.

Анализ экспериментальных данных, показывает, что воздействие 3-х параметров приводит к линейным изменениям резистивных, резонансных, магнитных свойств и динамики изменения зависимостей фазовых переходов. Такие явления, приводят к изменениям не только в сверхпроводниках, а в любой структуре в целом. Еще в середине 30-х годов, П.Л.Капица успешно провел опыты исследования электрического сопротивления ряда металлов от напряженности магнитного поля, открыл явление сверхтекучести гелия при температуре ниже 2,17 К. В следствии чего, он предположил, что изменение свойств системы, происходит за счет структурных искажений под действием каждого из параметров. Однако технически тогда было невозможно включить все параметры в исследуемый процесс.

Следует учитывать, что влияние параметров приводит к изменению объема и, как следствие, причинная роль объемной упругости является определяющей в перекрестных эффектах (термо-, магнито-, бароупругости) [7]. Деформационное обратимое изменение состояние твердого тела под воздействием внешних параметров вытекает из основных положений термодинамики и является предпосылкой гипотезы причинной роли объемной упругости в формировании изменений как свойств, так и фазовых состояний.

[1] P.I.Polyakov, S.S.Kucherenko (2002).

[2] V.P.pashenko, S.I.Kharsev, O.P.Cherennkov, *Inorgan. Matter.*35 (1999) 1294.

[3] P.I.Polyakov, V.G.Synkov, *prib. Tekh. Eksp.* 1 (1977) 223.

[4] Л.П.Горьков. письма в ЖЭТФ (1998).

[5] Urushibara A et al. *Phys. Rev.* B **51** 14103 (1995).

[6] Lofland S E et al. *Phys. Rev.* B **56** 13705 (1997).

[7] P.I.Polyakov. *Laws of volume elasticity in formation of phase transitions. Conductivity and magnetism.* Lambert Academic Publishing, 01 2018, p.204.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnO : Al

¹Рембеза Е.С., ²Рембеза С.И.*, ²Ситников А.В., ²Просветов Р.Е.

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
394006 г. Воронеж, Университетская площадь, 1

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

*rembeza@yandex.ru

С развитием прозрачной электроники и фотовольтаики растет интерес к широкозонным металлооксидным полупроводникам (ZnO, SnO₂, и др.), прозрачным в видимом оптическом диапазоне [1]. Электрофизические параметры металлооксидных пленок можно изменять с помощью легирования различными примесями, например, Al в ZnO действует как донорная примесь, если его концентрация не превышает предел растворимости [2]. Прозрачная электроника и фотовольтаика нуждаются в прозрачных тонкопроводящих пленках наряду с ИТО (In₂O₃ + 10 % SnO₂). Пленки ZnO : Al могут заменить ИТО, которые содержат дорогостоящий и экологически опасный индий. Цель данной работы – синтезировать электропроводящие прозрачные пленки ZnO : Al с различным содержанием Al и исследовать их электрофизические свойства.

Тонкие пленки ZnO : Al с различным содержанием Al изготавливались магнетронным распылением на переменном токе составных керамических мишеней ZnO и Al₂O₃. Неравномерное распределение фрагментов Al₂O₃ на поверхности ZnO позволяло получить набор образцов пленок ZnO с различным содержанием Al в их объеме [3]. Концентрация Al в объеме ZnO контролировалась методом энергодисперсионного анализа на микроскопе JEOL-840. Оптические свойства пленок ZnO : Al исследовались с помощью спектрофотометра видимого и ультрафиолетового диапазона (СПЕКС ССП-715М). Электрические параметры образцов измерялись 4-зондовым методом на автоматизированной установке ВИК-УЭС.

В результате распыления керамических мишеней в атмосфере Ar на стеклянные подложки были изготовлены 10 образцов пленок ZnO : Al с содержанием Al от 1 до 6 % ат (рис. 1).

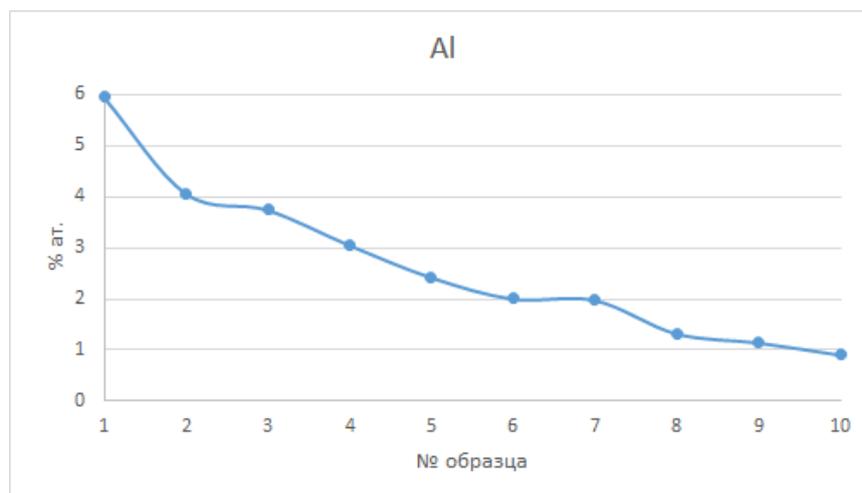


Рисунок 1. Распределение концентрации Al в различных образцах пленок ZnO

Слоевое электросопротивление пленок ZnO в зависимости от содержания Al изменяется от 3 Ом/Υ (1 % ат Al) до 27,8 Ком/□ (6 % ат Al), а удельное электросопротивление изменяется от $4 \cdot 10^{-4}$ Ом·см (1 % ат Al) до 3,836 Ом·см (6 % ат Al). Результаты измерений слоевого и удельного электросопротивления пленок ZnO с различным содержанием примеси алюминия приведены в табл. 1. Таким образом, при содержании алюминия в пленках от 1 до 2 % ат (образцы №6 – 10) достигаются наименьшие значения удельного сопротивления прозрачных слоев ZnO, сравниваемые по величине с электросопротивлением пленок ITO [4].

Таблица 1. Слоевое и удельное сопротивление пленок ZnO с разным содержанием Al

№ образца	Слоевое сопротивление, Ом·□	Удельное сопротивление, Ом·см
1	27800	3,836
2	9700	1,455
3	1835	0,387
4	279	0,070
5	71	0,016
6	19	0,004
7	11	0,002
8	11	0,002
9	12	0,002
10	3	0,0004

Пленки ZnO на стекле прозрачны и имеют зеленоватый цвет. В результате исследований оптических свойств всех образцов пленок ZnO установлено, что край полосы оптического поглощения находится вблизи 300 нм, а прозрачность образцов составляет $\sim 70 \div 80$ %. Зная толщину образцов (из измерений на микроскопе МИИ-4), спектры пропускания можно перестроить в спектры поглощения света и определить из них ширину запрещенной зоны пленок ZnO : Al. Ширина запрещенной зоны исследованных образцов имеет значения $\Delta E_g = 3,5 \div 3,7$ эВ и мало зависит от содержания Al в пленках ZnO.

В результате выполненных исследований были изготовлены тонкие ~ 2 мкм пленки ZnO с различным содержанием примеси алюминия от 1 % ат до 6 % ат. Показано, что пленки ZnO с содержанием Al в интервале $1 \div 2$ % ат целесообразно использовать в качестве прозрачных токопроводящих пленок в прозрачной электронике и фотовольтаике. Определена прозрачность пленок ZnO : Al в видимом диапазоне оптического спектра, которая составила $70 \div 80$ %, из спектров поглощения света вычислена ширина запрещенной зоны ZnO ($3,5 \div 3,7$ эВ). С использованием пленок ZnO : Al и монокристаллического Si были изготовлены гетероструктуры p-Si/n-ZnO:Al. Исследованы вольт-амперные характеристики полученных гетероструктур в темноте и при воздействии света, а также определены значения напряжения холостого хода и токов короткого замыкания. Показана возможность применения исследованных гетероструктур в качестве преобразователей солнечной энергии.

[1] J.F. Wager. Science. V. 300, № 5, 1245 (2003).

[2] F.K. Shan, Y.S. Yu. J. Europ. Ceram. Soc. V. 24, № 2, 1869 (2004).

[3] С.И. Рембеза, Н.Н. Кошелева, Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Е.Ю. Плотникова. ФТП 48, № 8, 1147 (2014).

[4] D.S. Ginley, C. Bright. J. MRS Bull. V. 25, № 8, 15 (2000).

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКАЯ НЕЙТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ НА РЕАКТОРЕ ПИК: СОВРЕМЕННОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ

¹Соколов А.Е.*; ^{1,2}Довженко Г.Д.; ²Кононихина В.В.

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Петербургский институт ядерной физики, 188300,
Российская Федерация, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1

²Institut für Werkstoffforschung, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, 21502,
Bundesrepublik Deutschland, Geesthacht, Max-Planck-Straße, 1

**aleksoko@protonmail.ch*

В докладе [1] был дан краткий обзор создаваемого на реакторе ПИК (НИЦ КИ – ПИЯФ, Гатчина, Россия) – нейтронном суперисточнике мирового класса, комплекса современных экспериментальных станций, предназначенных для применения в области исследований конденсированного состояния. Настоящая работа представляет собой более детальное сообщение о двух инструментах, фокус приложения которых смещён из фундаментальной физики твёрдого тела к прикладному материаловедению – текстурном дифрактометре TEX и стресс-дифрактометре ARES. Приводятся характеристики данных приборов, методика исследования с их помощью, а также примеры результатов, полученных на аналогичных действующих установках.

В последние десятилетия анализ текстур твёрдо закрепился в качестве необходимой методики для многих приложений в материаловедении и науках о Земле. Предпочтительная ориентация (или текстура) кристаллитов в поликристаллических агрегатах является неотъемлемой особенностью строения большинства металлов, керамик и полимеров, оказывающей влияние как на их физические свойства, такие, как прочность, электропроводность, распространение упругих волн (а в особенности на анизотропию этих свойств), так и на их поведение при термомеханической обработке, такой, какковка, штамповка или прокатка. Производя материалы с определёнными текстурами, возможно оптимизировать их свойства, что даёт широкий выход на индустриальный уровень. Например, свойства используемых в электронных устройствах тонких плёнок из кремния или ВТСП зависят от ориентации кристаллитов самым критичным образом.

Горные породы в земной коре также зачастую имеют выраженную текстуру, в частности, наблюдается выравнивание слюды и кварца в метаморфических сланцах или плагиоклазовых и пироксеновых игл в вулканическом обсидиане. Из исследования текстур таких образцов можно сделать выводы о вероятности тех или иных геологических процессов. Например, изучение изменения физических свойств агрегатов минералов под влиянием температур, механических напряжений и радиации важно для выбора оптимальных мест размещения радиоактивных и химических отходов и минимизации риска их хранения на больших глубинах.

Для определения текстуры использовались различные подходы. В настоящее время для измерения параметров предпочтительной кристаллографической ориентации наиболее широко применяются дифракционные методики. Все они основаны на использовании закона Брэгга. Детектор, установленный в определённое положение относительно падающего пучка, регистрирует только интенсивность излучения, дифрагированного на кристаллических плоскостях, удовлетворяющих условиям отражения. В текстурированном образце полная интенсивность сигнала изменяется при вращении образца относительно детектора. Из

вариаций интенсивности для плоскостей с различными индексами Миллера можно реконструировать функцию распределения ориентаций.

Рентгеновская дифракция с полюснофигурным гониометром является общепринятым стандартом для подобного рода измерений. Тем не менее, нейтронная дифракция имеет существенные преимущества, в особенности для массивных образцов. Для большинства материалов ослабление интенсивности падающего нейтронного пучка вследствие поглощения и рассеяния на порядок меньше, чем в случае рентгеновского излучения. Это приводит к глубине проникновения порядка сантиметров для нейтронов вместо миллиметров для рентгеновских лучей. Для однозначной интерпретации вариаций интенсивности в рентгеновских методиках (как в брэгговской, так и в лауэвской геометрии) необходимо, чтобы узкий падающий пучок не покидал исследуемой области при вращении образца. Напротив, при использовании нейтронов предпочтительно, чтобы массивный (1–10 см в диаметре) образец находился в широком пучке, что позволяет исследовать один и тот же объём на любом этапе. Поскольку дифрагированный сигнал усредняется в этом случае по объёму, а не только по поверхности, статистика зёрен существенно улучшается по сравнению с традиционным рентгеном. Таким образом, нейтронная дифракция имеет неоспоримые преимущества для определения полных полюсных фигур в крупнозернистых агрегатах.

Существенным отличием является и тот факт, что, вследствие резонансного рассеяния, различные изотопы одного и того же элемента могут иметь существенно отличные амплитуды рассеяния и, соответственно, их вклады в интенсивность дифрагированного нейтронного пучка могут быть успешно разделены. Более того, сигналы от лёгких элементов сопоставимы по величине с сигналами от тяжёлых, что позволяет успешно детектировать их.

Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей сильно зависит от брэгговского угла, в то время как для нейтронов такой зависимости практически не наблюдается. Следовательно, пики, получаемые на больших углах, могут быть более точно оценены с применением нейтронной дифракции. Следует также отметить, что угловое разрешение текстурных нейтронных дифрактометров обычно выше, чем у рентгеновских дифрактометров с полюснофигурными гониометрами, что делает возможным деконволюцию сложных дифракционных спектров с близко расположенными пиками, как, например, в многофазных системах или материалах с низкой симметрией.

Многие указанные выше преимущества нейтронной дифракции приложимы и к стресс-дифрактометрии. Нейтронно-дифрактометрический анализ остаточных напряжений применим к большинству современных инженерных материалов и компонентов: конструктивных деталей, покрытий, сварных швов, композитов и т.д. Остаточные напряжения могут возникать в любой момент жизни таких объектов, при производстве и изготовлении, при термической или механической обработке, при эксплуатации, причём они могут носить как желательный, так и пагубный характер. С точки зрения фундаментальной науки изучение образования и релаксации таких напряжений может существенным образом приблизить к пониманию внутреннего поведения материалов.

Для исследования пространственного и осевого распределения остаточных напряжений применяется множество как разрушающих, так и неразрушающих методов. Среди неразрушающих широко применяются акустические и магнитные, но наиболее перспективными представляются методы, базирующиеся на дифракции проникающих излучений, таких как рентгеновские лучи и нейтроны. Строго говоря, остаточные напряжения не могут быть измерены дифракционными методиками непосредственно, а только определены по их воздействию на материал (через применение закона Гука) в форме результирующих деформаций. Более того, стресс-дифрактометры не измеряют и деформации как таковые, а лишь оценивают вариации межплоскостных расстояний внутри образца по смещению

соответствующих брэгговских пиков из своего нейтрального положения. При этом, как и в случае исследований текстуры, рентгеновские лучи из традиционных источников могут быть использованы только в приповерхностных регионах, тогда как нейтроны могут проникать в глубину массивных материалов и компонентов.

С распространением современных синхротронных источников жёсткое электромагнитное излучение с высокой проникающей способностью стало могучим соперником нейтронов в анализе напряжений в объёме твёрдых тел. Тем не менее, геометрические ограничения, проявляющиеся вследствие малости длин волн жёсткого рентгеновского излучения, позволяют нейтронной дифракции оставаться, по сути, единственным методом, позволяющим восстановить трёхмерную картину распределения остаточных напряжений в крупных конструкциях.

Дифрактометры TEX [2] и ARES [3] были переданы ПИЯФ после закрытия исследовательского реактора FRG-2 (Helmholtz-Zentrum Geesthacht) в рамках российско-германского проекта «PIK-GGBase». В настоящее время заканчивается процесс их адаптации к более высокопоточному реактору ПИК и модернизации устаревшего оборудования. Одновременно проводятся исследования некоторых перспективных для дальнейших работ материалов на аналогичных действующих установках. Одной из таких установок является нейтронный дифрактометр STRESS-SPEC (Heinz Maier-Leibnitz Zentrum, Garching), способный работать как в текстурном [4], так и в стресс-режиме [5].

В частности, изучались предлагаемые на замену традиционным никелевым сплавам жаропрочные композиции для газотурбинных дисков на основе TiAl [6]. Для достижения максимальной эффективности ставятся жёсткие требования к используемым материалам: лёгкость, устойчивость к высоким температурам, возможность высоких рабочих скоростей. Внедрение и использование новых, более лёгких и прочных материалов, позволит существенно сократить затраты топлива и повысить экономическую эффективность энергетических установок. Наряду с существенными преимуществами (высокая термopрочность, устойчивость к коррозии и воспламенению), сплавы на основе TiAl имеют и ряд недостатков, связанных с особенностями их микроструктуры. Управление текстурой с помощью подбора легирующих добавок и параметров направленной солидификации позволяет достичь оптимальной прочности, ползучести и пластичности.

Также были проведены измерения распределения остаточных напряжений на изготовленном методом горячейковки прототипе турбинного диска. Полученные результаты важны для оптимизации технологических процессов производства и термомеханообработки ключевых конструктивных элементов из этого перспективного материала.

[1] А.Е. Соколов, С.В. Григорьев, И.А. Зобкало, Г.П. Копица, Е.В. Москвин, В.В. Тарнавич, И.С. Шишкин. В сб: Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф. (Минск, 22-25 нояб. 2016). В 3 т. Т. 1. С. 33

[2] H.-G. Brokmeier, U. Zink, R. Schnieber, B. Witassek. Materials Science Forum, 273–275, 277, 1998

[3] P. Staron, H.-U. Ruhnau, M. Marmotti, P. Mikula, R. Kampmann. Physica B, 276–278, 158, 2000

[4] H.-G. Brokmeier, W.M. Gan, C. Randau, M. Völler, J. Rebelo-Kornmeier, M. Hofmann. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 642, 87, 2011

[5] J. Rebelo-Kornmeier, M. Hofmann, W.M. Gan, C. Randau, K. Braun, K. Zeitelhack, I. Defendi, J. Krueger, E. Faulhaber, H.-G. Brokmeier. Materials science forum, 905, 151, 2017

[6] V. Kononikhina, A. Stark, W.M. Gan, A. Schreyer, F. Pyczak. MRS advances, 2, 1399, 2017

ELECTRIC PROPERTIES OF THE ZnO-BASED CERAMIC MATERIALS DOPED WITH MAGNETIC AND NON-MAGNETIC IMPURITIES

¹ Ronassi A., ^{2,3} Pashkevich A.V., ² Fedotov A.S., ² Svito I.A., ³ Kasyuk J.V.,
⁴ Poddenezny E.N., ⁴ Drobishevskaya N.E., ⁵ Bliznyuk L.A., ⁵ Basov N.A., ^{2,3} Fedotov A.K.*

¹ Payaame Noor University in Borujerd, PO BOX 19395-3697, Tehran, Iran

² Belarusian State University, Nezavisimosti Av. 4, Minsk 220030, Belarus; fedotov@bsu.by;

³ Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,
Bobruiskaya str. 5, Minsk 220030, Belarus

⁴ Gomel State Technical University, Octiabria av., 48, Gomel 246746, Belarus

⁵ Scientific-Applied Center of NASB for Material Science, Brovka str. 19, Minsk 220072, Belarus

* *fedotov@bsu.by*

The doping with various impurities is an effective way to control electric properties (conductivity, Hall effect, Seebeck coefficient, etc.) of ZnO using electric and magnetic fields [1-4]. Despite the efforts made by researchers over the past decades, to create devices controlled by magnetic/electric fields and also thermoelectric converters/coolers using ZnO-based ceramic materials doped with magnetic and non-magnetic impurities is a challenging task. In this work the influence of different doping oxide agents (Fe_xO_y , Al_2O_3 , TiO_2 , NiO) on phase structure, resistivity, mobilities of electrons, Hall and Seebeck coefficients of ZnO ceramic samples has been studied.

Experimental samples were obtained in two ways. In the Technology A, a two-stage synthesis using batch from commercially available zinc oxide and iron oxides powders was used [5]. In this case, the initial powders were compacted into tablets and annealed for 2 hours at $T = 900$ °C, then the tablets were ground, pressed with technological punch at 200 MPa, and then sintered in air at $T = 1200$ °C for 2 hours. In the Technology B, ultradisperse powders of commercially available ZnO, TiO_2 , NiO were used as a charge. A distinctive feature of the procedure for the preparation of a nanostructured Al_2O_3 powder by the thermochemical combustion reaction is that a mixture of urea and hexamethylene-tetramine was used as the reducing agent, and the nitrate acid salt of Al as oxidizer. Tablets of ZnO- Al_2O_3 ceramics with the addition of TiO_2 and/or NiO were prepared by semi-dry pressing and annealing in air in a muffle furnace at the temperature 1200 °C during 3 hours.

Structural studies of the samples were carried out using scanning electron microscopes (SEM) Tescan Vega 3LMU and LEO 1455 VP, X-ray diffractometer (XRD) DRON-8, Raman confocal spectrometer (RCS) Nanofinder High-End, and Mossbauer spectrometer (MS) Janis. The concentrations of chemical elements were measured using an electron-probe X-ray spectral microanalyzer in the SEMs. MS of powders on the isotope ^{57}Fe was used in transducent geometry at 300 K using a $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ source (20 mCi). The resistivity and Hall effect of rectangular samples cut from the tablets were measured in the temperature range 2-300 K and magnetic fields up to $B = 8$ T in the Cryogen-free Measurement System (Cryogenic Ltd) using a potentiometric method [6]. The Seebeck effect was measured at room temperature on a special measuring system with the Agilent 34401A multimeter to measure the thermopower and the temperature difference.

As XRD, RCM, and MS showed, 3 phases were present in the ceramics $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ prepared by the Technology A: wurtzite $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$, ferrite ZnFe_2O_4 with spinel structure, and residual alloying agents (FeO , Fe_2O_3 or $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$). As follows from XRD and RCS measurements, when adding a mass content of aluminum oxide of the order of $x = 3-5$ wt.% in the ceramic samples $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ obtained by the Technology B, not only wurtzite but also the garnet phase ZnAl_2O_4 were present together with residual oxides of the charge. The addition of TiO_2 to ZnO leads to the formation

of zinc orthotitanate Zn_2TiO_4 , zinc metatitanate $ZnTiO_3$, and rutile/anatase TiO_2 with partial preservation of residual charge oxides. If NiO were added to ZnO, no new phases were observed except nickel oxide and alumina.

The XRD measurements for the $Zn_{1-\delta}Fe_\delta O$ wurtzite phase indicate the compression of the crystal lattice when zinc ions are substituted by iron ions: lattice parameters a and c decrease from 0.325 and 0.520 nm, correspondingly, for ZnO to 0.323 and 0.517 nm for $Zn_{1-\delta}Fe_\delta O$. The ratio $(c/a) = 1,6007-1.6010$ corresponds to the known literature data [7]. As follows from XRD, the doping of ZnO with aluminum, as well as nickel and titanium, on the contrary increases lattice parameters. SEM studies of ceramics have shown that the use of a two-stage procedure in the synthesis process leads to a significant reduction in the grain sizes from a few tens of micrometers to the submicron range and, in general, to a more homogeneous distribution in their size and composition.

Fig. 1 shows the temperature dependences of the resistivity at the Arrhenius scale in the normalized coordinates $\rho(T)/\rho(300\text{ K})$, and the temperature dependences of the Hall constant $R_H(T)$ in ordinary coordinates in the Inset. The observed behavior of $\rho(T)$ and $R_H(T)$ for undoped ZnO

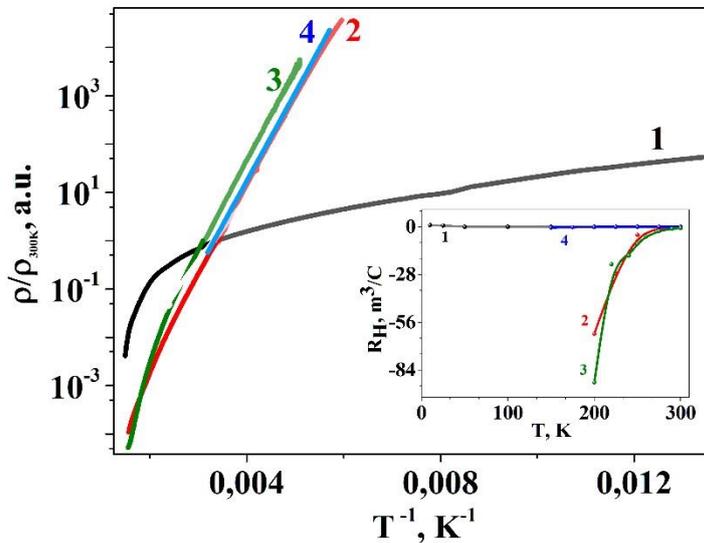


Figure 1. Temperature dependences of the normalized electric resistivity $\rho(T)/\rho(300\text{ K})$ in the Arrhenius scale in ZnO (sample 1 in Table 1) and composite ceramics $(ZnO)_{90}(Fe_xO_y)_{10}$ (samples 2-4 in Table 1). Inset: Temperature dependences of the Hall constant in a magnetic field of 8 T.

ceramics (sample 1) below 150 K can be attributed to two mechanisms of electron transport - the conductance by the large-scale potential relief (LSPR) at $20 < T < 150$ and hopping of electrons by localized states below 20 K. This follows, first of all, from the so-called sliding activation energy of the conductivity in curve 1: $\Delta E_\sigma(T)$ decreases with temperature falling down from 22 meV at 150 K to 4 meV at 5 K. The sharp increase of $\Delta E_\sigma(T)$ above 300 K (from 0.1 eV at 300 K to 1.1 eV at 700 K) most likely corresponds to the transition to the intrinsic conductivity of ZnO. As is seen from Fig. 1, samples of 2-5 of $(Fe_xO_y)_{10}(ZnO)_{90}$ ceramics retain the electronic type of conductivity ($R_H < 0$). At temperatures below 300 K, the Arrhenius curves $\lg \rho - (1/T)$ were linear with the slope $\Delta E_\sigma \approx 0.37$ eV, which is much higher than values of ionization energy 0.25 ± 0.02 eV reported in [8] for the stable Fe^{3+} state in polycrystalline ZnO films with an iron content of 0.2 wt.%.

The room temperature electron concentrations for $(Fe_xO_y)_{10}(ZnO)_{90}$ ceramics estimated from $R_H(8\text{ T})$ are presented in Table 1. Temperature dependences of Hall mobility $\mu_H = R_H/\rho$ of electrons calculated from $R_H(T)$ and $\rho(T)$ in Fig. 1 display power-like progress with temperature $\mu_H(T) = \mu_{H0} \cdot T^k$, where the exponent k reaches values of 2.5 - 6.5 for $(Fe_xO_y)_{10}(ZnO)_{90}$ ceramic samples 2-4, that are

not correspond to any of the known scattering mechanisms. This confirms the appearance of LSPR, as was noted above at the analysis of the $\rho(T)$ dependences.

As is seen from Table 1, the values of the Seebeck coefficient S at 300 K are negative for all the studied samples confirming the predominance of the electronic type of conductance. The S values were increased with ZnO doping, growing with falling down ρ and increasing n . We note that the greatest increase in S in composite ceramics has observed at the doping with iron and aluminum.

Table 1. Characteristics of composite ceramics at T = 300 K

Number of sample	1	2	3	4	5	6	7
Composition/Property	ZnO	(ZnO) ₉₀ (FeO) ₁₀	(ZnO) ₉₀ (Fe ₂ O ₃) ₁₀	(ZnO) ₉₀ (FeO+ Fe ₂ O ₃) ₁₀	(ZnO) ₉₅ (Al ₂ O ₃) ₅	(ZnO) _{96,5} (Al ₂ O ₃) ₃ (NiO) _{0,5}	(ZnO) _{77,5} (TiO ₂) ₁₉ (Al ₂ O ₃) ₃ (NiO) _{0,5}
ρ , Ом·м	$2,98 \cdot 10^{-1}$ - $3,67 \cdot 10^1$	$7,89 \cdot 10^2$	$3,18 \cdot 10^3$	$6,12 \cdot 10^2$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$2,47 \cdot 10^0$	$2,13 \cdot 10^2$
n , м ⁻³	$9,3 \cdot 10^{20}$	$1,6 \cdot 10^{19}$	$8,2 \cdot 10^{18}$	$1,9 \cdot 10^{21}$	-	-	-
ΔE_{σ} , эВ	0,05	0,36	0,37	0,37	-	-	-
$-S_{\text{эдс}}$, мкВ/К	214-396	560-647	271-328	809-861	341-352	260-273	243-287

Conclusion

1. Negative values of the Hall constant and the Seebeck coefficient confirm the invariance of the n-type conductivity upon doping of zinc oxide with iron, aluminum, titanium and nickel.

2. The change in the Seebeck coefficient for iron-doped ZnO ceramics correlates with the some electric parameters: the value of S increases with growth of electron concentration n and decrease of the electrical resistivity.

3. Temperature dependences of the electrical resistivity, the Hall constant, and Hall mobility in undoped ZnO ceramics indicate a predominance of hopping conductivity below 20 K and electron motion by large-scale potential relief at higher temperatures.

4. The temperature dependences of the electrical resistivity and the Hall constant in doped ceramics (ZnO)₉₀(Fe_xO_y)₁₀ below room temperature indicate the predominance of impurity conductance in Fe-containing donor defects with activation (ionization) energy of the order of 0.37 eV.

[1] Ya Yang, Ken C. Pradel, Qingshen Jing, Jyh Ming Wu, Fang Zhang, Yusheng Zhou, Yue Zhang, and Zhong Lin WangYa, *ACS Nano* 6, 6984 (2012).

[2] Richard S. Thompson, Dongdong Li, Christopher M. Witte. *Nano Lett.* 9, 3991 (2009).

[3] Liang Xu, Yong Su, Yiqing Chen, Haihua Xiao, Li-ang Zhu, Qingtao Zhou, and Sen Li, *J. Phys. Chem. C* 112, 17916 (2008).

[4] Minjie Zhou, Haojun Zhu, Yang Jiao, Yangyan Rao, Suikong Hark, Yang Liu, Lianmao Peng and Quan Li, *J. Phys. Chem. C* 113, 8945 (2009).

[5] A.S. Fedotov, A.V. Pashkevich, L.A. Bliznyuk, J. Kasiuk, A.K. Fedotov, *Przegląd elektrotechniczny.* 94, 197 (2018)

[6] I.A. Svito, A.K. Fedotov, A. Saad, P. Zukowski, T.N. Koltunowicz. *J. of Alloys and Compounds.* 699, 818 (2017).

[7] I. Kazeminezhad, S. Saadatmand, R. Yousefi. *Bull. Mater. Sci.* 39, 719 (2016).

[8] K. Seeger. *Semiconductor Physics.* Springer Berlin Heidelberg (2004).

THE INTERMEDIATE-RANGE ATOMIC STRUCTURE OF GLASSES AS REVEALED BY THEIR PERMANENT COHERENTLY-TUNNELING CURRENTS

Giancarlo Jug*

DiSAT, Università dell'Insubria, Via Valleggio 11, 22100 Como (Italy)

**Giancarlo.Jug@uninsubria.it*

KeyWords

Medium range structure of glasses and amorphous films; quantum mechanical effects; magnetic effects in non magnetic glasses; glass transition

Abstract

The intermediate-range atomic structure of melt-quenched glasses and other amorphous solids such as semiconducting thin films is still believed to be described by the Continuous Random Network (CRN) model, or the Bernal model for metallic glasses. However, there is mounting theoretical and experimental evidence that the real structure is in fact cellular-like with small, nm-scale regions of close-packed, better-ordered, solid-like matter and liquid-like matter of similar composition filling the voids (or "cages") between the cells. This structure corresponds to the ideas of "crystallites" or "paracrystals" occasionally found in glass and amorphous films literature and - for bulk glasses - it is the direct thermal-history continuation below T_g of the dynamical heterogeneities of the super-cooled liquid state. It will be reviewed how the above cellular structure is the natural explanation for a range of puzzling experiments carried out on non-metallic glasses and amorphous films at low temperatures, with and without an applied magnetic field. Then, new magnetization data will be discussed for some non-magnetic multi-silicate glasses where the presence of iron-impurities is not sufficient to account for the observed temperature and magnetic-field dependence. These experiments are the ultimate proof for the presence in all glasses of coherently-tunneling permanent mesoscopic currents residing within the liquid-like "cages". By exploiting the measurements at the lower temperatures, the size of the solid-like cells can be estimated and compared to existing electron-microscopy imaging. An important consequence of these observations and of their theory is the demise of the CRN scenario and a completely new kinetic approach to the glass-formation mechanism. Moreover, recent XPCS synchrotron-radiation measurements on non-metallic glasses near T_g begin in this way to find their rational explanation.

МАГНЕТИКИ

УДЕЛЬНАЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬ ТОНКИХ СЛОЕВ $Mn_{1.1}Sb$ И $Bi-Fe-O$

Галяс А.И., Гончаров В.С., Мазаник Т.Ч., Митюк В.И.* , Янушкевич К.И.

Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19, Минск 220072, Беларусь

*mitsyuk@physics.by

Плёнки $Mn_{1.1}Sb$ и $BiFeO_3$ на стеклянных и кремниевых подложках синтезированы методом «flash» на установке УВН-71Р-2, оснащенной специальным устройством парциальной подачи порошка прекурсора на испаритель [1]. Используются предварительно синтезированные порошки прекурсоров. Поликристаллические порошки состава $Mn_{1.1}Sb$ проявляют ферромагнитные свойства с температурой Кюри $T_C=650$ К. При ~ 80 К его удельная намагниченность порядка $\sim 100-110$ $A \cdot m^2/kg$. Пленки $Mn_{1.1}Sb$ после синтеза имеют приблизительно такую же величины температур Кюри и удельной намагниченности. На рисунках 1, 2 представлены температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma=f(T)$ пленок толщиной $\sim 20-60$ нм; ~ 120 нм; ~ 240 нм. После циклирования при измерениях в режимах «нагрев-охлаждение» величины σ_{80} пленок имеет значение соответственно ~ 120 $A \cdot m^2/kg$, 80 $A \cdot m^2/kg$ и $1\sim 10$ $A \cdot m^2/kg$. Из зависимостей $\sigma=f(T)$ рисунка 1 следует, что после первого прогрева от 80 К до 750 К удельная намагниченность пленок толщиной $\sim 20-60$ нм не восстановилась до значения исходного состояния намагниченности при 80 К. При этом пленки не изменили цвет, не отслоились от подложек, подложки из оптически прозрачного стекла сохранили свою форму (не расплавились).

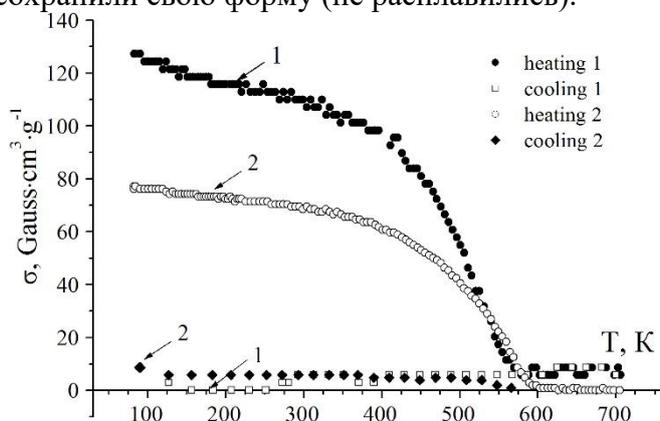


Рисунок 1. Температурная зависимость намагниченности пленок $Mn_{1.1}Sb$ толщиной $\sim 20-60$ нм (1) и ~ 120 нм (2).

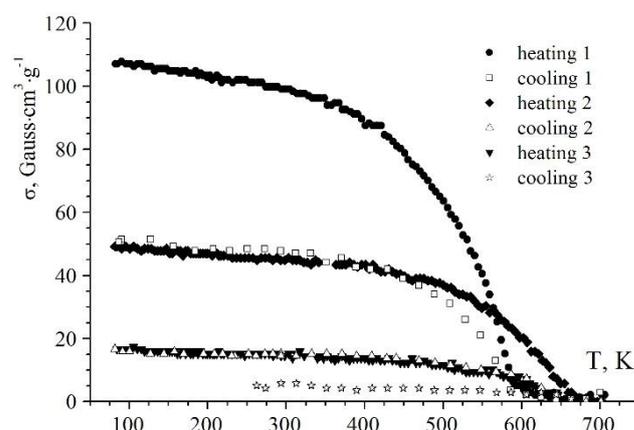


Рисунок 2. Температурная зависимость намагниченности пленок $Mn_{1.1}Sb$ толщиной ~ 240 нм.

Для пленок толщиной ~ 120 нм намагниченность после прогрева выше температуры Кюри при охлаждении до 80 К уменьшилась в 10 раз. Намагниченность пленок толщиной ~ 240 нм при прогреве до 750 К после охлаждения в 3 раза меньше исходной (рис.2). После третьего цикла «нагрев-охлаждение» от 80 К до 750 К намагниченность этих пленок уменьшилась до $6,0$ $A \cdot m^2/kg$. Если нагрев пленок $Mn_{1.1}Sb$ осуществлялся не до температуры Кюри, а ниже ее, например до 500 К, то ход зависимости $\sigma=f(T)$ охлаждения от 500 до 80 К идентичен нагреву. При анализе зависимостей $\sigma=f(T)$ тонких слоев полученных из порошков $BiFeO_3$ установлено, что пленки $Bi-Fe-O$ обладают небольшой величины удельной намагниченностью вблизи

температуры жидкого азота ($\sigma_{80} = 7\text{--}12 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$) с температурной зависимостью характерной для ферромагнетика (рис. 3). Пленки из порошка ViFeO_3 , нанесенные на предметное стекло, имеют температуру Кюри порядка 650 К, а синтезированные на кремниевой подложке, имеют температуру Кюри порядка 1000 К, близкую к температуре Кюри железа ($T_{\text{C Fe}} = 1040 \text{ K}$), что свидетельствует о распаде образца и выделении Fe. При охлаждении от 1000 до 80 К намагниченность пленок на стеклянных подложках уменьшается до $\sigma \approx 2,0 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ при 80 К, а пленок на кремниевых подложках, сохраняет первоначальную величину $\sigma \approx 14,0 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$.

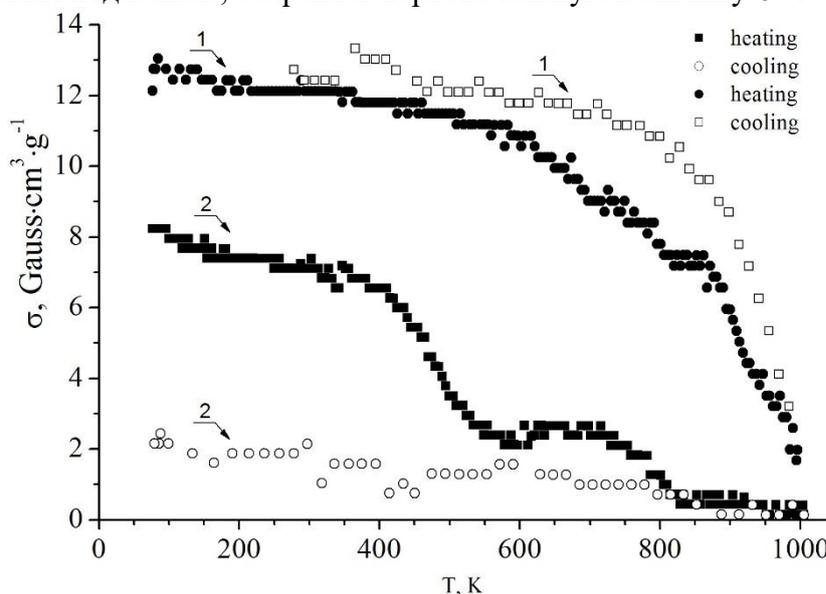


Рисунок 3. Температурная зависимость намагниченности пленок « ViFeO_3 », синтезированных на стеклянных (1) и кремниевых подложках (2).

Анализируя результаты изучения магнитных свойств пленок $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$ выявлено, что на величину намагниченности при нагреве пленок выше температуры Кюри заметно влияет толщина пленок. На величину адгезии (прилипания) газовой фазы испаряемой шихты к подложке должны оказывать влияние адсорбционные силы [2, 3]. Известно, что адсорбционные силы при физической адсорбции, когда адсорбат (пленка) не образует химическое соединение с адсорбентом (с подложкой), имеют ту же природу, что и силы межмолекулярного взаимодействия в газах, жидкостях и твердых телах. Различают три вида ван-дер-ваальсовых сил притяжения между нейтральными молекулами: ориентационные; индукционные; дисперсионные [3, 4]. В наше случае Ван-дер-ваальсовые силы, вероятнее всего, являются дисперсионными. В связи с этим колебания внешних электронов подложек могут сильно влиять на колебания (движение) и d -электронов Mn и Fe, так как d -электроны становятся внешними в случае образования соединения $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$. При образовании металлической связи внешними будут s -электроны в Fe. В таком случае велика вероятность сильного влияния адсорбционных сил на магнитную структуру, создаваемую $3d$ -электронами. Влияние адсорбционных сил может проявляться в нескольких одноатомных слоях пленки. Чем больше накапливается слоев адсорбированного вещества, тем меньше будет влияние этих сил на магнитную структуру пленок. При температуре ниже температуры Кюри в ферромагнитных пленках обменное взаимодействие приводит к упорядочению моментов магнитоактивных ионов. Выше температуры Кюри обменное взаимодействие нарушается за счет тепловых колебаний магнитоактивных ионов, а силы адсорбции не прекращают своего действия, так как не зависят от температуры. Это приводит к тому, что силы адсорбции мешают восстановлению обменных взаимодействий, которые заключены в корреляции

движений $3d$ -электронов соседних магнитоактивных ионов, создающих магнитный момент иона. Такие нарушения проявляются в нескольких слоях магнитоактивных ионов. В случае тонких пленок результирующий момент этих слоев значительно уменьшится и соответствует суммарному магнитному моменту при неупорядоченном состоянии магнитных моментов ионов. Когда слоев с магнитным упорядочением, много (случай «толстых» пленок), то исключается из обменного взаимодействия только часть слоев. Это приводит к уменьшению величины удельной намагниченности пленок. При повторном нагреве слои с неупорядоченными магнитными моментами могут действовать, как действуют поверхностные атомы подложки, т.е. могут подавлять обменное взаимодействие в магнитно-упорядоченных слоях, и этот процесс может продолжаться до полного разрушения магнитного упорядоченного состояния «толстых» пленок. В $Mn_{1,1}Sb$ имеет место сильное влияние поверхностных ионов на магнитную структуру в объемном образце. Это прослеживается при исследовании магнитных свойств порошков с зерно менее 50 мкм. Примером того, как различные поверхности неодинаково влияют на адсорбаты, можно проследить при анализе исследования магнитных свойств пленок $Vi-Fe-O$. Пленки $Vi-Fe-O$ представляют собой композит, содержащий диамагнитный Vi и мелкодисперсные частички Fe . Такие вещества создают суперпарамагнетизм. Поэтому зависимость $\sigma(T)$ пленки $Vi-Fe-O$, синтезированной на стеклянной подложке, соответствует зависимости суперпарамагнитного вещества, и температура 650 К, по сути, не является температурой Кюри. Влияние сил адсорбции стеклянной подложки достаточно велико. Суперпарамагнитное состояние разрушается при нагреве до температуры Кюри Fe (≈ 1000 К), исчезают обменные взаимодействия и в частичках Fe (рисунок 3). В пленках $Vi-Fe-O$, на кремнии намагниченность сохраняется после нагрева до 1000 К при охлаждении (рисунок 3). Частички Fe приобретают обменную связь между собой, обеспечивая ферромагнитное состояние и отсутствие суперпарамагнетизма.

При рекристаллизации вещества газовой фазы в виде пленки на твердые подложки обменные взаимодействия между магнитоактивными ионами происходят с большей скоростью и опережают воздействие адсорбционных сил. Это обеспечивает неустойчивое ферромагнитное состояние, обнаруживаемое при первоначальном нагреве наиболее тонких пленок. В результате медленного нагрева и из-за теплового разрушения упорядоченного состояния магнитных моментов адсорбционные силы оказываются сильнее обменных. Это и обеспечивает полное исчезновение ферромагнитного упорядочения у тонких пленок на стеклянных подложках. В случае кремниевых подложек адсорбционные процессы не так заметно влияют на магнитные обменные взаимодействия пленок при циклировании «нагрев-охлаждение» исследуемых составов по причине наличия полупроводниковых свойств у Si .

- [1] Галяс А.И., Ткаченко Т.М. Устройство порционной подачи порошка в установке вакуумного напыления пленок по методу вспышки / Патент ВУ 2901 (2006).
- [2] Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П. Коллоидная химия. 2-е изд., стер. - СПб.: Изд. "Лань" (2004). - 336 с.
- [3] Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности / Под ред. В. И. Сергиенко. — М.: Наука, 2006. — 490 с.
- [4] Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. 1975, Москва: Издательство «Химия».- 512 с.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТИПА «ВЮРЦИТА» В ПЛЕНКАХ MnTe

Галяс А.И., *Кривченя Д.А., Мазаник Т.Ч., Янушкевич К.И.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»

*krdemetria@ya.ru

Известны два соединения в системе Mn - Te: MnTe и MnTe₂. Соединение MnTe обладает стабильной кристаллической гексагональной структурой типа NiAs (B8₁, S.G.: P6₃/mmc) до 955⁰C. Выше этой температуры в твердой фазе имеют место эвтектоидные превращения, связанные с переходом в другие кристаллические состояния. Согласно работе [1], выше 950⁰C и до температуры плавления соединения наблюдаются превращения при 1020⁰ C и 1055⁰C, и только при 1155⁰C соединение MnTe по перитектической реакции переходит в жидкое состояние. Выше 1055⁰C в соответствии с данными работ [2, 3] MnTe имеет структуру типа NaCl (B1, Fm3m). В [4] высказано предположение, что при 955⁰C и 1020⁰C в теллуриде марганца происходят фазовые превращения в вюрцитную и в сфалеритную кристаллические структуры. Такие же аллотропические превращения имеют место и в соединении MnSe, у которого соответствующие кристаллические состояния являются метастабильными. При воздействии высокого давления у MnTe также выявлено метастабильное кристаллическое состояние. Структура в таких условиях становится орторомбической [5]. Сфалеритная структура MnTe проявилась при синтезе многослойных пленок и при напылении на монокристаллические подложки [6-8]. Однако нет сообщений о получении соединений MnTe с кристаллической структурой типа вюрцита (ZnS - структурный тип B4, пространственная группа S.G.:P6₃mc). В настоящем сообщении приведены условия синтеза пленок монотеллурида марганца с гексагональной структурой типа вюрцита.

Для напыления пленок выполнен синтез объемного образца MnTe спеканием в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1000⁰C с последующим отжигом в течении трех суток при 950⁰C. Полученный поликристаллический порошок теллурида марганца имел гексагональную структуру типа NiAs. В некоторых случаях в порошках MnTe наблюдалась небольшая примесь соединения MnTe₂ не только после синтеза, но и после отжига. Наличие примеси MnTe₂ после синтеза порошков MnTe выявлено многими авторами. В соответствии с [1], MnTe плавится инконгруентно и при охлаждении от температуры плавления возникает каталектическая реакция, т.е. часть твердой массы стехиометрического состава находится в жидком состоянии и при дальнейшем охлаждении эта жидкость богатая Te и создает примесь фазы MnTe₂. Последующие отжиги устраняют присутствие MnTe₂ [4]. Синтез пленок MnTe осуществлен методом «flash» подачей порошка с зерном 0,1-0,3 мм на танталовый испаритель при температуре ~2000⁰C [9]. В зависимости от формы и размера зерен порошка прекурсора ежесекундно на испаритель может подаваться от 1 мг до 10 мг. Управляя массой порошка, падающего на испаритель, можно синтезировать пленки толщиной от ~ 30 нм и выше.

Пленки MnTe для эксперимента имели толщину до ~1 мкм. Рентгенограммы порошка MnTe и пленки MnTe толщиной 0,8 мкм (рис.1), кроме рефлексов, обусловленных структурой типа NiAs (обозначены буквой N), содержат рефлексы, принадлежащие соединению MnTe₂ (обозначены буквой P) и рефлексы, которые индексируются на основе гексагональной структуры типа вюрцита (ZnS). Интенсивности рефлексов не соответствуют интенсивностям объемного образца вюрцита, что, вероятнее всего, обусловлено напряженным состоянием кристаллической структуры пленки за счет сил адсорбции. В этом случае дифрактограммы

пленок могут отражать текстурированное состояние вещества образцов. Положение самого интенсивного рефлекса (100), соответствующего вюрцитной структуре, находится на угле $2\theta = 22,935^\circ$. Используя усредненные по 8 дифрактограммам, в которых наблюдалась «вюрцитная» структура, значения угловых положений рефлексов (таблица 1) рассчитаны параметры элементарной кристаллической ячейки: $a = 0,4485$ нм, $c = 0,7335$ нм, $c/a = 1,635$. Остальные дифракционные рефлексы вюрцитной структуры накладываются на рефлексы гексагональной никель-арсенидной фазы и соединения $MnTe_2$ с кубической структурой типа пирита (FeS_2 , C2, Pa3), либо имеют слабую интенсивность на дальних углах. Угловые положения дифракционных рефлексов, обозначенных буквой W, индцировать на основе сфалеритной кристаллической структуры или избыточного количества Mn и Te не представилось возможным.

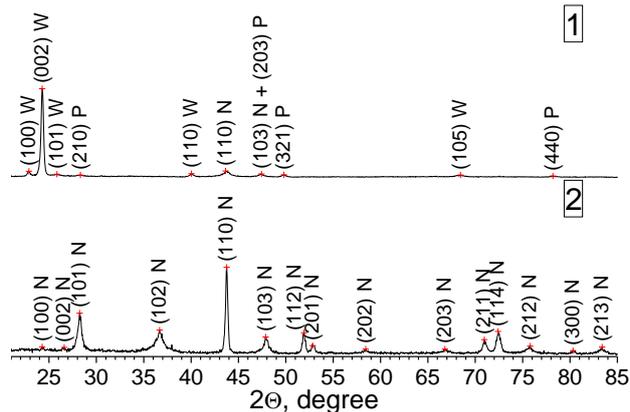
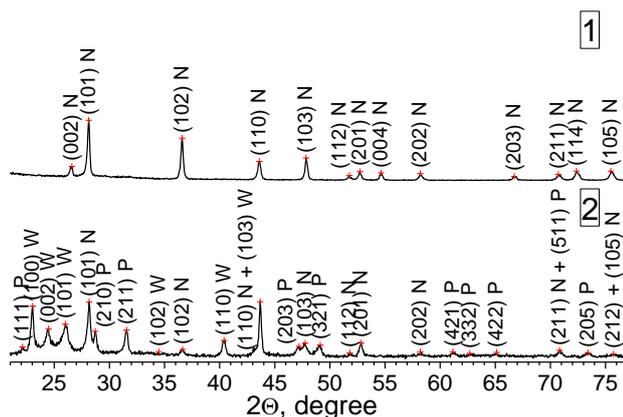


Рисунок 1. Дифрактограммы соединения $MnTe$: 1 – объемный образец, использовавшийся при синтезе пленок; 2 – пленка, синтезированная на основе шихты стехиометрического состава.

Рисунок 2. Дифрактограммы пленок, синтезированных с использованием нестехиометрической шихты (состава $Mn_{1.5}Te$) при расстояниях 8 см (1) и 4 см (2) между подложкой и испарителем.

Обозначения дифракционных рефлексов, обусловленных различными структурами: N – $MnTe$ типа NiAs, W – $MnTe$ типа ZnS, P – $MnTe_2$ типа FeS_2 .

Таблица 1. Угловые положения рефлексов вюрцитной фазы.

hkl	100	002	101	102	110
2θ	22,935	24,38	25,95	33,61	40,26

Появление в пленках $MnTe$ примеси соединения $MnTe_2$, вероятней всего, обусловлено не катаклической реакцией, а отсутствием необходимого парциального давления паров Mn в испаряемом веществе. Это учтено при синтезе однофазного поликристаллического порошка $MnTe$ в [10]. Моноктеллурид марганца стехиометрического состава авторами [10] получен с использованием избыточного Mn, чтобы усилить парциальное давление. Избыточное количество элемента Mn находилось в ампуле отдельно от основной массы стехиометрической шихты. Это и обеспечивало отсутствие примеси $MnTe_2$ в синтезированном порошке $MnTe$. При получении пленок необходимое парциальное давление Mn обеспечивалось нарушением стехиометрии увеличением концентрации Mn в прекурсор. Температура подложки влияет на процессы кристаллизации пленок [11]. В [11] показано, что повышение температуры подложки закрепляет кубическую структуру типа NaCl и устраняет примесь вюрцитной фазы в пленках моноселенида марганца. При синтезе методом «flash» температура в камере синтеза создается за счет теплового излучения испарителя. Поэтому

температуру подложек можно регулировать изменением расстояния L между испарителем и подложками. При расстоянии $L \approx 10$ см обеспечивается кристаллическое состояние пленок $MnTe$, что указывает на температуру подложек не ниже $250^\circ C$. Например, при температуре подложки ниже 250 С возможно только аморфное состояние пленок [12].

При синтезе пленок использованы расстояния между испарителем и подложкой $L=8$ см и $L=4$ см с целью устранения двухфазности, которая обусловлена аллотропическим превращением, на что указывает присутствие вюрцитной структуры и структуры типа $NiAs$ на дифрактограмме пленки $MnTe$ (рис. 1). На рис.2 представлены рентгенограммы пленок, полученных испарением $Mn_{1,5}Te$ при $L=8$ см и $L=4$ см. На рентгенограмме пленки, синтезированной при $L=8$ см, присутствует малая примесь $MnTe_2$, слабые рефлексы структуры типа $NiAs$ и сильно выделяющийся рефлекс (002) вюрцитной структуры, обусловленный текстурой пленки. В объемном ZnS рефлекс (002) имеет 61% интенсивности по отношению к (100) с максимальной интенсивностью. На рефлекс (002) $2\theta = 24,28^\circ$ вюрцитной фазы накладывается рефлекс (100) никель-арсенидной структуры, интенсивность которого для объемного образца со структурой типа $NiAs$ составляет 1% от максимальной интенсивности рефлекса (101). Дифрактограмма пленки на рис. 2, синтезированной при испарении $Mn_{1,5}Te$ с расстояния между испарителем и подложкой $L=4$ см, указывает на «чистую» структуру типа $NiAs$ с текстурой в направлении интенсивного рефлекса (110). Проявился и рефлекс (100) слабой интенсивности. На рентгенограмме порошка (рис.1) этот дифракционный рефлекс отсутствует.

Выводы.

Результаты эксперимента, при вариации условий синтеза пленок $MnTe$ методом «flash» и рентгеноструктурных исследований, указывают на содействие избыточного содержания Mn в шихте образованию никель-арсенидной структуры, а также на возможность существования в пленках $MnTe$ вюрцитной структуры. Показано, что такое кристаллическое состояние в пленках монотеллурида марганца возможно, если создать соответствующие условия для его реализации: определенная температура синтеза и небольшой дефицит катионов марганца по отношению к анионам теллура.

- [1] M.E. Schlesinger. Journal of Phase Equilibria. V.19, №6, 591 (1998).
- [2] W.D. Johnston, D.E. Sestrich. J. Inorganic Nucl. Chem. V.19, 229 (1961).
- [3] Н.Х. Абрикосов, К.А. Дюльдина, В.В. Жданова. Изв. Акад. Наук СССР Неорганические материалы. Т. IV, №11, 1878 (1968).
- [4] В.Г. Ванярхо, В.П. Зломаков, А.В. Новоселова. Изв. Акад. Наук СССР Неорганические материалы. Т. VI, №1, 1257 (1970).
- [5] M. Mimasaka, I. Sakamoto, K. Murafa, Y. Fujii, A. Onodera. J. Phys. C, Solid State Phys. V. 20, 4689 (1987).
- [6] S.M. Durbin, et al. Appl. Phys. Lett. V. 55, №20, 2087 (1989).
- [7] J.R. Buschert, et al. Phys. Rev. B V.49, №7, 4919 (1994).
- [8] E. Janik, et al. Thin Solid Films. V. 267, 74 (1995).
- [9] А.И. Галяс, Т.М. Ткаченко. Патент BY2901, 2006 год. «Устройство порционной подачи порошка в установке вакуумного напыления пленок по методу вспышки».
- [10] C.H. Leung, L.H. van Vlack. J. Amer. Ceram. Soc., V. 62, №11-12, 613 (1979).
- [11] А.И. Галяс. Сборник докладов МНК. Минск (2011). Т.1, С.323.
- [12] D.L. Decker, R.L. Wild. Phys. Rev. V. 4, №10, 3425 (1971).

КРОССОВЕР ОБРАТНЫЙ – ПРЯМОЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВЕ ГЕЙСЛЕРА $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12.5}\text{Cu}_{0.5}$ В ЦИКЛИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

^{1,2}Гамзатов А.Г.*, ¹Алиев А.М., ³Varzaneh A.G., ³Kameli P., ³Sarsari I., ²Yu S.-C.

¹Amirkhanov Institute of Physics of DSC of RAS, Makhachkala, 367003, Russia

²Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju, 28644, South Korea

³Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, 8415683111, Iran

* *gamzatov_adler@mail.ru*

Известно, что в магнитных рефрижераторах магнитный хладагент будет подвергаться многократному циклическому воздействию магнитного поля [1], поэтому необходимость проведения исследований МКЭ в циклических магнитных полях является важной задачей. Такие исследования на сегодняшний день находятся на начальных стадиях и проводятся единичными научными исследовательскими группами. В сплавах Гейслера особый интерес представляет исследование МКЭ в циклических магнитных полях вблизи магнитоструктурных фазовых переходов (MSPT), так как вблизи MSPT наблюдаются гигантские изменения магнитной энтропии [2, 3].

Индукцированные постоянным магнитным полем обратимые мартенситные превращения в сплавах Гейслера исследовались в работах [4, 5], где показано, что величина магнитного поля, необходимая для индуцирования обратимого МКЭ вблизи магнитоструктурного фазового перехода, зависит от ширины температурного гистерезиса и варьируется в довольно широком интервале полей 2-10 Т.

Данная работа посвящена исследованию магнитокалорических свойств сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12.5}\text{Cu}_{0.5}$ в различных режимах нагрева и охлаждения при многократном воздействии циклического магнитного поля интенсивности 1.8 и 8 Т.

На рис.1 приведены температурные зависимости МКЭ образца $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12.5}\text{Cu}_{0.5}$ в магнитном поле 1.8 Т в режимах нагрева и охлаждения. Максимальная величина прямого эффекта в поле 1.8 Т равна 1.24 К и наблюдается при $T=314$ К. Вблизи магнитоструктурного перехода наблюдается обратный МКЭ, сопровождающийся широким гистерезисом (~21 К). Как показывают эксперименты, величина обратного МКЭ оказывается величиной, зависимой от скорости температурного сканирования образца. На рисунке приведены температурные зависимости МКЭ при различных скоростях сканирования, и мы видим, что чем выше скорость изменения температуры образца, т.е. чем быстрее мы проходим области магнитоструктурного перехода, тем больше величина обратного МКЭ.

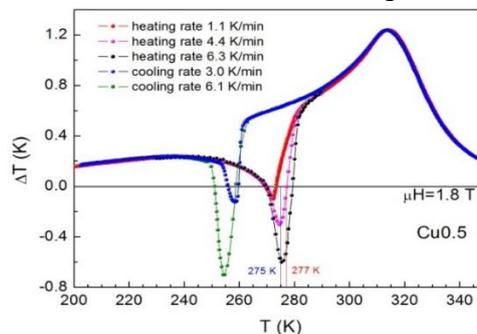


Рис.1. Температурная зависимость МКЭ образца $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12.5}\text{Cu}_{0.5}$ в магнитном поле 1.8 Т в режимах нагрева и охлаждения.

Для объяснения наблюдаемого поведения было исследовано детальное изменение МКЭ при циклическом приложении магнитного поля. При двух температурах ($T=255$ и 277 К) в области магнитоструктурного фазового перехода, внутри температурного гистерезиса, были проведены измерения профилей кривых МКЭ в зависимости от времени для двух десятков циклов включения и выключения магнитного поля (рис. 2а, б).

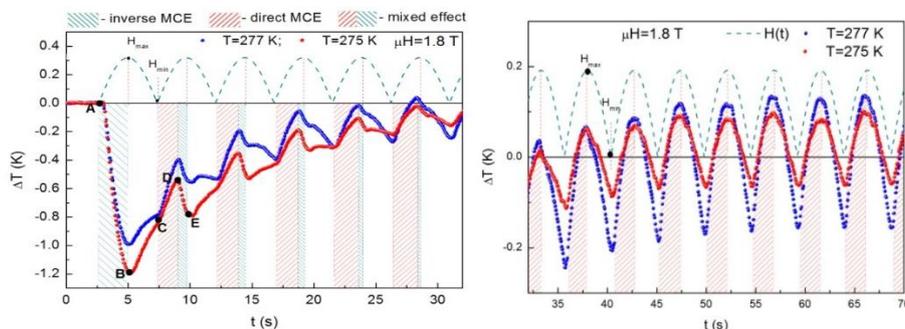


Рис.2. Зависимость МКЭ от времени для образца $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12.5}\text{Cu}_{0.5}$ при $T=275$ и 277 К.

При первом приложении магнитного поля в режиме роста магнитного поля наблюдается обратный МКЭ, обусловленный переходом «низкотемпературный АФМ мартенсит – высокотемпературный ФМ аустенит (область А-В)». При полном обратимом магнитоструктурном переходе выключение магнитного поля должно было бы привести к нагреву образца на такую же температуру, на которую образец охладился при включении магнитного поля. На эксперименте же наблюдается лишь, нагрев только на относительно небольшую температуру (участок В-С). Этот эффект можно объяснить тем, что при выключении магнитного поля не вся аустенитная фаза, имеющаяся в образце, переходит в мартенсит. Для части фазы образца, которая перешла в аустенитную фазу, температура обратного перехода из-за гистерезиса равна ~ 258 К. А так как температура образца $T=275$ К (277 К), то при выключении поля (уменьшении поля) ферромагнитная фаза не переходит обратно в мартенсит. Поэтому в области (В-С) при выключении магнитного поля нагрев образца по величине значительно меньше, чем охлаждение образца в области (А-В). Но и переход в ферромагнитную фазу происходит не во всем объеме образца, только часть мартенсита при данных температурах переходит в аустенит. Какая часть мартенсита переходит в аустенит, зависит как от величины поля (в данном случае поле 1.8 Тл недостаточно, чтобы перевести весь образец в аустенит), так и от температуры. При последующем приложении магнитного поля в начале мы уже наблюдаем прямой МКЭ, за счет ферромагнитной фазы, которая появилась в образце при первом включении магнитного поля (область С-Д). Только при достижении определенной величины магнитного поля, происходит переход некоторой части оставшейся мартенситной фазы в аустенит, и на этом участке (область D-E) наблюдается охлаждение образца. Фактически наблюдаемый в области С-Д-Е эффект будет являться суммой прямого и обратного эффектов, в начале мы наблюдаем преобладание прямого эффекта, а на участке D-E – преобладание обратного эффекта. В последующих циклах выключения-включения поля наблюдается постепенное уменьшение обратного МКЭ, за счет уменьшения мартенситной фазы. При этом с каждым циклом будет увеличиваться и величина магнитного поля, необходимого для индуцирования перехода оставшейся части мартенсита в аустенит. На рис. 2 отмечены (заштрихованы разным цветом) области, где вклады от обратного и прямого эффекта преобладают. Как видим, с каждым циклом включения/выключения магнитного поля доля обратного эффекта уменьшается и после 7-го цикла (35 сек. на рис. 2б) обратный МКЭ практически исчезает. Таким образом, при

циклическом приложении магнитного поля мы наблюдаем развитие кроссовера «обратный МКЭ – прямой МКЭ». Такое поведение МКЭ возможно только внутри области температурного гистерезиса.

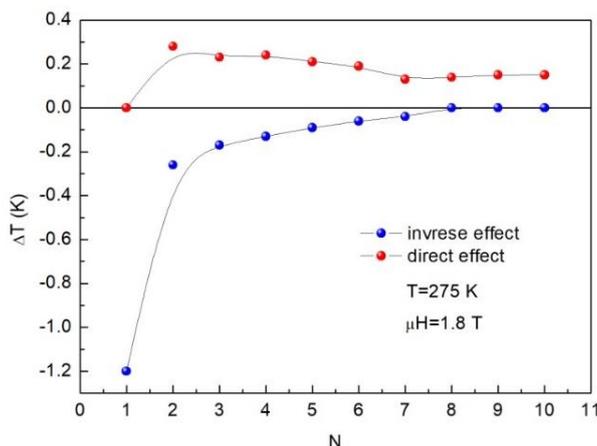


Рис.3. Зависимость величин обратного и прямого МКЭ эффектов при $T=275$ К в поле 1.8 Т от циклов включения/выключения магнитного поля.

Результаты, приведенные на рис.2 позволяют провести оценку величины прямого ΔT_{direct} и ΔT_{invers} обратного МКЭ в каждом цикле (см.Рис.3). Как видно из рис.3, в первом цикле ($N=1$) $\Delta T_{\text{direct}}=0$, а $\Delta T_{\text{invers}}=1.2$ К, с каждым последующим циклом соотношение вкладов прямого и обратного эффектов изменяется, т.е. происходит кроссовер «обратный – прямой МКЭ» и после 7-го цикла обратный МКЭ практически полностью исчезает.

Максимальная величина обратного эффекта в поле 1.8 Т при измерении модуляционным методом в режиме нагрева наблюдается при скорости нагрева 6.3 К/мин и равна $\Delta T=-0.6$ К. При таком измерении не измеряются эффекты первого включения, сигнал формируется на основе нескольких циклов. Поэтому, чем медленнее идет изменение температуры образца в области магнитоструктурного фазового перехода, тем больше циклов включения/выключения поля происходят, и соответственно, большая часть образца переходит в аустенитную фазу, и наблюдаемая величина обратного эффекта мала. При измерении МКЭ в зависимости от времени, т.е. при исследовании профиля кривой МКЭ, видно, что при первом включении магнитного поля величина эффекта равна около 1.2. К, что примерно в 2 раза, больше получаемого при измерении модуляционным методом. Примерно такую же величину (-1.2 К) можно ожидать из косвенных оценок МКЭ.

Видно, что в исследованном материале в области гистерезиса получить значительную величину МКЭ при циклическом приложении магнитного поля средней интенсивности невозможно, из-за необратимого перехода «мартенсит – аустенит». Для получения обратимого МКЭ нужны поля, сдвигающие температуру перехода за пределы гистерезиса.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 18-12-00415 и при частичной поддержке РФФИ № 17-02-01195.

- [1] B. Yu, M. Liu, P. W. Egolf, et. al, International Journal of refrigeration, 33(6), 1029-1060 (2010).
- [2] J. Liu, T. Gottschall, K.P. Skokov, et. al, Nature materials, 11(7), 620 (2012).
- [3] D. H. Wanga, C. L. Zhang, H. C. Xuan, et. al, Journal of applied physics, 102(1), 013909 (2007).
- [4] N. M. Bruno, S. Wang, I. Karaman, Y. I. Chumlyakov, Scientific reports, 7, 40434 (2017).
- [5] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, et.al, Nature, 439(7079), 957 (2006).

ОПТИЧЕСКАЯ ТЕОРЕМА И МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Ковалев А.В.

НИЦ «Курчатовский институт» – «ПИАФ». 188300 Гатчина, Орлова роща, ПИАФ

kovalev_av@npi.nrcki.ru

Выполнение оптической теоремы означает равенство суммы рассеянных и поглощенных образцом частиц их количеству в первичном пучке. Очевидным следствием этой теоремы считали необходимость выполнения следующего условия для результатов измерений малоуглового рассеяния (МР) поляризованных нейтронов на намагниченных образцах. Для интенсивностей рассеянных нейтронов $\int dq(J^{++}(q, \alpha)) > \int dq(J^{--}(q, \alpha)) > 0$, где α – угол между направлениями вектора рассеяния \mathbf{q} и магнитного поля \mathbf{H} на образце [1]. Но детектор регистрирует и нейтроны, прошедшие через образец без рассеяния. Поэтому, обозначив измеряемые интенсивности символами $J(00, q)$ и $J(11, q)$, должны получить $\int dq(J(00, q)) = \int dq(J(11, q))$. (При измерениях без анализа поляризации рассеянных нейтронов вместо символов (00) и (11) далее используются обозначения *up* и *down*. В этом случае для интенсивностей с переворотом спина нейтрона $J^{--}(q, \alpha) = J^{++}(q, \alpha)$ [2]).

Однако для некоторых образцов наблюдается сильное нарушение этого равенства. Причиной таких эффектов предлагалось считать интерференцию прямых и рассеянных нейтронных волн в области расходимости прямого пучка, которая приводит к соответствующим изменениям интенсивностей нейтронов, рассеянных в полный телесный угол [3]. Все полученные нами результаты соответствуют первой части предложенной гипотезы. Но результатом такой интерференции, вероятнее всего, оказываются изменения интенсивностей нейтронов, рассеянных „назад“. В таком случае рассматриваемый эффект оказывается сложным аналогом дифракционных и рефлектометрических измерений, которые лишь кажутся простыми и понятными, о чем, в частности, говорится в книге Р. Фейнмана [4]. Поэтому изучение механизма интерференции нейтронных волн при МР и возможностей использования этого эффекта представляется актуальным направлением исследований. Далее приводятся экспериментальные данные, полученные на установке малоуглового рассеяния «Вектор» (реактор ВВР–М, Гатчина). Методика измерений изложена в статье [2], а некоторые результаты приведены в докладе [5]. Величиной интерференционного эффекта (ИЭ) будем называть отношения интегральных интенсивностей $N = Q(down)/Q(up)$ или $N = Q(11)/Q(00)$.

На рис. 1, *a* показаны нормированные интенсивности $J(00, \alpha)$ и $J(11, \alpha)$ для двух намагниченных образцов сплава $Co_{67}Fe_{31}V_2$, которые отличаются лишь режимами термической обработки, результатом чего оказались разные величины $N_1 = 1.21(1)$ и $N_2 = 0.03(1)$. Вертикальное поле $H = 13$ кОе прикладывалось параллельно плоскостям 2-х пластинок толщиной 1.2 мм. Кривые МР не изменялись при повороте образцов на 90° вокруг горизонтальной оси.

Ранее считалось [2], что величина ИЭ прямо связана с частью пиков МР, которая совпадает с областью расходимости прямого пучка. Но оказалось, что это предположение верно лишь для 1-го образца. Для сплава $Co_{67}Fe_{31}V_2$ $J^{++}(q, \alpha) \gg J^{--}(q, \alpha)$. Поэтому полученное соотношение интегральных интенсивностей $Q(11, 2) \approx 1.02Q(11, 1)$ означает малое отличие поглощения нейтронов в двух образцах, что существенно при сравнении величин $J(00, \alpha)$, приведенных на рис. 1, *b*. В интервале углов (I) полуширина $W(00) \approx 11'$ равна расходимости прямого пучка. Второй и третий интервалы кривой $J(00, \alpha)$ аппроксимируются функциями

Лоренца с W равными $28'(2)$ и $148'(10)$. Для 2-го образца при $2\theta < 20'$ $W = 29'(2)$, а при $2\theta > 20'$ $W = 40'(1)$. Таким образом, рассеяние нейтронных волн в область расходимости первичного пучка не является достаточным условием наблюдения ИЭ, для реализации которого необходима и высокая степень коллинеарности волновых векторов первичных волн и результата сложения рассеянных сферических волн.

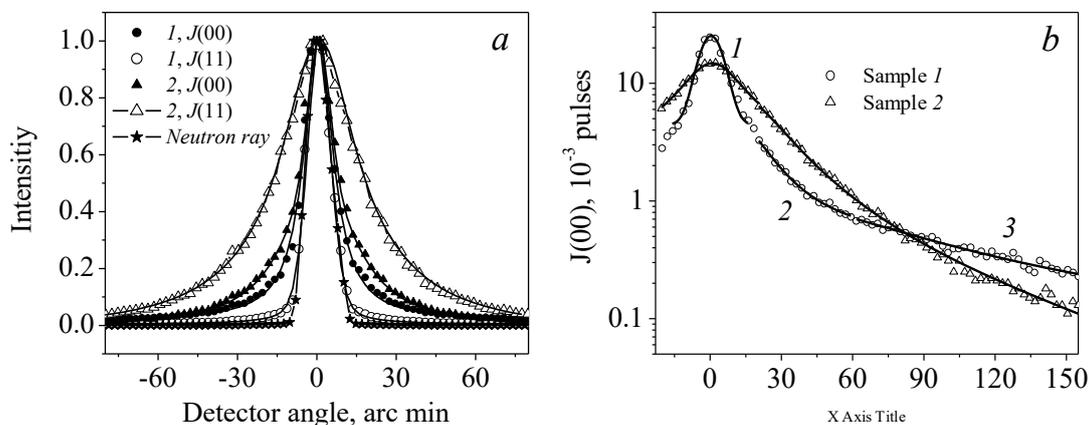


Рисунок 1. Интенсивности малоуглового рассеяния для двух образцов сплава $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{31}\text{V}_2$

Более сложные картины МР обнаружены для сплавов ALNICO, одноосные кристаллические структуры которых получают методом спинодального распада. Пластинки вырезались из магнитов, имеющих форму параллелепипеда, в котором ось легкого намагничивания L ортогональна одной из его граней. Примеры полученных угловых распределений интенсивностей приведены на рис. 2. Кроме центральных пиков МР здесь имеются дифракционные отражения на периодической структуре двух кристаллических фаз.

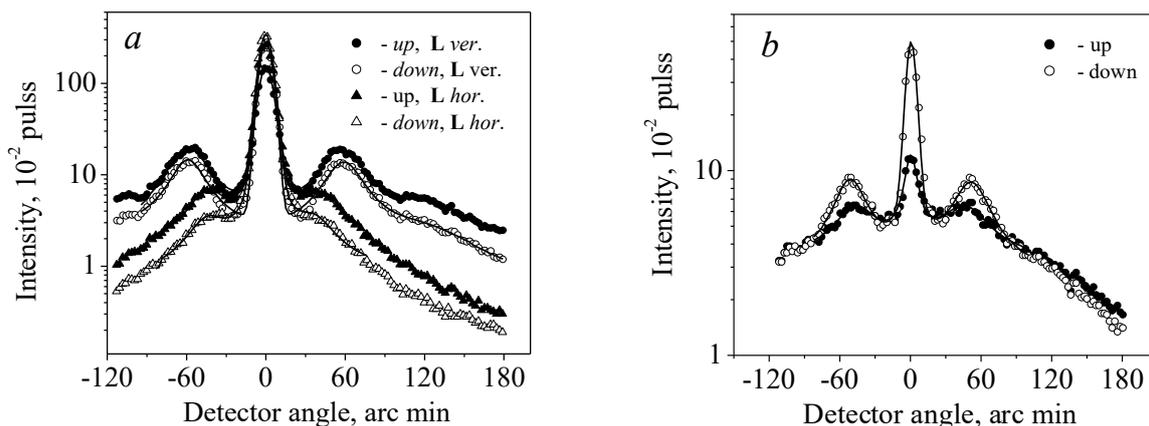


Рисунок 2. Интенсивности $J(up, \alpha)$ и $J(down, \alpha)$ для двух образцов сплава ЮНДК, вырезанных из одного постоянного магнита

Плоскость первого образца, толщиной $d = 1$ мм, параллельна оси L . Поэтому при вертикальном поле $H = 12$ кОе для двух направлений L получаются (рис. 2, a) разные

величины параметров N и периодов D кристаллической структуры: при $\mathbf{L} \parallel \mathbf{H}$ $N = 1.55(1)$, $D = 48(1)$ nm; при $\mathbf{L} \perp \mathbf{H}$ $N = 1.15(1)$, $D = 67(3)$ nm. Плоскость второго образца ($d = 2$ mm) перпендикулярна оси \mathbf{L} . Поэтому результаты измерений (рис. 2, *b*) не зависят от направления \mathbf{H} , и в этом случае $N = 3.64(2)$, $D = 61(1)$.

Разная природа центральных и дифракционных пиков проявляется в обратной зависимости величин N и отношений интегральных интенсивностей $M = Q(up)/Q(down)$ первых дифракционных пиков, которые при росте N равны 2.0(1), 1.60(7) и 0.64(7). Линейные зависимости $N(d)$ и $M(d)$ обнаружены и на других образцах, что связано с падением интенсивностей первичных нейтронных волн при прохождении образца.

Неожиданный результат получен при отжиге образца, вырезанного из другой заготовки (рис. 3). При $\mathbf{L} \parallel \mathbf{H}$, $d = 2$ mm и $H = 14$ kOe после отжига образца параметр N изменяется слабо (1.65(1) и 1.69(1)), но происходит сильный рост D (от 51(2) nm до 121(5) nm), что кажется довольно странным.

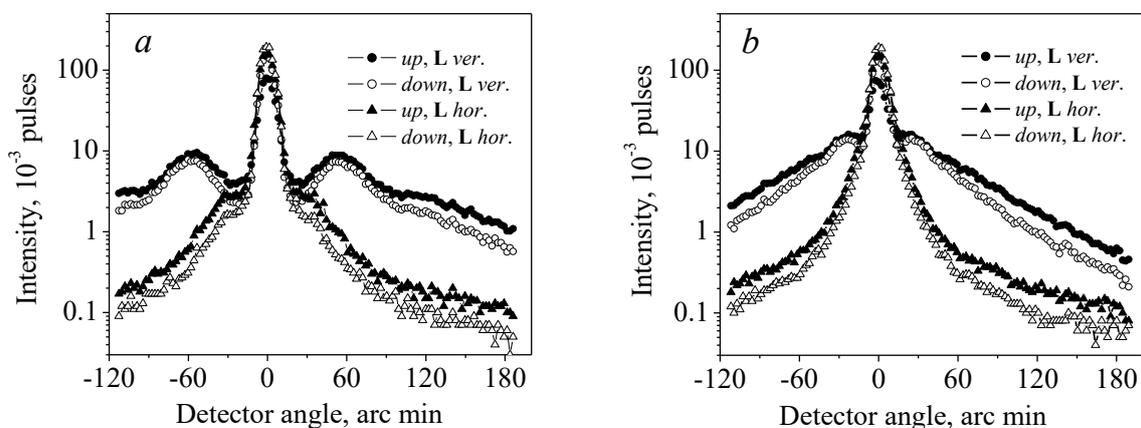


Рисунок 3. Угловые распределения интенсивностей для исходного состояние образца (*a*) и после его отжига при 800°C (*b*)

Нами впервые обнаружены некоторые особенности интерференционного эффекта при малоугловом рассеянии нейтронов, что возможно было сделать только при определенных условиях измерений. Наличие этого эффекта и его величины связаны с параметрами наноразмерных неоднородностей образцов, для определения которых необходимо использовать более сложную методику анализа экспериментальных данных.

Автор выражает глубокую благодарность В.В. Рунову – за участие в измерениях и М.К. Руновой – за возможность использования разработанных ею компьютерных программ.

- [1] A. Wiedenmann. J. Appl. Cryst. 33, 428 (2000).
- [2] А. В. Ковалев, О.П. Смирнов. ФТТ 55, 1 81 (2013).
- [3] В.Р. Toperverg. Physica B. 335, 174 (2003).
- [4] Р. Фейнман. КЭД – странная теория света и вещества.
- [5] А.В. Ковалев. Междунар. научн. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела». Сб. докл. Минск (2016). Т. 1. С. 30.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ И ТОНКИХ СЛОЕВ КОМПОЗИТОВ InSb-MnSb

¹Рагимов Р.Н.*, ²Мамедов И.Х., ¹Араслы Д.Г., ¹Халилова А.А.,
³Галяс А.И., ³Лапотко П.Ю., ³Мазаник Т.Ч., ³Митюк В.И., ³Янушкевич К.И.

¹Институт Физики НАН Азербайджана;

²Национальная Академия Авиации Азербайджана

³ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»

* *rashadrahim48@gmail.com*

Абстракт. Изучены магнитные свойства порошков и тонких пленок эвтектического композита InSb-MnSb, а также кристалла InSb, легированного марганцем. Определены величины удельной намагниченности, магнитной восприимчивости, магнитных моментов и температуры Кюри.

Ключевые слова: синтез, эвтектический композит, тонкие пленки, намагниченность, магнитная восприимчивость, температуры Кюри.

Введение

Разработка и синтез новых разбавленных магнитных материалов, обладающих физико-химическими характеристиками, подобными вырожденным полупроводникам, одна из востребованных задач спинтроники. Соединения III-V групп с $3d$ - переходными элементами перспективны для создания спиновых инжекторов. Составы системы InSb-MnSb по причине высокой диффузионной способности марганца, достаточной больших величин магнитного момента и температуры Кюри MnSb, а также высокой подвижности носителей заряда и узкой ширины запрещенной зоны соединения InSb, обладают добротным сочетанием магнитных и электрических свойств. В легированных кристаллах трудно получить повторяемость свойств и стабильность состава. С этой точки зрения эвтектические сплавы более перспективны для практического использования. Они сохраняют микроструктуру до температуры плавления, имеют стабильные и повторяемые свойства после воздействия внешних магнитных полей, частот и температур. Ранее это подтверждено при изучении тепловых и электрических свойства эвтектического композита InSb-MnSb и кристаллов InSb, легированных марганцем [1-4].

Цель работы - синтез тонких пленок композитов InSb-MnSb, измерение их удельной намагниченности и магнитной восприимчивости, а также прекурсоров для синтеза тонких слоёв: кристаллов InSb, легированных марганцем, и порошков композитов InSb-MnSb.

Эксперимент

Композиты InSb - MnSb синтезированы с применением нескольких этапов методом реакций в твердой фазе. Массивные монокристаллические образцы получены методом Бриджмена со скоростью передвижения фронта кристаллизации 1мм/мин. Монокристаллы и композиты подвергались измельчению и просеиванию через сита с ячейками 100 и 300 микрометров. Отобранные зерна порошка использовались в качестве прекурсора шихты для синтеза тонких слоев. В камере с вакуумом $5 \cdot 10^{-5}$ Торр зерна порошка попадали на испаритель в виде танталовой лодочки. Синтезированные пленки имели толщины порядка $0.4 \div 1.0$ микрон.

Атестация образцов выполнена рентгенофазовым анализом на дифрактометре «Адванс 8Д» в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Микроструктурный анализ осуществлен на сканирующем микроскопе FEI Quanta FEG. Элементный состав определен с помощью спектрометра "EDS

system - Oxford Inca X-act". Исследована топография поверхности пленок. Температурные зависимости удельной намагниченности и магнитной восприимчивости изучены в интервале температур $100 \div 1000\text{K}$ в магнитном поле с индукцией $B = 0,86\text{Tл}$ пондеромоторным методом [5].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельной намагниченности $M=f(T)$ кристалла $\text{InSb}\langle\text{Mn}\rangle$, легированного 1% Mn (a) и порошка эвтектического композита InSb-MnSb (b) в магнитном поле напряженностью $B=0,86\text{T}$. Зависимости $M=f(T)$ рис.1. имеют вид, характерный для ферромагнитного состояния, свойственного антимониду марганца.

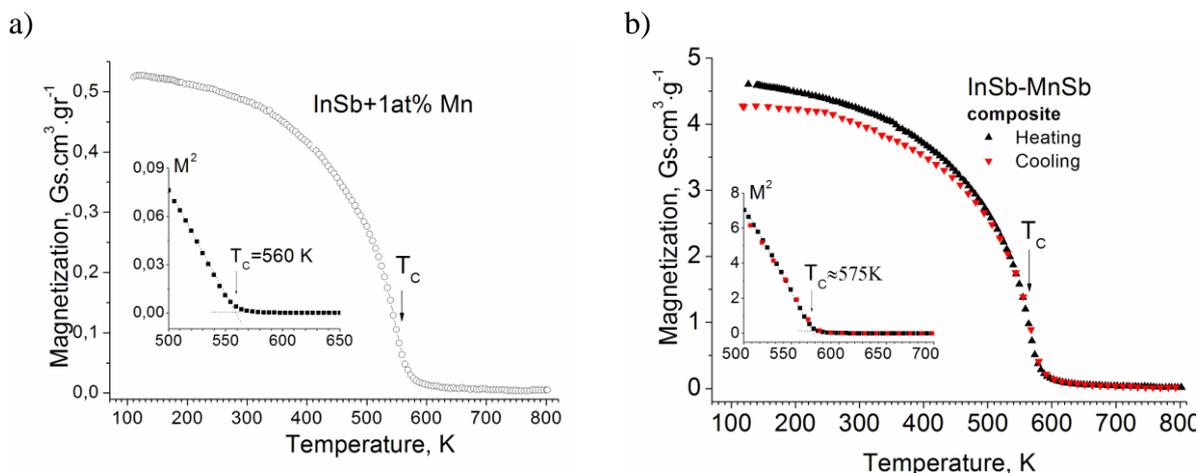


Рис.1. Удельные намагниченности $\text{InSb}\langle\text{Mn } 1\% \rangle$ (a) и композита InSb-MnSb (b), как функции температуры $M=f(T)$.

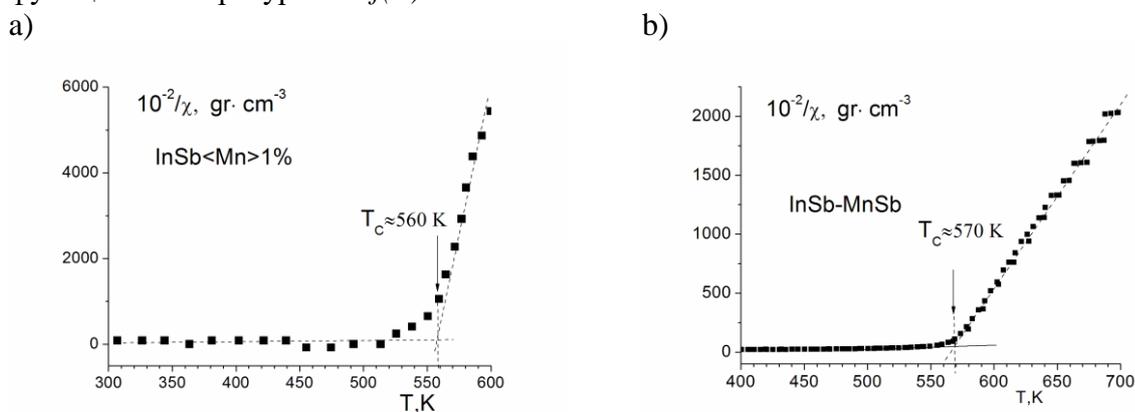


Рис.2. Зависимости обратной величины магнитной восприимчивости кристалла $\text{InSb}\langle\text{Mn}\rangle$ (a) и порошка композита InSb-MnSb (b) от температуры.

Результаты эксперимента по изучению температурных зависимостей $M=f(T)$ и $1/\chi =f(T)$ (Рис.1-3) показали, что удельная намагниченность и магнитная восприимчивость композита InSb-MnSb на порядок больше, чем кристалла InSb легированного марганцем. Используя зависимости квадрата удельной намагниченности $M^2=f(T)$ и обратной величины магнитной восприимчивости $1/\chi$ определены температуры Кюри (T_c) исследуемых составов.

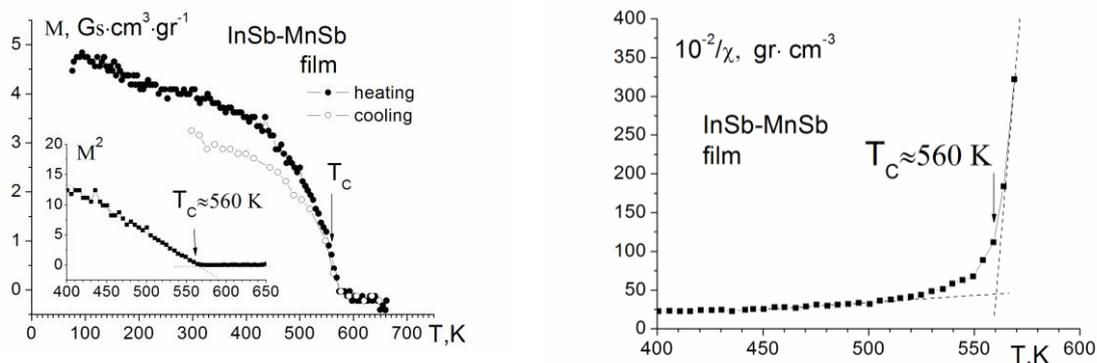


Рис.3. Зависимости удельной намагниченности $M=f(T)$ (а) и обратной величины удельной магнитной восприимчивости $10^2/\chi=f(T)$ тонкой пленки InSb-MnSb

Основные результаты анализа эксперимента по изучению температурных зависимостей $M=f(T)$ и $10^2/\chi=f(T)$ в виде величин фундаментальных магнитных характеристик, в том числе и магнитных моментов в единицах магнетонов Бора (μ_B), приведены в таблице 1.

Таблица 1. Фундаментальные магнитные характеристики

состав	$M_{100K},$ $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	$M_{300K},$ $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	$\chi_{100K},$ cm^3/gr	$\chi_{300K},$ cm^3/gr	T_c, K	$\mu_{100K},$ μ_B	$\mu_{300K},$ μ_B
InSb+1% Mn crystal	0.52	0.48	$6.54 \cdot 10^{-3}$	$6.03 \cdot 10^{-3}$	560	0.02	0.02
InSb-MnSb composite	4.7	4.08	$5.31 \cdot 10^{-2}$	$4.90 \cdot 10^{-2}$	575	0.20	0.17
InSb-MnSb film	4.26	3.98	$5.90 \cdot 10^{-2}$	$5.10 \cdot 10^{-2}$	560	0.18	0.17

Анализ результатов эксперимента [1-4], с учетом полученных в настоящей работе, позволяет сделать вывод: аномалии на температурных зависимостях удельной электропроводности композитов InSb – MnSb при температурах ~560-600К и выше обусловлены фазовым переходом «магнитный порядок - магнитный беспорядок». Разрушение дальнего магнитного порядка катионов в магнитных полупроводниках приводит к изменению подвижности носителей заряда и, в целом, их энергии. Это может привести к изменениям на температурных зависимостях транспортных свойств.

- [1] М.И.Алиев, Д.Г.Араслы, Р.Э.Гусейнов, Р.М.Джаббаров. Неорганические материалы, 15 (1979) 1920-1923.
- [2] М.И.Алиев, Р.М.Джаббаров, Д.Г.Араслы, З.И.Сулейманов. Неорганические материалы, 17 (1981) 1623-1625.
- [3] И.Х.Мамедов, Р.Н.Рагимов, А.А.Халилова, Д.Г.Араслы. Transactions of ANAS, physics and astronomy, XXXVII №2 (2017) 36-42.
- [4] И.Х.Мамедов, Р.Н.Рагимов, А.А.Халилова, Д.Г.Араслы. Неорганические материалы, 2016, том 52, № 4, с. 468–472
- [5] Янушкевич К.И. Методика выполнения измерений намагниченности и магнитной восприимчивости. Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. МВИ. МИ 3128-2009, НИИ ТЗИ, БелГИМ, Минск, 2009.- 19с.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $Mn_{1-x}AsTi_x$ ($0,05 \leq x \leq 0,07$)

Галяс А.И., Митюк В.И., Римский Г.С.*, Янушкевич К.И.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Беларусь, 220072, Минск, ул. П.Бровки, 19

* *rimskiy@physics.by*

Фазовые превращения, наблюдаемые в магнитных полупроводниках и полуметаллах, в первую очередь, связаны с изменением плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми. Изменение плотности электронных состояний определяет анизотропную деформацию кристаллической решетки. В связи с этим исследование характера искажений кристаллической решетки, их изменение с температурой, давлением, легированием и другими воздействиями являются важным для понимания механизма фазовых переходов. Одним из интересных, своего рода модельным объектом исследования статических и динамических искажений кристаллической решетки, является арсенид марганца, сплавы и твердые растворы на его основе, в которых реализуется магнитоструктурные превращения, как первого, так и второго рода [1,2].

Цель работы – синтез порошков и тонких пленок твердых растворов арсенида марганца с добавлением титана, изучение особенностей их кристаллической структуры и магнитных характеристик.

Образцы монокристаллов $Mn_{1-x}AsTi_x$ синтезированы выращиванием по методу Стокбаргера-Бриджмена в вакуумированных кварцевых ампулах с коническим наконечником. Тонкие пленки образцов $Mn_{1-x}AsTi_x$ получены методом «вспышки» с использованием прекурсора на основе порошков $Mn_{1-x}AsTi_x$ концентраций $x = 0,05; 0,06; 0,07$. Для определения фазового состава и параметров кристаллической ячейки синтезированных составов изучены рентгенограммы в $Cu K\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Изучение температурных зависимостей удельной намагниченности осуществлено в интервале 80–600К пондеромоторным методом.

На рисунке 1 (а, б) представлены рентгенограммы порошков и плёнок системы $Mn_{1-x}AsTi_x$ составов $x = 0,05; 0,06; 0,07$ в диапазоне углов $20^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$. Установлено, что составы $Mn_{1-x}AsTi_x$ обладают гексагональной кристаллографической структурой типа NiAs пространственной группы $R\bar{6}/mmm$. Дифракционные рефлексы рентгенограмм проиндексированы как (100), (101), (102), (110), (103), (201), (202), (203), (211), (114), (212) в указанной структуре. С изменением концентрации x имеет место плавное изменение угловых положений дифракционных рефлексов и перераспределение их интенсивностей. Установлено, что составы в тонкопленочном состоянии обладают более высокими значениями плотности по сравнению с плотностью вещества их прекурсоров. Наибольшие изменения, приводящие к уменьшению объема элементарных кристаллических ячеек, претерпевает параметр c . Его уменьшение обуславливает и уменьшение осевого соотношения c/a . Сопоставляя рентгенограммы порошков и пленок можно сделать вывод, что в пленочном состоянии кристаллическая ячейка заметным образом искажена и ориентирована в направлении (110). Можно сделать также вывод, что присутствует некоторая доля аморфного состояния, вследствие использования в качестве подложки предметного стекла.

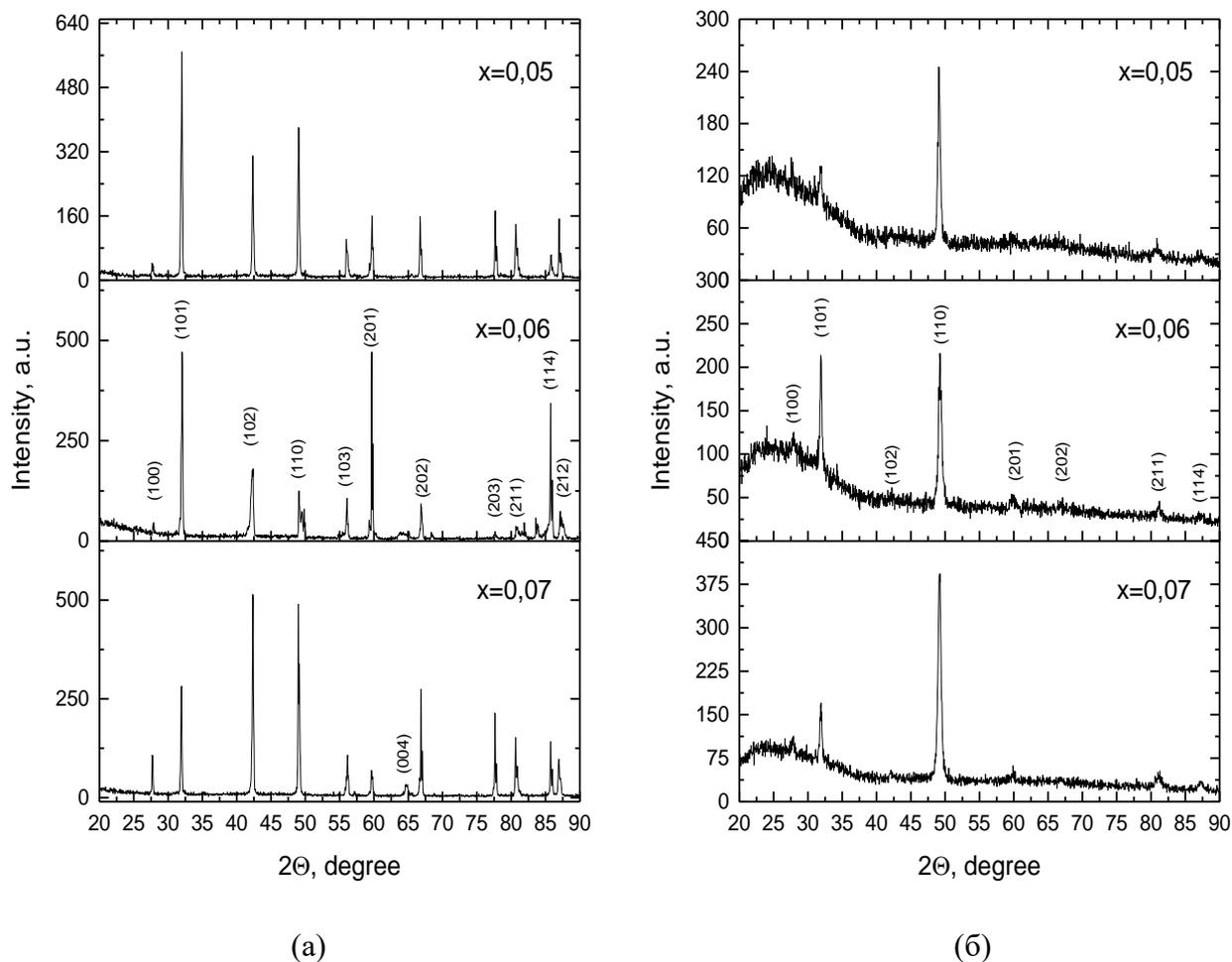


Рисунок 1. Рентгенограммы порошковых образцов (а) и пленок (б) $Mn_{1-x}AsTi_x$ составов $x = 0,05; 0,06; 0,07$

Для определения величин размеров элементарных ячеек использованы дифракционные рефлексы (201), (004), (202), (203), (211), (114), (212). Параметры элементарных ячеек порошков и плёнок приведены в таблице 1.

Таблица 1. Численные значения параметров a и c , соотношения осей c/a , рентгеновская плотность $\rho_{расч}$, величины объемов элементарных ячеек V порошков и плёнок $Mn_{1-x}AsTi_x$

x	Порошки					Плёнки				
	a , нм	c , нм	c/a	V , 10^{-2} нм ³	$\rho_{расч}$, (г/см ³)	a , нм	c , нм	c/a	V , 10^{-2} нм ³	$\rho_{расч}$, (г/см ³)
0,05	0,372	0,571	1,54	6,852	6,28	0,371	0,563	1,51	6,738	6,38
0,06	0,372	0,572	1,54	6,856	6,27	0,370	0,563	1,52	6,689	6,42
0,07	0,372	0,571	1,53	6,860	6,26	0,370	0,563	1,52	6,674	6,44

Результаты изучения температурных зависимостей удельной намагниченности представлены на рисунке 2. Зависимости $\sigma=f(T)$ рисунка 2 демонстрируют наличие

магнитного гистерезиса вблизи температуры фазового превращения «магнитный порядок - магнитный беспорядок».

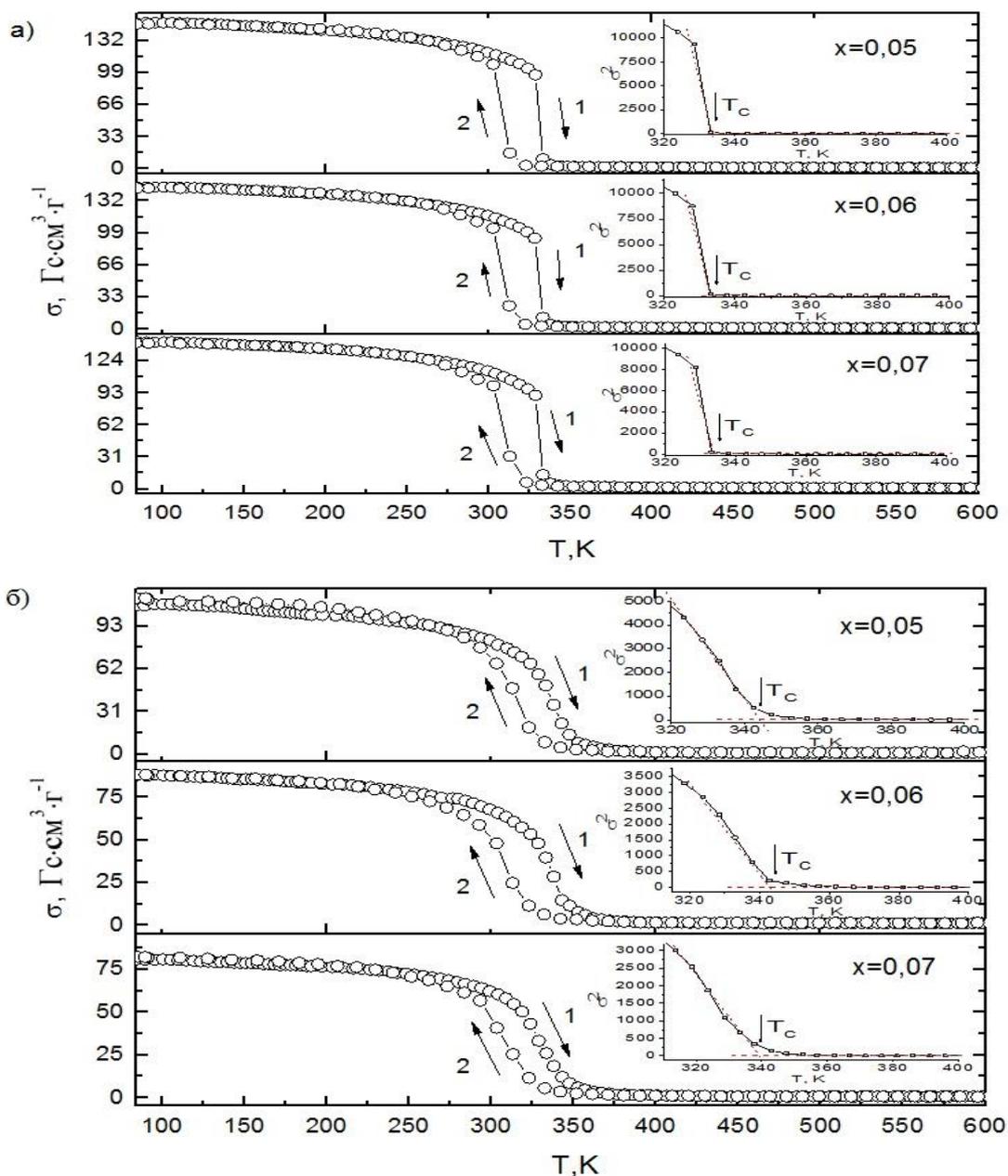


Рисунок 2. Температурные зависимости величин удельной намагниченности порошковых образцов (а) и плёнок (б) системы $\text{Mn}_{1-x}\text{AsTi}_x$ составов $x = 0,05; 0,06; 0,07$ при нагреве и охлаждении (1 и 2 соответственно). На вставке приведены зависимости $\sigma^2=f(T)$, позволяющие наиболее точно определить величины температур Кюри.

Температура разрушения упорядоченного магнитного состояния в порошковых образцах и плёнках $\text{Mn}_{1-x}\text{AsTi}_x$ в магнитном поле с индукцией $B=0,86$ Тесла в результате магнитного фазового превращения представлена в таблице 2. При малых изменениях концентрации порошков температура Кюри практически не изменяет свою величину. В плёнках температура Кюри практически на 10К выше и уменьшается с увеличением концентрации титана.

Таблица 2. Значения температуры Кюри порошков ($T_{\text{пор}}$) и плёнок ($T_{\text{пл}}$) составов $\text{Mn}_{1-x}\text{AsTi}_x$

x	$T_{\text{пор}}, K$	$T_{\text{пл}}, K$
0,05	333	345
0,06	333	343
0,07	334	340

Для определения величин среднего магнитного момента применено соотношение (1)

$$\mu = \frac{\sigma M}{N_A} \mu_B, \quad (1)$$

где σ – значение удельной намагниченности при температуре T , M – молярная масса, μ_B – величина магнетон Бора, N_A – постоянная Авогадро. Величины средних магнитных моментов порошков и плёнок для концентраций $x = 0,05; 0,06; 0,07$ при нагреве для температур $\sim 80\text{K}$, $\sim 150\text{K}$, $\sim 180\text{K}$, $\sim 203\text{K}$ и при охлаждении приведены в таблице 3.

Таблица 3. Значения средних магнитных моментов для порошков и плёнок при нагреве и охлаждении.

x	$\sigma(T)$	Порошки		Плёнки	
		$\mu_{\text{нагрев.}}, \mu\text{B}$	$\mu_{\text{охлаждение.}}, \mu\text{B}$	$\mu_{\text{нагрев.}}, \mu\text{B}$	$\mu_{\text{охлаждение.}}, \mu\text{B}$
0,05	~ 80	3,303	3,276	1,878	1,913
	~ 150	3,227	3,225	1,827	1,864
	~ 180	3,185	3,185	1,799	1,832
	~ 230	3,047	3,063	1,724	1,739
0,06	~ 80	3,391	3,362	2,043	2,050
	~ 150	3,315	3,318	1,984	1,993
	~ 180	3,264	3,270	1,942	1,959
	~ 230	3,122	3,149	1,858	1,841
0,07	~ 80	3,480	3,447	2,499	2,629
	~ 150	3,402	3,410	2,443	2,543
	~ 180	3,342	3,354	2,376	2,510
	~ 230	3,196	3,235	2,264	2,342

На основе результатов проведенных экспериментов определены: сингония и пространственная группа, параметры и объём элементарной ячейки, рентгеновская плотность, температуры Кюри и средние магнитные моменты исследуемых составов в порошковом и плёночном состоянии. Выявлено, что кристаллическая структура порошков и синтезированных на их основе плёнок заметным образом различаются. Меньшие значения величин удельной намагниченности и средних магнитных моментов плёнок, вероятнее всего, обусловлены наличием слабо магнитно упорядоченного тонкого слоя границы раздела «подложка-плёнка». Увеличение значений температур Кюри у плёнок может быть следствием увеличения плотности вещества при их синтезе, по сравнению с плотностью вещества прекурсора. В результате, магнитное упорядочение плёнок сохраняется в более широком диапазоне температур при меньших значениях удельной намагниченности.

[1] Г.А. Говор. ФТТ 57, 857 (2014).

[2] В.И. Митюк, Н.Ю. Панкратов, Г.А. Говор, С.А. Никитин, А.И. Смаржевская. ФТТ 54, 1865 (2012)

МАГНИТОИМПЕДАНС НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Tm_xMn_{1-x}S$

¹Ситников М.Н. *, ^{1,2}Аплеснин С.С., ¹Харьков А.М., ¹Кретинин В.В., ¹Масюгин А.А.,
¹Рыбина У. И.

¹Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, 660037, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

²Институт физики им. Л.В. Киренского, 660036, Красноярск, Академгородок

* *kineru@mail.ru*

Материалы с гигантским магниторезистивным эффектом успешно используются для создания элементной базы современных информационных устройств. Перспективными материалами в этом направлении служат магнитные полупроводники на основе сульфида марганца $Tm_xMn_{1-x}S$, замещенные 4f- элементами. Замещение ионов марганца редкоземельными элементами приводит к электронному допированию и к вырожденным t_{2g} -орбиталям, вырождение которых снимается сильными электронными корреляциями [1]. Снятие вырождения в магнитном поле зависит от углового магнитного момента электрона.

Метод импедансной спектроскопии, в ряде случаев позволяет разделить и определить вклады в полную проводимость поликристаллического образца от различных элементов микроструктуры [2]. Проведены измерения полного комплексного сопротивления $Z=R+jX$ с активным (реальная часть R) и реактивным (мнимая часть X) сопротивлением на переменном токе в зависимости от температуры и частоты в нулевом и в магнитном поле 12 кЭ.

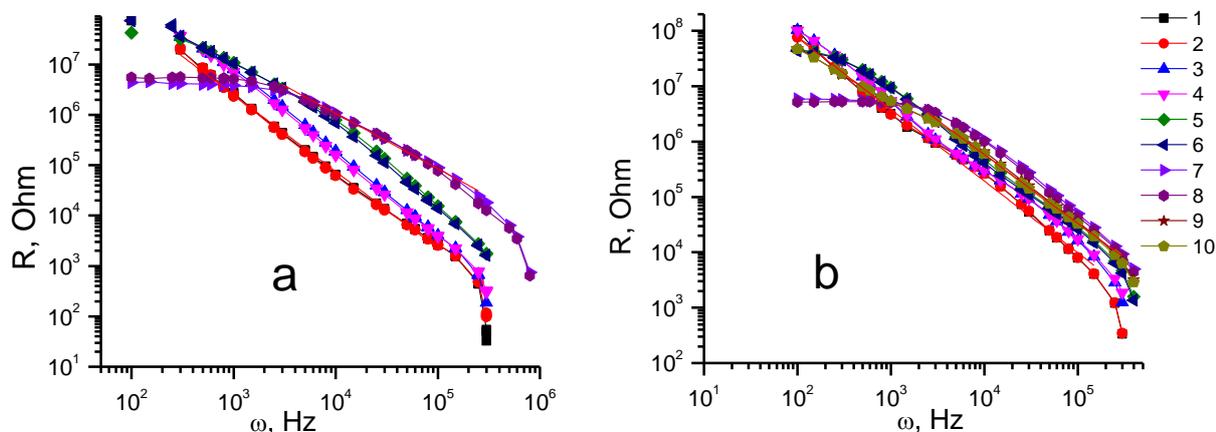


Рисунок 1. Частотная зависимость активной части сопротивления $R(\omega)$ для концентраций $x=0.05$ (a), $x=0.1$ (b) при фиксированных температурах $T=300(1,2)$, $350(3,4)$, $400(5,6)$, $450(7,8)$, $500(9,10)$ без поля (1,3,5,7,9) и в магнитном поле $H=8$ кОе (2,4,6,8,10).

Из частотной и температурной зависимости проводимости выясним информацию о механизме переноса носителей заряда. Степенная зависимость проводимости $\sigma(\omega)=C\omega^s$ указывает на прыжковый характер транспорта, в частности связывается с прыжками электронов по локализованным состояниям с участием фононов. С ростом температуры показатель степени уменьшается от $s=1.5$ до $s=1.1$. Линейная частотная зависимость проводимости соответствует безфононной (резонансной) прыжковой проводимости при учете кулоновских корреляций локализованных электронов [3] и соответствует состоянию

кулоновского стекла для взаимодействующих электронов. Квадратичная зависимость описывает состояние ферми-стекла для невзаимодействующих электронов [4].

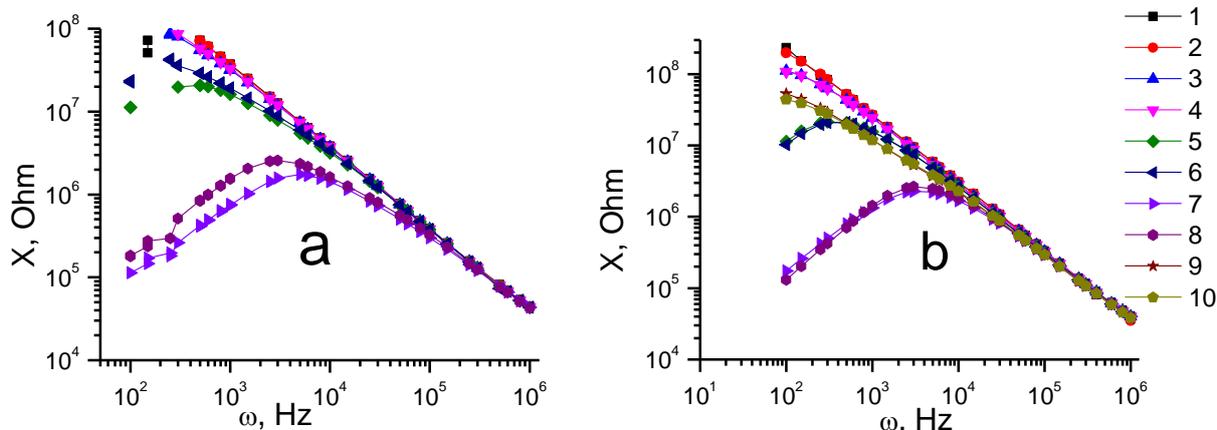


Рисунок 2. Частотная зависимость реактивной части сопротивления $Tm_xMn_{1-x}S$ для концентраций $x=0.05$ (a), $x=0.1$ (b) при фиксированных температурах $T=300(1,2)$, $350(3,4)$, $400(5,6)$, $450(7,8)$, $500(9,10)$ без поля (1,3,5,7,9) и в магнитном поле $H=8$ кОе (2,4,6,8,10).

Реактивное сопротивление растет с увеличением частоты и проходит через максимум, частота которого смещается к низким частотам с понижением температуры. В области частот $f = 10^2 - 3 \cdot 10^5$ Hz (Рисунок 2) Частотные зависимости мнимой и реальной части импеданса хорошо описываются в модели Дебая:

$$\text{Re } Z(\omega) = \frac{A}{1+(\omega\tau)^2}; \quad \text{Im } Z(\omega) = \frac{B\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2},$$

где параметры A и B остаются постоянными и не зависят от температуры, время релаксации τ уменьшается по экспоненциальному закону $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$, энергия активации ΔE зависит от магнитного поля.

Импеданс $Tm_xMn_{1-x}S$ описывается степенной функцией $Z=A/\omega^n$ с $n=0.95-0.97$ (Рисунок 3) в интервале частот $\omega = 10^3 - 10^6$ Hz.

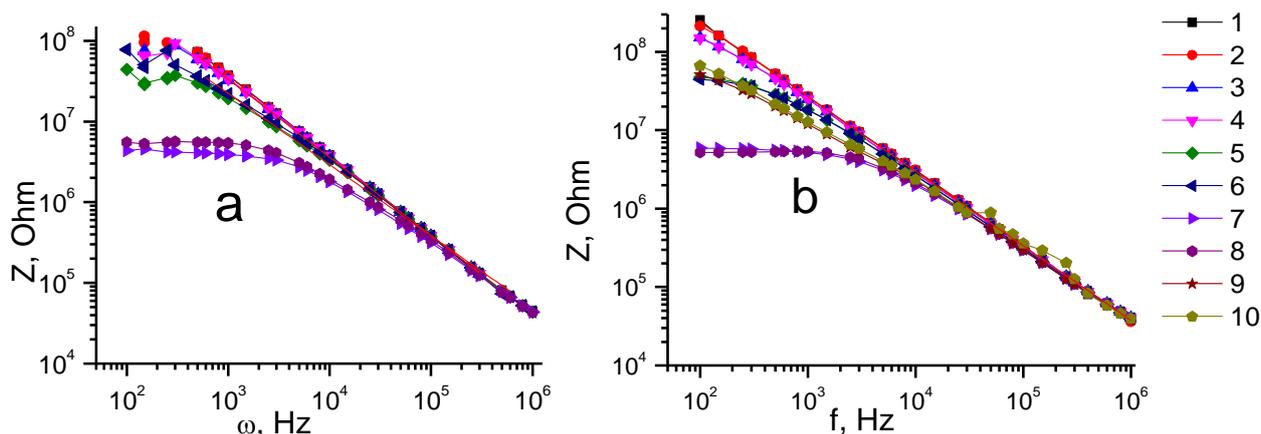


Рисунок 3. Импеданс от частоты $Tm_xMn_{1-x}S$ для концентраций $x=0.05$ (a), $x=0.1$ (b) при фиксированных температурах $T=300(1,2)$, $350(3,4)$, $400(5,6)$, $450(7,8)$, $500(9,10)$ без поля (1,3,5,7,9) и в магнитном поле $H=8$ кОе (2,4,6,8,10).

Основной вклад в импеданс и в магнитоимеданс вносит активное сопротивление для состава с $x=0.05$ в области низких частот. Импеданс резко возрастает в магнитном поле, если

время измерения превышает время релаксации и магнитоимпеданс $(Z(H)-Z(0))/Z(0)$ (Рисунок 4) достигает (35 -75)%. При низких частотах магнитоимпеданс меняет знак с отрицательного на положительный в интервале (450-500) К. Возможно, с ростом концентрации увеличивается размер домена, в которой локализуются электроны во внешнем магнитном поле, что приводит к росту емкости и уменьшению реактивного сопротивления в магнитном поле.

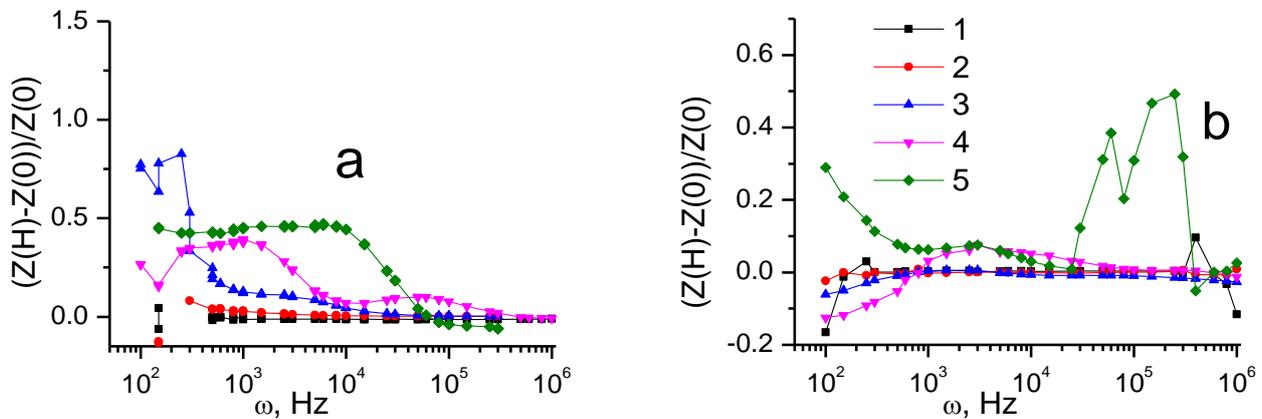


Рисунок 4. Магнитоимпеданс от частоты $Tm_xMn_{1-x}S$ для концентраций $x=0.05$ (а), $x=0.1$ (б) при фиксированных температурах $T=300(1)$, $350(2)$, $400(3)$, $450(4)$, $500(5)$.

При температуре 325 К годограф импеданса описывается одной полуокружностью. На частотах меньше 1кГц наблюдаются “хвосты” в годографе импеданса.

Итак, механизм электросопротивления связан с наличием кулоновской щели и с сильными электронными корреляциями. Время релаксации носителей заряда подчиняется закону Аррениуса. В интервале частот 0.1-1000 кГц установлены две области: низкочастотная и высокочастотная с отличающимся температурным поведением магнитоимпеданса в твердых растворах $Tm_xMn_{1-x}S$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-БРФФИ № 18- 52-00009, № 18-32-00079 мол_а, госзадания 3.5743.2017/6.7.

[1] S.S. Aplesnin, L.I. Ryabinkina, G.M. Abramova, O.B. Romanova, A.M. Vorotynov, D.A. Velikanov, N.I. Kiselev, A.D. Balaev. Phys. Rev. B., 71, 125204 (2005).

[2] S.S. Aplesnin, O.B. Romanova, V.V. Korolev, M.N. Sitnikov, K.I. Yanushkevich. J. Appl. Phys., 121, 075701-7, (2017)

[3] V. L. Nguyen, B. Z. Spivak, and B. I. Shklovsky, JETP Lett. 41, 35 (1985).

[4] N.F. Mott. Phil. Mag., 22, 7 (1970)

МАГНОННЫЕ И МАГНИТОПЛАЗМОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ В ВИДЕ ПЛЁНОК ФЕРРИТОВ СО ВСТРОЕННЫМИ И НАДСТРОЕННЫМИ ДИФРАКЦИОННЫМИ РЕШЕТКАМИ МЕТОДАМИ ИОННО-ЛУЧЕВОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Стогний А.И.*, Новицкий Н.Н., Будько Т.О., Букжелёва Т.А., Труханов А.В.

ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, ул. П. Бровки 19

*stognij@ifftp.bas-net.by

Магنونными кристаллами (рисунок 1) принято считать пленки феррит-гранатов со встроенной периодической решеткой, приводящей к дифракционному характеру распространения в них разрешенных дисперсионными уравнениями магنونных колебаний (спиновых волн) с характерным наличием запрещенных по частоте зон, являющихся аналогом закона Брэгга для рентгеновских волн в периодических поверхностных структурах. Их отличительная особенность – наличие запрещенных зон в спектре спин-волновых возбуждений. Кроме того, магنونные кристаллы характеризуются свойством невзаимности распространяющихся в них спиновых возбуждений, что наряду с наличием запрещенных зон открывает широкое поле деятельности для разработки фильтров, ответвителей, переключателей, делителей и других дискретных элементов магнитоэлектроники.

Для пассивного и, в перспективе, активного воздействия на характер распространения спиновых волн диапазона частот 2–18 ГГц были предложены мета-материалы в виде 1D (рисунок 1а, чисто периодический профиль травления в исходном образце) и 2D (рисунок 1б, периодический профиль травления с полным заполнением окон травления слоем никеля толщиной до 0.6 мкм) магنونных кристаллов с латеральным размером до 10×10 мм. Здесь дифракционная решетка изготовлена методом длительного анизотропного травления пучком медленных ионов кислорода сквозь окна в комбинированной маске из легких металлов и их оксидов, где период решеток составлял от 10 до 100 мкм, а глубина анизотропного травления достигала одного-двух микрометров непосредственно в пленке $Y_3Fe_5O_{12}$.

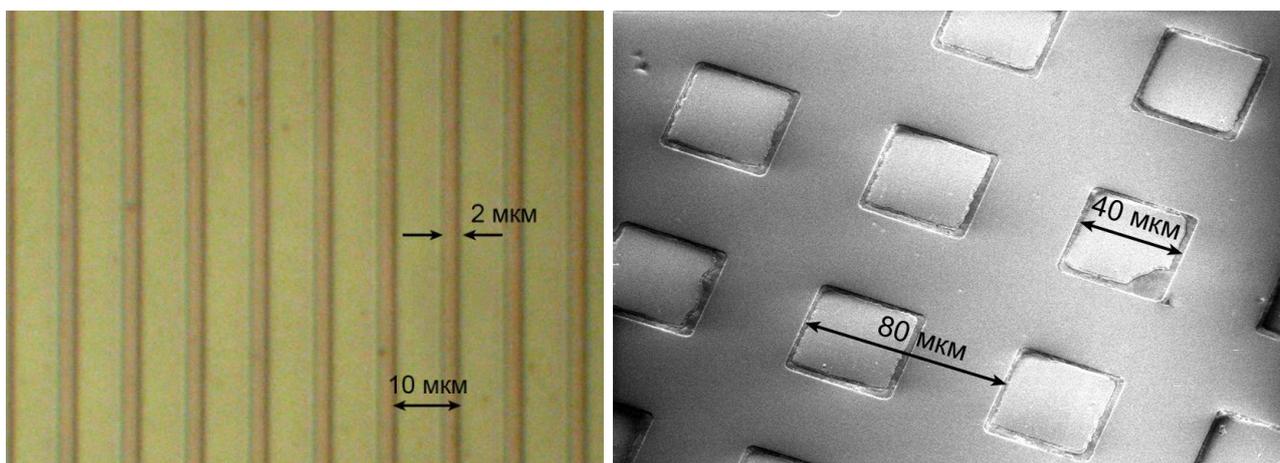


Рисунок. 1. а – 1D-магنونный кристалл с периодом структуры 10 мкм, шириной канавки 2 мкм и глубиной 1,4 мкм; б – 2D-магنونный кристалл 40×40 мкм с периодом 80 мкм.

Показана перспективность использования для травления анизотропных профилей в пленках феррит-гранатов многослойных маскирующих слоев на основе Al/AlO_x чередующихся до общей толщины около 2 мкм и м низкоэнергетических ионных пучков

кислорода с энергией 300...400 эВ. В этом случае, за счет эффекта преимущественного удаления элементов с более тяжелым атомным весом и высокой окислительной активности алюминия достигнуто превышение скорости травления окон над скоростью травления маскирующего слоя в 3...6 раз, что оказалось достаточным для формирования сквозных анизотропных профилей травления в совершенных эпитаксиальных пленках феррит-гранатов толщиной свыше 2 мкм. В результате стал доступным для экспериментальной реализации ряд фундаментальных проблем, связанных с распространением спиновых волн в структурах с неоднородным профилем [1–2]. В частности, оказалась возможной реализация процесса безинерционного переключения направления движения спиновых волн (спиновых ключей), развитие подходов к возбуждению магновов при отсутствии внешнего магнитного поля. Эти результаты являются важными для создания элементной базы информатики нового поколения, базирующейся на спиновых волнах.

Другой актуальной проблемой является получение пленок $Y_3Fe_5O_{12}$ на подложках коммерчески востребованных полупроводников на площади поверхности более 10 см^2 при неравномерности менее 10% по толщине в диапазоне толщин от 10 до 100 нм. Анализ литературных данных показывает, что наиболее известный метод получения качественных пленок $Y_3Fe_5O_{12}$ – лазерная абляция, или PLD [3]. Его принципиальный недостаток состоит в том, что он не позволяет создавать пленки площадью более $1\text{--}2\text{ см}^2$. Ранее также сообщалось об использовании ионного распыления больших по площади мишеней для получения качественных пленок $Y_3Fe_5O_{12}$. Тем не менее указанная задача остается актуальной до сих пор. Общепринято мнение, что пленки $Y_3Fe_5O_{12}$ толщиной 10–100 нм на подложках кремния и АШВВ материалов с исходной шириной линии ферромагнитного резонанса $\sim 10\text{ Э}$ на частоте 9,4 ГГц имеют широкие перспективы для применения в спин-волновой микроэлектронике. Нами разработан многостадийный метод ионно-лучевого распыления для получения больших по площади пленок $Y_3Fe_5O_{12}$ с востребованными характеристиками. Под многостадийностью здесь понимается разделение процессов осаждения и кристаллизации, формирования зародышевого слоя $Y_3Fe_5O_{12}$ с последующей его кристаллизацией и повторное осаждение-кристаллизация псевдоэпитаксиального слоя $Y_3Fe_5O_{12}$ с требуемыми свойствами. Формирование при помощи полученных структур одно- двух- и трехмерных магнонных кристаллов является актуальной задачей на сегодня и завтра [4].

Третья проблема относится к наиболее исследованным в настоящее время магнитоплазмонным кристаллам в виде тонких пленок висмут-содержащих феррит-гранатов, над которыми сформирована плазмонная решетка на основе золота. В этом случае толщина золота составляет 30...60 нм и латеральный период структуры на площади в сотни квадратных микрометров лежит в интервале 300...800 нм (рисунок 2). Данные магнитоплазмонные кристаллы оказались перспективными для исследования процессов волноводного распространения света в условиях плазмонного резонанса, а также исследования обратного эффекта Фарадея на частоте плазмонного резонанса в дифракционной решетке золота для падающего оптического возбуждения [5]. Существенное усиление магнитооптических эффектов (рисунок 2,d) объясняется локализацией падающей энергии вблизи поверхности магнетодиэлектрика (рисунки 2,b–c).

Работа выполнена при поддержке БРФФИ–РФФИ, проекты Ф18Р–086 (18.57.00008), Ф18Р–087 (18.57.00005), Ф18Р–244 (18.57.00006).

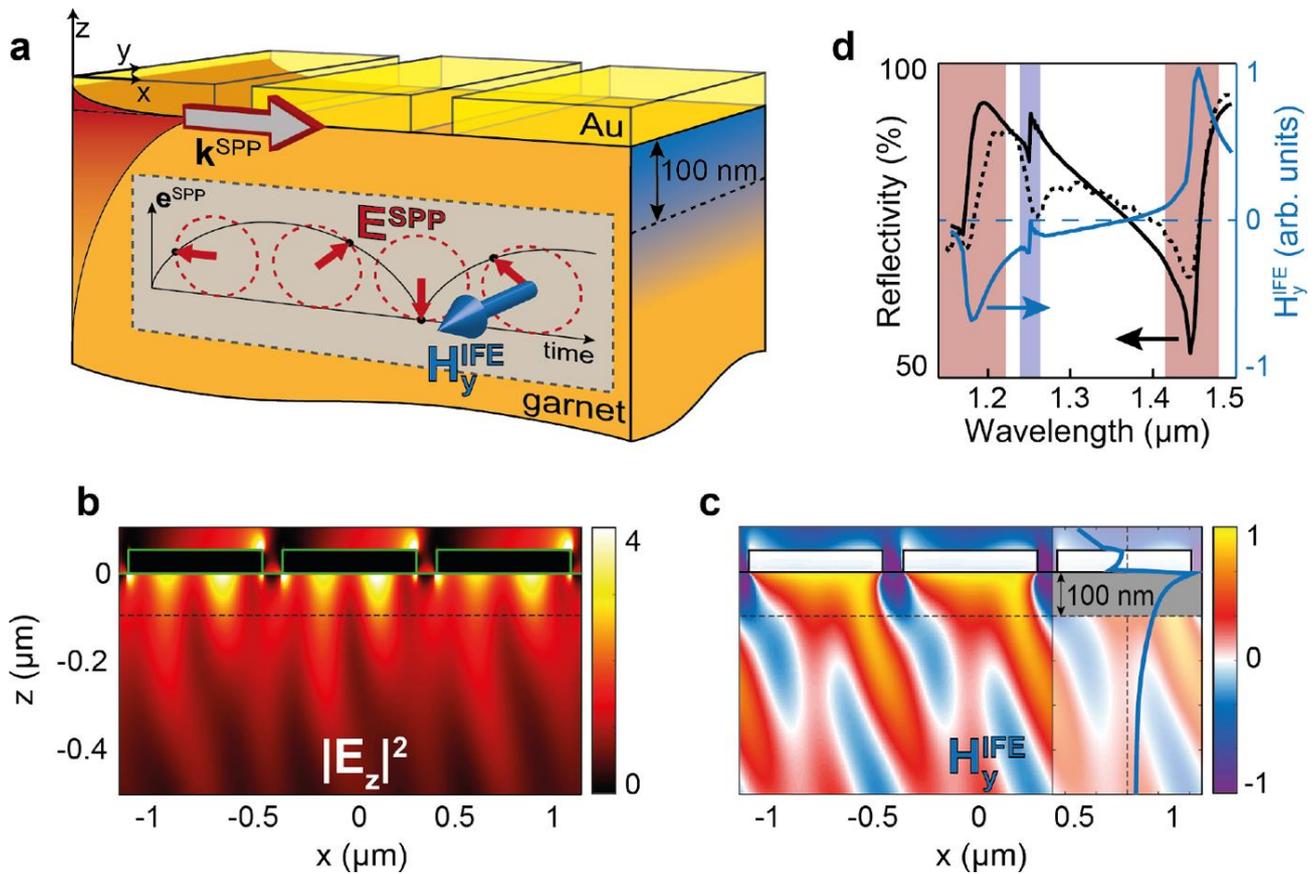


Рисунок. 2. Внешний вид и основные свойства магнитоплазмонного кристалла.

- [1] V.D. Bessonov, M. Mruczkiewicz, R. Gieniusz, U. Guzowska, A. Maziewski, A.I. Stognij, and M. Krawczyk, *Physical Review B*, 91, 104421 (2015).
- [2] R. Gieniusz, P. Gruszecki, M. Krawczyk, U. Guzowska, A. Stognij & A. Maziewski, *Scientific Reports* | 7: 8771 | DOI:10.1038/s41598-017-06531-2 (2017).
- [3] Г.Д. Нипан, А.И. Стогний, В.А. Кецо, *Успехи химии*, 81, 458 (2012).
- [4] E. N. Beginin, A. V. Sadovnikov, A. Yu. Sharaevskaya, A. I. Stognij, and S. A. Nikitov *Appl. Phys. Lett.* 112, 122404 (2018).
- [5] Alexander L. Chekhov, Alexander I. Stognij, Takuya Satoh, Tatiana V. Murzina, Ilya Razdolski, and Andrzej Stupakiewicz *Nano Letters*. 18, 2970–2975, (2018).

ВЛИЯНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛИ, КИСЛОТЫ, ЩЕЛОЧИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТОВ Nd₂Fe₁₄B

¹Аплевич А.В.*, ²Богуш А.К., ³Будзинский П., ¹Демиденко О.Ф., ⁴Константин В., ¹Митюк В.И., ⁴Попеску А.М., ¹Скринников Д.И., ⁵Суровец З., ²Шамбалев В.Н., ¹Янушкевич К.И.

¹ ННЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П.Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь

² ОП РУП «Феррит», ул. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь

³ Технический университет, ул. Надбыстрицкая, 38D, 20-618 Люблин, Польша

⁴ “Pte Murgulescu” Институт физической химии Академии наук Румынии; Splaiul Independentei 202, Bucharest-Sectir 6-PO Box 12-194, Romania;

⁵ Институт физики Университета Кюри-Склодовской. 1 пл. Кюри-Склодовской, 20-031 Люблин, Польша

*alex.aplevich@ya.ru

Введение.

Магниты на основе соединения Nd₂Fe₁₄B широко применяются в промышленности, электронике, медицине [1]. У магнитов Nd₂Fe₁₄B имеется два серьезных недостатка: хрупкость и достаточно низкая стойкость к агрессивным средам [2, 3]. Интерес к изучению параметров устойчивости поверхности постоянных магнитов Nd₂Fe₁₄B к механическим воздействиям и коррозионной стойкости заметно возрос после создания устройств, содержащих большую массу вещества магнита и работающих в условиях агрессивной среды. Например, сепараторы для очистки от магнитных примесей продуктов питания, препаратов химического и медицинского назначения, различных руд, в частности калийных солей. Масса Nd₂Fe₁₄B магнита в сепараторах может достигать несколько тон. Цель работы - изучение влияния водных растворов соли, кислоты и щелочи на механические свойства и магнитные характеристики поверхности магнитов Nd₂Fe₁₄B.

Объекты, условия и методы эксперимента.

Магниты на основе Nd₂Fe₁₄B размерами с Ø=22мм, h=9мм и Ø=15мм, h=10мм получены методом порошковой металлургии. В качестве агрессивных сред использованы водные растворы: соли NaCl (3 вес/%), кислоты HClO₄ (0,5 М/л) и щелочи КОН (0,5 М/л). Время воздействия окислительной среды 384 часа.

Изучение механических характеристик поверхности исходного и обработанных в агрессивных средах образцов магнита Nd₂Fe₁₄B проведено с помощью трибометра, действующего по схеме «плоскость-шар». Поверхность цилиндрических образцов механически полировалась до состояния с шероховатостью R_a=0,08мкм по площади 100 мкм² (R_a – параметр, определяющий среднеарифметическое значение отклонения профиля). Неподвижный шар вдавливался в поверхность образца с силой ~0,49Н, образец вращался вокруг закрепленной в центре диска оси. Линейная скорость перемещения образца составляла ~56 мм/с, один оборот соответствовал одному циклу. Измерения проведены с использованием шаров двух различных диаметров 0,5мм и 1 мм, изготовленных из карбида вольфрама WC, и шаром диаметром 1 мм из нитрида кремния Si₃N₄. Измерения коэффициентов трения выполнены по методике сухого трения. Температура воздуха составляла 20⁰С при относительной влажности 25-30% и атмосферном давлении около 100 кПа. Изучение фундаментальных магнитных характеристик порошков Nd₂Fe₁₄B до и после воздействия окислительных сред осуществлено методом эффекта Мессбауэра на ядрах ⁵⁷Fe

естественного содержания железе магнита. Спектры ядерного гамма-резонанса получены в режиме постоянных ускорений. Источником резонансного гамма-излучения служил $^{57}\text{Fe}(\text{Rh})$. Величины удельной намагниченности и магнитной восприимчивости объектов эксперимента определялись пондеромоторным методом.

Результаты эксперимента и обсуждение.

Зависимости коэффициента трения от числа циклов представлены на рис. 1.

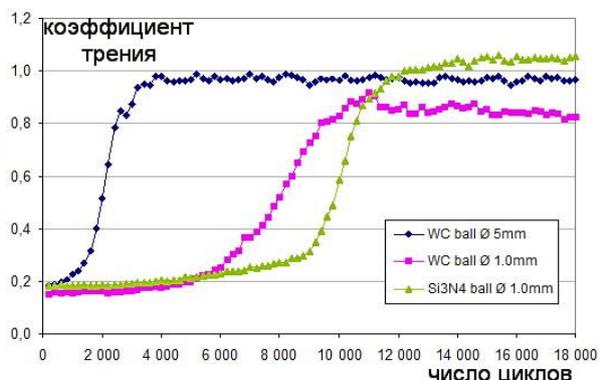


Рисунок 1а – Коэффициенты трения исходного образца относительно шаров состава WC диаметрами 0,5 и 1мм и Si_3N_4 (1мм).

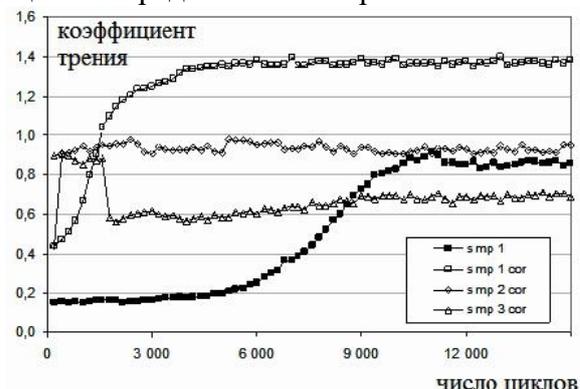


Рисунок 1б – Коэффициенты трения образцов относительно WC до (smp1) и после воздействия водными растворами щелочи (smp1cor), кислоты (smp2cor) и соли (smp1cor).

В случае шаров диаметром 1 мм коэффициент трения является постоянным и низким для первых 5000 циклов. Затем медленно увеличивается до значения величины 0,85 с шаром WC и ~1,05 с шаром Si_3N_4 . Увеличение коэффициента трения связано с износом поверхностного отполированного слоя. В увеличение коэффициента трения, кроме деформационного, дает вклад адгезионная составляющая. Натёртые частицы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ остаются в зоне механического взаимодействия, прилипают к поверхности шара и пластине, увеличивая коэффициент трения. Медленное увеличение коэффициента трения исходного неодимового магнита относительно шара Si_3N_4 после ~1100 циклов связано, вероятнее всего, с дополнительным прилипанием продуктов трения к шару из-за большего химического сродства азота с железом и бором. Следы, оставленные шаром на образце, дополнительно анализировались с помощью профилометра Тейлора-Хобсона. Для каждого следа было измерено около 20 профилограмм. Поперечные сечения профилей следов, являющиеся относительной мерой износоустойчивости, позволили оценить толщину поверхностного износоустойчивого слоя исходного магнита в размере ~0,2 мкм. Только после износа этого слоя шарами диаметром 1мм коэффициент трения достаточно быстро увеличивается. На рисунке 1а приведены сравнительные результаты измерений коэффициента трения исходного образца (1) и образцов, обработанных в различных средах (1cor, 2cor, 3cor). Измерения проводились в одинаковых условиях с использованием шара из карбида вольфрама (WC) диаметром 1 мм. Установлено, что после воздействия окислительных сред, у всех образцов изначально коэффициент трения относительно карбида вольфрама выше, чем у исходного образца. Для необработанного образца коэффициент трения магнита относительно шара из WC составляет ~0,18, для обработанных солью и кислотой (2cor, 3cor) коэффициенты имеют примерно одинаковое значение ~0,41; для обработанного после воздействия щелочью образца 1cor коэффициент составляет ~0,9.

Мессбауэровский спектр исходного образца $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ представлен на рис.2а. Спектр интерпретируется шестью подспектрами, соответствующими шести позициям атомов железа в структуре фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Присутствия каких-либо возможных сторонних фаз (металлического железа Fe, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, FeB, Fe_2B) в ЯГР спектре исходного образца не выявлено.

Мессбауэровские спектры образцов, подверженных воздействию водными растворами щелочи, кислоты и соли, представлены на рис.2б,в,г, соответственно.

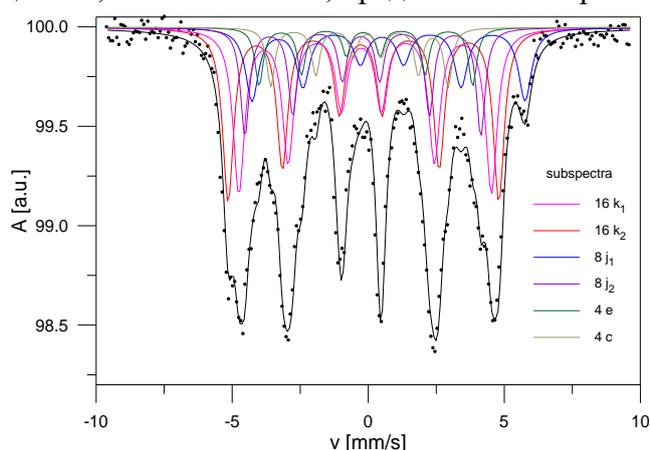


Рисунок 2а – Мессбауэровский спектр исходного $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

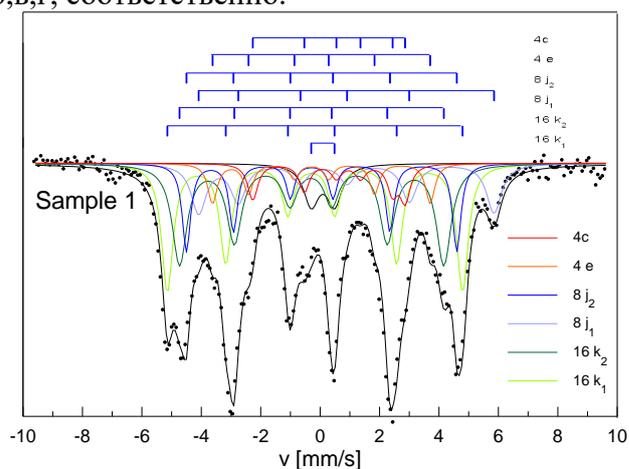


Рисунок 2б – Мессбауэровский спектр $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после воздействия водного раствора щелочи

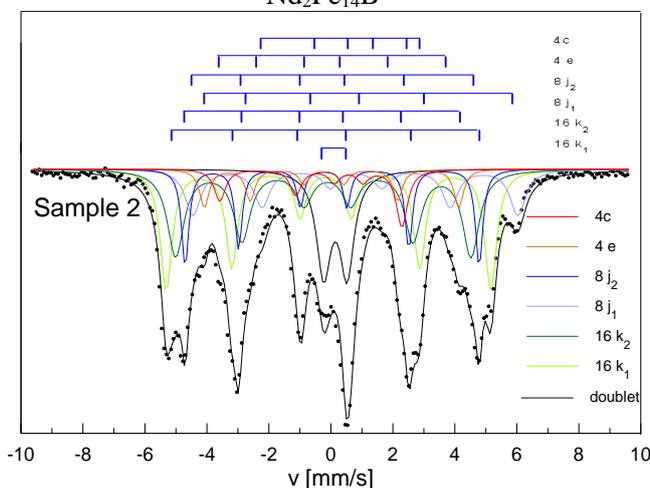


Рисунок 2в – Мессбауэровский спектр $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после воздействия водного раствора кислоты.

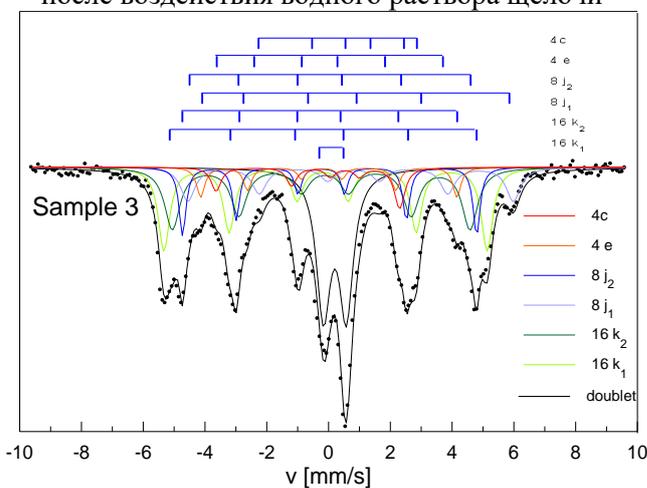


Рисунок 2г – Мессбауэровский спектр $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после воздействия солевого раствора.

Результаты мессбауэровских исследований свидетельствуют о том, что наибольшее изменение параметров сверхтонких магнитных взаимодействий претерпевает образец после воздействия солевого раствора.

Заключение.

Сравнительный анализ результатов эксперимента по изучению свойств поверхности магнита на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ до и после обработки водными растворами щелочи, кислоты и соли показал, что наиболее заметное изменение коэффициента трения и шероховатости поверхности оказывает водный раствор щелочи KOH (0,5 М/л). Наиболее значительные изменения магнитных характеристик поверхности $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ вызываются воздействием водного раствора NaCl (3,0 вес/%).

[1] David Brown, Bao-MinMa, Zhongmin Chen. J. Magnetism and Magnetic Materials. 248, 3. 432 (2002)

[2] L.Q.Yu, R.S.Liu, K.T.Dong and Y.P.Zhang. Trans. Res. Network (2012) P.1-36

[3] T.G. Woodcock, Y.Zhang, G.Hrkac, G.Ciuta, N.M.Dempsey, T.Schrefl, O.Gutfleisch, D.Givord. Scripta Materialia. 67, 6. 536 (2012)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА As₂S₃–As₂Se₃–InSe

Магаммедрагимова Р.С., Алиев И.И., Алиев О.М., Асадов М.М.*

Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, пр. Г.Джавида, 113

* *mirasadov@gmail.com*

Для важных экспериментальных свойств наблюдается значительный контраст между поведением чистых халькогенидов мышьяка и материалов (кристаллические, аморфные и стеклообразные) на их основе. Например, эффективность фотолюминесценции и оптически индуцированная интенсивность электронного парамагнитного резонанса значительно ниже в стекловидных халькогенидах мышьяка, чем в материалах на основе As₂Se₃ и As₂S₃ [1]. Полупроводниковое слоистое соединение InSe характеризуется сильными ковалентными связями внутри слоев и слабыми ван-дер-Ваальсовыми связями между слоями, что позволяет вводить инородные ионы, атомы или молекулы между слоями [2]. Поэтому поиск новых материалов, обладающих высокими оптическими и люминесцентными свойствами, имеет практическое значение и изучение системы As₂S₃–As₂Se₃–InSe является актуальным. Боковые системы As₂S₃–As₂Se₃ [3] и As₂S₃–InSe [4], составляющие систему As₂S₃–As₂Se₃–InSe, ранее изучены. Первая система образует неограниченный ряд твердых растворов, а в системе As₂S₃–InSe установлено существование соединений InAs₂S₃Se и In₃As₂S₃Se₃, плавящихся конгруэнтно при 370 и 745 °С.

Ниже рассматриваются результаты изучения методами физико-химического анализа (с помощью ДТА, РФА и измерения микротвердости) и термодинамической оценки фазовых равновесий квазибинарных подсистем As₂S₃–As₂Se₃–InSe.

1. Политермический разрез In₃As₂Se₆–In₃As₂S₃Se₃ квазибинарный, в нем кристаллизуется одно соединение состава In₆As₄S₃Se₉. Соединение In₆As₄S₃Se₉ плавится конгруэнтно при температуре 820 °С, образует две эвтектики с исходными компонентами. Координаты эвтектических точек 15 мол.% In₃As₂S₃Se₃ и $T = 750$ °С, 30 мол.% In₃As₂Se₆ и $T = 790$ °С. На основе In₃As₂Se₆ образуются до 7 мол.%, а на основе In₃As₂S₃Se₃ до 15 мол.% твердых растворов.

2. Политермический разрез InSe–In₆As₄S₃Se₉ (M₂) квазибинарный, диаграмма состояния его относится к эвтектическому типу, координаты эвтектической точки: 55 мол.% InSe и $T = 425$ °С. Растворимость на основе In₆As₄S₃Se₉ при эвтектической температуре составляет 18 мол.% InSe, а при комнатной температуре – 10 мол.% InSe. Растворимость на основе селенида индия при комнатной температуре составляет 5 мол.% In₆As₄S₃Se₉.

3. Политермический разрез InAs₂Se₄–In₆As₄S₃Se₉ (M₂) квазибинарный, эвтектического типа. Эвтектика имеет состав 43 мол.% In₆As₄S₃Se₉ и температуру 660 °С. При этой температуре растворимость на основе исходных компонентов составляет 10 и 15 мол.%, соответственно.

4. Политермический разрез InAs₂Se₄–In₃As₂S₃Se₃ квазибинарный, эвтектического типа. Координаты эвтектической точки: 50 мол.% In₃As₂S₃Se₃ и $T = 755$ °С. В интервале концентрации 0-70 мол.% In₃As₂S₃Se₃ образцы образуют стекла. Температура стеклования T_g этих образцов с увеличением содержания In₃As₂S₃Se₃ в сплавах увеличивается от 260 до 300 °С. Растворимость на основе InAs₂Se₄ составляет 10 мол.% In₃As₂S₃Se₃, а на основе In₃As₂S₃Se₃ растворимость доходит до 20 мол.% InAs₂Se₄.

5. Политермический разрез As_2Se_3 – $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ квазибинарный, в нем установлено образование соединения состава $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ (M_1), плавящегося конгруэнтно при температуре 770°C . На основе As_2Se_3 образуются 2 мол.% твердых растворов, а на основе $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ – ~ 10 мол.% As_2Se_3 . Координаты эвтектической точки системы As_2Se_3 – $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ имеют состав 15 и 60 мол.% $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ и температуру 300 и 650°C соответственно. Граница области стеклообразования на основе As_2Se_3 доходит до 15 мол.% $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ (рис. 1).

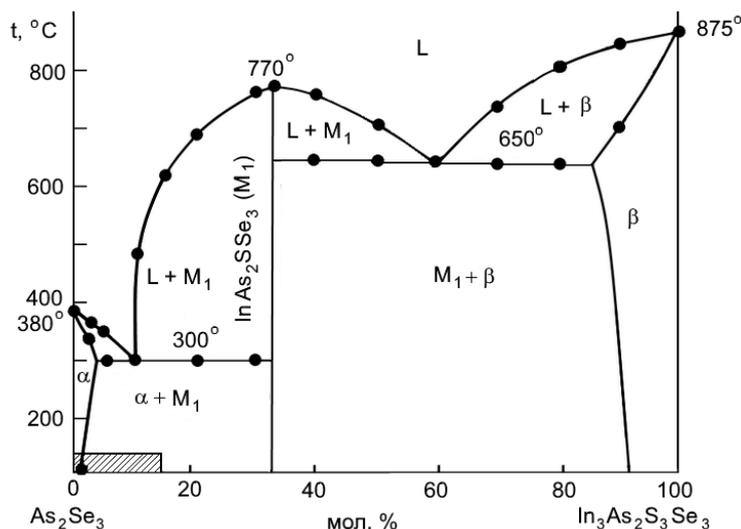


Рисунок 1. Фазовая диаграмма разреза As_2Se_3 – $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$.

6. Политермический разрез InAs_2Se_4 – $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ (M_1) квазибинарный, эвтектического типа. Эвтектической точке соответствует состав 50 мол.% InAs_2Se_4 и температура 750°C . Растворимость на основе исходных компонентов составляет 10 и 15 мол.%, соответственно.

7. Политермический разрез $\text{InAs}_2\text{S}_3\text{Se}$ – $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ (M_1) квазибинарный, характеризуется образованием четверного соединения состава $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ (M_3), плавящегося конгруэнтно при 342°C . Соединение $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ образует эвтектику с исходными компонентами; координаты эвтектических точек составляют, соответственно: 45 мол.% $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ и 310°C , 60 мол.% $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ и 275°C . Соединение $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 9.22$. $c = 5.81 \text{ \AA}$, $Z = 3$, $d_{\text{ЭКС}} = 4.70$, $d_{\text{ВЫЧ}} = 4.90 \text{ г/см}^3$, $V = 494 \text{ \AA}^3$, $H = 1300 \text{ МПа}$. Растворимость на основе $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ составляет до 10 мол.% $\text{InAs}_2\text{S}_3\text{Se}$.

8. Политермический разрез $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ – $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ (M_3) квазибинарный, эвтектического типа. Координаты эвтектической точки составляют: 25 мол.% $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ и $T = 270^\circ\text{C}$. На основе исходных компонентов образуются ограниченные области твердых растворов.

9. Политермический разрез As_2Se_3 – $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ (M_3) квазибинарный, диаграмма фазового равновесия системы относится к эвтектическому типу, координаты эвтектической точки: 45 мол.% As_2Se_3 и $T = 250^\circ\text{C}$. Наблюдается ограниченная растворимость на основе исходных компонентов. Граница растворимости на As_2Se_3 простирается до 5 мол.%, а на основе $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ – ~ 10 мол.% As_2Se_3 . Область стеклообразования на основе As_2Se_3 доходит до 20 мол.% $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$.

10. Политермический разрез As_2Se_3 – $\text{InAs}_2\text{S}_3\text{Se}$ – квазибинарный, эвтектического типа. Координаты эвтектической точки: 50 мол.% As_2Se_3 и $T = 250^\circ\text{C}$. На основе исходных соединений образуются узкие области твердых растворов (на основе As_2Se_3 – 5 мол.%, а на основе $\text{InAs}_2\text{S}_3\text{Se}$ – 12 мол.%). На основе As_2Se_3 образуются до 30 мол.% $\text{InAs}_2\text{S}_3\text{Se}$ стекла.

Обнаруженные тройные соединения $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ (M_1), $\text{In}_6\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_9$ (M_2), $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ (M_3), плавятся конгруэнтно и принимают участие в триангуляции системы As_2S_3 – As_2Se_3 – InSe . Таким образом, проведенные исследования десяти внутренних сечений системы As_2S_3 – As_2Se_3 – InSe и боковой системы InSe – As_2Se_3 выявили их квазибинарность. На основе полученных данных проведена триангуляция системы As_2S_3 – As_2Se_3 – InSe (рис. 2).

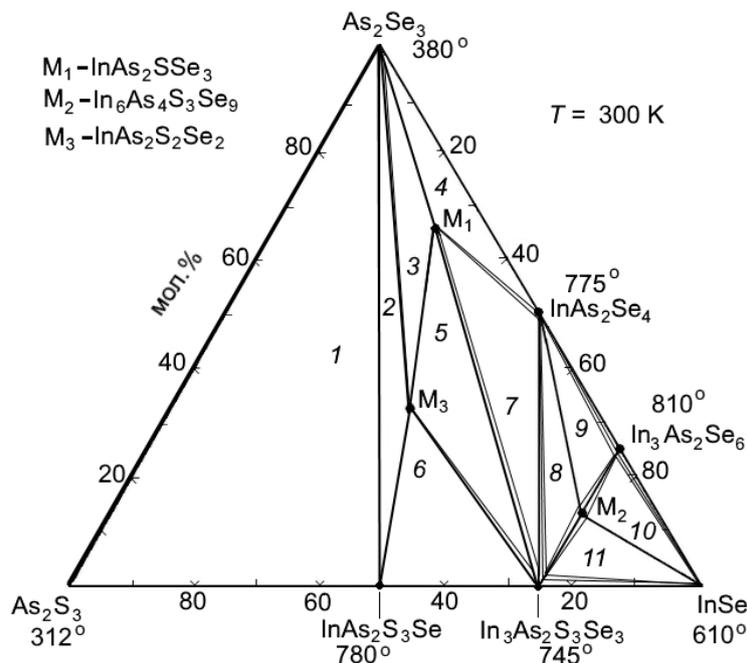


Рисунок 2. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы As_2S_3 – As_2Se_3 – InSe при 300 К. 1 – As_2S_3 – As_2Se_3 – $\text{InAs}_2\text{S}_3\text{Se}$; 2 – As_2Se_3 – $\text{InAs}_2\text{S}_3\text{Se}$ – $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$; 3 – As_2Se_3 – $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ – $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$; 4 – As_2Se_3 – $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ – InAs_2Se_4 ; 5 – $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ – $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ – $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$; 6 – $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ – $\text{InAs}_2\text{S}_3\text{Se}$ – $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$; 7 – $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ – $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ – InAs_2Se_4 ; 8 – InAs_2Se_4 – $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ – $\text{In}_6\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_9$; 9 – InAs_2Se_4 – $\text{In}_6\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_9$ – $\text{In}_3\text{As}_2\text{Se}_6$; 10 – $\text{In}_3\text{As}_2\text{Se}_6$ – InSe – $\text{In}_6\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_9$; 11 – $\text{In}_6\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_9$ – InSe – $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$.

С участием четверных фаз $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ (M_1), $\text{In}_6\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_9$ (M_2) и $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ (M_3) в области обогащенной As_2Se_3 и InSe оценены термодинамические функции образцов. Фазы со значительными областями растворимости анализированы в рамках модели трех подрешеток. Рассчитаны параметры промежуточных фаз и несколько фазовых диаграмм, которые соответствуют экспериментальным результатам во всем диапазоне состава и необходимы для построения проекции ликвидуса системы As_2S_3 – As_2Se_3 – InSe .

Один из авторов (М.М. Асадов) благодарит Фонд развития науки при Президенте Республики Азербайджан (грант EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1) за частичную поддержку настоящего исследования.

Список литературы

- [1] M.A. Popescu. Non-Crystalline Chalcogenides. Springer Netherlands. (2002). 384 p.
- [2] S.N. Mustafaeva. Phys. stat. sol. (a) 88, K205 (1985).
- [3] Э.Г. Жуков, О.И. Джапаридзе, С.А. Дембовский, Н.П. Попова. Неорган. материалы. 10 (10), 1886 (1974).
- [4] П.Г. Рустамов, И.И. Алиев, М.Г. Сафаров. ЖНХ. 25 (4), 1073 (1980).

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ СПИНОВЫХ ВОЛН В МАГНИТНОЙ СИСТЕМЕ С ДЕФЕКТНЫМ СЛОЕМ

^{1,2}Герасимчук И.В.*, ²Герасимчук В.С., ^{1,2}Горобец Ю.И., ^{1,2}Дереча Д.А., ¹Крупа Н.Н.,
¹Скирта Ю.Б., ¹Шарай И.В.

¹Институт магнетизма НАН Украины и МОН Украины, бульв. Акад. Вернадского 36-б,
03142 Киев, Украина

²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,
пр-т Победы 37, 03056 Киев, Украина

* *igor.gera@gmail.com*

Теория нелинейных волн является одним из наиболее важных направлений современной физики твердого тела. Основные усилия в этой области направлены на изучение свойств солитонных состояний в реальных физических системах с учетом их дискретности и внутренней микроструктуры [1]. Известно, что наличие дефектов в нелинейной среде или периодичность её структуры существенно влияют на свойства нелинейных локализованных волн. В связи с этим, различного рода слоистые и модулированные структуры являются перспективными с точки зрения технологических приложений. Особый интерес представляют многослойные ферро- и антиферромагнитные материалы, использование которых связано с целым рядом проявляющихся в таких системах магнитооптических, магнитотранспортных и других свойств. В свою очередь, наличие границы раздела в системах с различными магнитными свойствами и различным соотношением толщин слоев является необходимым условием формирования спин-волновых возбуждений, локализованных на границе контактирующих слоев [2,3]. Практический интерес представляют аналитические исследования распространения нелинейных спиновых волн, локализованных вблизи тонкого слоя магнетика в магнитной матрице из другого вещества или в системе тонких плоскопараллельных магнитных слоев (*плоских магнитных дефектов*).

В настоящей работе рассматривается случай легкоосного ферромагнетика с одним плоским магнитным слоем, отличающимся значением константы одноионной анизотропии от окружающей его магнитной матрицы. Этот случай соответствует постановке задачи в [4], но, в отличие от [4], где в рамках уравнения Ландау-Лифшица изучены нелинейные внутренние спиновые волны произвольной амплитуды, нас будут интересовать малоамплитудные локализованные состояния солитонного типа. Для указанной системы мы получаем точное аналитическое решение в виде локализованного на границе раздела слоев солитонного состояния и исследуем его свойства.

Для легкоосного ферромагнетика с одним плоским магнитным слоем и анизотропией, направленной перпендикулярно плоскому дефекту, уравнение Ландау-Лифшица для вектора намагниченности в длинноволновом приближении сводится к стандартному нелинейному уравнению Шредингера (НУШ) с δ -функциональным возмущением, моделирующим плоский дефект:

$$-i \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + 2|u|^2 u = -\lambda \cdot \delta(z) \cdot u, \quad (1)$$

где ось z перпендикулярна дефектному слою, а параметр λ , характеризующий плоский магнитный дефект, определяется соотношением [5]

$$\lambda = (\beta_1/\beta_0) \cdot (b/l_0). \quad (2)$$

Здесь $\beta_0 - \beta_1$ и β_0 – константы одноионной анизотропии, соответственно, в дефектном магнитном слое и в магнитной матрице вокруг него; b – ширина плоского слоя и $l_0 = \sqrt{\alpha/\beta}$ – магнитная длина. При этом модуль вектора намагниченности M_0 и постоянная неоднородного обменного взаимодействия $\alpha > 0$ одинаковы во всей среде. Заметим, что параметр $\lambda > 0$, т.к. для легкоосного ферромагнетика $\beta_0 > 0$ и $\beta_1 > 0$.

Поскольку магнитная длина l_0 для ферромагнетиков, как правило, значительно превосходит межатомное расстояние, это оправдывает рассмотрение изучаемой нами системы в рамках длинноволнового приближения [1].

Для нашей системы естественно искать стационарные решения НУШ (1) в виде

$$u(z, t) = u(z) \cdot \exp(i\omega t), \quad (3)$$

где $u(z) \rightarrow 0$ при $z \rightarrow \pm \infty$. Тогда уравнение (1) для функции $u(z)$ принимает вид

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \omega u + 2u^3 = -\lambda \cdot \delta(z) \cdot u. \quad (4)$$

Решение полученного уравнения сводится к решению соответствующего однородного уравнения в областях $z > 0$ и $z < 0$, дополненного граничными условиями в точке расположения дефектного магнитного слоя $z = 0$ [6]:

$$u|_{+0} = u|_{-0}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial u}{\partial z}|_{+0} - \frac{\partial u}{\partial z}|_{-0} = -\lambda \cdot u|_0. \quad (6)$$

Решение уравнения (4) для локализованной спиновой волны, удовлетворяющее граничным условиям (5)-(6), легко находится и имеет вид

$$u(z) = \varepsilon / \text{ch}[\varepsilon(|z| - z_0)], \quad (7)$$

где параметр $\varepsilon = \sqrt{-\omega}$ характеризует частоту возбуждения, амплитуду локализованного состояния и область его локализации. Параметры ε и z_0 связаны соотношением, следующим из граничного условия (6):

$$2\varepsilon \cdot \text{th}(\varepsilon z_0) = -\lambda. \quad (8)$$

Из полученного соотношения видно, что, поскольку для легкоосного ферромагнетика $\lambda > 0$, параметр z_0 является отрицательным. Максимально возможная частота локализованного состояния совпадает с частотой локальных колебаний в соответствующей линейной системе $\omega_{\text{max}} = -\lambda^2/4$ [6], а интервал допустимых частот неограничен снизу. Максимум амплитуды локализованного состояния (7) находится в точке расположения плоского дефекта. Элементарные возбуждения солитонного состояния притягиваются как между собой, так и к магнитному дефектному слою.

Уравнение (1) описывает динамику консервативной системы и поэтому обладает очевидными интегралами движения – полным числом элементарных возбуждений, связанных в локализованном состоянии, и полной энергией системы [7,6]:

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} |u|^2 dz, \quad E = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \{ |\partial u / \partial z|^2 - |u|^4 - \lambda \delta(z) |u|^2 \}. \quad (9)$$

С учетом явного вида решения (7) и условия связи (8) интегралы движения (9) принимают следующий вид:

$$N(\varepsilon) = 2(\varepsilon - \lambda/2), \quad E(\varepsilon) = -2\varepsilon^3/3 + \lambda^3/12. \quad (10)$$

Исключая в выражениях (10) параметр ε , найдем связь полной энергии локализованного состояния с числом связанных в нем возбуждений [6]:

$$E(N) = N \cdot \omega_{\max} - N^3/12 - \lambda N^2/4. \quad (11)$$

Первое слагаемое в (11) описывает энергию N не взаимодействующих между собой элементарных возбуждений, при этом, вследствие взаимодействия этих возбуждений с магнитным слоем, их собственная частота становится равной частоте линейных локальных примесных колебаний. Второе слагаемое описывает энергию взаимодействия возбуждений в солитонном состоянии, и последнее слагаемое описывает взаимодействие связанных в локализованном состоянии возбуждений посредством магнитного дефекта. При этом энергия солитонного состояния понижается, т.е. магнитный слой притягивает возбуждения и солитон как целое к себе.

Дифференцируя выражение (11) по N , легко убедиться в выполнении обычного для одночастотных солитонов соотношения $\partial E/\partial N = \omega$, имеющего место в консервативных нелинейных системах, обладающих интегралом движения N [7,6]. Таким образом, частота нелинейного локализованного состояния играет роль *химического потенциала* для связанных в нем возбуждений.

Таким образом, в данной работе в длинноволновом приближении исследованы нелинейные локализованные состояния спиновых волн, распространяющихся в легкоосном ферромагнетике вдоль плоского магнитного слоя, отличающегося значением константы одноионной анизотропии от окружающей его магнитной матрицы. Получены соответствующие граничные условия, и найдено локализованное вблизи магнитного слоя солитонное решение. Исследованы его свойства и проведено квазиклассическое квантование. Теоретические результаты, полученные в настоящей работе, могут быть использованы для исследований локализации спиновых волн в магнитных многослойных системах или тонких пленках с узкими плоскими слоями, отличающимися своими магнитными свойствами от свойств матрицы системы.

This work is part of a project that has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 778308.

- [1] А.М. Косевич, Б.А. Иванов, А.С. Ковалев. Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны. Наукова думка, Киев (1983). 189 с.
- [2] I.I. Hinchey, D.I. Mills. Phys. Rev. B 33, 329 (1986).
- [3] R.L. Stamps, R.E. Camley, R.J. Hicken. Phys. Rev. B 54, 4159 (1996).
- [4] С.В. Тарасенко. Письма в ЖТФ 20, 92 (1994).
- [5] И.В. Герасимчук, А.С. Ковалев. Физ. низк. темп. 26, 799 (2000).
- [6] М.М. Богдан, И.В. Герасимчук, А.С. Ковалев. Физ. низк. темп. 23, 197 (1997).
- [7] А.М. Косевич, А.С. Ковалев. Введение в нелинейную физическую механику. Наукова думка, Киев (1989). 304 с.

STUDY OF IONIC LIQUIDS CORROSIVE ACTION ON STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF MONEL AND URANUS B6 STAINLESS STEELS

¹Demidenko O. *, ¹Zhivulko A., ¹Galyas A., ¹Yanushkevich K., ²Popescu A.M.,
²Neacșu E.I., ²Donath C., ²Constantin V.

¹ Scientific–Practical Materials Research Centre NAS of Belarus, P. Brovki str. 19,
220072 Minsk, Belarus

² “Ilie Murgulescu” Institute of Physical Chemistry of the Romanian Academy, Laboratory of
Electrochemistry and Corrosion, Splaiul Independentei 202, Bucharest-006021, Romania

* *demiden@physics.by*

Introduction: In the conditions of the aggressive environment impact constructions, made from materials that do not possess satisfactory corrosion resistance, quickly lose their external appearance, and then completely destroy. Application of the low-quality materials leads to frequent repairs of existing constructions or replacement of disabled parts. Therefore, use of corrosion-resistant and heat-resistant steels and alloys based on iron and nickel has no alternative [1–3]. This causes a development of production of nickel-based alloys with multiple alloying additions and its properties investigations to provide a wide variety of applications of these alloys in aggressive environments. Ionic liquids are a new class of substances with special properties and with many applications in various fields [4, 5]. The usage of ionic liquids will minimize the environmental pollution, and synchronize with the international technological development. However, there are a few reports focused on a corrosivity of ionic liquids against engineering alloys in the technical literature, and question of their interaction with the many materials remains open.

In this study, we report results of studying of corrosion processes influence on surface morphology, crystal structure and magnetic characteristics of some modified special steels (Uranus-B6 and Monel-400) after long-term interaction with some ionic liquids. Corrosion studies were carried out in different ionic liquids based on 2 hydroxy-ethyl-trimethyl-ammonium chloride (ChCl) and corresponding corrosion parameters were calculated.

Materials and methods: The crystal structure of Uranus-B6 and Monel-400 stainless steels was characterized at room temperature by X-ray diffraction (XRD) using X-ray diffractometer (model DRON-2, Russia) with Cu-K α -radiation ($\lambda = 0.154$ nm) working at 2 kW. X-ray patterns were collected by automatic recording of reflection intensities using a 0.03° scanning step and 2-3 s per step exposition time. Obtained XRD data were analyzed with a Rietveld-type refinement FullProf program. Average size of crystallites was calculated using Debye-Scherrer equation. The temperature dependences of the specific magnetization were obtained in the temperature range of 77 – 1100 K by the ponderomotive method in the field of 0.86 T. The polarization tests were conducted in two systems of ionic liquids ChCl-Oxalic acid (1:0.5) molar ratio and ChCl-Malonic acid (1:2) molar ratio at 353 K, using a Princeton Applied Research model PARSTAT 2273 potentiostat/galvanostat with a “Power Corr” software. Micrographic images were obtained using a metallurgical microscope (USA) with digital camera acquisition.

Results and discussions: Analysis of X-ray patterns of Monel-400 samples before and after corrosion action showed that after corrosion action of both types of ionic liquids on X-ray patterns are not observed the appearance of new lines, this means that the crystal structure is saved. In case of Uranus B6 samples the same analysis before and after corrosion action revealed that the main phase FeNi (Fm3m sp.gr.) is saved. Small peaks presented on XRD spectra might be caused by oxides impurity.

The temperature dependences of the specific magnetization $\sigma = f(T)$ of Monel and Uranus B6 before and after corrosion action are shown in Fig. 1. Monel has low specific magnetization value $26.5 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ at liquid nitrogen temperature and at room temperatures it become paramagnetic (Fig. 1, a). It is revealed that slow cooling lead to decreasing of the specific magnetization to value about $28.0 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ at liquid nitrogen temperature and Curie temperature to 310 K. This fact can be caused by sample annealing. Uranus B6 at liquid nitrogen temperature has value of σ only $4.11 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, and the Curie temperature is 185 K. The comparison of specific magnetization dependences for Monel and Uranus B6 before and after corrosion action of ionic liquids shows that such corrosive action of ChCl-Ac.Malonic and ChCl-Ac.Oxalic ionic liquids has only surface influence and hasn't significant effect on specific magnetization values of these samples. For both corroded Monel-400 samples is also observed decreasing of specific magnetization value during slow cooling till liquid nitrogen temperature.

The crystal unit cell and magnetic parameters before and after corrosion action are presented in Table 1.

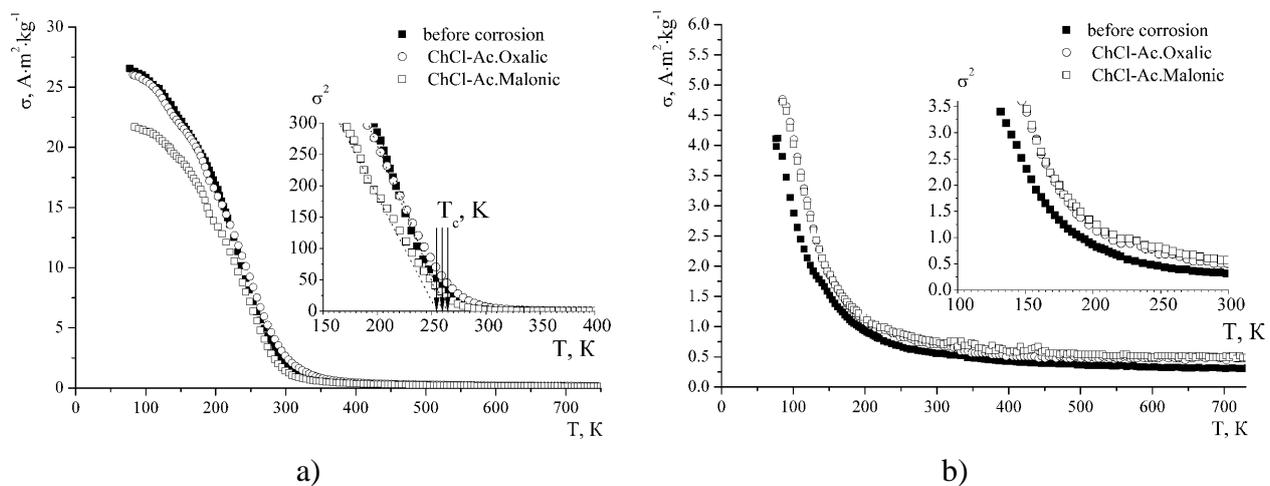


Figure 1. The comparison of specific magnetization dependences for a) Monel-400, b) Uranus B6 before and after corrosion action of ionic liquids

Table 1. Crystal cell and magnetic parameters of Monel-400 and Uranus B6 stainless steels

Sample	a, nm	$\sigma_{77}, \text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	T_c, K
Monel before corrosion	0.3566	26.5	255
Monel in ChCl-Ac.Oxalic (1:1)M	0.3565	26	265
Monel in ChCl-Ac.Malonic (1:2)M	0.3565	21.7	260
Uranus B6 before corrosion	0.3607	4.11	185
Uranus B6 in ChCl-Ac.Oxalic (1:1)M	0.3609	4.76	200
Uranus B6 in ChCl-Ac.Malonic (1:2)M	0.3609	4.72	200

From the Tafel plots registered for the stainless steel samples in the two ionic liquids (one example is presented in Fig.2) we calculate corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (i_{corr}) and the corresponding corrosion rate (R_{corr}) which are summarized in Table 2.

In ChCl-Oxalic acid (1:0.5) molar ratio, both Monel and Uranus are very resistant to corrosion, for Monel we could not measure any corrosion rate. In ChCl-Acid Malonic (1:2) molar ratio, Uranus is more resistant to corrosion, having a lower corrosion rate. Both alloys have a very good corrosion resistance in both ionic liquids after one month. The lower corrosion rate $0.72 \mu\text{m}/\text{year}$ was obtained for Monel-400 in the ChCl-Oxalic acid (1:1) M ionic liquid. The micrography made before and after corrosion process confirms these results.

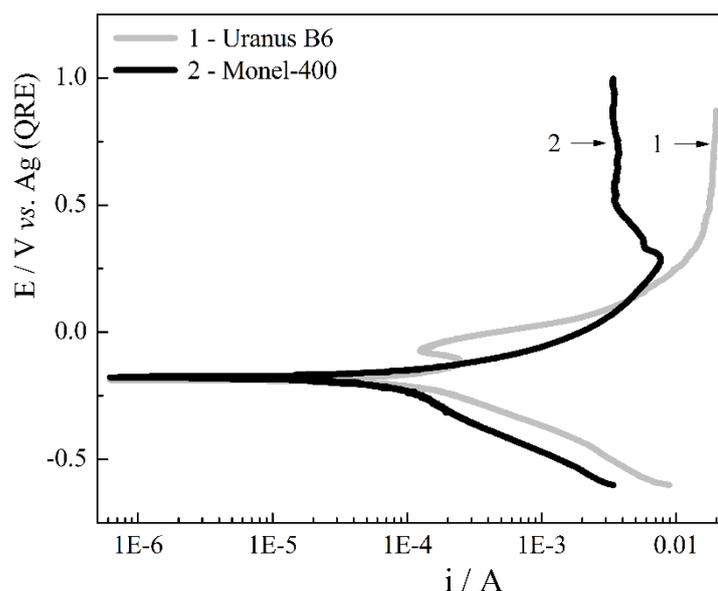


Figure 2. Potentiodynamic polarization curves of stainless steels in ChCl-Malonic acid (1:2) molar ratio after >1 month

Table 2. Corrosion parameters for Monel-400 and Uranus B6 calculated from Tafel plots

Corrosion media	Sample	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_{corr} ($\mu\text{m}/\text{year}$)
ChCl-Oxalic Acid (1:0.5) molar ratio	Uranus	-0.092	73.74	0.865
	Monel	-	-	-
ChCl-Malonic Acid (1:2) molar ratio	Uranus	-0.045	214.40	2.51
	Monel	-0.110	404.70	4.36
ChCl-Malonic Ac. (1:2) molar ratio After >1 month	Uranus	-0.187	819.30	9.61
	Monel	-0.178	419.10	4.51
ChCl-Oxalic Acid (1:1) molar ratio After >1 month	Uranus	-0.834	68.11	0.79
	Monel	-0.587	67.27	0.72

Conclusions: This is the first study in literature of corrosion magnetic properties and structure of Uranus and Monel in ionic liquids based on choline chloride. Monel at liquid nitrogen temperature has specific magnetization value $26.5 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, Uranus B6 – $4.11 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ and at room temperatures they become paramagnetic. Corrosive action of ChCl-Ac.Malonic and ChCl-Ac.Oxalic ionic liquids has only surface influence and hasn't significant effect on specific magnetization values of these samples. The plots and the corrosion data indicate that all stainless steels studied have good corrosion protective properties in the ionic liquids used.

Acknowledgements: The financial bilateral project 2016-2017 support of the Romanian Academy and the Research Fund of NAS of Republic Belarus (№F18PA – 002) is acknowledged.

References:

- [1] M. El-Sayed et al. Int. J. Electrochem. Sci. 6, 5430 (2011)
- [2] S. Wang et al. Materials Characterization 100, 50 (2015)
- [3] Z. Bircáková et al. J. of Alloys and Compounds 645, 283 (2015)
- [4] J.D. Holbrey, K.R. Seddon. Ionic liquids. Clean Prod Proc. 1, 223 (1999)
- [5] F. Endres. ChemPhysChem. 3, 144 (2002)

ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПОРОШКАХ ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ

¹Демьянов С.Е. *, ¹Артюх Е.А., ¹Ярмолич М.В., ¹Каланда Н.А., ²Соболев Н.А.

¹НПЦ НАН Беларуси по материаловедению

²Университет Авейро, Португалия

**demyanov@physics.by*

Метод ферромагнитного резонанса (ФМР) является эффективным инструментом изучения магнитных неоднородностей в магнитных материалах. Основные характеристики ФМР, такие как резонансные частоты, форма и ширина линий поглощения электромагнитных волн, нелинейные эффекты определяются коллективной многоэлектронной природой ферромагнетизма. Обычно имеют дело с неоднородным ФМР, когда характер магнитной релаксации и уширение резонансных пиков определяются рассеянием спиновых волн друг на друге, на электронах проводимости, фононах и на статических дефектах кристаллической структуры.

Особый интерес представляет изучение ФМР сложных перовскитоподобных магнитных металлоксидных соединений в виду наличия в них различных магнитных состояний ниже температуры Кюри (T_c), а также высокой катионной и анионной нестехиометрией. На таких материалах проведено достаточно немного исследований ФМР, которые в основном касаются манганитов, например [1-4], и выполнены на порошковых и керамических образцах. Нам известна только одна работа [5] по исследованию ФМР пленок металлоксидного соединения ферромолибдата стронция ($Sr_2FeMoO_{6-\delta}$). Ранее нами было показано, что соединение $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ (SFMO) обладает рядом интересных особенностей [6-9], привлекательных для применения в спинтронике. SFMO при температурах ниже температуры Кюри ($T_c - 410-430$ К) имеет структуру двойного перовскита и в основном состоянии является ферромагнетиком с почти 100% степенью спиновой поляризации (P). Кроме того соединение обладает высокой проводимостью и магнитосопротивлением (МС) туннельной природы, достигающим 40%.

В данной работе представлены результаты изучения ФМР порошков SFMO, которые анализируются с учетом уже полученной информации о структуре, магнитных и резистивных характеристиках.

Порошки SFMO с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Мо были получены по керамической технологии твердофазного синтеза. Исходными реагентами являлись прекурсоры $SrMoO_4$ и $SrFeO_{3-x}$. Проблема синтеза обусловлена многостадийностью фазовых превращений, низкой кинетикой фазообразования и слабой подвижностью катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} [10], однако в результате использования комбинированных режимов синтеза удалось получить однофазное соединение Sr_2FeMoO_6 . Степень сверхструктурного упорядочения катионов Fe и Мо регулировалась дополнительной термообработкой образцов при температуре 1420 К в потоке смеси газа 5% H_2 /Ar в течение 19 часов ($P = 67\%$), 40 часов ($P = 81\%$) и 80 часов ($P = 89\%$). Величина P определялась на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН-3 в $CuK\alpha$ -излучении при комнатной температуре со скоростью съемки 60 °/ч, с использованием программного обеспечения PowderCell, FullProf методом Ритвельда. Она рассчитывалась по формуле:

$$P = (2 \cdot SOF - 1) \cdot 100\%$$

где SOF – фактор заселенности позиций (Seat Occupancy Factor).

В результате, для изучения ФМР были получены 3 серии образцов со степенью сверхструктурного упорядочения катионов $P = 67, 81$ и 89% , обозначенных SFMO-67, SFMO-81 и SFMO-89, соответственно.

Микроструктура, морфология и элементный состав зерен исследовался методом сканирующей электронной микроскопии (JEOLJSM-7000F) в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским детектором (EDX). Для измерения размеров наночастиц применялся метод динамического рассеяния света с использованием анализатора Zetasizer Nanoparticles analyzer (Malvern Nano ZS90, UK). Соответствующие данные представлены на рисунке 1. Для изучения ФМР на порошках SFMO после синтеза спрессованных образцов они подвергались помолу в шаровой мельнице «PM 100» RetschGmbH (Германия) в спирту в течение 3 часов.

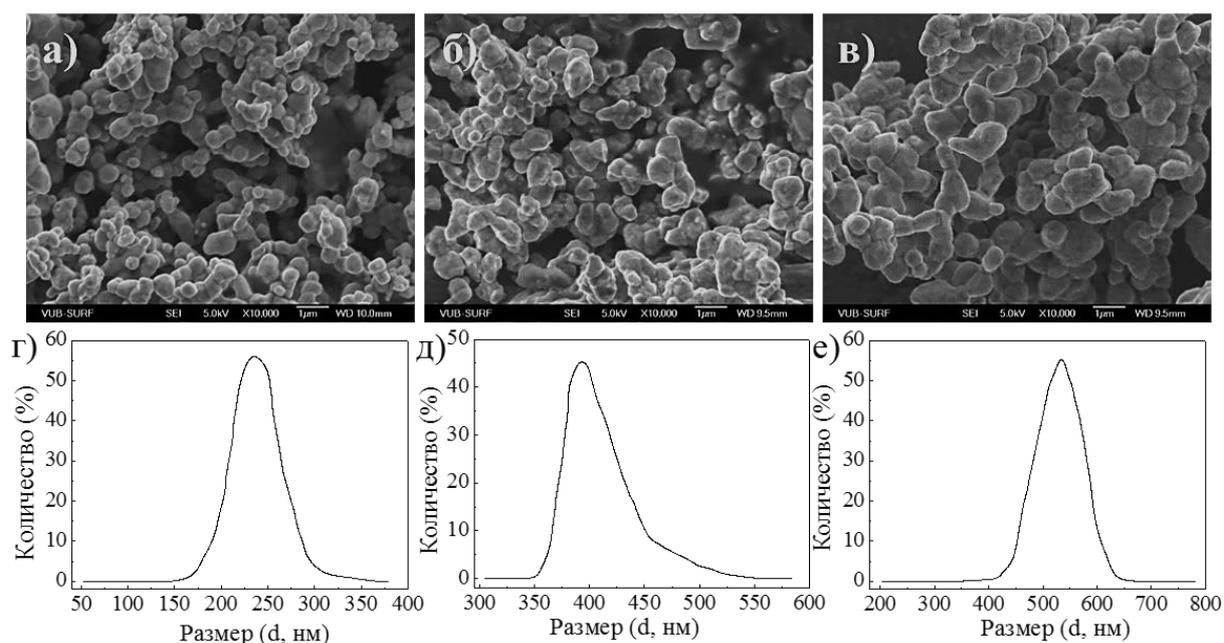


Рисунок 1. Микроструктура (а, б, в) и ДРС анализ (г, д, е) образцов SFMO-67, SFMO-81, SFMO-89, соответственно

Измерения ФМР были выполнены с использованием спектрометра Bruker Ele Xsys E-500 на микроволновой частоте 9,45 ГГц в интервале температур 120-440 К. Измерения были проведены в постоянном магнитном поле с индукцией до 1,4 Тл, перпендикулярном электромагнитной волне. Изучались все три типа образцов (SFMO-67, SFMO-81 и SFMO-89) в виде порошков, массой 5 мг каждый.

Средний размер частиц не превышал 3-5 мкм, что на несколько порядков меньше глубины скин-слоя, что позволяет пренебречь скин-эффектом в целом и не учитывать фактор размагничивания, несмотря на высокую проводимость соединения. На рисунке 2 представлены спектры ФМР образцов SFMO-67 и SFMO-89 в виде полевых зависимости первой производной поглощения электромагнитной волны от магнитного поля, $dP/dB(B)$ для ряда значений температур. Судя по положению максимумов и минимумов производной dP/dB , резонансный пик поглощения электромагнитной волны является практически симметричным. Это указывает на то, что каждый образец представляет собой единую систему гранул с однонаправленной намагниченностью по полю. С увеличением температуры в интервале 120-

400 К (ниже температуры Кюри) максимум резонансного поглощения смещается в сторону больших значений магнитного поля от 2 до 2,5 кГ. Такое поведение объясняется тем, что в образцах, вне зависимости от величины сверхструктурного упорядочения катионов, существует меняющаяся с температурой средняя намагниченность. Следовательно, можно предположить, что имеет место сосуществование двух магнитных состояний.

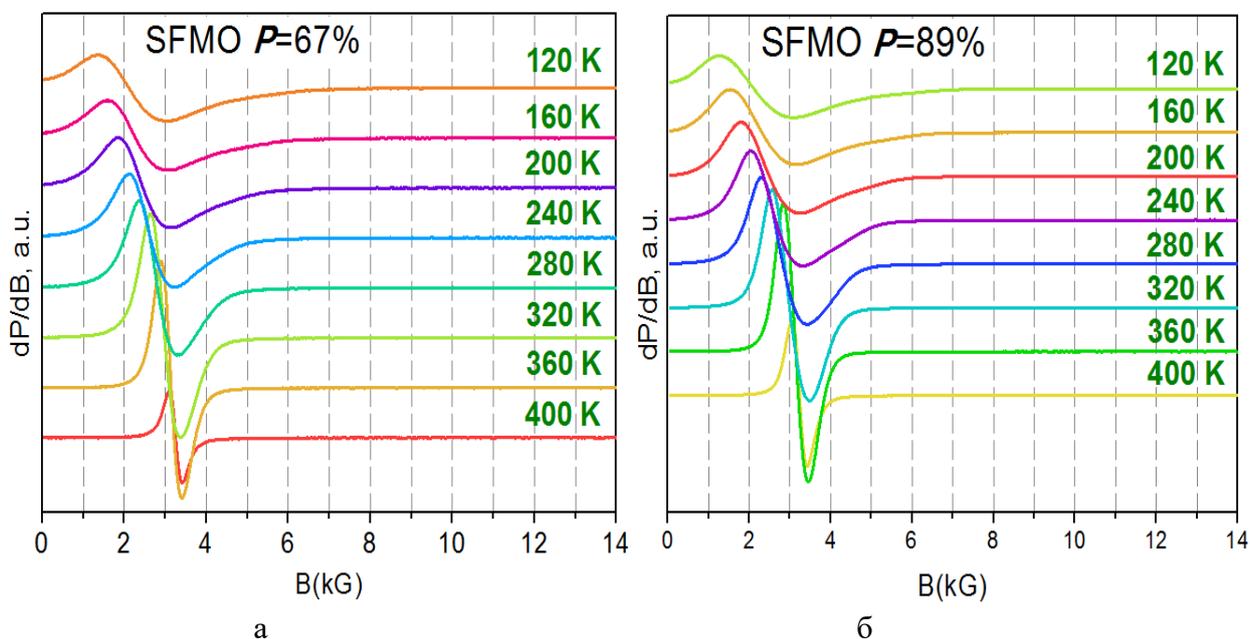


Рисунок 2. Полевые зависимости спектров ФМР при различных температурах образцов SFMO-67 (а) и SFMO-89 (б)

В случае идеальной кристаллической структуры $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$ при отсутствии антиструктурных дефектов имеет место обменное взаимодействие в системе между разновалентных ионов, что соответствует длинноцепочечному сверхструктурному упорядочению (P) катионов - Fe^{3+} - O^{2-} - Mo^{5+} - с высокими значениями величины намагниченности насыщения (M_S). Уменьшение величины P приводит к перераспределению электронной плотности и переходу части катионов железа и молибдена в более низкоспиновые состояния $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$. При этом уменьшение M_S свидетельствует о наличии антиструктурных дефектов типа Fe_{Mo} , Mo_{Fe} , а теоретические расчеты, проведенные в работе [11], предсказывают возможность появления антиферромагнитного упорядочения в цепочках Fe-O-Fe. На основании анализа Мёссбауэровских спектров также обнаружено наличие смешанного состояния валентности катионов железа [7], причем с уменьшением P происходит увеличении электронной плотности на атомах железа до состояния, близкого к Fe^{2+} , способствуя формированию антиферромагнитных кластеров, блокирующих магнитное упорядочение дальнего порядка.

На рисунке 3 приведены данные ФМР, представленные в виде температурных зависимостей максимума dP/dB для порошков с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов. Очевидно, что амплитуда сигнала очень сильно зависит от P , увеличиваясь с его ростом. Понятно – амплитуда резонансного сигнала растет с повышением упорядочения в катионной подрешетки. Здесь наиболее интересно наличие максимумов в области температур 350-370 К, подтверждающих существование двух магнитных состояний

ферромагнитного и антиферромагнитного, конкурирующих между собой в области, близкой к температуре Кюри.

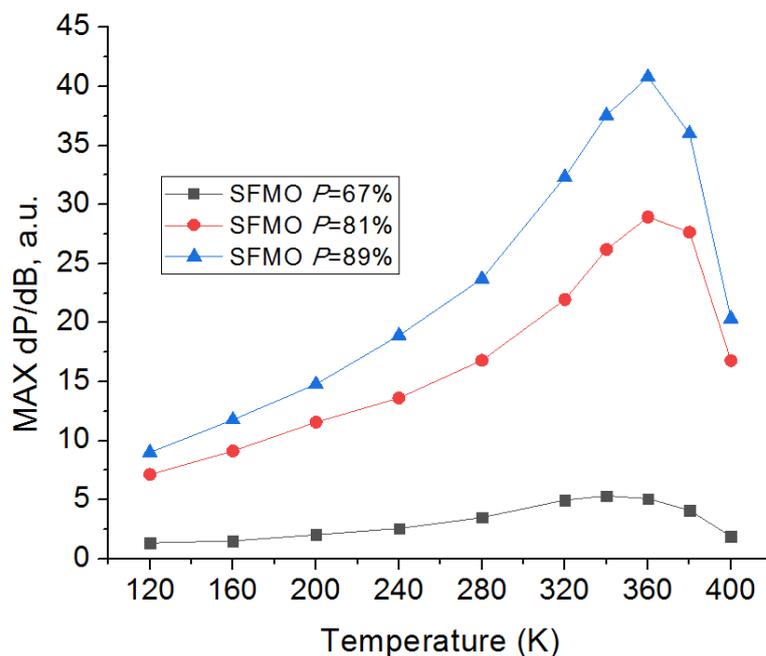


Рисунок 3. Температурные зависимости максимума dP/dB для порошков с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта H2020 – MSCA – RISE – 2017 – 778308 – SPINMULTIFILM.

- [1] Н.В. Волков, Г.А. Петраковский, В.Н. Васильев, К.А. Саблина, ФТТ, 44, 1290 (2002).
- [2] S. Angappane, M. Pattbiraman, G. Rangarajan, K. Sethupathi, Phys.Rev. B, 69, 094437 (2004).
- [3] А.Б. Ринкевич, А.П. Носов, В.Г. Васильев, Е.В. Владимироова, ЖТФ, 74, 6, 89 (2004).
- [4] В.А. Березин, В.А. Тулин, Я.М. Муковский, Р.В. Привезенцев, Письма в ЖЭТФ, 84, 3 (2006).
- [5] Ch. Du, R. Adur, H. Wang, A.J. Hauser, F. Yang, C. Hammel, Phys.Rev.Lett., 110, 147204 (2013).
- [6] N. Kalanda, S. Demyanov, W. Masselink, A. Mogilatenko, M. Chashnikova, N. Sobolev, O. Fedosenko, Cryst. Res.Technol, 46, 463 (2011).
- [7] M. Yarmolich, N. Kalanda, S. Demyanov, Ju. Fedotova, V. Bayev, N. Sobolev., Phys. Stat.Sol. (b), 253, 11, 32160 (2016).
- [8] M. Yarmolich, N. Kalanda, I. Svito, N. Sobolev, Modern Electronic Materials, 2, 82 (2016).
- [9] D. Handoko, S.-H. Lee, N. Kalanda, S.- C. Yu, S. K. Oh, D.- H. Kim, D. S.; Yang, A. Petrov, M.Yarmolich, S. Demyanov, IEEE Transactions on Magnetics, 51, 11, 1 (2015).
- [10] Н. А. Каланда, С. Е. Демьянов, Н. Н. Крупа, А. В. Петров, И. А. Свито, Физика и техника высоких давлений, 20, 2, 52 (2010).
- [11] T.-T. Fang, J.-C. Lin, J. Mater. Sci., 40, 683 (2005).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $ZnGeAs_2 - MnAs$

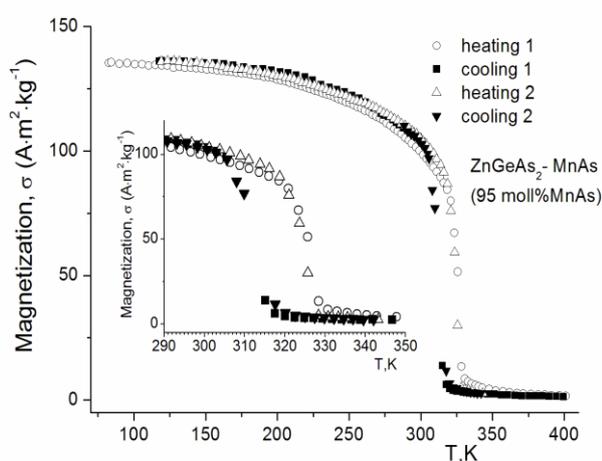
¹Желудкевич А.Л.*, ¹Янушкевич К.И., ¹Игнатенко О.В., ²Маренкин С.Ф.,
¹Кривченя Д.А., ²Федорченко И.В., ²Риль А.И., ¹Шелковая Т.В.

¹Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь
²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

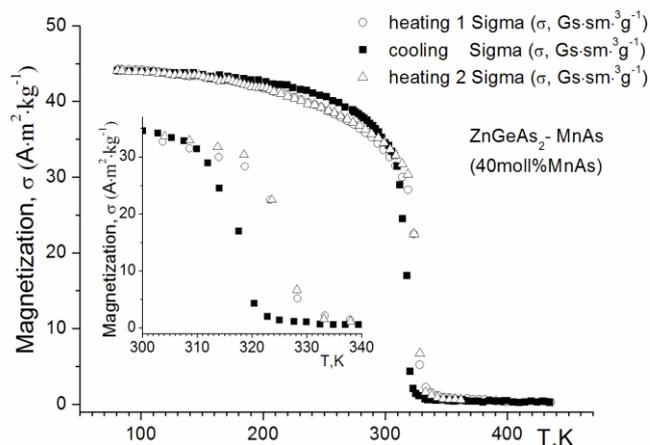
*zheludkevich27@gmail.com

Основополагающие результаты по изучению температурных зависимостей удельной намагниченности арсенида марганца представлены в работах [1, 2]. Установлено, что магнитный фазовый переход первого рода в поле с индукцией 1,0 Тесла ($H=10$ кЭ) при монотонном повышении температуры происходит около 315 – 318 К, а в процессе охлаждения при температуре ~308 К. Узкий диапазон температур гистерезиса в области магнитного фазового перехода первого рода, вместе с наличием анизотропии свойств по разным направлениям в кристалле, приводящие к необратимости петли температурного гистерезиса создают определенные трудности для практического использования магнитокалорических свойств арсенида марганца в циклически работающих устройствах в режиме «нагрев-охлаждение». Использование твердых растворов на основе арсенида марганца $MnAs_{0.99}Sb_{0.01}$ [3] и композита $MnAs$ -клей ПВА [4] позволило обеспечить несколько большее изменение температуры при фазовом переходе первого рода, чем у $MnAs$ и обеспечить цикличность «нагрев-охлаждение».

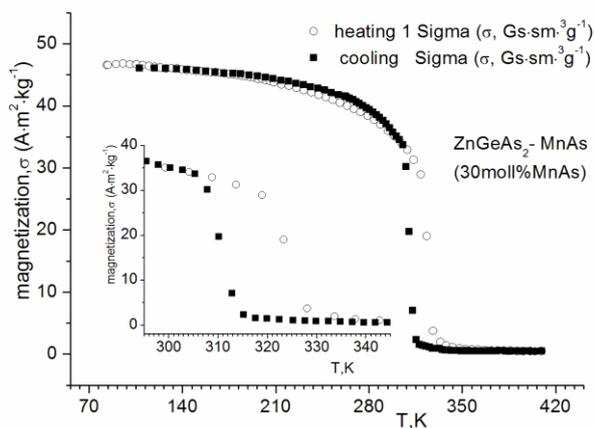
Созданные нами композиты на основе $ZnGeAs_2 - MnAs$ можно использовать в магнитных переключателях и охлаждающих устройствах, в которых компонента арсенида марганца может составлять от 30 mol% до 95 mol%. Температурные зависимости удельной намагниченности композитов $ZnGeAs_2 - MnAs$ с различным содержанием $MnAs$ изучены в диапазоне температур ~80 - 450 К в режиме «нагрев-охлаждение» (рисунок 1 а, б, в.)



а



б



6

Рисунок 1. Температурные зависимости удельной намагниченности композитов ZnGeAs₂ – MnAs с различным содержанием MnAs, изученные в диапазоне температур ~80-450 градусов Кельвина в режиме «нагрев - охлаждение»

Выбор халькопирита ZnGeAs₂ в качестве компоненты композита ZnGeAs₂ – MnAs обусловлен следующим: 1. Халькопирит ZnGeAs₂ является полупроводником *p*-типа с шириной запрещенной зоны 0,85 eV – это позволяет изменять его токопроводящие характеристики путем изменения температуры, токовых нагрузок, легирования; 2. При легировании небольшим количеством марганца (до 3,5%) ZnGeAs₂ проявляет наличие намагниченности, по крайней мере, до температуры $T \sim 350\text{K}$ [5]; 3. предполагалось, что при спекании соединений ZnGeAs₂ и MnAs возможно образование небольших областей твердых растворов с величинами значений температур Кюри, близкими к значениям температур Кюри этих соединений. Все это создает условия для многофункционального использования композитов ZnGeAs₂ – MnAs.

Результаты выполненного эксперимента указывают на то, что предлагаемые нами композиты, обладают магнитным фазовым переходом первого рода. Основание для этого вывода – резкое уменьшение удельной намагниченности при температуре магнитного фазового превращения «магнитный порядок – магнитный беспорядок», что находится в корреляции с данными литературных источников [1-3, 6]. При общем прогреве до 450 K композиты ZnGeAs₂–MnAs всех исследованных составов имеют петлю теплового гистерезиса, устойчивую к циклированию «нагрев-охлаждение» в интервале температур от 300 до 350 K при изменении удельной намагниченности от $38 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ до $107 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$

Таблица 1. Температуры Кюри исследуемых составов, величины удельной намагниченности, магнитной восприимчивости и средних магнитных моментов композитов ZnGeAs₂ – MnAs с разным содержанием арсенида марганца при 85K, 200K, 300K.

Образец, состав	T _c , K	σ, A·m ² ·kg ⁻¹			χ, см ³ ·Г ⁻¹ , 10 ⁻³			μ, μв		
		85K	200K	300K	85K	200K	300K	85 K	200K	300K

ZnGeAs ₂ – MnAs 95 moll%	326	135,6	128,7	98,41	16,94	16,13	12,35	3,15	2,99	2,29
ZnGeAs ₂ – MnAs 40moll%	328	46,71	44,37	35,1	5,85	5,52	4,39	2,01	1,91	1,51
ZnGeAs ₂ – MnAs 30moll%	330	44,23	41,74	33,62	5,52	5,21	4,20	1,78	1,68	1,35

Из содержания таблицы 1 следует, что значение температуры Кюри (T_C) увеличивается с увеличением компоненты ZnGeAs₂ и уменьшением количества MnAs. Причина для этого очевидна: температура Кюри MnAs, согласно данных работы [1,2], T_C заключена в интервале значений 308-318 К, температура Кюри халькопирита ZnGeAs₂ $T \sim 350$ К [5]. Поэтому увеличение содержания халькопирита в композитах ZnGeAs₂ – MnAs создает условия для увеличения температуры Кюри. С другой стороны увеличение содержания халькопирита в композитах ZnGeAs₂ – MnAs приводит к уменьшению удельной намагниченности (σ), магнитной восприимчивости (χ) и среднего магнитного момента (μ) (таблица 1). Причина аналогична: удельная намагниченность арсенида марганца, например, из пионерской работы Гражданкиной Н.П [6] (рис. стр.298), при низких температурах $\sigma \sim 150 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{Г}^{-1}$ ($\text{Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{Г}^{-1} = \text{А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1} \approx \text{Emu/g}$), а для халькопирита ZnGeAs₂ её величина равна $\sigma \sim 3,5 \text{ Emu/g}$ [4]. Разбавление арсенида марганца халькопиритом приводит к уменьшению удельной намагниченности и других его магнитных характеристик. Даже при образовании твердых растворов в системе ZnGeAs₂ – MnAs при замещении марганца диамагнетиками Zn, имело бы место увеличение расстояния между магнитоактивными атомами Mn, приводящее к ослаблению магнитных обменных взаимодействий и, как следствие, к уменьшению удельной намагниченности. Композиты ZnGeAs₂ – MnAs, в зависимости от состава в интервале температур существования теплового гистерезиса перекрывают значительный диапазон изменения удельной намагниченности: от $\sim 95 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ до $\sim 1,0 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Ф17PM-048, Т17Д-004), исследовательской и инновационной программы Horizon 2020 Европейского Союза в рамках грантового соглашения Marie Skłodowska-Curie № 778070, ГПНИ МАТТЕХ 1.11.

Литература:

- [1] В.И. Митюк, Н.Ю. Панкратов, Г.А. Говор, С.А. Никитин, А.И. Смаржевская. ФТТ, 2012, том 54, вып.10, С.1865-1872
- [2] Г.А.Говор ФТТ, 2015, том 57, вып.5, С.857-858
- [3] Pankratov N.Yu., Mitsiuk V.I., Krokhotin A.I., Smarzhetskaya A.I., Govor G.A., Nikitin S.A., Ryzhkovskii V.M. Solid State Phenomena, 2012, Vol.190, P.343-346
- [4] ПАТЕНТ РБ №19913 Материал для магнитного холодильника
- [5] Л.И. Королева, В.Ю. Павлов, Д.М. Заширинский, С.Ф. Маренкин, С.А. Варнавский, Р. Шимчак, В. Добровольский, Л. Кишинский. ФТТ, 2007, том 49, вып.11, С.2022-2026
- [6] Н.П. Гражданкина УФН 1968, Том 96, вып.2, С.291-325

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Mn_{1-x}Co_xTe$

Галяс А.И., Демиденко О.Ф., Живулько А.М.*, Мазаник Т.Ч., Янушкевич К.И.

ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению" П. Бровки, 19, Минск, Беларусь 220102

**alyona_panasevich@mail.ru*

Синтез новых веществ, определение кристаллической структуры и состава, изучение особенностей взаимосвязи их фундаментальных физико-химических характеристик в широком интервале температур являются основными задачами физики конденсированного состояния. Актуален синтез новых магнитных полупроводниковых материалов по причине особой востребованности их при создании приборных матриц для твердотельной электроники. Перспективными материалами, с точки зрения прикладного назначения, являются магнитные полупроводники на основе твердых растворов теллурида марганца при катионном замещении переходными металлами.

Цель работы – синтез твердых растворов квазибинарного разреза $MnTe - CoTe$, изучение их кристаллической структуры и магнитных характеристик.

Поликристаллические образцы получены методом спекания порошков исходных компонентов высокой чистоты. Синтез осуществлен в электропечах типа СДО. Шихта для синтеза помещалась в нитрид-борные контейнеры с целью исключения взаимодействия компонентов, главным образом марганца, с поверхностью кварцевых ампул. Использованы кварцевые ампулы диаметром порядка ~ 60 мм, в которых вакуум достигал $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст. Погрешность определения температур на различных этапах синтеза и отжига, при использовании платина – платинородиевых термопар, составляла $\Delta T \pm 0,5$ К.

Поскольку теллур легкоплавкий элемент, то для исключения разрушения ампул при высоких температурах из-за высокой вероятности возникновения большого давления паров и по причине наличия экзотермических реакций при образовании теллуридов марганца, использован ступенчатый режим синтеза. Медленное увеличение температуры способствует взаимной диффузии компонентов шихты при протекании реакций твердофазного синтеза. Первые пять часов синтеза - медленный нагрев от ~ 300 К до ~ 600 К. Следующие три часа температура ампул с шихтой составляла ~ 800 К. Далее медленно увеличивали температуру до 1000 К. Двухчасовая выдержка и нагрев до 1200 К. После часа тепловой нагрузки при 1200 К следовала закалка в холодной воде.

Кристаллическая структура образцов изучена при комнатной температуре в $Cu K\alpha$ – излучении в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, используя режим набора информации по точкам. Съемка рентгенограмм осуществлена с шагом сканирования по углу $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$ и временем экспозиции в точке набора информации $\Delta t = 3$ с. Угловые положения дифракционных рефлексов определены по центрам тяжести их площадей. Состав и относительное количество основной и примесных фаз в виде промежуточных соединений определялись с использованием программ Neutron ("PEAK") и PCPDFWIN [1,2].

Дифракционные рефлексы рентгенограмм образцов системы $Mn_{1-x}Co_xTe$ проиндексированы на основе гексагональной кристаллической ячейки: структурный тип $B8_1$, пространственная группа $R\bar{3}/mnc$. На рисунке 1 представлены рентгенограммы составов $MnTe$ и $Mn_{0,9}Co_{0,1}Te$.

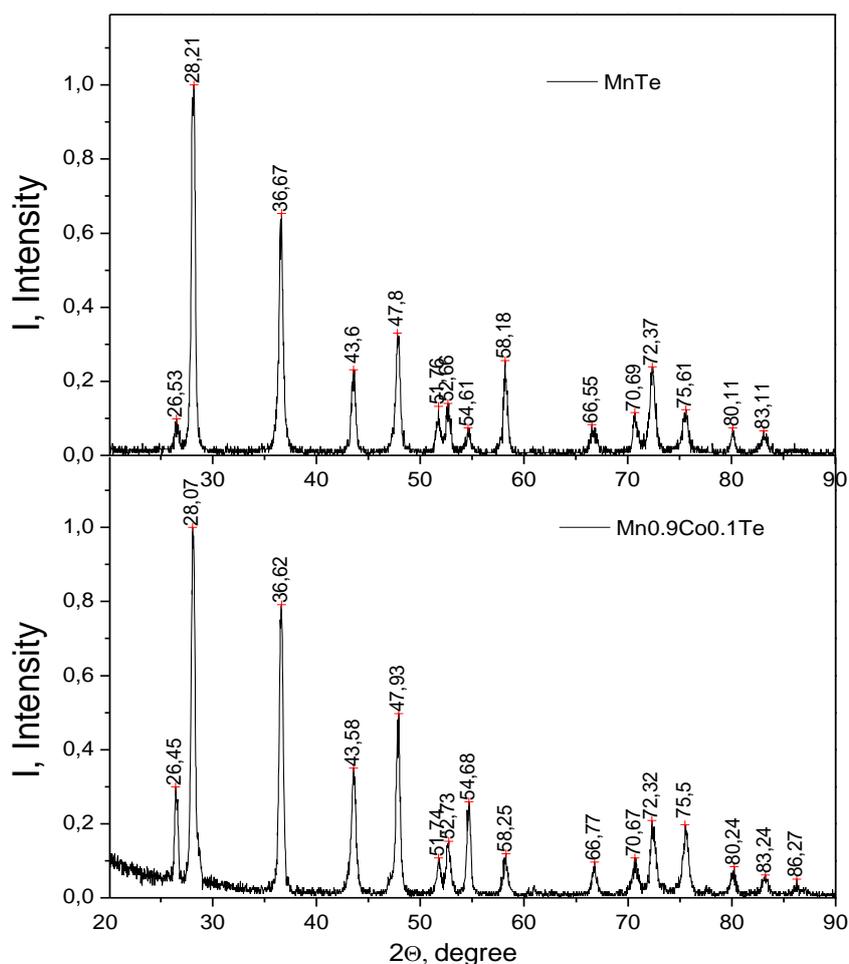


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов MnTe и Mn_{0,9}Co_{0,1}Te

Определены размеры элементарной ячейки синтезированных составов Mn_{1-x}Co_xTe. Используются соотношения [3]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{(h_1^2 + h_1 k_1 + k_1^2) l_2^2 - (h_2^2 + h_2 k_2 + k_2^2) l_1^2}{l_2^2 \sin^2 \theta_1 - l_1^2 \sin^2 \theta_2}}$$

$$c = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{(h_1^2 + h_1 k_1 + k_1^2) l_2^2 - (h_2^2 + h_2 k_2 + k_2^2) l_1^2}{(h_1^2 + h_1 k_1 + k_1^2) \sin^2 \theta_2 - (h_2^2 + h_2 k_2 + k_2^2) \sin^2 \theta_1}}$$

Параметры a и c элементарной ячейки уменьшаются с увеличением содержания кобальта в твердом растворе. Величина a уменьшается от 0,408₈ нм до 0,389₅ нм, а параметра c от 0,639₇ нм до 0,538₇ у MnTe и Mn_{0,5}Co_{0,5}Te соответственно. Этот результат эксперимента находится в корреляции с данными литературных источников [4-6].

Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости в интервале температур ~77–900 К изучены пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией 0,86 Тесла. Зависимости $1/\chi = f(T)$ исследуемых составов характерны для веществ, которые обладают антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов. На рисунке 2 представлена температурная зависимость обратной величины магнитной восприимчивости $1/\chi = f(T)$ состава с концентрацией $x=0,1$.

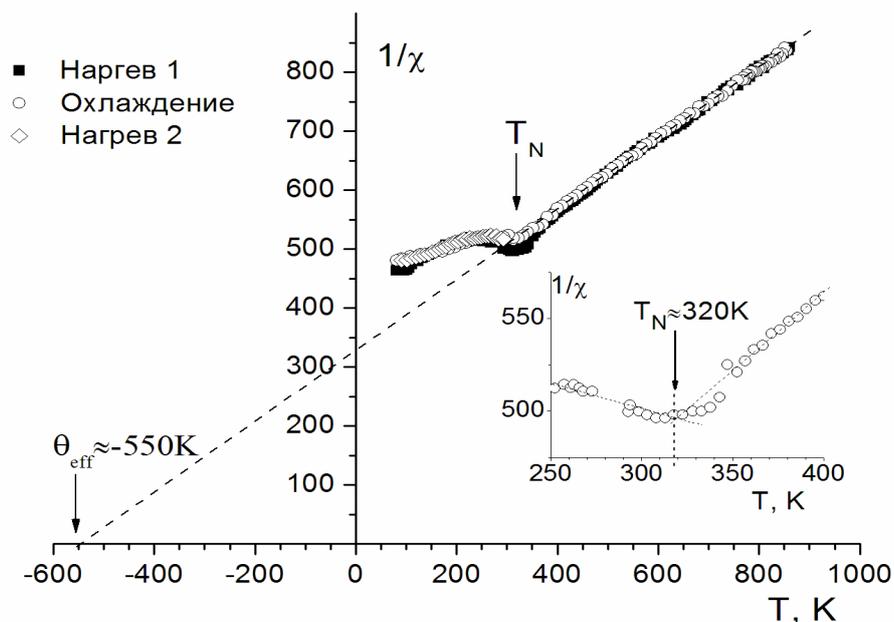


Рисунок 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости состава $Mn_{0,9}Co_{0,1}Te$.

Замещение катионов в твердых растворах $Mn_{1-x}Co_xTe$ приводит к дестабилизации антиферромагнитного упорядочения, характерного монотеллуриду марганца. При концентрации 10% содержания кобальта в твердом растворе уменьшение размеров элементарной ячейки приводит к усилению обменных магнитных взаимодействий. В результате: удельная магнитная восприимчивость увеличивается, эффективная температура уменьшается, увеличивается температура фазового перехода «магнитный порядок-магнитный беспорядок» и величина эффективного магнитного момента (Таблица 1)

Таблица 1 Сравнительная таблица основных параметров составов $MnTe$ и $Mn_{0,9}Co_{0,1}Te$

параметры	χ_{85K}	$\Theta_{эфф}, K$	T_N, K	$\mu_{эфф}, \mu_B$	a, nm	c, nm
$MnTe$	$1.84 \cdot 10^{-5}$	-700	~310	6,13	0,4088	0,6397
$Mn_{0,9}Co_{0,1}Te$	$2.16 \cdot 10^{-5}$	-550	~315-320	6,16	0,3994	0,5883

Список цитируемых источников литературы:

- [1] Андреев Ю.Г., Бурханов А.В., Зеленюк Ф.М., Марченко С.В., Петрунин В.Ф., Погонин В.А. Комплекс программ автоматизированной обработки данных нейтронографического эксперимента. Препринт 011-85. (1985). 20 с.
- [2] International Centre for Diffractional Date. PCPDFWIN. V.2.00. (1998)
- [3] Липсон Г, Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Мир. (1972). 384 с.
- [4] Li Y.B., Zhang Y.O., Li D., Li J., Zhang Z.D. Physical Review B. V.72. (2005). P.1933081
- [5] Peng Q., Dong Y., Li Y. Inorg Chem. V.43. (2003). P.2174-2175
- [6] Янушкевич К.И. Твердые растворы монокалькогенидов 3d элементов. Вараксин. (2009). 254 с.

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙАНИЕ НЕЙТРОНОВ И МАГНИТНО-НЕОДНОРОДНОЕ СОСТОЯНИЕ В $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

¹Каланда Н.А., ¹Ярмолич М.В., ²Гарамус В.М., ³Тютюнников С.И., ¹Петров А.В.

¹ ГНПО “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, Беларусь, 220072 Минск, ул. П. Бровки, 19

² Helmholtz-Zentrum Geesthacht: Zentrum für Material-und Küstenforschung GmbH, Germany 21502 Geesthacht, Max-Planck-Strasse 1

³Лаборатория физики высоких энергий им. В.И. Векслера и А.М. Балдина, Объединенный институт ядерных исследований, Россия, 141980 Дубна, ул. Жолио Кюри, 6

* *kalanda@physics.by*

Магнитные полуметаллические системы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (SFMO) с упорядоченной структурой двойного перовскита являются перспективными материалами для спинтронных устройств [1-3]. В идеальной структуре катионы железа и молибдена имеют валентность Fe^{3+} ($3d^5$) и Mo^{5+} ($4d^1$) и находятся в высокоспиновом состоянии с электронными конфигурациями $3d^5\{t_{2g}^3 e_g^2, S=5/2\}$ и $4d^1, \{t_{2g}^1, S=1/2\}$. В реальной структуре, ввиду присутствия различного рода несовершенств, в частности, антиструктурных дефектов и анионных вакансий появляются катионы Fe^{2+} , $3d^6\{t_{2g}^3 e_g^2, S=2\}$ и Mo^{6+} , $4d^0\{t_{2g}^0, S=0\}$. В обменных взаимодействиях диамагнитные катионы Mo^{6+} ($4d^0$) не участвуют, и между однозаряженными катионами железа согласно модели Крамерса-Андерсона возможны только отрицательные обменные взаимодействия. Данное обстоятельство приводит к формированию антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов и, как следствие, образованию антиферромагнитных включений в ферромагнитной матрице. При этом наличие антиструктурных дефектов ($[\text{Fe}_{\text{Mo}}]$ и $[\text{Mo}_{\text{Fe}}]$) приводит к разрушению сверхструктурного упорядочения, что оказывает существенное влияние на магнитную структуру SFMO [4, 5]. В результате этого, в зависимости от концентрации таких дефектов могут быть реализованы ферромагнитное, антиферромагнитное или смешанное магнитное состояния.

Нейтронные методы исследований являются прямыми методами изучения эволюции выделяющихся фаз, а также различного рода кластеров, формирующихся при термической обработке в объеме материала. В первую очередь это относится к методу малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Поскольку нейтроны взаимодействуют не только с ядрами атомов решетки, но и с их магнитными моментами, магнитные неоднородности вносят дополнительный вклад в МУРН [6]. В связи с вышесказанным, целью данной работы является исследование влияния кислородной нестехиометрии и степени сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo на динамику формирования, фрактальную размерность и структурную организацию антиферромагнитных вкраплений в SFMO.

Поликристаллические образцы SFMO синтезировали методом твердофазного синтеза из частично восстановленных прекурсоров SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 . Прекурсоры получали по обычной керамической технологии из оксидов MoO_3 , Fe_2O_3 и карбоната стронция SrCO_3 марки ОСЧ. При синтезе прекурсоров SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 предварительный отжиг осуществлялся на воздухе при 970 К и 1070 К в течение 20 и 40 часов, соответственно. Окончательный синтез при получении соединения $\text{SrFeO}_{2.5}$ осуществляли при $T=1470$ К в течение 20 часов в потоке аргона, а SrMoO_4 при $T=1470$ К в течение 40 часов при $p_{\text{O}_2}=0,21 \cdot 10^5$ Па с последующей закалкой при комнатной температуре. Образцы из исходных реагентов ($\text{SrFeO}_{2.5}$ и SrMoO_4) стехиометрического состава отжигали в потоке газовой смеси 5% H_2/Ar при 1420 К в течение

5 часов с последующей закалкой при комнатной температуре. Получение образцов с различным сверхструктурным упорядочением Fe/Mo (P) осуществлялось путем их отжига при 1420 К в потоке смеси газов 5% H_2 /Ar в течение 20 часов – А-1 ($P=76\%$), 50 часов – А-2 ($P=86\%$) и 90 часов – А-3 ($P=93\%$).

Измерения малоуглового рассеяния неполяризованных и поляризованных нейтронов проводили на установке SANS-1 Исследовательского центра Helmholtz-Zentrum Geesthacht Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH ГКСС (Геестхахт, Германия). Измеряемый диапазон составил $q = 0,005 \div 0,25 \text{ \AA}^{-1}$. Магнитное поле (1,5 Тл) прикладывалось перпендикулярно нейтронному пучку (параллельно плоскости детектора).

Согласно данным рентгенофазового анализа полученные образцы А-1, А-2 и А-3 с различным сверхструктурным упорядочением Fe/Mo являются однофазными. Установлено, что при увеличении степени сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo наблюдается рост значений намагниченности $M(T)$ в интервале температур 77-550 К, и при 77 К они составляют $M(A-1)_{77\text{ К}} = 26,41 \text{ A м}^2 \text{ кг}^{-1}$, $M(A-2)_{77\text{ К}} = 32,36 \text{ A м}^2 \text{ кг}^{-1}$ и $M(A-3)_{77\text{ К}} = 42,66 \text{ A м}^2 \text{ кг}^{-1}$. При этом обнаружено, что образцы имеют различную температуру перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние со значениями $T_C \approx 422 \text{ К}$, $T_C \approx 428 \text{ К}$ и $T_C \approx 437 \text{ К}$, соответственно. На основании данных изучения температурных зависимостей намагниченности образцов измеренных в ZFC и FC режимах обнаружено магнитно неоднородное состояние в них с наличием суперпарамагнитного, антиферромагнитного и ферромагнитного состояний.

На наличие магнитно неоднородного состояния в образцах с присутствием магнитных областей, имеющих другую магнитную природу в отличие от ферромагнитной матрицы, также указывают данные малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов. На рисунке 1 представлены кривые рассеяния для образцов А-1, А-2 и А-3 в отсутствии и присутствии внешнего магнитного поля. Для характеристики сформированных структур, в качестве аппроксимации зависимостей МУРН был применен степенной закон: $d\Sigma(q)/d\Omega = Aq^{-\alpha} + B$, где α - параметр, указывающий на наличие видов структур, которые являются причиной рассеяния в различных интервалах величин волнового вектора q ; $A = 2\pi\Delta\rho^2S$ - параметр, характеризующий полную площадь поверхности неоднородностей; S - удельная площадь поверхности между неоднородностью и матрицей; B - остаточный некогерентный фон; $\Delta\rho^2 = (\rho - \rho_s)^2$ – контраст. Для выяснения влияния магнитных кластеров на рассеяние нейтронов прикладывали внешнее магнитное поле с индукцией $B=1,5$ Тл. Величина индукции магнитного поля подбиралась таким образом, что бы она была выше коэрцитивной силы и близка к насыщению, при котором бы выполнялось условие $B \sim B_{\text{нас}} > B_C$. Отметим, что соответствующие двумерные интенсивности рассеяния I^+ и I^- для двух поляризаций нейтронов идентичны. Это означает, что магнитная составляющая рассеяния существенно превалирует в полном рассеянии.

Для образцов А-1, А-2 и А-3 при всех значениях и направленности $B \cong 4$ при значениях волнового вектора $0,1 > q > 0,002 \text{ \AA}^{-1}$. Это указывает на то, что рассеяние на магнитных структурах с большим масштабом длины ($D > 6$ нм) подчиняется закону Порода ($\alpha \cong 4$), что соответствует объекту с гладкой, резкой поверхностью и полидисперсностью зерен (рисунок 1). Магнитное поле влияет на кривую рассеяния только в областях больших векторов рассеяния, поэтому отклонение от закона Порода в области $q > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ можно связать с магнитными неоднородностями размером $D < 6$ нм, согласно соотношению $q \sim 2\pi/D$. Для $q > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ полученные кривые рассеяния образцов А-1, А-2 и А-3 в магнитных полях до 1,5 Тл указывают на анизотропию рассеяния и невозможность разрушения магнитных неоднородностей размером $D < 6$ нм магнитным полем даже при $B = 1,5$ Тл. Согласно данным

малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов наблюдается динамика изменения магнитных неоднородностей в образцах А-1, А-2 и А-3. Обнаружено, что интенсивность рассеяния существенно снижается с ростом сверхструктурного упорядочения Fe/Мо, что указывает на реорганизацию магнитной структуры в диапазоне малых расстояний.

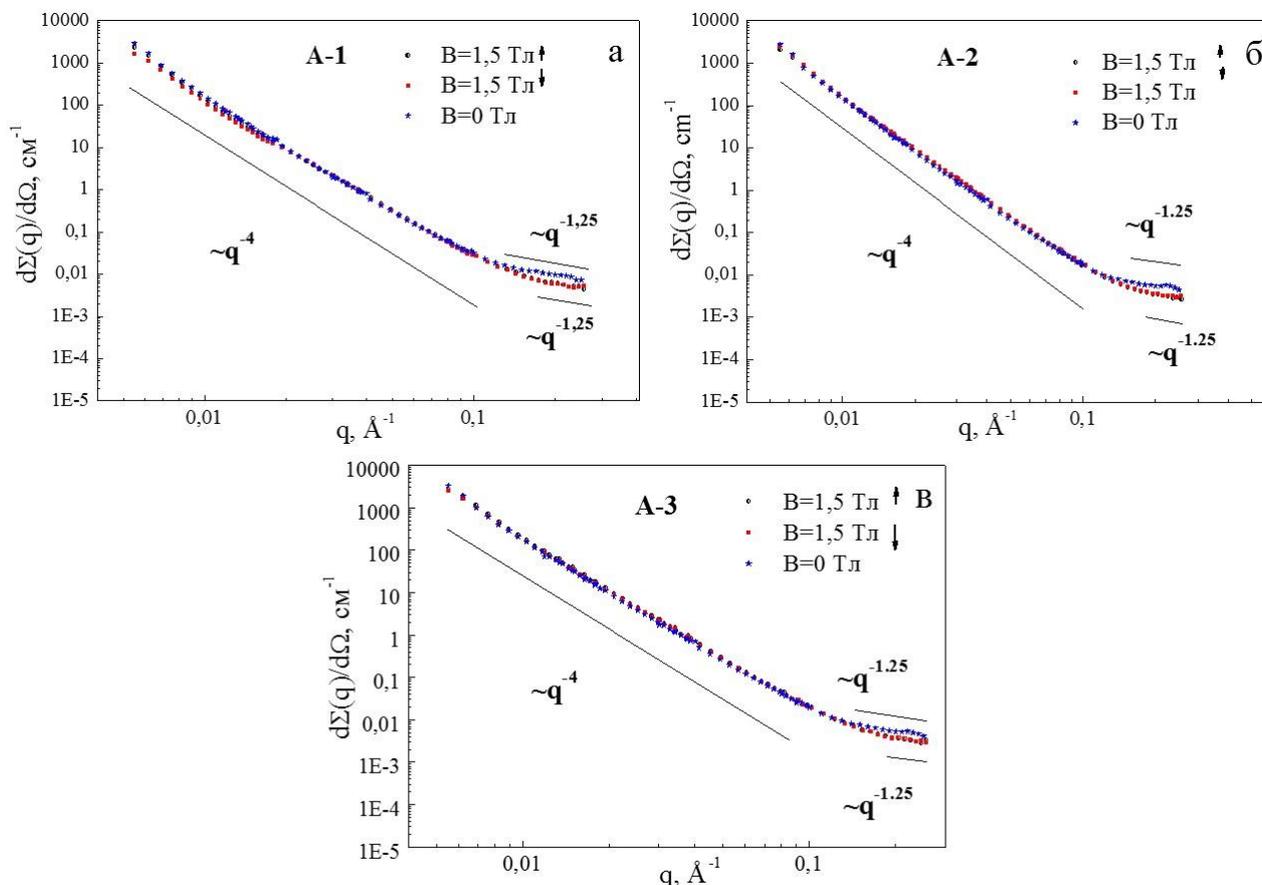


Рисунок 1. Интенсивность малоуглового рассеяния неполяризованных ($B=0$ Тл) и поляризованных ($B=1,5$ Тл) нейтронов для образцов А-1 (а), А-2 (б) и А-3 (в).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта фонда фундаментальных исследований ФРГ (“DFG”) № SE 2714/2-1 и Европейского проекта H2020 – MSCA-RISE-2017-778308 – SPINMULTIFILM.

- [1] D. Topwal, D.D. Sarma, H. Kato, Y. Tokura. Phys. Rev. B. 73, 0944191 (2006).
- [2] Н.А. Каланда, Г.Г. Горох, М.В. Ярмолич, А.А. Лозовенко, Е.Ю. Канюков. ФТТ 58 (2), 341 (2016).
- [3] M.V. Yarmolich, N.A. Kalanda, I.A. Svito, A.L. Zhaludkevich, N. A. Sobolev. Mod. Electron. Mater. 2 (4), 106 (2016).
- [4] R.Kircheisen, J.Topfer. J. Solid State Chem. 185, 76 (2012).
- [5] D. Stoeffler, S. Colis. J. Phys.: Condens. Matter 17, 6415 (2005).
- [6] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K.-I. Kobayashi, Y. Tokura, Phys. Rev. B 61, 422 (2000).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

¹Карпинский Д.В.*, ¹Латушко С.И., ¹Троянчук И.О., ²Силибин М.В., ³Хомченко В.А.

¹ ННЦ НАН Беларуси по материаловедению, 220072 ул. П. Бровки 19, Минск, Беларусь,

² Национальный исследовательский университет "МИЭТ", 124498 пл. Шокина д.1,
г. Зеленоград, г. Москва, Россия

³ Университет г. Коимбра, P-3004-516 Коимбра, Португалия

* *karpinsky@physics.by*

Проведены исследования кристаллической структуры и магнитных свойств составов $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ вблизи структурных переходов ромбоэдр-орторомб, вызванных изменением концентрации ионов заместителей и температуры. Результаты дифракционных исследований свидетельствуют о том, что замещение ионами Mn приводит к уменьшению поляризации и приводит к формированию орторомбической антисегнетоэлектрической фазы, характерной для составов систем $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ (RE – редкоземельные ионы). Для составов в области структурного фазового перехода ромбоэдр-орторомб при повышении температуры наблюдается полное или частичное восстановление полярной фазы. Исследования намагниченности составов указывают на разрушение модулированной магнитной структуры при увеличении концентрации ионов Mn, что приводит к стабилизации сегнетоэлектрического и слабого ферромагнитного состояния.

1. Введение

Твердые растворы феррита висмута привлекают внимание исследователей ввиду наличия нескольких концентрационных структурных переходов, которые сопровождаются существенным изменением физических свойств соединений. Вблизи фазовых переходов твердые растворы феррита висмута характеризуются значительным улучшением физических свойства в результате формирования метастабильного структурного состояния. Предполагается, что формирование метастабильного состояния обусловлено сосуществованием смежных структурных фаз и сопровождается уменьшением их объемных долей до наноразмерного уровня и наличием большого числа дефектов (дислокации, неоднородное распределение механических напряжений, локальные вариации химического состава, кислородные вакансии [1–3]), что уменьшает термодинамическую стабильность твердых растворов и увеличивает чувствительность к внешним воздействиям (температура, электрическое и магнитное поле, давление).

В исходном соединении BiFeO_3 замещение ионов висмута редкоземельными элементами с близкими ионными радиусами (La–Eu) приводит к концентрационному структурному переходу из полярной ромбоэдрической фазы в неполярную ортомбическую, при этом формируется промежуточная антиполярная ортомбическая фаза [4, 5]. Наиболее перспективными физическими параметрами обладают твердые растворы, в которых ионы висмута замещены ионами лантана в области морфотропной фазовой границы [5, 6].

Недавно было показано, что частичное химическое замещение ионов железа на ионы марганца смещает границы сосуществования магнитной и структурной фаз [7, 8] и может быть использовано для изменения свойств перовскитов $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$. Наиболее вероятно, что наблюдаемое улучшение свойств составов вблизи морфотропной фазовой границы, связано с магнитной и структурной нестабильностью составов, наиболее ярко выраженной вблизи границы фаз ромбоэдр-орторомб, где физические свойства мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$

особенно чувствительны к внешним воздействиям. В настоящей работе проведен анализ структуры и магнитных свойств твердых растворов $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.15$), что позволило определить взаимосвязь между структурными особенностями составов и их свойствами.

2. Экспериментальная часть

Синтез керамических образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) проводился методом двухступенчатого твердофазного синтеза из исходных оксидов Bi_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 . Температура синтеза составов с замещением ионами марганца увеличивалась в диапазоне 950 – 1050 °С. Рентгеноструктурный анализ проводился с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения на дифрактометрах ДРОН-3М и PANalytical X'Pert MPD Pro ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), оснащенной температурной камерой Anton Paar, НТК 16N, а также с использованием источника синхротронного излучения BESSY-II (длина волны 1.77 Å) и нейтронной дифракции (HZB, $\lambda=1.7982$ Å). Исследования намагниченности проведены и использованием универсальной измерительной установки Cryogenic Ltd.

3. Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурные данные, полученные для составов $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0.05$, 0.1, 0.15), позволили определить концентрационные диапазоны структурной стабильности фаз при комнатной температуре. Установлено, что твердый раствор с $x=0$ характеризуется полярной ромбоэдрической фазой (пр. гр. R3c), состав с $x=0.05$ характеризуется сосуществованием ромбоэдрической и антиполярной ромбической фазы (пр. гр. R6m, доля орторомбической фазы составляет ~10%). Увеличение концентрации Mn приводит к резкому увеличению доли антиполярной фазы за счет ромбоэдрической фазы, в составе $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ доля антиферроэлектрической фазы составляет ~ 83%, дальнейшее увеличение содержания Mn приводит к исчезновению фазы R3c (рисунок 1).

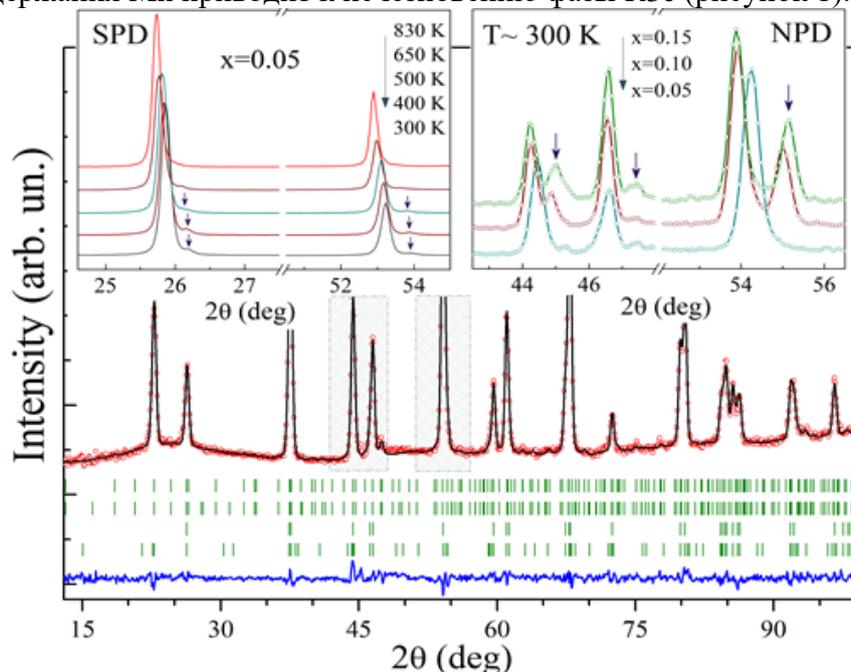


Рисунок 1. Нейтронограмма состава $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ полученная при комнатной температуре (на рисунке представлены экспериментальные и рассчитанные данные, разностная кривая и позиции брэгговских рефлексов для структурных и магнитных фаз). На вставках показана эволюция структурных рефлексов характерных для ромбоэдрической и орторомбической фаз при изменении концентрации ионов марганца и температуры.

Исследования намагниченности образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ свидетельствуют о том, что замещение ионами Mn существенно меняет магнитную структуру составов. Состав $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ характеризуется однофазным структурным состоянием с ромбоэдрическим типом искажения элементарной ячейки, при этом в магнитном поле 70-80 кЭ происходит переход в слабоферромагнитное состояние (wFM). Согласно данным рентгеновской и нейтронной дифракции состав $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ содержит около 10% антиполярной фазы, что позволяет предположить, что обе структурных фазы способствует образованию результирующей намагниченности. Это предположение подтверждается данными магнитометрии, полученными для составов с $x = 0.1$ и $x = 0.15$ (рисунок 2). Составов $x = 0.1$, содержащий около 17% полярной фазы при комнатной температуре, обладает спонтанной намагниченностью ($M_s \approx 0.225$ эме/г), превышающей намагниченность наблюдаемую для состава с однофазной антиполярной структурой ($M_s \approx 0.185$ эме/г). Эволюция изменения магнитной подсистемы составов при увеличении концентрации ионов Mn предполагает смещение в положении ионов и изменение поворота кислородных октаэдров, что приводит к уменьшению поляризации составов и появлению слабого ферромагнетизма.

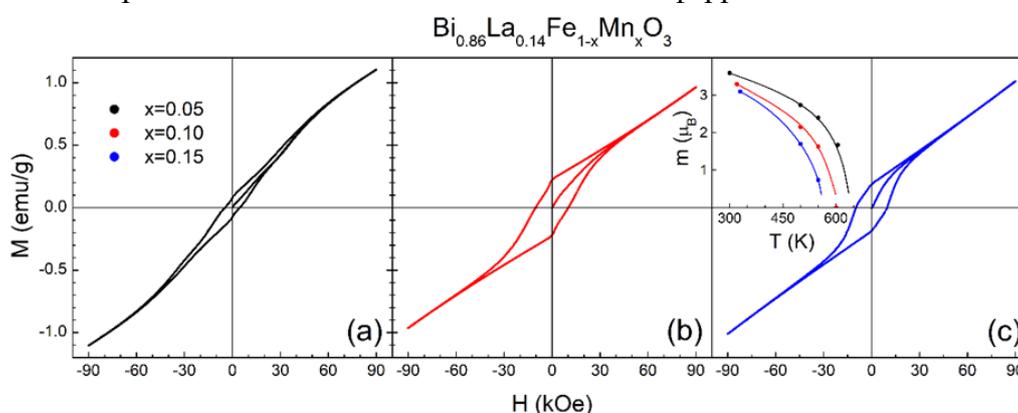


Рисунок 2. Изотермические зависимости намагниченности составов, полученные для составов $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ при комнатной температуре. На вставке показана температурная эволюция магнитного момента вычисленного для ионов Fe/Mn на основании нейтронографических данных.

4. Заключение

Проведены исследования кристаллической структуры и магнитных свойств твердых растворов $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ вблизи концентрационного фазового перехода ромбоэдр-орторомб. На основании структурных данных определена эволюция кристаллической структуры в области морфотропной фазовой границы. Исследования намагниченности свидетельствуют о том, что химическое замещение разрушает модулированную магнитную структуру и приводит к формированию слабого ферромагнетизма, обусловленного взаимодействием Дзялошинского-Мория.

Работа поддержана Российским Научным Фондом проект № 18-19-00307.

Список литературы

- [1]. D. Kan, L. Palova, V. Anbusathaiah. Adv. Funct. Mater. 20, 1108 (2010).
- [2]. Y.H. Chu, Q. Zhan, C.-H. Yang. Appl. Phys. Lett. 92, 102909 (2008).
- [3]. H.J. Liu, C.W. Liang, W.I. Liang. Phys. Rev. B. 85, 014104 (2012).
- [4]. D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, M. Tovar. J. Am. Ceram. Soc. 97, 2631 (2014).
- [5]. D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, O.S. Mantyskaja. Phys. Solid State. 56, 701 (2014).
- [6]. D. Kan, C.-J. Cheng, V. Nagarajan, I. Takeuchi. J. Appl. Phys. 110, 014106 (2011).
- [7]. D. Arnold. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 62, 62 (2015).
- [8]. S. Karimi, I. Reaney, I. Han. J. Mater. Sci. 44, 5102 (2009).

ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕДЕНИЯ ОГИБАЮЩЕЙ СИГНАЛОВ ОДНОИМПУЛЬСНОГО СПИНОВОГО ЭХА ЯДЕР ^{55}Mn В КОМПОНЕНТАХ ФЕРРОМАГНИТНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В МАНГАНИТАХ ОТ КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Колесенко В.М.*, Русецкий Г.А.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь

*koles@physics.by

Интерес к легированным манганитам $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$, где Ln – трехвалентный катион из группы лантаноидов, а M – двухвалентный щелочноземельный металл, например, Ca, Ba или Sr, связан с их интригующими магнитными и электронными свойствами. Благодаря сильной конкуренции между двойными обменными, сверхобменными взаимодействиями ионов Mn^{4+} , Mn^{3+} и электрон-фононными взаимодействиями (эффект Яна-Теллера в Mn) в манганитах могут возникать ферромагнитная изолирующая и металлическая фазы. В работах [1, 2] были обнаружены линии ЯМР ^{55}Mn от локализованных ионов Mn^{4+} , Mn^{3+} и Mn^{2+} , которые соответствуют ферромагнитной изолирующей фазе, и обменная линия Mn^{4+} , Mn^{3+} , связанная с ферромагнитной металлической фазой (ФМФ). Кроме того, было установлено, что в областях с разными локальными характеристиками в большом температурном интервале наблюдается дополнительная фазовая сепарация ФМФ. В частности, эта сепарация наблюдалась в эксперименте по двухимпульсному спиновому эхо и проявилась в виде двух линий в спектре ЯМР с частотами 365 и 373,9 МГц [3]. Такое расслоение фазы может объясняться изменением величины сверхтонкого взаимодействия и подвижности заряда в соответствующих областях ФМФ.

Спектр ЯМР можно также получить с помощью сигналов одноимпульсного эха (ОЭ), которые генерируются в сигнале свободной прецессии после воздействия одного радиочастотного (РЧ) импульса [4, 5]. Более того, ОЭ позволяет разделить во времени сигналы от двух неоднородно уширенных ядерных подсистем [6]. При наличии сепарации ФМФ в манганитах сигналы ОЭ от двух ядерных подсистем также будут разделяться. В настоящее время свойства сигналов ОЭ, генерирующихся в неоднородно уширенных ядерных двухуровневых системах, хорошо изучены [7]. Однако, особенности сигналов ОЭ при наличии спин-спинового взаимодействия между этими подсистемами пока не выяснены. Решению этой задачи посвящена настоящая работа.

В рамках изинговского взаимодействия опишем две неоднородно уширенные двухуровневые ядерные подсистемы с центральными частотами переходов ω_{01} , ω_{02} ($\omega_{01} < \omega_{02}$), которые возбуждаются импульсным переменным электромагнитным полем несущей частоты ω . Тогда в представлении эффективного спина гамильтониан задачи имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}, \quad (1)$$

$$\hat{H}_j = \omega_{0j} \hat{S}_{zj} + \frac{\eta_j \omega_1}{2} (\hat{S}_{+j} e^{-i\omega t} + \hat{S}_{-j} e^{i\omega t}) \quad (j=1, 2), \quad \hat{H}_{12} = k (\hat{S}_{z1} \cdot \hat{S}_{z2}),$$

где $\omega_1 = \gamma B_1$ — частота Раби; γ — гиромагнитное отношение; B_1 — амплитуда РЧ импульса; $\eta_{1,2}$ - коэффициенты усиления РЧ поля на ядрах в областях ФМФ; k – коэффициент, характеризующий величину изинговского взаимодействия; $\hat{H}_1, \hat{H}_2, \hat{H}_{12}$ - гамильтонианы первой, второй ядерных подсистем, соответственно, и гамильтониан, описывающий взаимодействие этих подсистем; $\hat{S}_{\pm j}, \hat{S}_j, \hat{S}_{-j}$ $j=1, 2$ - операторы эффективного спина.

Используя (1) находим U_1 и U_2 – сигналы ЯМР поглощения ядерных подсистем. Далее, усредняем эти сигналы по форм-факторам неоднородно уширенных линий с полушириной σ и вычисляем $\langle U_1(t) \rangle, \langle U_2(t) \rangle$. В $\langle U_1(t) \rangle$ и $\langle U_2(t) \rangle$ исследуем зависимость поведения огибающих сигналов ОЭ от константы спин-спинового взаимодействия k при различных значениях сдвига частот спектральных линий образцов манганита.

По мере увеличения спин-спинового взаимодействия сильный сигнал ОЭ от 1-ой подсистемы сдвигается во времени в сторону больших времен, а слабый сигнал ОЭ от 2-ой подсистемы перемещается в сторону меньших времен (рисунок 1а). Причем наклон кривой, характеризующей зависимость момента формирования сильного сигнала ОЭ от k , больше, чем наклон кривой соответствующей слабому сигналу.

Ранее было показано, что время формирования сигнала ОЭ в подсистеме пропорционально отстройке несущей частоты РЧ импульса от резонансной частоты этой подсистемы [6, 7].

В нашей задаче существуют два механизма, которые изменяют отстройку. Первый механизм связан с микроскопическим взаимодействием спинов внутри каждой подсистемы с другой подсистемой и эффективно приводит к увеличению отстройки от резонанса и, соответственно, к сдвигу ОЭ вправо. Вторым механизмом связан с макроскопическим взаимодействием между подсистемами и вызывает сближение частот колебаний спиновых пакетов разных подсистем, приводя, в численном эксперименте, к сближению сигналов ОЭ.

Первая ядерная подсистема оказывает более сильное влияние на вторую подсистему, поскольку более эффективно взаимодействует с возбуждающим полем. Влияние 1-ой подсистемы на 2-ую приводит к сдвигу слабого сигнала ОЭ в область меньших времен, а спин-спиновые взаимодействия внутри 2-ой подсистемы с 1-ой подсистемой стремятся сдвинуть этот сигнал в сторону больших времен. следовательно, во 2-ой подсистеме наблюдается конкуренция двух указанных выше механизмов. Когда эти влияния сравнимы по величине, сдвиг сигнала ОЭ от 2-ой подсистемы мал. Но с ростом k влияние первого механизма преобладает и сигнал смещается влево (рисунок 1 а'', б''). Вторая подсистема оказывает слабое влияние на первую. Оно приводит к сдвигу сигнала ОЭ от 1-ой подсистемы в том же направлении, что и микроскопическое взаимодействие внутри 1-ой подсистемы со 2-ой подсистемой, вызывая смещение сигнала ОЭ в сторону больших времен (рисунок 1 а', б'). При уменьшении сдвига спектральных линий в манганите спин-спиновое взаимодействие подсистем увеличивается. В результате во 2-ой подсистеме второй механизм начинает преобладать над первым и поэтому слабый сигнал ОЭ с ростом k начинает резко сдвигаться в область меньших времен, в тоже время сигнал 1-ой подсистемы смещается незначительно. При достаточно сильном взаимодействии сигналы ОЭ полностью или частично перекрываются. В этом случае между сигналами ОЭ наблюдается сильная интерференция и говорить о моментах их формирования затруднительно.

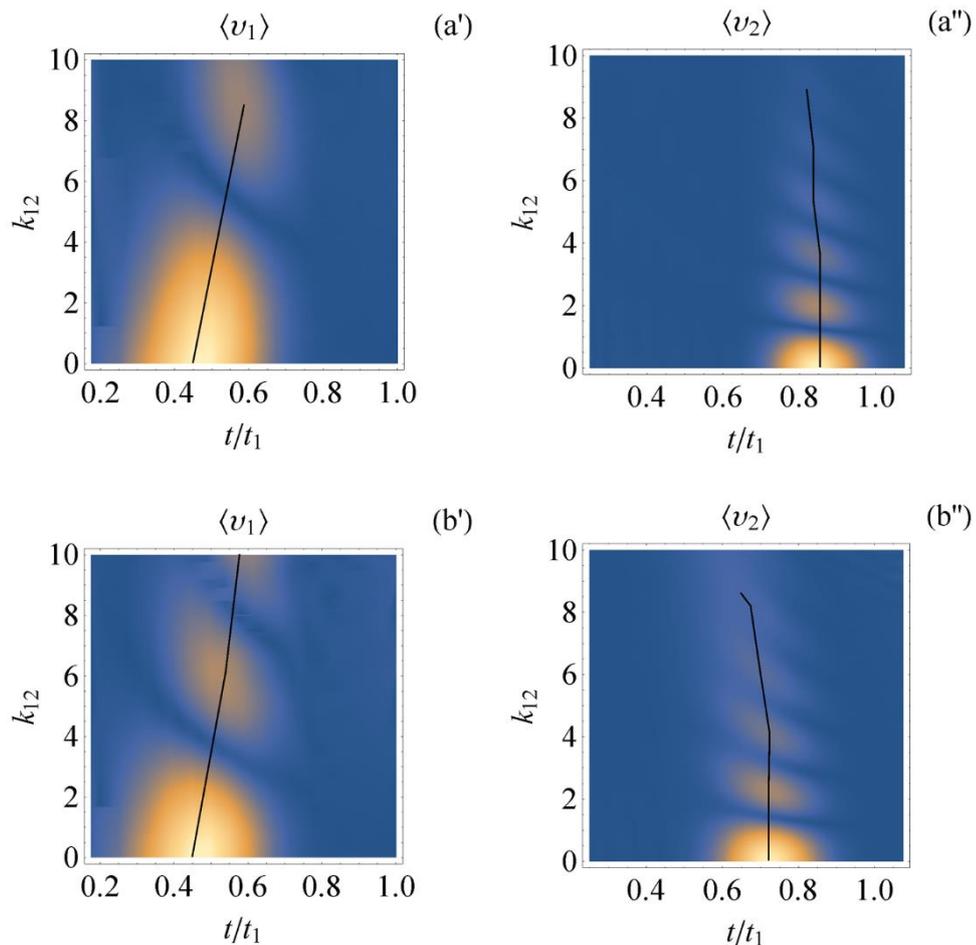


Рисунок 1. Зависимость поведения огибающей сигналов одноимпульсного спинового эха ядерных подсистем отдельных компонент ФМФ в манганитах при $\omega_1\eta_{1,2}=35\pi$; $\delta_1 t_1=61$; $\sigma t_1=15$; $\delta_2=174$ (a', a''); 118 (b', b'') ((a', b') и (a'', b'') соответствуют 1 – ой и 2-ой ядерным подсистемам), где $\delta_j = \omega_{0j} - \omega$.

Таким образом, в манганитах с увеличением взаимодействия между ядерными подсистемами двух компонент ферромагнитной металлической фазы происходит синхронизация колебаний спиновых пакетов, приводящая к сближению сигналов одноимпульсного эха до полного или частичного их перекрытия.

Авторы выражают благодарность за ценные советы при подготовке работы А.П. Сайко и Г.Г. Федоруку.

- [1] G.J. Tomka, P.C. Riedi, Cz. Kapusta et al. J. Appl. Phys. 83, 7151 (1998).
- [2] М.М. Савоста, В.Д. Дорошев, В.И. Каменев и др. ЖЭТФ 124, 633 (2003).
- [3] А.С. Мазур. ФТТ 54, 2089 (2012).
- [4] G. Mamniashvili, T. Gegechkori, A. Akhalkatsi, T. Gavasheli. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 28, 911 (2015).
- [5] В.С. Кузьмин, В.М. Колесенко. ЖПС 79, 411 (2012).
- [6] В.С. Кузьмин, В.М. Колесенко. ЖПС 68, 367 (2001).
- [7] В.С.Кузьмин, И.З. Рутковский, А.П. Сайко, А.Д. Тарасевич, Г.Г. Федорук. ЖЭТФ 97, 880 (1990).

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА МИКРОМАГНИТНЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ФЕРРИТ-ГРАНАТОВЫХ ПЛЕНОК

Короновский В.Е.*

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, факультет радиофизики, электроники и компьютерных систем, Украина, Киев, просп. Глушкова, 4-Г

* *koron@univ.kiev.ua*

Как известно, магнитооптические методы исследования магнитных структур позволяют изучать как статические, так и динамические магнитные структуры, с пространственным разрешением, порядка длины волны света и при этом имеется возможность однозначной интерпретации визуально наблюдаемых картин распределения намагниченности в исследуемом образце [1]. Так, в частности, при исследованиях доменной структуры прозрачных в видимом диапазоне магнетиков, например пленок феррит-гранатов, широко используется поляризационно-оптическая микроскопия, позволяющая в проходящем поляризованном свете непосредственно наблюдать магнитную доменную структуру образца. Но, недостатком данного метода является то, что структура доменных границ (ДГ), разделяющих фарадеевские домены, практически не видна при наблюдении в проходящем поляризованном свете. Основной причиной этого является то, что яркость изображения магнитных доменов (видимых за счет эффекта Фарадея) превышает яркость ДГ, в которых вектор намагниченности разворачивается через направление в плоскости магнетика.

Преодолеть указанные недостатки позволяет использование метода оптической микроскопии темного поля и его модификаций [2], которые позволяют детектировать микромагнитные образования, с характерным размером в десятые и сотые доли микрона (в частности, блоховские линии и блоховские точки). Суть метода состоит в том, что исследуемый образец подсвечивается через конденсор с диафрагмированной центральной частью. При этом, падающий на образец поток света представляет собой полый конус и если апертура объектива меньше апертуры конденсора, то в объектив попадает только свет, испытавший рассеяние на фазовой структуре образца. Он и формирует ее изображение.

Мы адаптировали указанный метод для решения задач по исследованию влияния внешнего электрического поля (Е-поля) на микромагнитные структурные элементы (в частности, на вертикальные блоховские линии (ВБЛ)) доменной структуры эпитаксиальных пленок ферритовых гранатов с перпендикулярной анизотропией. Ранее, мы уже сообщали о результатах исследований магнитоэлектрических (МЭ) свойств эпитаксиальных пленок феррит-гранатов с использованием метода оптической поляриметрии [3-5]. Нами исследовались как многодоменные участки пленок, так и локальные области доменной структуры с ДГ в области лазерного зондирования. Но, визуально, в поляризационном микроскопе, слабую реакцию ДГ на подключение Е-поля (направленного вдоль легкой оси) удалось выявить только на отдельных участках ДГ и данный вопрос требует дополнительных исследований.

Исследуемый образец представлял собой одностороннюю эпитаксиальную пленку железоиттриевого граната, толщиной около 7 мкм, выращенную на подложке галлий-гадолиниевого граната (111), толщиной около 600 мкм. К оптически прозрачным электродам, между которыми находился исследуемый образец пленки, прикладывалось переменное Е-поле с частотой $\omega = 900$ Гц. На полученных нами с использованием темнопольной методики

изображениях ДГ исследуемой пленки можно было видеть несколько малых локальных областей изменения яркости ДГ, чувствительных к внешнему магнитному полю, приложенному в плоскости пленки вдоль ДГ. По нашему мнению, это области локализации ВБЛ. Нас интересовал вопрос возможной реакции (и ее визуальные проявления) указанных магнитных неоднородностей (ВБЛ) на подключение внешнего Е-поля, ориентированного перпендикулярно к поверхности образца. При малых значениях Е-поля (от 0 и до 1,6 кВ/мм) особых визуальных изменений в ДГ по сравнению с изначально наблюдаемой картиной не наблюдалось (Рис. 1(а)). Но, в диапазоне изменения Е-поля от 1,8 кВ/мм и выше, визуально наблюдаемая реакция ДГ на Е-поле была видна. Наблюдалось изменение области пространственной локализации ВБЛ. Изначально наблюдаемый участок неоднородности яркости (темная малая область на ДГ), расширяется вдоль ДГ (Рис. 1(б)). При отключении Е-поля, изначально наблюдаемая картина доменной структуры полностью восстанавливается.

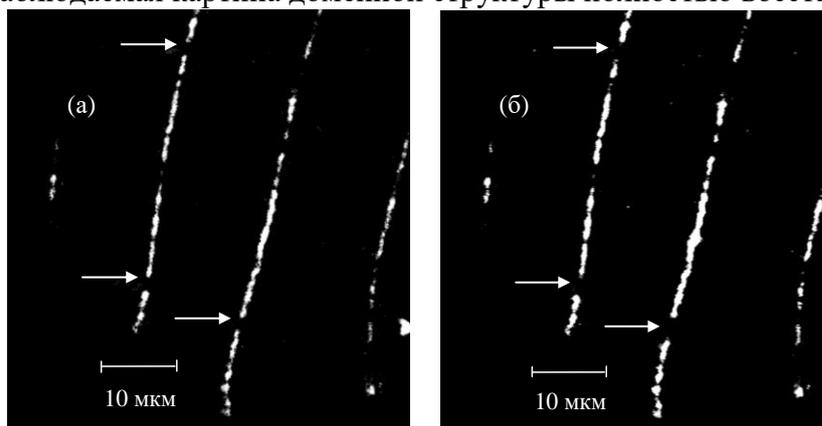


Рисунок 1. Изображения (после компьютерной обработки) отдельного участка ДС пленки, полученные с использованием метода темного поля. Стрелками указаны некоторые ВБЛ. (а) – $E=0$; (б) – $E=2,2$ кВ/мм.

Таким образом, учитывая возможности метода темного поля, мы “выключили” из изображения визуализацию распределения намагниченности в доменах, что дало нам возможность исследовать реакцию непосредственно ДГ на подключение Е-поля. Можно предположить, что указанная реакция ДГ проявляется как малое изменение профиля всей ДГ, т.к. Е-поле пространственно однородно. При этом известно [2], что причиной изменения контраста изображения ДГ в области локализации ВБЛ (если таковые имеются) есть наклон данного локального участка ДГ с ВБЛ, т.е. локальное искажение вертикального профиля ДГ. Изменение энергии анизотропии в Е-поле [3] приводит к “дыханию” всей ДГ. Это “дыхание”, в свою очередь, нарушает на переходной области изначально баланс между обменной энергией и локальной энергией размагничивания, которая возникает из-за наличия в области ВБЛ магнитных полюсов, связанных с соответствующими компонентами намагниченности. Результатом нарушения этого баланса есть малое изменение ширины рассматриваемой переходной области, что и наблюдалось нами визуально (Рис.1).

- [1] A. Hubert, R. Schäfer, *Magnetic Domains* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998).
- [2] A. Thiaville, J. Ben Youssef, Y. Nakatani, J. Miltat. *J.Appl.Phys.* 69, 6090 (1991).
- [3] V.E. Koronovskyy, S.M. Ryabchenko, V.F. Kovalenko. *Phys. Rev. B* 71, 172402 (2005).
- [4] V.E. Koronovskyy. *J.Appl.Phys.* 106, 063914-1 (2009).
- [5] V. Koronovskyy, Y. Vakyła. *Electronic Materials Letters* 11, 1028 (2015).

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НАНОЦИЛИНДРОВ НИКЕЛЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Кухарев А.В.*, Данилюк А.Л., Прищепа С.Л.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь

* *kukharev.av@gmail.com*

В настоящее время активно развивается спинтроника, использующая наноструктуры с магнитными материалами. В таких наноструктурах используются нанокompозитные магнитные материалы, которые синтезируют с помощью литографии или на основе самоорганизующихся процессов. Одним из широко применяемых способов для получения магнитных нанокompозитных материалов являются пористые матрицы: анодного оксида алюминия, пористого кремния. С их помощью получают наностолбики или наношнуры из ферромагнитных 3d металлов (Co, Ni, Fe). Магнитные свойства нанокompозитов во многом определяются режимами синтеза и характеризуются широким спектром магнитных параметров (полей обмена, анизотропии, коэрцитивной силы, температуры блокировки) в зависимости от морфологии, размеров, формы, аспектного отношения, наличия окислов и других параметров. Массивы наношнуров в пористых матрицах характеризуются наличием упругодеформированного состояния, возникающего в процессе их синтеза из-за различия коэффициентов температурного расширения материалов и присутствия остаточных напряжений [1]. Это ведет к появлению магнитоупругой составляющей магнитной энергии наношнуров, вклад которой может приводить к изменению магнитной структуры и влиять на дипольное взаимодействие между наношнурами.

В данной работе приведены результаты моделирования магнитной структуры наноцилиндров никеля при воздействии упругих напряжений, возникающих в пористых матрицах. Рассматривались наноцилиндры никеля с кубической анизотропией (к.г.ц.).

Кристаллографическая и магнитоупругая энергии кубического кристалла в общем случае имеют вид соответственно [2]

$$f_{mc}^{cub} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2, \quad (1)$$

$$f_{me}^{cub} = B_1(\alpha_1^2\varepsilon_1 + \alpha_2^2\varepsilon_2 + \alpha_3^2\varepsilon_3) + B_2(\alpha_2\alpha_3\varepsilon_4 + \alpha_1\alpha_3\varepsilon_5 + \alpha_1\alpha_2\varepsilon_6), \quad (2)$$

где K_1, K_2 – константы магнитной кристаллографической анизотропии (МКА), α_i – направляющие косинусы, B_i – коэффициенты магнитоупругой связи, ε_i – компоненты тензора деформации (диагональные при $i = 1, 2, 3$ и недиагональные $\varepsilon_4 = 2\varepsilon_{23}$, $\varepsilon_5 = 2\varepsilon_{13}$, $\varepsilon_6 = 2\varepsilon_{12}$).

В работе предполагается, что ферромагнитный наноцилиндр подвержен сжатию со стороны матрицы: его боковая поверхность сжимается под действием однородных радиальных напряжений $\hat{\sigma}$ без кручения и сдвига ($\sigma_{ij} = 0$ при $i \neq j$). Тогда $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0$. Остальные компоненты деформации ε_j находятся из системы уравнений [3]

$$c_{ij}\varepsilon_j = \sigma_i \quad (3)$$

где $\sigma_i = \sigma_{ii}$ ($i = 1,2,3$) – главные компоненты тензора напряжений, c_{ij} – коэффициенты упругости. Если ось цилиндра параллельна координатной оси Oz (3-ая ось), то при равномерном радиальном сжатии наноцилиндра $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma < 0$, $\sigma_3 = 0$ и $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$.

Для проведения микромагнитного моделирования применялся пакет Nmag, который для расчета намагниченности использует уравнение Ландау-Лифшица-Гильберта и метод конечных элементов. Шаг дискретизации брался 1-2 нм. Использовались следующие параметры никеля: намагниченность насыщения $M_S = 0.49 \cdot 10^6$ А/м; обменная константа $A_{ex} = 9 \cdot 10^{-12}$ Дж/м; константы магнитокристаллической анизотропии $K_1 = 10^3$ Дж·м³, $K_2 = 0$. Согласно [3], упругие параметры для никеля следующие: $c_{11} = 249.0$ ГПа, $c_{12} = 152.0$ ГПа, $B_1 = 9.38 \times 10^6$ Дж/м³. С учетом этих значений решение системы (3) дает $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0.00464 \sigma$, $\varepsilon_3 = -0.00566 \sigma$ (где σ измеряется в ГПа).

Моделирование распределения намагниченности проводилось для наноцилиндров никеля диаметром 10 – 20 нм различной высоты. Для цилиндра диаметром $D = 10$ нм и высотой $H = 20$ нм в отсутствие напряжений равновесным направлением намагниченности является ось цилиндра (z -состояние), рис. 1а. При наличии радиального сжатия наноцилиндра с напряжением $|\sigma| \geq 0.4$ ГПа вектор намагниченности поворачивается на угол 90° , т.е. ориентируется параллельно плоскости xu , рис. 1б.

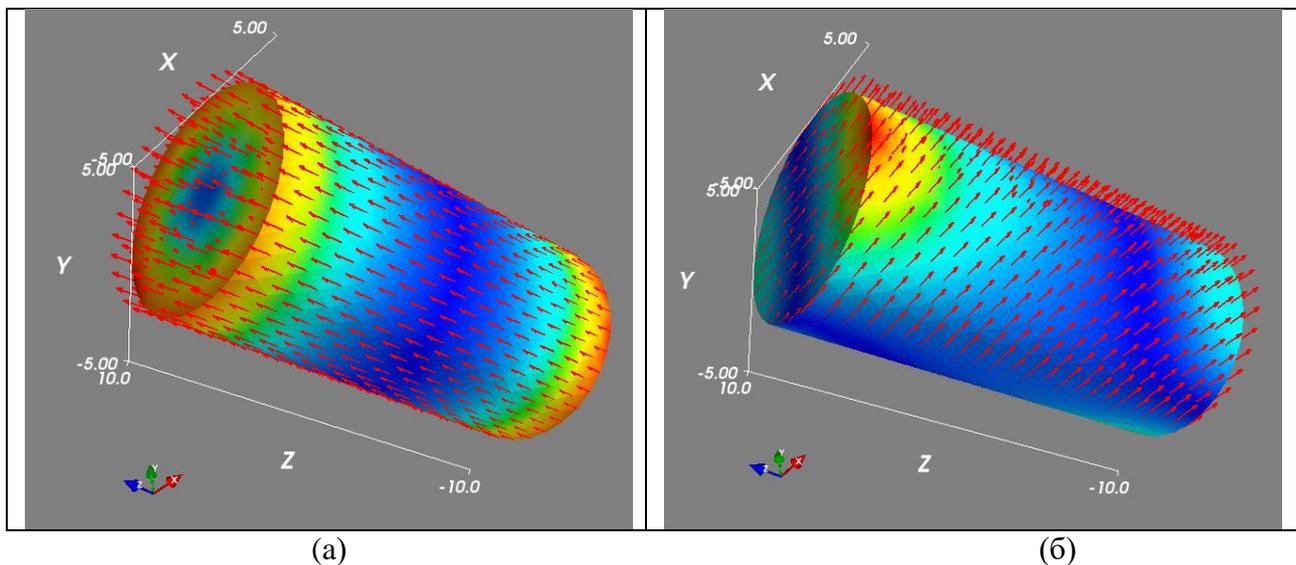


Рисунок 1. Распределение намагниченности в наноцилиндре никеля диаметром 10 нм и высотой 20 нм: (а) в отсутствие магнитоупругих напряжений; (б) при радиальном сжатии с нагрузкой 0.4 ГПа.

При том же диаметре для наноцилиндра высотой $H=100$ нм поворот вектора намагниченности происходит при существенно бóльших напряжениях $\sigma_t = 2.9$ ГПа, рис.2а.

Для цилиндра диаметром $D=20$ нм и высотой $H=20$ нм в отсутствие напряжений намагниченность также однородна и параллельна оси наноцилиндра. Однако переход из z -состояния в состояние, параллельное плоскости xu , происходит при достаточно малых напряжениях, $|\sigma| \geq 0.06$ ГПа. При высоте цилиндра $H=100$ нм величина напряжений для поворота намагниченности на 90° составляет $\sigma_t = 0.6$ ГПа, рис.2б. Однако в данном случае такой процесс не является скачкообразным: при росте напряжений наблюдается постепенное перемагничивание образца, при котором распределение намагниченности не является однородным. А именно вектор намагниченности близок к направлению оси z в средней части

наноцилиндра и почти параллелен плоскости xu вблизи его торцов, рис.2б. Такая ситуация наиболее ярко выражена для наноцилиндров высотой более 200 нм.

Из результатов микромагнитного моделирования следует, что радиального сжатия наноцилиндра никеля напряжением 60 МПа достаточно для поворота направления намагниченности с переходом в параллельное плоскости xu состояние. Выявленные закономерности изменения направления намагниченности определяются размерами цилиндра и его аспектным отношением $a=H/D$. С ростом аспектного отношения a растет и величина напряжений σ_t , необходимая для поворота направления намагниченности, табл. 1.

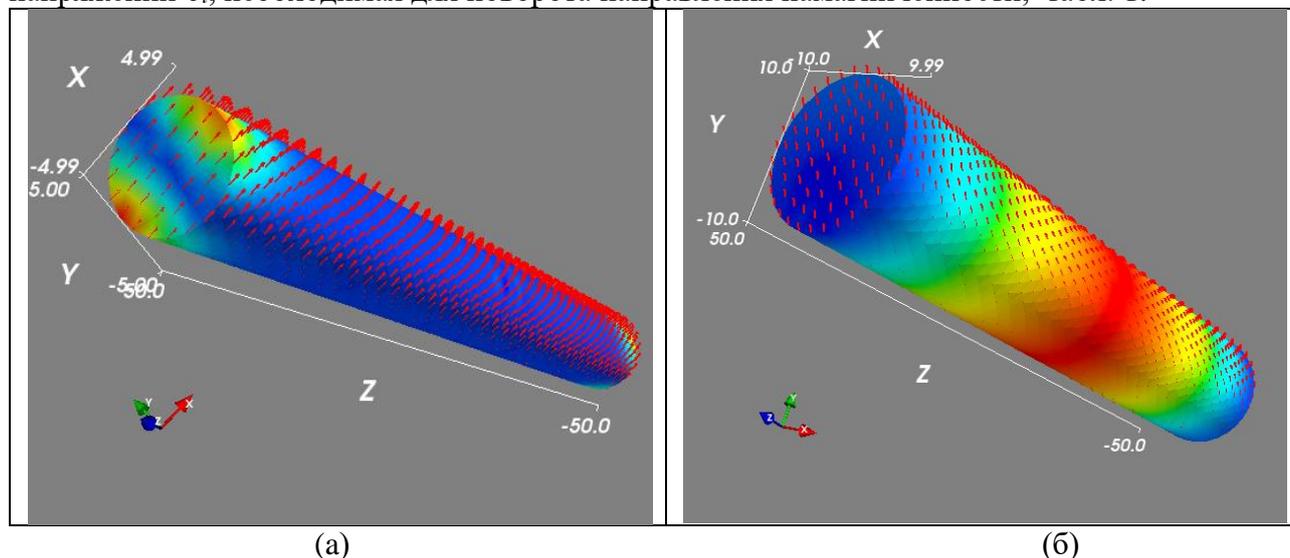


Рисунок 2. Распределение намагниченности при радиальном сжатии в наноцилиндре никеля: (а) $\sigma = 2.9$ ГПа, $D=10$ нм, $H=100$ нм; (б) $\sigma = 0.6$ ГПа, $D=20$ нм, $H=100$ нм.

Таблица 1. Зависимость между аспектным отношением a наноцилиндра и величиной упругих напряжений σ_t для поворота намагниченности при диаметре $D=20$ нм

a , отн.ед.	1	2	5	10	20
σ_t , ГПа	0.06	0.4	0.6	0.72	0.75

Полученные закономерности увеличения величины радиальных напряжений, необходимых для поворота вектора намагниченности наноцилиндра, с ростом аспектного отношения определяются прежде всего влиянием анизотропии формы (полями размагничивания), которая противодействует повороту вектора намагниченности, в то время как магнитокристаллическая анизотропия не оказывает заметного влияние ввиду её малости для никеля. Однако рост вклада анизотропии формы с увеличением аспектного отношения не является линейным. Поэтому для величины упругих напряжений, необходимой для поворота вектора намагниченности, наблюдается выход на насыщение. Из данных табл. 1 можно заключить, что для наноцилиндра никеля диаметром 20 нм это значение составляет приблизительно 0.75 – 0.8 ГПа.

[1] K.R. Pirota, E.L. Silva, D. Zanchet, D. Navas, M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, M. Knobel. Phys. Rev. B 76, 233410 (2007).

[2] B.D. Cullity, C.D. Graham. Introduction to Magnetic Materials, 2nd Edition. Wiley-IEEE Press, New York City (2009). 544 p.

[3] D. Sander. Reports on Progress in Physics 62, 809 (1999).

ВЫСОКОДОБРОТНЫЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НИКЕЛЬ – КВАРЦ – НИКЕЛЬ

¹Лалетин В.М.*, ¹Мозжаров С.Е., ¹Поддубная Н.Н., ²Филиппов Д.А., ²Маничева И.Н.

Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь
Новгородский государственный университет, Великий Новгород, Россия

*laletin57@rambler.ru

Целью представленной работы является исследование магнитоэлектрических (МЭ) свойств высокочастотных структур на основе кварца. Для их изготовления применялся метод электролитического осаждения. В качестве пьезоэлектрической компоненты использовался X – срез кварцевых пластин в форме параллелепипеда с размерами 20x4.5x0.5 мм. Магнитоэлектрической компонентой служил слой металлического никеля. Толщина слоя никеля с каждой стороны образца составляла 1, 3 и 10 мкм для 1-ого, 2-ого и 3-его образцов соответственно. Для сравнения в качестве модели методом склеивания была изготовлена трехслойная структура с толщиной никелевой пластины равной 250 мкм. Частотные и полевые зависимости МЭ эффекта исследовались методом регистрации переменного напряжения на образце при одновременном воздействии на него небольшого переменного H_{ac} и медленно меняющегося постоянного H_{dc} магнитных полей, направленных вдоль длины образца. Исследования показали, что частотная зависимость МЭ эффекта имеет ярко выраженный резонанс, частота которого определяется выражением [1]:

$$f_{res} = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{{}^m Y \cdot 2 {}^m t + {}^p Y \cdot {}^p t}{{}^m \rho \cdot 2 {}^m t + {}^p \rho \cdot {}^p t}}, \quad (1)$$

где L - длина образца, ${}^m t$, ${}^p t$, ${}^m \rho$, ${}^p \rho$, ${}^m Y$ и ${}^p Y$ - толщина, плотность и модуль Юнга магнитоэлектрического и пьезоэлектрического материала соответственно. Резонансные значения МЭ коэффициента для 1-ого, 2-ого и 3-его образцов составили соответственно 55, 150 и 475 В/А при добротности $Q \approx 10000$. Для модельного образца резонансное значение МЭ коэффициента было равно 105 В/А при добротности структуры $Q \approx 90$. На рисунке 1 приведены частотные характеристики МЭ коэффициентов.

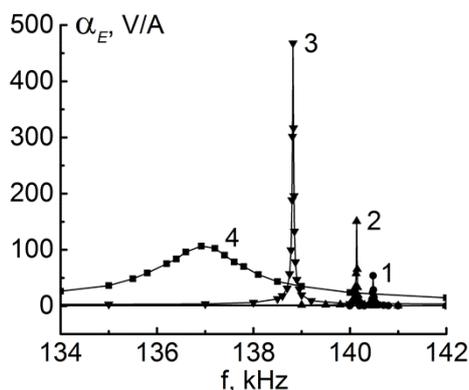


Рисунок 1. Частотные зависимости МЭ коэффициентов. 1, 2, 3 – электролитическое осаждение никеля, ${}^m t = 1, 3, 10 \mu\text{m}$, 4 – метод склеивания, ${}^m t = 250 \mu\text{m}$.

Полученные результаты находятся в хорошем согласовании с представленной ранее теорией [2]. Согласно ей, значение МЭ коэффициента пропорционально отношению

$\frac{{}^m Y \cdot 2^m t}{{}^m Y \cdot 2^m t + {}^p Y \cdot {}^p t}$. При малых толщинах магнитоэластичного слоя значение МЭ коэффициента пропорционально его толщине, что экспериментально подтверждено для электролитически осажденных структур. При толщинах магнетика, сопоставимых с толщиной пьезоэлектрической подложки, наблюдается отклонение от линейной зависимости. С увеличением толщины слоя никеля значение резонансной частоты уменьшается, что также согласуется с экспериментальными данными.

Полученные образцы 1 – 3 обладают большим значением добротности. Это объясняется двумя факторами: хорошей адгезией электролитически осажденного слоя никеля и малой его толщиной. Первый обеспечивает хорошую механическую связь магнетика и пьезоэлектрика, второй позволяет сохранить характеристики композиционной структуры на уровне кварцевой подложки.

Как следует из выражения (1), значение резонансной частоты композиционного материала пропорционально модулю Юнга магнетика. При помещении структуры в магнитное поле вследствие ΔE – эффекта происходит изменение модуля Юнга магнитной фазы и, соответственно, резонансной частоты образца. Поскольку структуры имеют высокую добротность, то величина МЭ коэффициента в области резонанса очень чувствительна к частоте переменного поля. Это позволяет с большой точностью определять изменение модуля Юнга магнетика. Взаимосвязь изменений резонансной частоты (Δf_{res}) образца и модуля Юнга магнетика ($\Delta {}^m Y$) определяется формулой:

$$\Delta f_{res} = 0.5 f_{res} \frac{\Delta {}^m Y \cdot 2^m t}{{}^m Y \cdot 2^m t + {}^p Y \cdot {}^p t}. \quad (2)$$

Используя (2) для относительного изменения модуля Юнга получим следующее выражение:

$$\frac{\Delta {}^m Y}{{}^m Y} = 2 \frac{\Delta f_{res}}{f_{res}} (1 + \gamma), \quad (3)$$

где введено обозначение $\gamma = {}^p Y \cdot {}^p t / ({}^m Y \cdot 2^m t)$.

На рисунке 2 представлено относительное изменение модуля Юнга никеля при помещении структуры в магнитное поле для образцов, полученных электролитическим методом и методом склеивания.

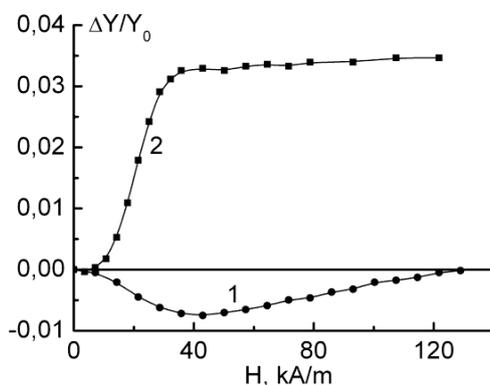


Рисунок 2. Относительное изменение модуля Юнга никеля в магнитном поле. 1 – электролитическое осаждение никеля, $m \cdot t = 10 \mu\text{m}$, 2 – метод склеивания, $m \cdot t = 250 \mu\text{m}$.

Представленные данные показывают отрицательный ΔE -эффект в области магнитных полей от 0 до 120 кА/м для образцов, полученных методом электролитического осаждения. В тоже время для модельной структуры с большой толщиной никелевых пластин отрицательный ΔE -эффект наблюдается лишь в малой области магнитных полей от 0 до 7 кА/м, затем модуль Юнга возрастает и выходит на насыщение в полях свыше 40 кА/м. Можно предположить, что полученный результат объясняется структурой магнитной фазы. В образцах полученных методом склеивания использовался изотропный поликристаллический никель. Пленки, полученные методом электролитического осаждения никеля, имели анизотропную столбчатую структуру [3]. Свидетельством данного утверждения являются высокие значения коэрцитивной силы на полевых зависимостях МЭ коэффициента, полученные для образцов 1 – 3 в сравнение с данными модельного образца. Так, для тонкопленочной структуры с толщиной никелевого слоя 10 μm величина коэрцитивной силы составила 6 кА/м, в то время как для модельного образца, полученного методом склеивания, величина коэрцитивной силы равнялась 1 кА/м (рисунок 3).

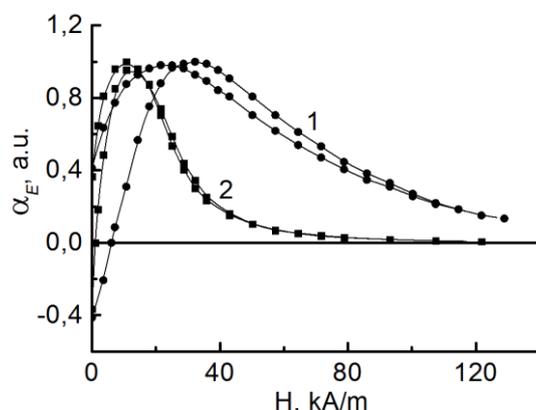


Рисунок 3. Полевая зависимость относительного изменения МЭ коэффициента.
1 – электролитическое осаждение никеля, $m_t = 10 \mu\text{m}$, 2 – метод склеивания, $m_t = 250 \mu\text{m}$.

В работе представлены результаты исследования слоистых композиционных структур никель – кварц – никель, полученных методом электролитического осаждения. Показано, что данный тип структур отличается высокой добротностью и значением МЭ коэффициента в области электромеханического резонанса. Сочетание указанных параметров и наличие взаимосвязи между изменением модуля Юнга магнитной компоненты и резонансной частотой МЭ коэффициента позволяет использовать МЭ эффект при исследовании упругих характеристик магнестрикционной компоненты. Показано, что относительное изменение модуля Юнга никеля имеет отрицательные значения во всем диапазоне исследованных магнитных полей для структур, полученных электрохимическим осаждением, что объясняется анизотропией структуры металла.

Работа выполнена при поддержке гранта совместного конкурса РФФИ – БРФФИ: Российский проект № 16-52-00184 и Белорусский проект № Ф16Р-130.

Список литературы

- [1] В.М. Лалетин, Д.А. Филиппов, Т.О. Фирсова. Письма в ЖТФ, Т. 40, В 6, 11 (2014).
- [2] D.A. Filippov, V.M. Laletin, T.A. Galichyan. Appl. Phys. A, 115, 1087 (2014)
- [3] N.N. Paddubnaya, V.M. Laletin, A.I. Stognij, N.N. Novitskii. Functional materials. Т. 17, N 3, 329 (2010).

СВЯЗЬ МАГНИТНЫХ И КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ИТТРИЙ-СТРОНЦИЕВЫХ КОБАЛЬТИТОВ

¹Троянчук И.О., ¹Бушинский М.В., ¹Лановский Р.А.*, ²Сиколенко В.В., ³Риттер К.

¹ Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь

² Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

³ Institut Laue Langevin, Grenoble, France

*rommelfiz1@gmail.com

Недавно были получены анион-дефицитные слоистые кобальтиты $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{3-\gamma}$, которые являются преимущественно антиферромагнитными с температурой Нееля выше комнатной. Кристаллическая структура $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{3-\gamma}$ состоит из чередующихся анион-дефицитных слоев $\text{CoO}_{4+\delta}$ и слоев состоящих из октаэдров CoO_6 [1]. Соединения $\text{Sr}_3\text{LnCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ характеризуются высокой температурой магнитного упорядочения, которая достигает 360 К [2]. Ниже температуры магнитного упорядочения появляется спонтанная намагниченность, достигающая максимального значения вблизи комнатной температуры [2]. Кроме того, согласно [2] магнитное упорядочение сопровождается появлением сверхструктуры типа $4\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$ и кристаллическая структура описывается моноклинной группой $A2/m$. Соединения $\text{Sr}_3\text{LnCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ проявляют переход первого рода антиферромагнетик-ферромагнетик [3]. Природа ферромагнитной компоненты в слоистых кобальтитах $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Co}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ является предметом дискуссий, потому нами было проведено исследование промежуточных составов между $\text{SrCoO}_{2.5}$ и $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ для лучшего понимания причин и механизмов появления ферромагнитной компоненты в данных кобальтитах.

В настоящей работе показано, что образец $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{2.63}$ является структурно двухфазным. Основная фаза имеет тетрагонально искаженную элементарную ячейку и описывается пространственной группой $I4/mmm$. Уширение рефлексов с индексами, соответствующими удвоению параметра c элементарной ячейки, указывает на отсутствие строгой трансляционной симметрии вдоль оси c . Наличие уширенного сверхструктурного рефлекса, наблюдаемого на малых углах на рентгенограммах при температуре меньше 400 К, объясняется наличием моноклинной фазы, содержание которой значительно меньше чем тетрагональной, но которая является доминирующей в составе $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$. Спонтанная намагниченность появляется при формировании моноклинной фазы. Магнитная структура является преимущественно антиферромагнитной G-типа с магнитными моментами 1.5 μ_B в слоях из октаэдров CoO_6 и 2 μ_B в анион-дефицитных $\text{CoO}_{4+\gamma}$ слоях.

В результате рентгеноструктурного анализа было обнаружено сильное уширение рефлексов с индексами 103, 202, 206 и т. д., связанное с удвоением параметра элементарной ячейки вдоль оси c (вставка рис. 1). Такое уширение рефлексов вероятнее всего обусловлено отсутствием строгой трансляционной симметрии вдоль оси c . Кроме того, на рентгенограммах в области малых углов ($4^\circ - 4.5^\circ$) наблюдается сильно уширенный сверхструктурный рефлекс, который присутствовал вплоть до температуры 400 К (вставка рис. 1). Наличие данного сверхструктурного рефлекса скорее всего связано с существованием моноклинно искаженной фазы, так как он описывается в рамках сверхструктуры, присущей пространственной группе $A2/m$.

Основная структурная фаза $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-\gamma}$ была рассчитана в тетрагональной пространственной группе $I4/mmm$ с элементарной ячейкой типа $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$. Фазовых переходов для этой фазы в исследуемом температурном интервале не наблюдалось.

С увеличением содержания ионов иттрия до $x = 0.2$ на рентгенограммах наблюдается появление дополнительных рефлексов 111 и $\bar{1}\bar{1}1$, которые исчезают при температуре выше 350 К. Эти рефлексы могут быть описаны в рамках пространственной группы $A2/m$ и ячейки типа $4\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$ (рисунок 2). Появление этих рефлексов возможно связано с спиновым переходом ионов Co или орбитальным упорядочением в слоях CoO_6 , как это было показано ранее для системы $\text{Sr}_{3.12}\text{Er}_{0.88}\text{Co}_4\text{O}_{10.5}$ при температуре ниже 360 К [2]. При увеличении температуры выше 350 К наблюдается фазовый переход первого рода, сопровождающийся кристаллоструктурным переходом в рамках пространственной группы $A2/m$ к ячейке типа $2\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$.

Уточненное из нейтронографических данных содержание кислорода в образце близко к 2.63 , что означает, что ион кобальта находится в трехвалентном состоянии. Анализ нейтронографических данных, полученных при температуре 10 К, показал, что основной магнитный вклад присутствует в рефлексах 110 , 112 , 202 , 211 , где индексы относятся к ячейке типа $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$. Из этого следует, что базовая магнитная структура может быть описана антиферромагнитным упорядочением G -типа с магнитной ячейкой типа $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ с двумя различными магнитными позициями в слоях из октаэдров CoO_6 и анион-дефицитных слоях. Магнитные моменты в анион-дефицитных слоях и в слоях из октаэдров CoO_6 при температуре 10 К равны $2 \mu_B$ и $1.5 \mu_B$ соответственно. При температуре 400 К магнитный вклад не выявлен.

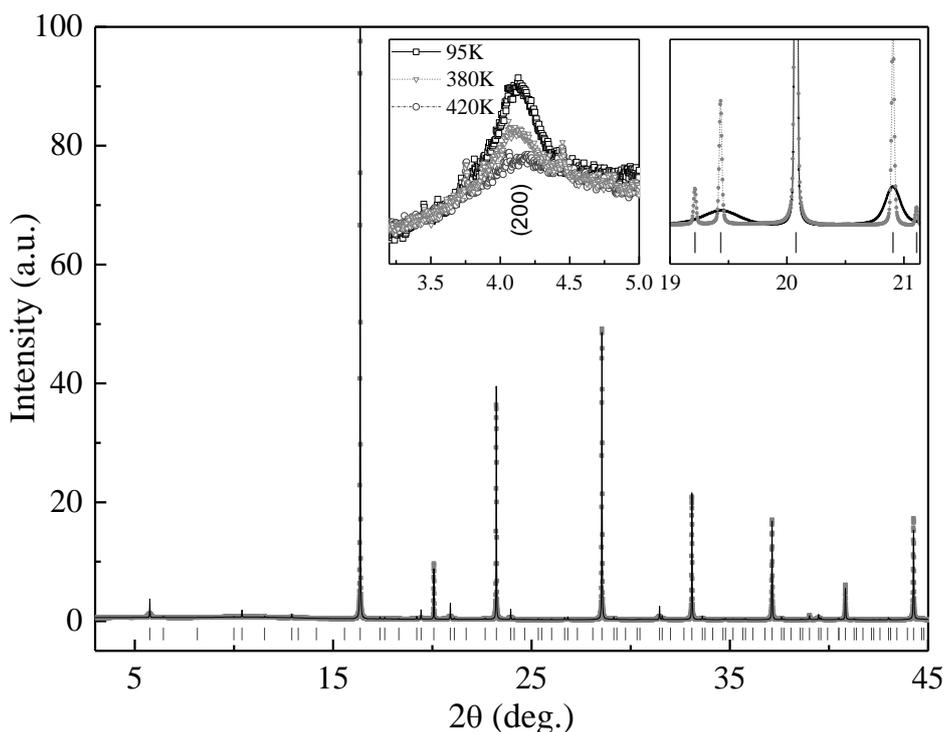


Рисунок 1 Рентгенограмма образца $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-\gamma}$ при 100 К. Штрихами показаны брэгговские рефлексы, измеренный (черная линия) и рассчитанный (серая линия) профили рентгенограммы. На вставках показаны уширение пиков на углах 19 - 21 и сверхструктурный рефлекс (200) при температурах 95 К, 380 К и 420 К.

Согласно данным магнитных измерений была грубо оценена температура Нееля, которая составляет около $T_N \approx 380$ К. С уменьшением температуры от 320 К до 5 К намагниченность сначала увеличивается, достигая максимального значения 0.5 ему/г при $T \approx 130$ К, а затем слегка уменьшается.

Коэрцитивная сила при гелиевой температуре составляет 0.75 Т и с ростом температуры до 220 К, как и намагниченность, слабо меняется. Величина остаточной намагниченности составляет ~ 0.022 μ_B на ион кобальта (0.65 ему/г) при температуре 5 К и незначительно уменьшается до 0.017 μ_B на ион кобальта (0.5 ему/г) при температуре 220 К. Насыщения намагниченности в полях до 14 Т не наблюдалось. Намагниченность при 5 К и 220 К в поле 14 Т приблизительно равна.

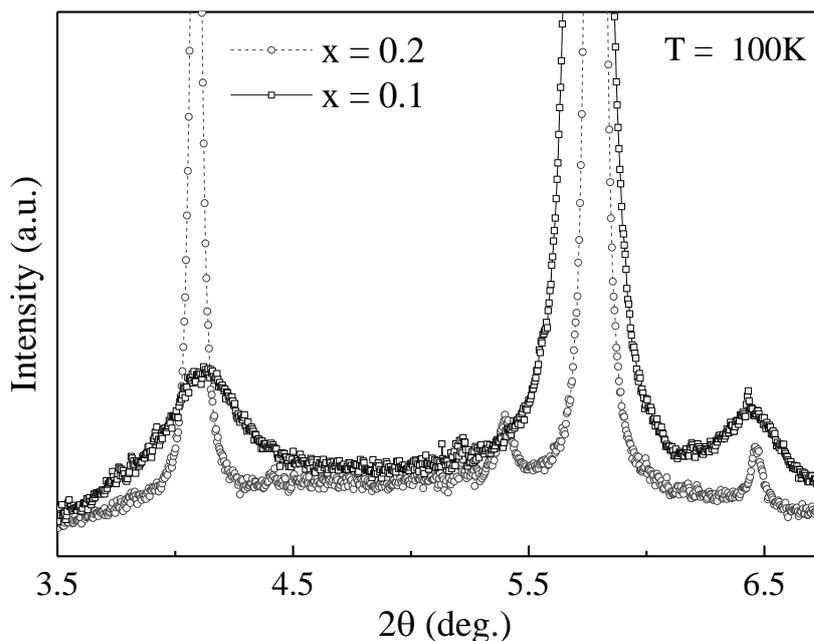


Рисунок 2 Рентгенограммы образцов $Sr_{0.9}Y_{0.1}CoO_{3-\gamma}$ и $Sr_{0.8}Y_{0.2}CoO_{3-\gamma}$ при температуре 100К на углах 3.5-6.5.

Полученные данные свидетельствуют о том, что кристаллическая структура при увеличении содержания иттрия в системе $Sr_{1-x}Y_xCoO_{2.63+\gamma}$ меняется от тетрагональной $P4/mmm$ ($a_p \times a_p \times 2a_p$) до моноклинной $A2/m$ через промежуточную тетрагональную фазу $I4/mmm$ ($2a_p \times 2a_p \times 4a_p$) в которой нет строгой трансляционной симметрии вдоль оси c . Одновременное исчезновение моноклинной фазы и спонтанной намагниченности является доказательством того, что тип кристаллической структуры определяет возникновение ферромагнитной компоненты.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф18Р-159)

ЛИТЕРАТУРА

- [1] И.О. Троянчук, Д.В. Карпинский, В.М. Добрянский, А.Н. Чобот, А.П. Сазонов. ЖЭТФ 135, 490 – 497 (2009).
- [2] S. Ishiwata, W. Kobayashi, I. Terasaki, K. Kato, M. Takata. Phys. Rev. B 75, 220406-1 – 4 (2007).
- [3] И.О. Троянчук, М.В. Бушинский, В.М. Добрянский, Н.В. Пушкарев. Письма в ЖЭТФ 94, 930 – 933 (2011).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ТЕРМО-ЭДС И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $Mn_{1-x}Dy_xTe$

¹Маковецкий Г.И.*, ¹Галяс А.И., ²Наумов Н.Г., ²Афиногенов Е.А., ¹Кривченя Д.А.,
¹Лапотко П.Ю., ¹Аплевич А.В.

¹ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению" П. Бровки, 19, Минск, Беларусь 220102

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

* *makovets@ifftp.bas-net.by*

Термоэлектрические материалы представляют собой особый интерес в качестве источников электрического тока для удаленных и труднодоступных объектов. Из исследовавшихся в институте соединений с точки зрения транспортных свойств перспективным представлялось соединение монотеллурид марганца. Он является полупроводником *p*-типа с шириной запрещенной зоны $\sim 0,7$ эВ. Представлялось перспективным исследовать влияние малых добавок лантаноидов Gd, Dy, Yb на его термоэлектрические свойства.

Образцы системы $Mn_{1-x}Dy_xTe$ синтезированы методом твердофазных реакций в вакуумных кварцевых ампулах при температуре спекания 1200 К. В процессе приготовления образцов использованы заранее синтезированные порошки чистого теллурида марганца. Отжиг и закалка измельченной шихты после первичного синтеза, а также последующих циклов прогрева, закалки и измельчения, проведены при температуре 1200 К. Всего было синтезировано четыре образца системы следующих составов: $Mn_{0,999}Dy_{0,001}Te$, $Mn_{0,9923}Dy_{0,0077}Te$, $Mn_{0,9917}Dy_{0,0083}Te$ и $Mn_{0,9864}Dy_{0,0136}Te$. Образцы обладали гексагональной структурой NiAs-типа. Для наглядности, на рис. 1 приведена рентгенограмма образца $Mn_{0,9917}Dy_{0,0083}Te$.

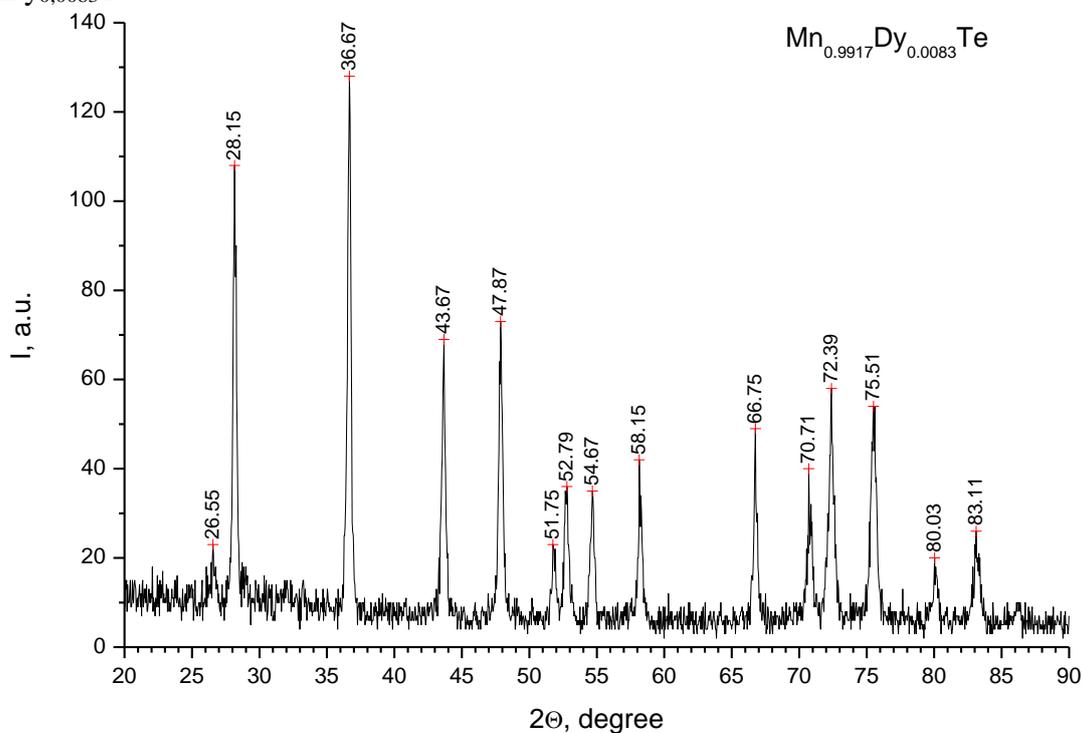


Рисунок 1. Рентгенограмма образца $Mn_{0,9917}Dy_{0,0083}Te$

Измерения удельной электропроводности образцов твердых растворов системы $Mn_{1-x}Dy_xTe$ выполнены методом компенсации на постоянном токе четырёхзондовым методом в вакуумированной измерительной ячейке. Нагрев образца осуществлялся с помощью наружного электронагревателя. При низкотемпературных измерениях наружный нагреватель заменялся криостатом с жидким азотом. Измерения проводились в вакууме при нагреве и охлаждении при двух направлениях тока.

Результаты измерений удельной электропроводности образцов системы $Mn_{1-x}Dy_xTe$ в виде зависимости $\ln \sigma = f(10^3/T)$ представлены на рис. 2.

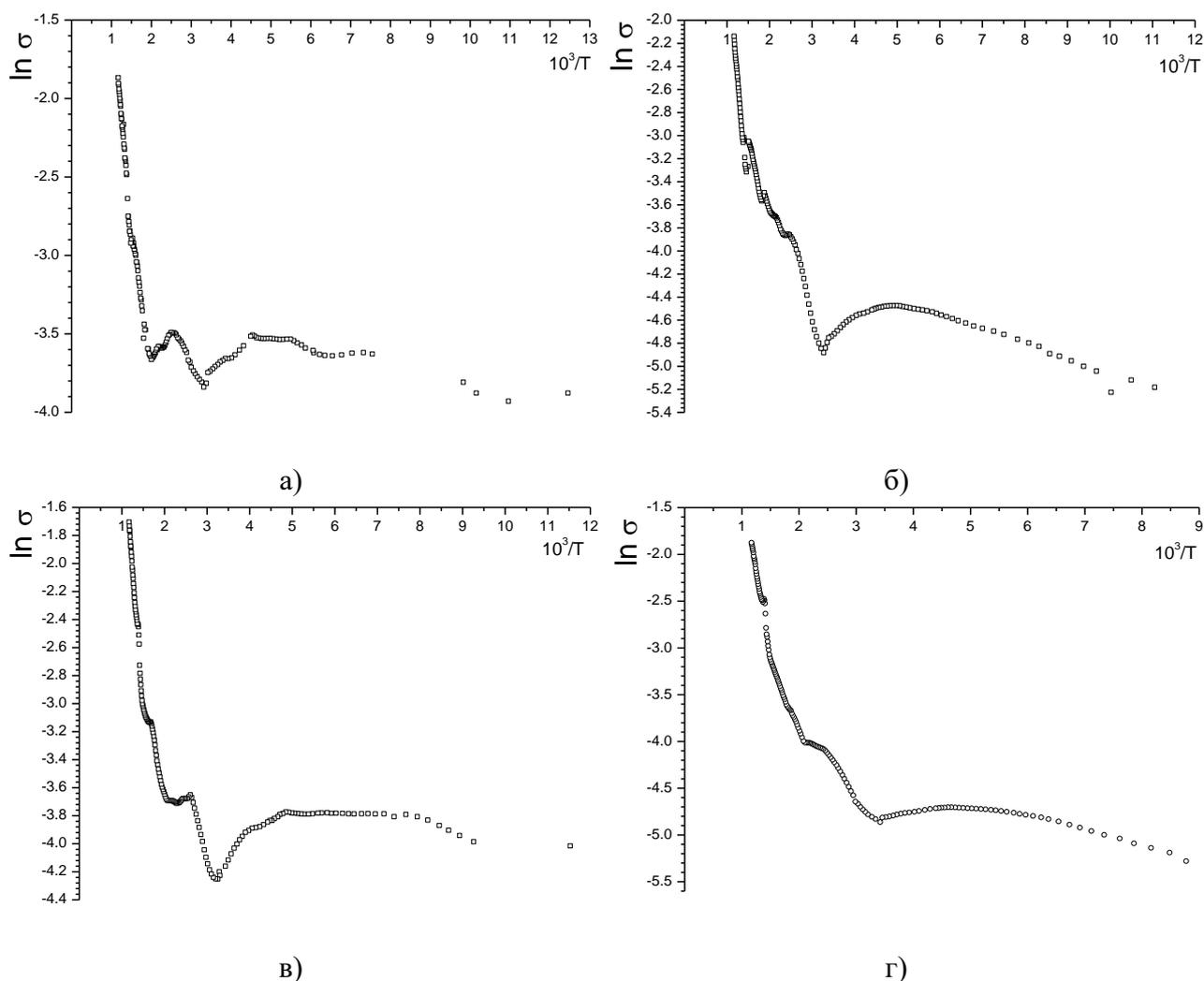


Рисунок 2. Температурная зависимость удельной электропроводности в координатах $\ln \sigma = f(10^3/T)$ образцов твердых растворов системы $Mn_{1-x}Dy_xTe$: а) $Mn_{0.999}Dy_{0.001}Te$, б) $Mn_{0.9923}Dy_{0.0077}Te$, в) $Mn_{0.9917}Dy_{0.0083}Te$, г) $Mn_{0.9864}Dy_{0.0136}Te$

Область собственной проводимости в сплаве $Mn_{0.999}Dy_{0.001}Te$ начинается при температурах выше 680 К. При увеличении содержания диспрозия в сплавах заметно увеличение температуры начала собственной проводимости. Величина ширины запрещенной зоны сплавов системы, оцененная из результатов измерений температурной зависимости электропроводности от температуры, равна 0,74-0,75 эВ, т.е. практически такая же как у чистого теллурида марганца.

Результаты исследований температурной зависимости термо-ЭДС в области температур 90-860 К образцов системы $Mn_{1-x}Dy_xTe$ представлены на рис.3.

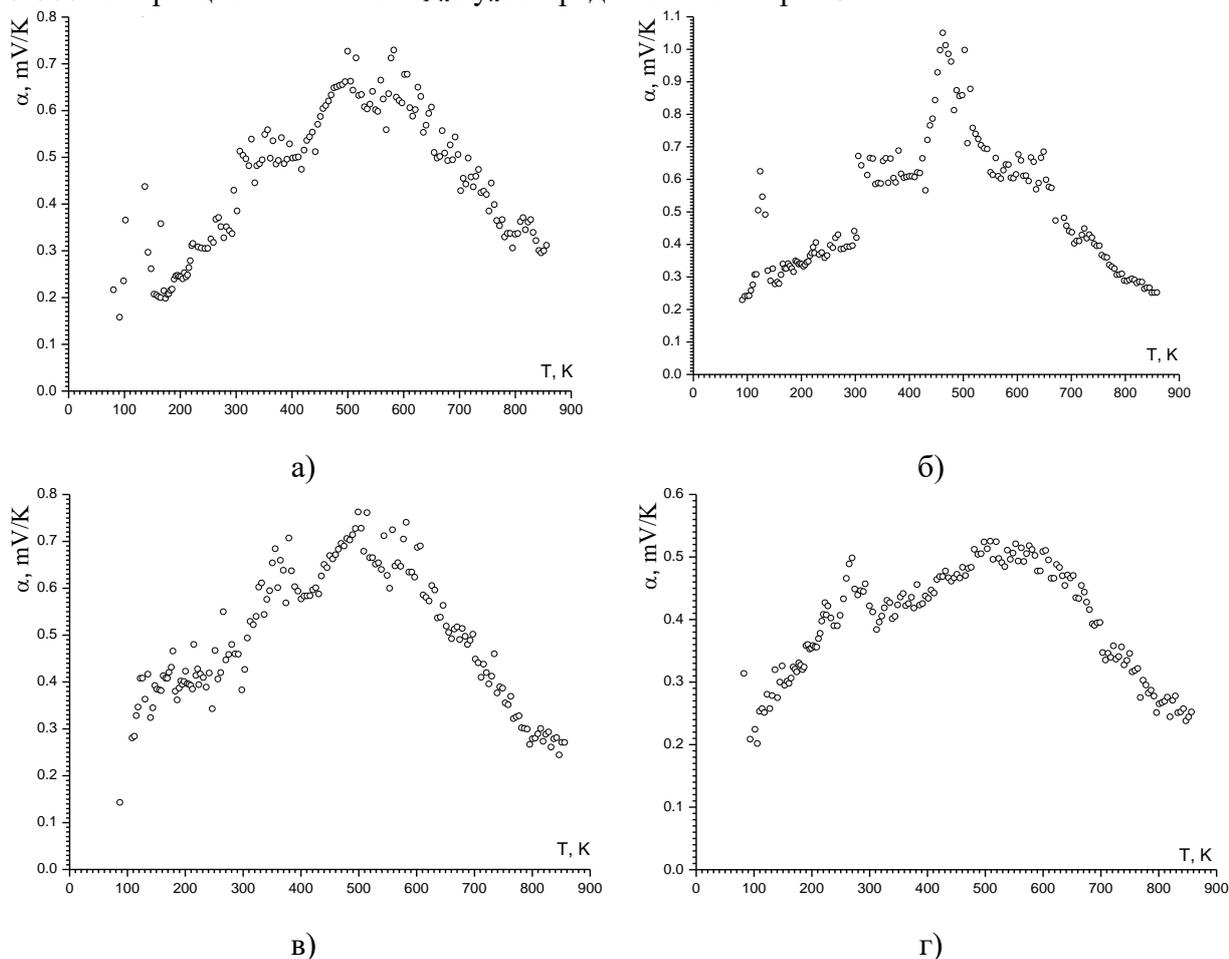


Рисунок 3. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС образцов твердых растворов системы $Mn_{1-x}Dy_xTe$: а) $Mn_{0.999}Dy_{0.001}Te$, б) $Mn_{0.9923}Dy_{0.0077}Te$, в) $Mn_{0.9917}Dy_{0.0083}Te$, г) $Mn_{0.9864}Dy_{0.0136}Te$

Не трудно убедиться, что коэффициент термо-ЭДС α при температуре исследованных сплавов 100 К по величине близок к ~ 300 мкВ/град. При повышении температуры образцов до ~ 500 К величина коэффициента термо-ЭДС проходит через максимум (500-800 мкВ/град) и затем понижается до 200 мкВ/град при температурах, близких к 800 К. Температура максимальных значений коэффициента термо-ЭДС сплавов исследуемой системы соответствует началу их области собственной проводимости.

Результаты исследований температурной зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости сплавов системы $Mn_{1-x}Dy_xTe$ представлены на рис. 4.

Сравнение результатов измерений образцов составов $Mn_{0.9923}Dy_{0.0077}Te$ и $Mn_{0.9917}Dy_{0.0083}Te$ показывает, что даже малое увеличение содержания диспрозия в образце заметно влияет на ход температурных зависимостей намагниченности и магнитной восприимчивости. Дальнейшее увеличение содержания диспрозия в образце до состава $Mn_{0.9864}Dy_{0.0136}Te$ приводит к тому, что в области низких температур магнитное упорядочение образца можно характеризовать как ферромагнитное (рис. 4г).

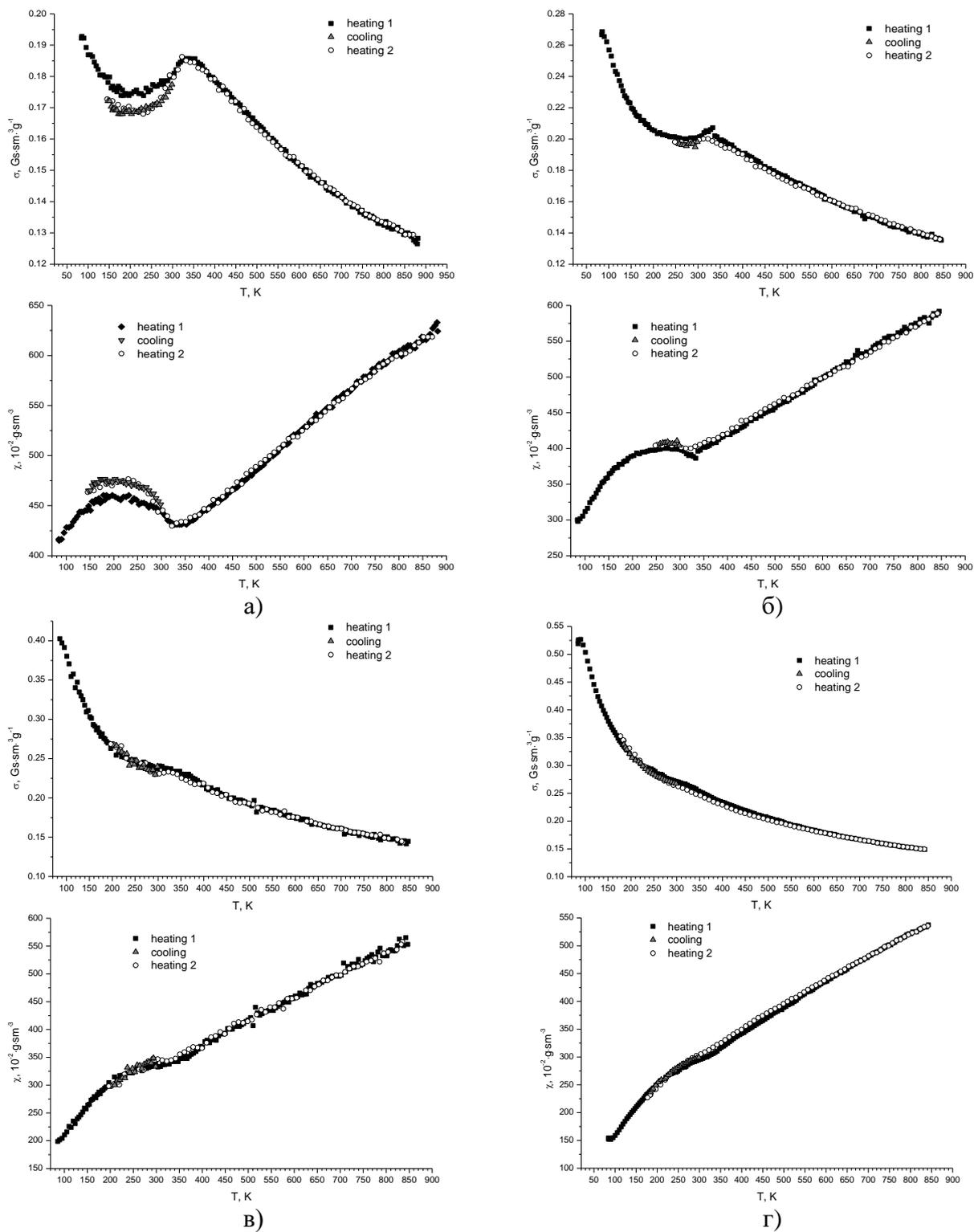


Рисунок 4 Температурная зависимость намагниченности и магнитной восприимчивости образцов твердых растворов системы Mn_{1-x}Dy_xTe: а) Mn_{0.999}Dy_{0.001}Te, б) Mn_{0.9923}Dy_{0.0077}Te, в) Mn_{0.9917}Dy_{0.0083}Te, г) Mn_{0.9864}Dy_{0.0136}Te

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМ $Mn_{1-x}Gd_xTe$ И $Mn_{1-x}Yb_xTe$

¹Маковецкий Г.И.*, ¹Галяс А.И., ²Наумов Н.Г., ²Афиногенов Е.А., ¹Кривченя Д.А.,
¹Лапотко П.Ю., ¹Аплевич А.В.

¹ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению" П. Бровки, 19, Минск, Беларусь 220102

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

* *makovets@iftp.bas-net.by*

Возможность применения термоэлектрических устройств определяется их термоэлектрической эффективностью. При поиске эффективных термоэлектрических материалов основное внимание уделяется полупроводникам [1, 2]. С точки зрения поиска перспективных термоэлектрических материалов несомненного внимания заслуживают твердые растворы на основе монотеллурида марганца.

Кроме сплавов системы $Mn_{1-x}Dy_xTe$ также исследованы электрические, термоэлектрические и магнитные свойства твердых растворов систем $Mn_{1-x}Gd_xTe$ и $Mn_{1-x}Yb_xTe$. В процессе их приготовления использовались заранее синтезированные порошки чистого теллурида марганца. Всего было синтезировано пять образцов каждой системы следующих составов: $Mn_{0,992}Gd_{0,008}Te$, $Mn_{0,99}Gd_{0,01}Te$, $Mn_{0,972}Gd_{0,028}Te$, $Mn_{0,961}Gd_{0,039}Te$, $Mn_{0,958}Gd_{0,042}Te$ и $Mn_{0,998}Yb_{0,002}Te$, $Mn_{0,9973}Yb_{0,0027}Te$, $Mn_{0,9959}Yb_{0,0041}Te$, $Mn_{0,9942}Yb_{0,0058}Te$, $Mn_{0,9915}Yb_{0,0085}Te$. Рентгенографически подтверждена однофазность всех образцов обеих систем.

Измерения удельной электропроводности образцов указанных систем выполнены компенсационным методом в вакууме. Результаты измерений удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС образца $Mn_{0,992}Gd_{0,008}Te$ в интервале температур 80-900 К представлены на рис. 1.

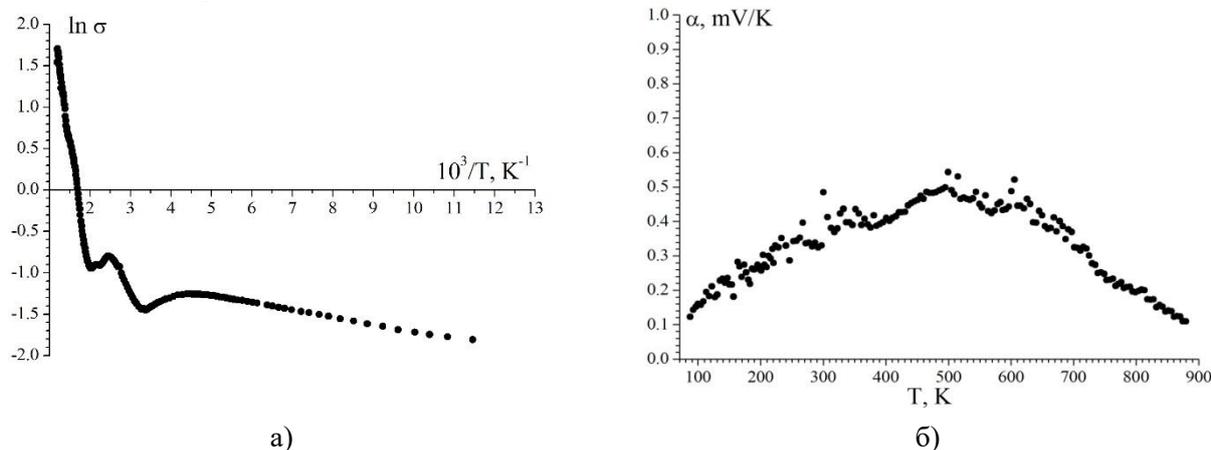


Рисунок 1. а) Температурная зависимость удельной электропроводности образца $Mn_{0,992}Gd_{0,008}Te$;
б) Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС образца $Mn_{0,992}Gd_{0,008}Te$.

Изменение зависимостей $\ln \sigma = f(10^3/T)$ и $\alpha = f(T)$ образца состава $Mn_{0,992}Gd_{0,008}Te$ приведено на рис. 1а, б. Оцененная из хода логарифмической зависимости электропроводности от температуры в области собственной проводимости ширина запрещенной зоны этого образца близка к 0,7 эВ. Из рис. 1б видно, что коэффициент термо-ЭДС образца того же состава максимален и равен ~500 мкВ/град при температуре 500 К (начало области

собственной проводимости) и плавно понижается до 100-120 мкВ/град при понижении температуры до 80 К и её повышении до 850 К.

Результаты исследования электрических и термоэлектрических свойств образца состава $Mn_{0.961}Gd_{0.039}Te$ представлены на рис.2.

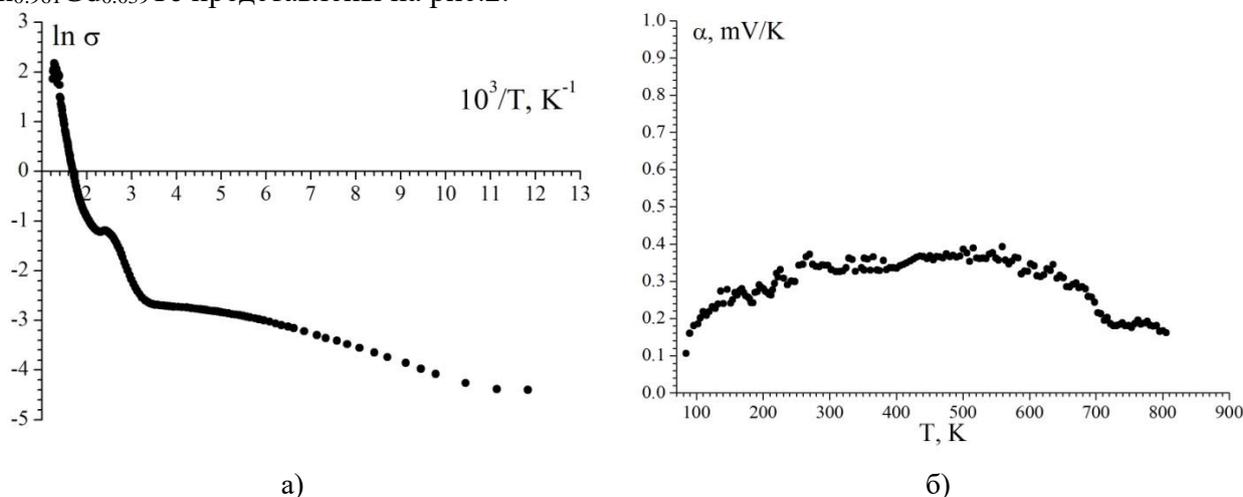


Рисунок 2. а) Температурная зависимость удельной электропроводности образца $Mn_{0.961}Gd_{0.039}Te$;

б) Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС $\alpha = f(T)$ образца $Mn_{0.961}Gd_{0.039}Te$

Ход кривой зависимости $\ln \sigma = f(10^3/T)$ (рис. 2а) свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости исследованного состава. Область собственной проводимости у него близка к 500 К. Величина ширины запрещенной зоны, определенная из хода зависимости $\ln \sigma = f(10^3/T)$, равна 0,7 эВ. Коэффициент термо-ЭДС (рис. 2б) плавно возрастает от 125 мкВ/град при 80 К до 350 мкВ/град при 250 К и затем остается практически постоянным до 650 К. При дальнейшем повышении температуры коэффициент термо-ЭДС понижается до 200 мкВ/град.

Электрические и термоэлектрические свойства сплава $Mn_{0.958}Gd_{0.042}Te$ также исследованы в области температур 80-800 К. Величина ширины запрещенной зоны, определенная из хода кривой зависимости $\ln \sigma = f(10^3/T)$, равна 0,74 эВ. Область собственной проводимости отмечается при температурах выше 500 К. Коэффициент термо-ЭДС в области температур 380-510 К превышает 500 мкВ/град, а при температурах 80 К и выше 740 К понижается до 120-125 мкВ/град.

Результаты исследований электрических и термоэлектрических свойств сплавов системы $Mn_{1-x}Yb_xTe$ представлены на рис. 3.

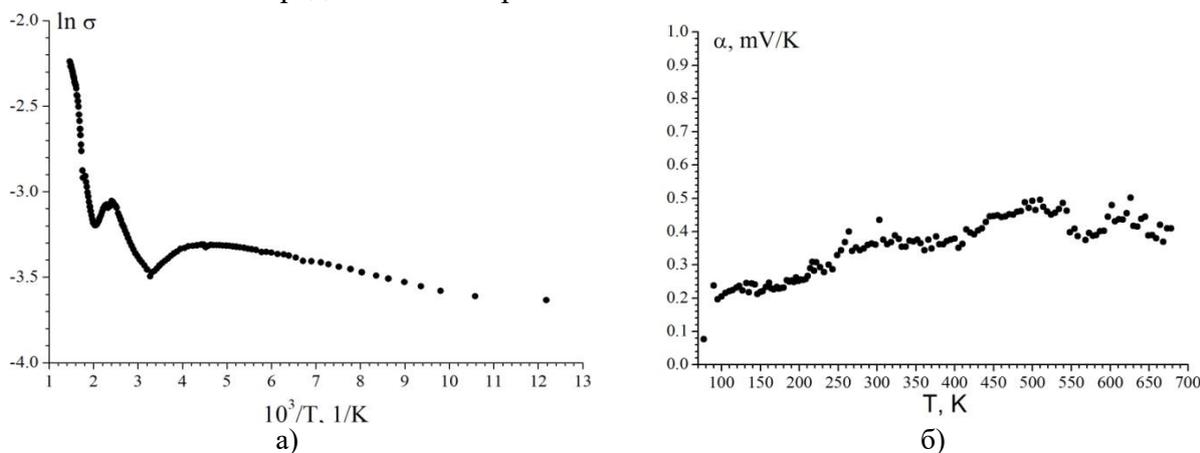


Рисунок 3. а) Температурная зависимость удельной электропроводности образца $Mn_{0.998}Yb_{0.002}Te$;

б) Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС $\alpha = f(T)$ образца $Mn_{0.998}Yb_{0.002}Te$

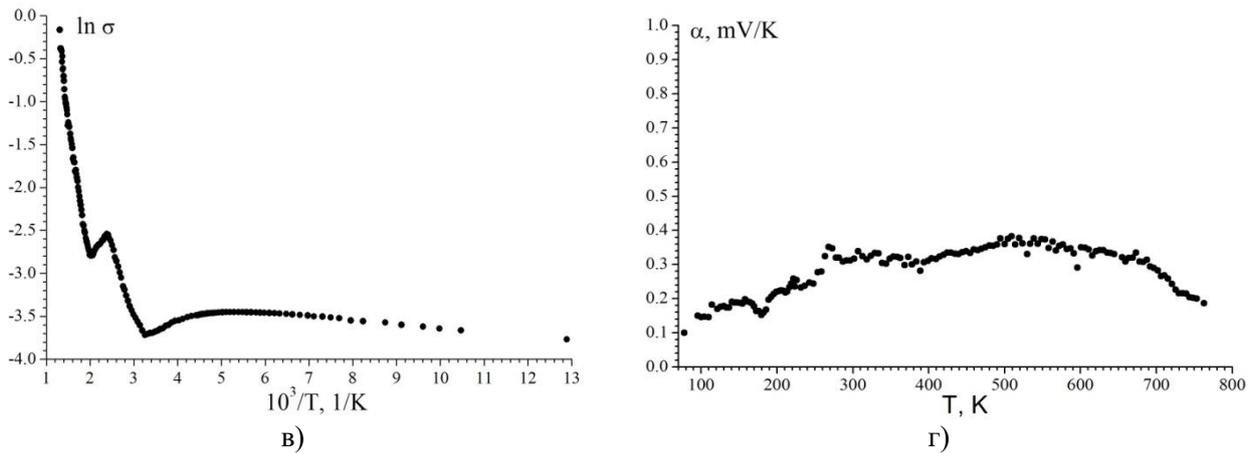


Рисунок 3. в) Температурная зависимость удельной электропроводности образца $Mn_{0.9959}Yb_{0.0041}Te$; г) Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС $\alpha = f(T)$ образца $Mn_{0.9959}Yb_{0.0041}Te$

Зависимость $\ln \sigma = f(10^3/T)$ образца состава $Mn_{0.998}Yb_{0.002}Te$ приведена на рис. 3а и имеет вид характерный для полупроводника. Область собственной проводимости наступает при температуре близкой к 500 К. Величина ширины запрещенной зоны, оцененная из хода указанной зависимости в области собственной проводимости, равна 0,7 эВ. Коэффициент термо-ЭДС образца (рис 3.б) при 100 К равен ~ 200 мкВ/град, затем возрастает, достигая максимального значения ~ 500 мкВ/град в начале области собственной проводимости.

Зависимость $\ln \sigma = f(10^3/T)$ твердого раствора состава $Mn_{0.9959}Yb_{0.0041}Te$ приведена на рис. 3в. Величина ширины запрещенной зоны оценена равной 0,7 эВ. Область собственной проводимости у образца указанного состава наступает в интервале температур 500-550 К. Коэффициент термо-ЭДС при температуре жидкого азота равен ~ 100 мкВ/град (рис. 3г). Затем, при повышении температуры возрастает, достигая максимального значения ~ 350 мкВ/град в области собственной проводимости при 520 К и плавно понижается до ~ 200 мкВ/град при 750 К.

Результаты исследований температурной зависимости магнитной восприимчивости твердых растворов $Mn_{0.972}Gd_{0.028}Te$ и $Mn_{0.958}Gd_{0.042}Te$ представлены на рис. 4 и 5.

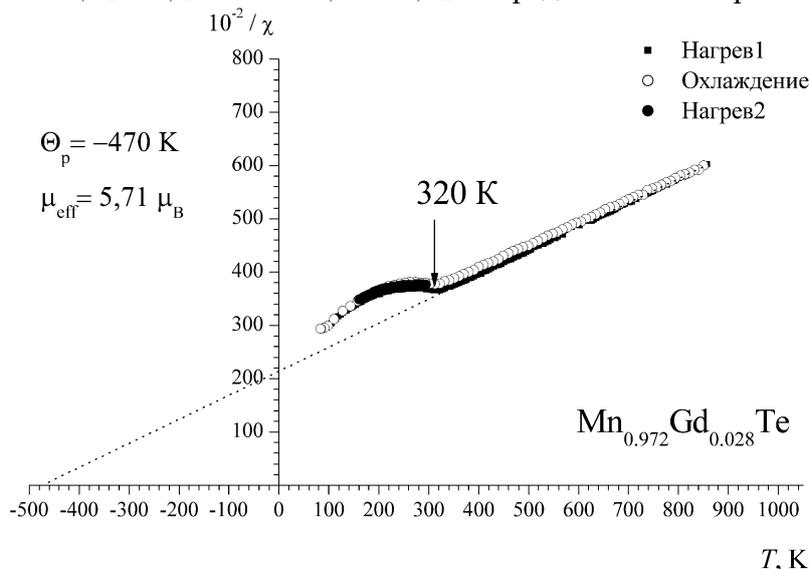


Рисунок 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости твердого раствора $Mn_{0.972}Gd_{0.028}Te$

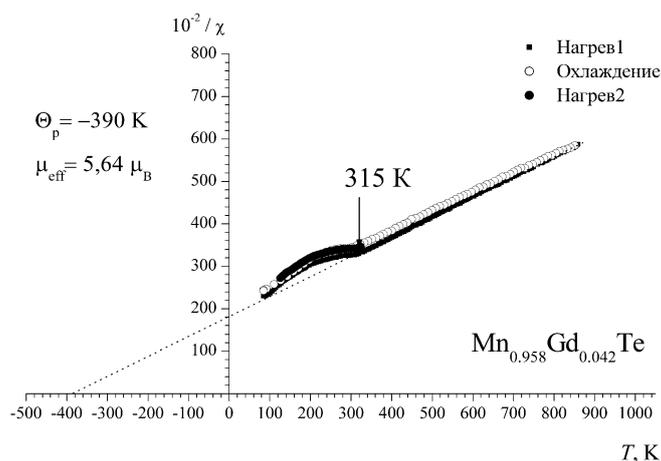


Рисунок 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Mn}_{0.958}\text{Gd}_{0.042}\text{Te}$

Анализ кривых температурной зависимости обратной величины магнитной восприимчивости показывает, что увеличение содержания гадолиния в образцах приводит к снижению величины температуры Нееля от 335 К в твердом растворе $\text{Mn}_{0.992}\text{Gd}_{0.008}\text{Te}$ до 300 К в твердом растворе состава $\text{Mn}_{0.961}\text{Gd}_{0.039}\text{Te}$.

На рис. 6 (а, б) приведены результаты исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости и намагниченности твердых растворов $\text{Mn}_{0.9973}\text{Yb}_{0.0027}\text{Te}$ и $\text{Mn}_{0.9915}\text{Yb}_{0.0085}\text{Te}$.

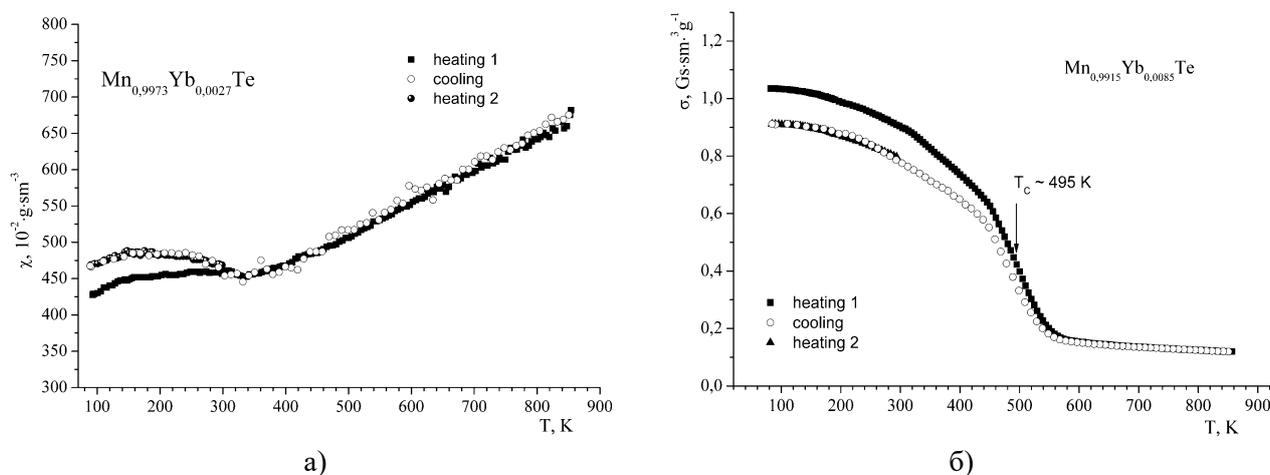


Рисунок 6. а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Mn}_{0.9973}\text{Gd}_{0.0027}\text{Te}$ б) Температурная зависимость намагниченности твердого раствора $\text{Mn}_{0.9915}\text{Gd}_{0.0085}\text{Te}$

Из рисунков видно, что замещение марганца иттербием в образцах составляло доли молекулярных процентов. Однако, в однофазных образцах оно приводит к значительным изменениям характера магнитного упорядочения.

[1] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, Nature (London) 413, 597 (2001)

[2] B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, Science 272, 1325 (1996). Hsu et al., Science 303, 818 (2004).

МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАНТАН-БАРИЕВЫХ КОБАЛЬТИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА

¹Мантыцкая О.С.*, ¹Терешко Н.В., ¹Бушинский М.В., ²Пастушонок С.Н.

¹ГНПО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», ул.П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь,
²УО "Военная академия Республики Беларусь",
пр. Независимости 220, 220057 Минск, Беларусь

**mantytskaja@physics.by*

Кобальтиты редкоземельных элементов со структурой перовскита, замещенные щелочноземельными ионами, привлекают большое внимание исследователей наличием фазовых переходов, связанных с изменением спинового состояния ионов трехвалентного кобальта, а также с корреляцией магнитных и электротранспортных свойств [1].

Помимо замещения редкоземельных ионов щелочноземельными существует другой способ управления магнитными и электрическими свойствами кобальтитов – путем изменения в них содержания кислорода. Было установлено, что с уменьшением содержания кислорода в $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ наблюдается переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние, при этом обе фазы могут сосуществовать и являются кубическими, причем антиферромагнитная фаза имеет больший параметр ячейки [2]. В работах [3, 4] показано, что уменьшение содержания кислорода в кобальтитах типа $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ведет к стабилизации антиферромагнитного состояния G- типа, так же как в $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Целью данной работы является установление связи между спиновым состоянием ионов кобальта, магнитными и электротранспортными свойствами сильно замещенных ионами Ba^{2+} кобальтитов со структурой перовскита. Ионы Ba^{2+} имеют большой ионный радиус, что должно стабилизировать ионы Co^{3+} в высокоспиновом состоянии, а дефицит кислорода уменьшает ковалентную составляющую химической связи

Образцы $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{3-\delta}$ были получены методом твердофазных реакций на воздухе из реактивов высокой степени чистоты La_2O_3 , BaCO_3 и Co_3O_4 . Предварительный синтез был проведен при 1000 °С. Окончательный синтез $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{3-\delta}$ проводился при 1200 °С в течение 14 и 10 часов соответственно. Затем образцы охлаждались со скоростью 100 °С/час до комнатной температуры. Содержание кислорода меняли путем последующих отжигов при температурах 400-500 °С.

Характер температурных зависимостей намагниченности образцов $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.18; 0.2$) и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.1; 0.15$), свидетельствует о разном типе основного магнитного состояния составов с различным содержанием кислорода.

Поведение FC и ZFC намагниченностей состава $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.8}$ можно объяснить существованием слабой ферромагнитной компоненты и существенной магнитной анизотропией (рис.1(а)). Кривые ZFC и FC расходятся при 200 К, где возникает спонтанная намагниченность. FC и ZFC зависимости намагниченности отожженного образца $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ имеют ярко выраженный максимум при 110 – 115 К, как в исходном незамещенном LaCoO_3 . При 155 К изменение намагниченности в зависимости от температуры максимально (рис.1(б)) Поведение температурных зависимостей намагниченности хорошо объясняется конкуренцией доминирующего ферромагнитного взаимодействия при высоких температурах и антиферромагнитного при низких температурах. При понижении температуры

от 125 К до 4 К наблюдается постепенная смена типа магнитного состояния от близкого к ферромагнитному до антиферромагнитного.

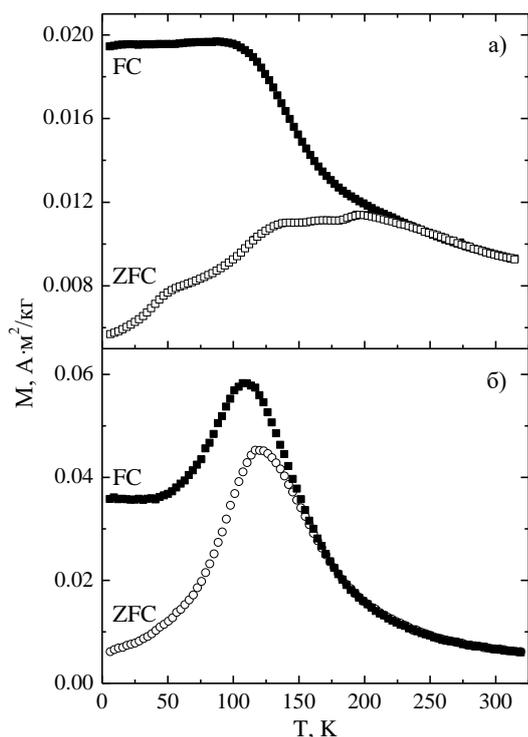


Рисунок 1 - Температурные зависимости ZFC- и FC- намагниченности составов $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.8}$ (а) и $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ (б), измеренные в поле 0.02 Тл.

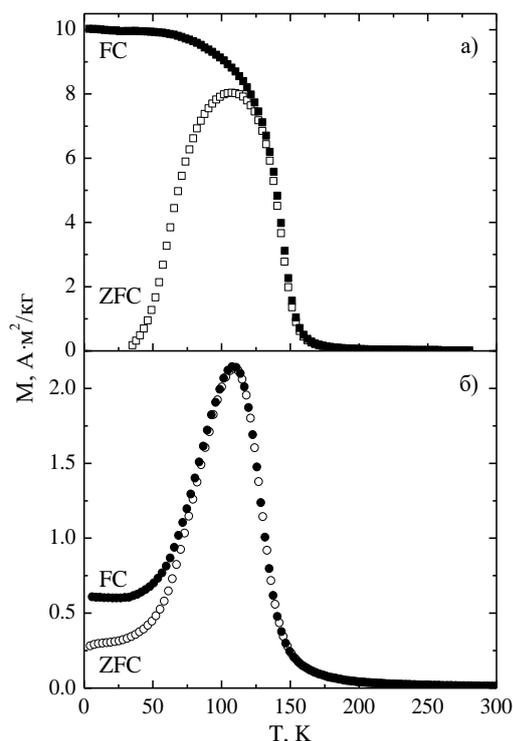


Рисунок 2 - Температурные зависимости ZFC- и FC- намагниченности составов $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$ (а) и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ (б), измеренные в поле 0.02 Тл.

Температурная зависимость FC-намагниченности образца $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$ характерна для ферромагнитного состояния. Точка Кюри для этого образца составляет около 150 К (рис. 2(а)). На температурной зависимости намагниченности $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ наблюдается ярко выраженный максимум при 110 К и спад намагниченности при дальнейшем понижении температуры (рис. 2(б)). Это может быть объяснено доминированием ферромагнитных взаимодействий в области температур 300 – 110 К, а в области 110 – 4 К – антиферромагнитных.

Полевые зависимости намагниченности состава $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.8}$ показали, что при повышении температуры до 100 К коэрцитивная сила сильно уменьшается, а намагниченность слабо меняется. Наблюдался небольшой магнитный гистерезис намагниченности в областях полей $\sim 2.5 - 13$ Тл при температуре 6 К. У отожженного образца $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.9}$ при повышении температуры обнаружено сильно выраженное повышение намагниченности, коэрцитивная сила при повышении температуры сильно уменьшается. Полевой гистерезис наблюдается в полях $\sim 0.5 - 13.5$ Тл при температуре 6 К и практически не заметен при температуре 100 К.

Полевая зависимость намагниченности состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$ при 5 К характерна как для неоднородного ферромагнетика, так как намагниченность в поле до 14 Тл не насыщается. С ростом температуры коэрцитивная сила уменьшается. Спонтанная намагниченность составляет $1.75 \mu\text{B}/\text{Co}$ при 5 К.

В восстановленном образце $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ спонтанная намагниченность при 4 К мала и не превышает $0.1 \mu\text{B}/\text{Co}$, однако возрастает в несколько раз при повышении температуры.

Полевой гистерезис намагниченности при 6 К можно объяснить размытым фазовым переходом из антиферромагнитной фазы в ферромагнитную.

При понижении температура ниже 150 К электропроводность состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ резко уменьшается на несколько порядков (рис. 3), что коррелирует с температурой, где наблюдался максимум намагниченности. Магнитосопротивление состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$, достигающее ~ 80 % при температуре 50 К в поле 14 Тл, резко уменьшается с ростом температуры (вставка на рис. 3(a)). На полевой зависимости магнитосопротивления наблюдается гистерезис (вставка на рис. 3(a)). В отсутствие магнитного поля электропроводность состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$ носит полупроводниковый характер (рис. 3(б)). Однако в поле 14 Тл выше температуры Кюри наблюдалось металлоподобное поведение электропроводности. Магнитосопротивление возрастает с понижением температуры, достигая ~ 40 % при температуре 20 К (вставка на рис. 3(б)).

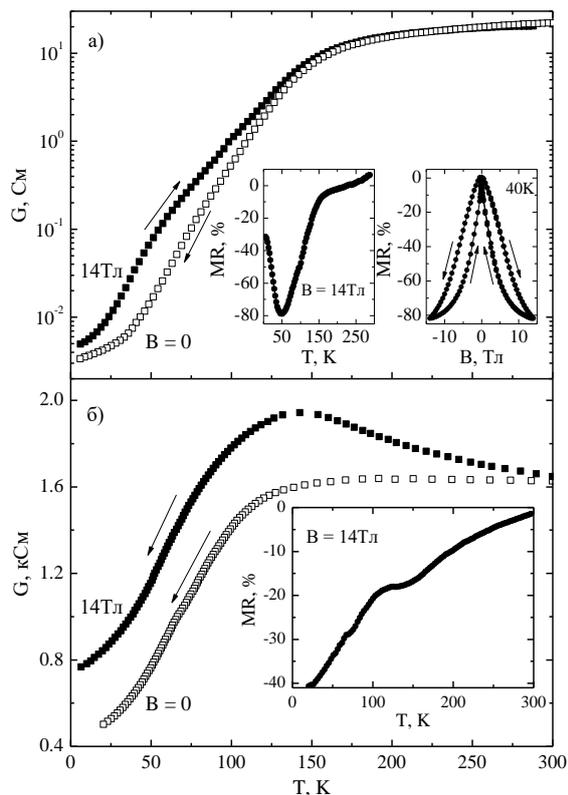


Рисунок 3 - Температурные зависимости электропроводности составов $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ (а) и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$ (б). На вставках показаны температурная и полевая зависимости магнитосопротивления состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ (а) и температурная зависимость магнитосопротивления состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$ (б).

Уменьшение содержания кислорода ведет к стабилизации ионов кобальта в окислительном состоянии 3+ и смене ферромагнитного проводящего состояния на антиферромагнитное диэлектрическое при понижении температуры. Магнитное поле постепенно переводит антиферромагнитное состояние в ферромагнитное. Параметр кубической элементарной ячейки не зависит от температуры. Предполагается, что высокотемпературной ферромагнитной фазе соответствует коллективное промежуточное спиновое состояние ионов кобальта, а низкотемпературной антиферромагнитной – смешанное высоко/низкоспиновое состояние.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф18Р-119).

- [1] Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов и др., УФН 179, 837 (2009).
- [2] I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky et al., Письма в ЖЭТФ 93, 149 (2011).
- [3] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, V. Sikolenko et al., Eur. Phys. J. B 86, 435 (2013) Y. Tokura. Rep. Prog. Phys. 69, 797 (2006).
- [4] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, L.S. Lobanovsky et al., J. Phys.: Condens. Matter 25, 316004 (2013).

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ $Mn_{1.4}Fe_{0.6}P_{0.5}As_{0.5}$

¹Будзински М., ²Вальков В.И., ³Митюк В.И.*, ¹Суровец З., ⁴Ткаченко Т.М.

¹Институт Физики, Университет М.Кюри-Склодовской.20-031 Люблин, Польша

²ГУДонецкий ФТИ им. А.А. Галкина, ул. Р.Люксембург 72. Донецк, Украина 283114

³ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению" П.Бровки, 19, Минск, Беларусь 220102

⁴БГАТУ. Проспект Независимости, 99. Минск, Беларусь 220023

**mitsiuk@physics.by*

Одними из наиболее перспективных материалов для создания магнитных рефрижераторов, работающих в нормальных условиях, являются сплавы системы $MnFeP_{1-y}As_y$. Ранее [1-2] при исследовании магнитных свойств сплавов системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ было показано, что сплав состава $Mn_{1.4}Fe_{0.6}As_{0.5}P_{0.5}$ в температурном диапазоне от 120 до 180 К находится в антиферромагнитном состоянии. Задачей данной работы стало уточнение магнитной фазовой диаграммы в области низких температур методом эффекта Мессбауэра.

Синтез твердого раствора для исследований $Mn_{1.4}Fe_{0.6}P_{0.5}As_{0.5}$ проведен в две стадии. Предварительно, по технологии порошковой металлургии, были получены бинарные и тройные соединения $MnFeAs$, $MnFeP$. Гомогенные смеси порошков $Mn(99,9\%)$, $Fe(99,99\%)$, $As(99,9999\%)$, $P(99,999\%)$, взятых в соответствующих весовых пропорциях, спекались в откачанных до 10^{-4} Торр кварцевых ампулах при температуре $1000^\circ C$ в течение 5 суток с последующим отжигом при $900^\circ C$ в течение 3-х суток и медленным охлаждением. Из-за интенсивной возгонки фосфора и мышьяка наращивание температуры проводили со скоростью ~ 10 град/час.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3М, с использованием CuK_α - монохроматического излучения, шаг сканирования 0.03° , диапазон сканирования $20^\circ - 90^\circ$, экспозиция 3 секунды в каждой точке.

Рентгеновские исследования показали, что образец $Mn_{1.4}Fe_{0.6}P_{0.5}As_{0.5}$ имеет гексагональную структуру типа Fe_2P . В этой структуре при $x=1$ атомы Mn занимают позиции типа 3g (с пирамидальным анионным окружением), атомы Fe – позиции типа 3f (с тетраэдрическим анионным окружением), а атомы As и P – равновероятно распределены по позициям типа 2c и 1b [3]

Мессбауэровские измерения выполнены в геометрии прохождения, режиме постоянных ускорений, в интервале температур от 4К до 291К. Использован источник резонансного γ -излучения ^{57m}Fe (Rh).

Мессбауэровские спектры образца приведены на рис.1.

Спектры образца в области температур от 5К до 150К были обчислены в модели трех секстетов каждый. Каждый спектр в температурном интервале 150-160К представлен тремя секстетами и парамагнитной составляющей, причем при 160К парамагнитная линия составляет уже $\sim 80\%$ интегрального спектра.

Полученное при обчете экспериментальных результатов количество подспектров в мессбауэровских спектрах образца можно объяснить следующим образом. Считается, что соединения $MnFeP_{0.5}As_{0.5}$ ($x=1$) в ближайшем окружении каждого 3f-атома Fe , находятся 4 атома мышьяка или фосфора. Расстояние между атомами $Fe-As$ составляет $2,3083\text{\AA}$; расстояние $Fe-P$ составляет $2,3525\text{\AA}$; межатомные расстояния рассчитаны с помощью программы [4].

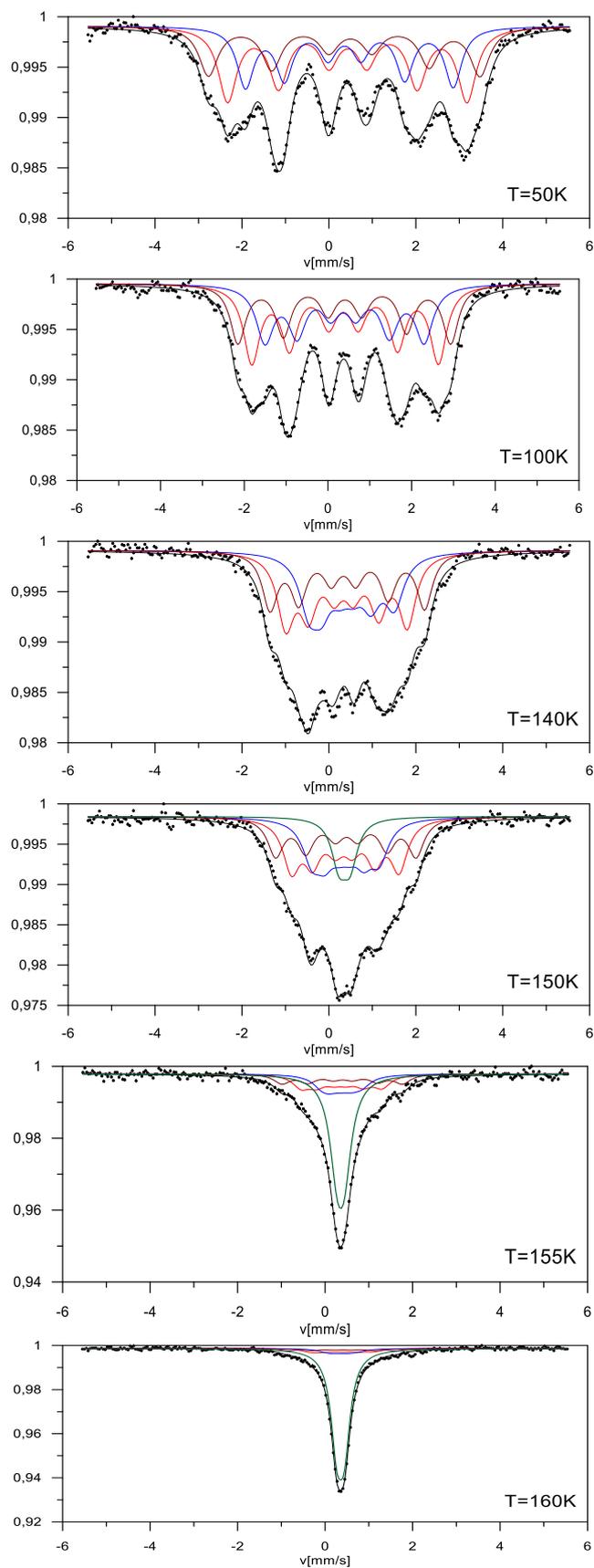


Рисунок 1. Температурные мессбауэровские спектры образца $\text{Mn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5}$

Расстояние между ближайшими атомами железа Fe-Fe в $\text{MnFeP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ составляет 2,7231 Å; расстояние Fe-Mn составляет 2,6395 Å, и то и другое превышает расстояние Fe-As, и Fe-P. Можно предположить, что в соединении $\text{MnFeP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ ($x=1$) на каждый атом Fe, на котором методом ЯГР фиксируются сверхтонкие параметры, через анионы P и As (косвенное антиферромагнитное взаимодействие) существенно влияют 2 ближайших атома марганца и 2 ближайших атома железа. В то же время, есть статистическая вероятность замещения марганцем одного, двух или ни одного из двух атомов железа, ближайших к зафиксированному атому Fe. То есть для состава $\text{MnFeP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ статистически наиболее вероятны 3 варианта локального окружения атома железа. Возникающие три наиболее вероятные электронные конфигурации атома Fe находят отражение в экспериментально наблюдаемых величинах эффективных магнитных полей на ядрах Fe [5]. Если предположить, что указанные конфигурации локального окружения резонансных атомов железа являются наиболее вероятными и для образца состава $\text{Mn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5}$, близкого по составу к $\text{MnFeP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$, то представление спектров в модели трех подспектров в нашем случае также представляется справедливым. Расчет дал хорошее согласие с экспериментом. В то же время, неучтенное разнообразие вариантов окружения резонансного атома дает наблюдаемое уширение линий подспектров. С ростом температуры магнитные взаимодействия заметно ослабевают, что отражается в снижении величин сверхтонких магнитных полей на ядрах атомов ^{57}Fe от значений ~16-20Т до ~2-6Т.

Спектры образца при температурах выше 160К представляют собой одиночную парамагнитную линию, что указывает на полностью немагнитное состояние сплава.

По данным [1-2] в области температур ~120-130 К до 160 К твердый раствор $\text{Mn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ находится в антиферромагнитном состоянии, выше 160К – в парамагнитном. По уточненным методом эффекта Мессбауэра данным в сплаве $\text{Mn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ от 150К до 160К имеет место сосуществование двух фаз: ПМ+АФМ. Причем мессбауэровские данные убедительно свидетельствуют, что структурное состояние сплава однофазное. Магнитные и немагнитный подспектры в спектрах имеют примерно одинаковые величины изомерных сдвигов, что говорит о химически идентичном состоянии атомов железа при различном магнитном их состоянии.

Мессбауэровские исследования однозначно показали сосуществование магнитного и немагнитного состояний в области 150-160К, где по магнитным измерениям было найдено существование только АФМ.

Таким образом, методом эффекта Мессбауэра в области температур от 50 К до 160 К уточнена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$. Показано, что в сплаве $\text{Mn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ в температурной области $150 \text{ К} \leq T \leq 160\text{К}$ имеет место сосуществование антиферромагнитного и парамагнитного состояний.

[1] В. И. Вальков, Д. В. Варюхин, А. В. Головчан. ФНТ 34, 536 (2008).

[2] И. Ф. Грибанов, А. В. Головчан, Д. В. Варюхин, В. И. Вальков, В. И. Каменев, А. П. Сиваченко, С. Л. Сидоров, В.И.Митюк. ФНТ 35, 1004 (2009).

[3] R. Zach, V. Malaman et al.. Journal a Magnetism and Magnetic Materials 147, 201 (1995).

[4] S. WEBER. J. Appl. Cryst. 32, 1028 (1999).

[5] M Budzynski, V.I.Valkov, V.I.Mitsiuk, Z.Surowiec, T.M.Tkachenka. Nukleonika. 58, 167 (2013).

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАМКАХ МОДЕЛИ ТИПА «СМЕЩЕНИЯ» В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ MnAs и MnNiGe

¹Вальков В.И.*, ¹Головчан А.В., ¹Тодрис Б.М., ²Коледов В.В., ³Митюк В.И.

¹ГУ Донецкий ФТИ им. А.А. Галкина, ул. Р.Люксембург 72. Донецк, Украина 283114

²Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН, Москва, Россия, 125009.

³ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению" П.Бровки, 19, Минск, Беларусь 220102.

* *valkov09@gmail.com*

Гигантский магнитокалорический эффект сопровождающий магнитные фазовые переходы парамагнетизм-ферромагнетизм (*PM-FM*) тесно связан с изменениями симметрии кристаллической решетки, сопровождающей магнитоструктурные фазовые переходы (МСФП) $PM(Pnma) \leftrightarrow FM(P63/mmc)$ (MnAs), $PM(P63/mmc) \leftrightarrow FM(Pnma)$ (Mn_{1-x}Cr_xNiGe). МСФП обусловлены существованием сильной взаимосвязи между процессами стабилизации магнитной и кристаллической симметрий [1]. Микроскопическая теория этой взаимосвязи – отсутствует, поэтому феноменологические подходы [1] оказались единственными, подтверждающими важность такой взаимосвязи. В целом, эти подходы оказались очень плодотворными для описания магнитных и магнитокалорических особенностей в исследуемых германидах и некоторых арсенидах [2]. Однако при таких подходах даже на качественном уровне невозможно отследить два важных фактора.

1 Преимущественный тип спин-поляризованной электронной структуры-ферромагнитной в пниктидах марганца (MnAs) для гексагональной (*P63/mmc*) симметрии, Рис.1 и ферромагнитной или антиферромагнитной(AF) для ромбической (*Pnma*) симметрии в германидах марганца (Mn_{1-x}Cr_xNiGe),Рис.2.

2. Влияние энергетической структуры d- электронов на процессы формирования механизма размягчения упругих модулей как причины возникновения структурных переходов.

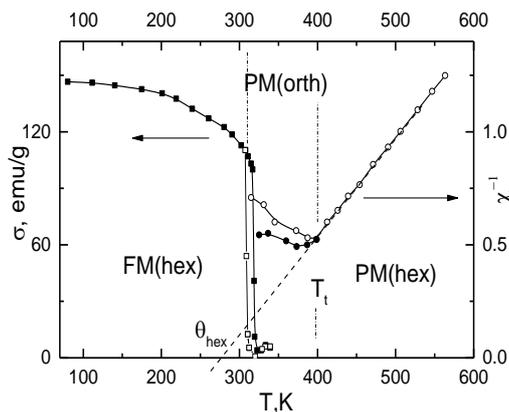


Рисунок.1. Температурные зависимости намагниченности σ (■,□) и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (●,○) в MnAs, измеренные в поле 9.7 кЭ при атмосферном давлении [2]. T_t —температура PM структурного перехода 2-го рода

$PM(P63/mmc) \leftrightarrow PM(Pnma)$.

Согласно экспериментальным данным парамагнитные структурные переходы $PM(P63/mmc) \leftrightarrow PM(Pnma)$, реализующиеся, как оптические смещения ионов из положений равновесия в гексагональной структуре, являются фазовыми переходами 2-го рода для пниктидов и 1-го рода для германидов марганца [2]. При этом поведение обратной парамагнитной восприимчивости $\chi(T)^{-1}$ в области характерных температур структурного перехода $PM(P63/mmc) \leftrightarrow PM(Pnma)$ является аномальным и совершенно различным для пниктидов и германидов. В пниктидах при атмосферном давлении ниже температуры структурного перехода 2-го рода T_i величина $d\chi(T)^{-1}/dT < 0$, что исключает приближение к границе лабильности РМ фазы при понижении температуры и появление высокоспиновых FM и AF порядков с ромбической симметрией (рис.1). И, напротив, в германидах возникновение орторомбической симметрии в результате парамагнитного перехода 1-го рода РМ(P63/mmc)-РМ(Pnma) способствует стабилизации как ферромагнитного (рис.2а) так и антиферромагнитного порядков, рис.2б. Действительно, скачкообразный излом $\chi(T)^{-1}$ при температурах лабильности T_{i1} (T_{i2}) гексагональной(орторомбической) фаз позволяет выделить гексагональную(ромбическую) ветви $\chi_{\text{hex}}(T)^{-1}$ ($\chi_{\text{orth}}(T)^{-1}$) обратной РМ восприимчивости с соответствующими значениями θ . При этом поскольку $\theta_{\text{hex}} < \theta_{\text{orth}}$ (рис.2), то можно сделать вывод, что возникновение ромбической фазы благоприятствует возникновению магнитного порядка.

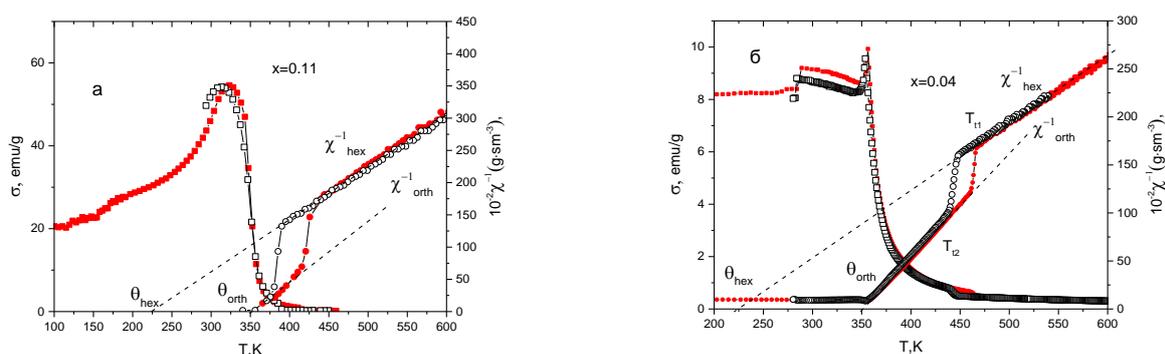


Рисунок.2. Температурные зависимости намагненности σ (■,□) и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (●,○) в сплавах системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ в магнитном поле $H_0=8.6$ кЭ.

Темные (светлые) символы-нагрев (охлаждение) при атмосферном давлении; T_{i1} (T_{i2})-границы лабильности по температуре ромбической(гексагональной) фаз для РМ структурных переходов 1-рода $PM(P63/mmc) \leftrightarrow PM(Pnma)$.

В настоящем сообщении приведены результаты анализа структурных переходов при использовании обобщенной модели типа «смещения»[3], в которой можно оптимально совместить представления о взаимосвязи между понижением симметрии кристаллической решетки от гексагональной к ромбической и изменением характеристик спин-поляризованной зонной структуры [3,4,5]. В простейшем виде в термодинамическом потенциале (ТП) обобщенной модели типа «Смещение» можно выделить 3 вклада (1)

$$\Omega = \Omega(Q, \omega) + \Omega(y, Q, \omega) + \Omega(\omega) \quad (1)$$

$$\Omega(Q, \omega) = U(Q, \omega) - TS(Q) = \sum_l \left[\frac{M}{2} \Omega_{s0}^2 \langle Q_l^2 \rangle + \frac{1}{4} \gamma \langle Q_l^4 \rangle + \frac{1}{6} \Gamma \langle Q_l^6 \rangle - \frac{1}{2} v_0 (1 + L_2 \omega) Q^2 - \frac{kT}{2} \ln \sigma \right] \quad (2)$$

$$\Omega(y, \omega) = -NkT_0 0.9 \left[1 + (\lambda + \lambda_1 Q^2) \omega + \lambda_2 Q^2 \right] y^2 - m_0 y H_0 - NkTS(y), \quad \Omega(\omega) = \left(-\frac{\alpha}{\kappa} T + P \right) \omega + \frac{\omega^2}{2\kappa} \quad (3)$$

$\langle Q_l \rangle = Q$ - среднее тепловое значение локальной нормальной координаты мягкой моды Q_l , описывающей коллективное смещение ионов в 1-й элементарной ячейке при структурном РМ переходе $P63/nmc(Q=0) \leftrightarrow Pnma(Q \neq 0)$, является параметром структурного порядка; $\sigma = \langle [Q_l - \langle Q_l \rangle]^2 \rangle$ - дисперсия; $-y = \langle m_l \rangle / m_0$, - параметр магнитного порядка; ω - относительное изменение объема элементарной ячейки; α, κ, P, H_0 - коэффициент объемного расширения, сжимаемость, внешнее давление и магнитное поле; $\langle m_l \rangle$ и m_0 среднее тепловое значение магнитного момента 1-й ячейки при конечной температуре и магнитный момент насыщения; $v_0 = \sum_l v_{ll}$ - описывает гармоническое взаимодействие между смещениями ионов в разных элементарных ячейках и может определяться характером заполнения d-зон [4,5]. Равновесные значения $Q, \sigma, y, \chi^{-1} = \frac{H_0 m_0}{1.8 y N k T_0}$ определялись из условий $\partial \Omega / \partial Q = \partial \Omega / \partial \sigma = \partial \Omega / \partial y = 0$ и показаны на рис.3 применительно к структурным переходам 2-го рода ($M\Omega_{s0}^2 < v_0 < 2M\Omega_{s0}^2$) - пниктиды (а) и 1-го рода ($v_0 > 2M\Omega_{s0}^2$) - германидам (б)

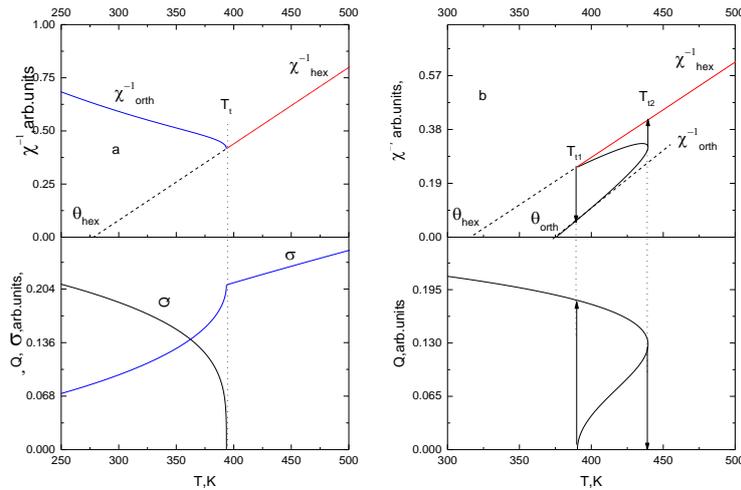


Рисунок 3. Температурные зависимости обратной РМ восприимчивости χ^{-1} , параметра структурного порядка Q и дисперсии σ для $MnAs$ и $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ вычисленные в рамках обобщенной модели типа «Смещение».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, Грант: 14-22-00279.

- [1] В.И. Вальков, В.И. Каменев, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Т.Ю. Деликатная. ФТТ 59, 266 (2017).
- [2] Вальков В.И., Головчан А.В. ФТВД. 27, 50 (2017).
- [3] Б.Блинц, Б.Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Мир, М. (1973). 402с.
- [4] В.И. Вальков, И.А. Сибарова. ФТВД 11, 70 (2001).
- [5] В.И. Вальков, А.В. Головчан. ФНТ 31, 95 (2005).

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛУГЕЙСЛЕРОВЫХ СПЛАВОВ $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($0 < x < 0.07$) ПРИ СЖАТИИ РЕШЕТКИ.

¹Грибанов И.Ф., ¹Головчан А.В., ¹Запорожец В.Д., ²Каменев К.В., ³Клищенко Л.Д.,
⁴Митюк В.И.

¹ГУДонецкий ФТИ им. А.А. Галкина, ул. Р.Люксембург 72. Донецк, Украина 283114
²CSEC and School of Engineering & Electronics, The University of Edinburgh, Edinburgh, EH9
3JZ, United Kingdom

³НУ «Киево-Могилянская Академия», ул. Г. Сковороды 2, Киев, Украина, 04655.

⁴ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению" П.Бровки, 19, Минск, Беларусь 220102.

**gribanig@mail.ru*

Сплавы системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ в настоящее время позиционируются как перспективные «зеленые» магнитокалорические материалы для использования в магнитных рефрижераторах в диапазоне температур, близких к комнатной температуре. Как известно, $MnNiGe$ характеризуется мартенситным фазовым переходом из низкотемпературной орторомбической структуры типа $TiNiSi$ (пространственная группа $Pnma$, $c > a > b$) в высокотемпературную гексагональную структуру типа Ni_2In (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$), температура которого при нагревании $T_{st} \sim 528K$ [1]. В литературе отмечается сильная зависимость T_{st} от состава и методики приготовления образцов, что приводит к разбросу ее значений у разных авторов. Магнитное упорядочение в основном состоянии – двойная спираль с волновым вектором вдоль a -оси кристаллической решетки. При $T > 260 K$ двойная спираль превращается в простую спираль с точкой Нееля $T_N = 346 K$. Переход в парамагнитное (PM) состояние является типичным изоструктурным магнитным фазовым переходом 2-го рода [1]. Магнитное поведение $MnNiGe$ подвержено радикальному изменению при внешних воздействиях (легировании, специальной термообработке, наложении давления и др.). В частности, замещение атомов Mn атомами Cr приводит к сжатию решетки, понижению T_{st} и возникновению ферромагнитного (FM) состояния на месте гелимагнитной (HM) фазы. Комбинируя легирование Cr и твердофазную закалку от температуры гомогенизирующего отжига удается совместить магнитный и структурный переходы, изменив при этом характер магнитного превращения PM–FM от изоструктурного перехода 2-го рода до магнитоструктурного перехода 1-го рода, обуславливающего гигантский магнитокалорический эффект (МКЭ) [2,3]. В настоящей работе более подробно исследовано влияние термической предыстории на магнитоструктурные свойства сплавов $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($0 < x < 0,07$) в сравнении с действием внешнего давления.

Поставленная задача решалась путем построения и сравнения фазовых P-T-диаграмм образцов, медленно или быстро охлажденных от температуры гомогенизирующего отжига 850°C. В наших экспериментах быстрое охлаждение обеспечивалось твердофазной закалкой образцов в воду. Выбор диапазона концентраций Cr ($0 < x < 0,07$) обусловлен отдельным существованием магнитного и структурного фазовых превращений в сплавах $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ (в том числе закаленных) при таком уровне легирования хромом. Дальнейшее увеличение содержания Cr (исследован диапазон $0,11 < x < 0,25$) приводит к совмещению указанных переходов сначала в закаленных, а затем и в медленно охлажденных образцах [2-5]. Для определения положения на P-T-диаграммах линий, соответствующих магнитным и магнитоструктурным фазовым переходам, снимались температурные зависимости намагниченности при разных давлениях. Кроме того, для идентификации возникающих

магнитоупорядоченных состояний измерялись кривые намагничивания при фиксированных температурах. Эксперименты проводились с помощью маятниковых магнитных весов с подвешенным к концу маятника немагнитным контейнером высокого давления. Результаты представлены на рисунках 1 и 2.

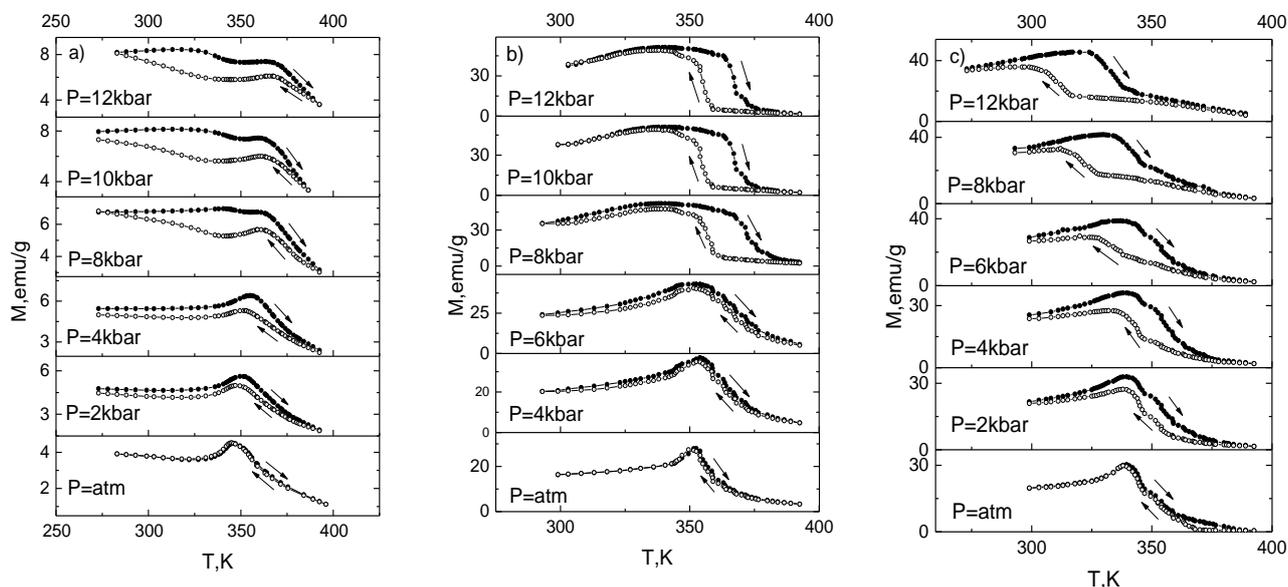


Рисунок 1. Температурные зависимости намагниченности сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$, снятые в магнитном поле с индукцией $B=9,7T$ при разных давлениях. а) $x=0$, медленно охлажденный образец; б) $x=0,07$, медленно охлажденный образец; в) $x=0,07$, образец закален в воду от $T_{отж}=850^{\circ}C$.

Как видно из рис.1а для прямого и обратного температурного хода намагниченности температуры Нееля, соответствующие пикам на зависимостях $M(T)$, практически совпадают во всем исследованном интервале давлений. С другой стороны для $x=0,07$ с ростом давления возникает широкий температурный гистерезис перехода из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние, что свидетельствует о совмещении магнитного и структурного переходов (рис.1б,с). Наличие критических полей на кривых намагничивания, снятых при комнатной температуре (рис.2), указывает на то, что во всех случаях в отсутствие магнитного поля имеет место гелимагнитное упорядочение, причем при $x=0,07$ НМ-мода «мягкая» и легко намагничивается небольшим магнитным полем.

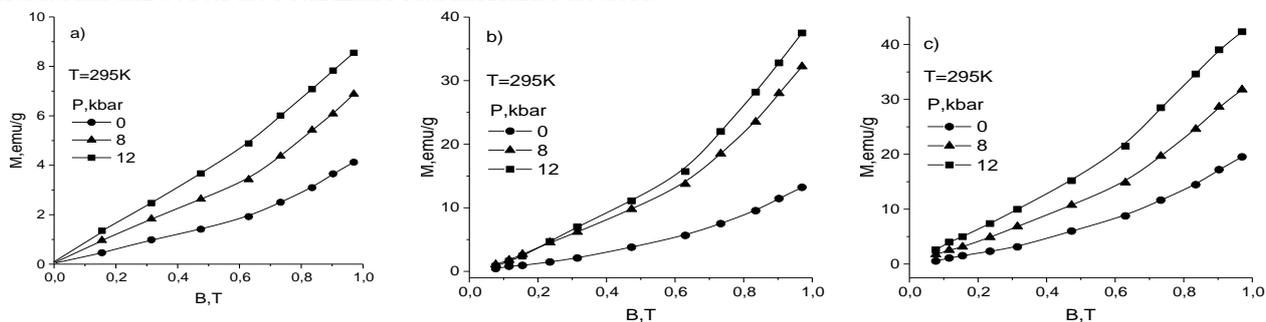


Рисунок 2. Кривые намагничивания сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ при $T=295 K$ и разных давлениях. а) $x=0$, медленно охлажденный образец; б) $x=0,07$, медленно охлажденный образец; в) $x=0,07$, образец закален в воду от $T_{отж}=850^{\circ}C$.

Поэтому магнитное состояние, реализующееся в измерительном поле в сплавах с $x=0,07$ мы обозначили как суперпозицию НМ и FM состояний. Полученные в итоге фазовые Р-Т-диаграммы показаны на рисунках 3а,б,с. На них пунктиром обозначены гипотетические зависимости температур структурных (T_{st}) и магнитоструктурных (T_{mst}) превращений от давления. Эти границы фаз построены исходя из имеющихся в литературе данных относительно концентрационных и барических зависимостях T_{st} и T_{mst} в сплавах системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ [3,4,6].

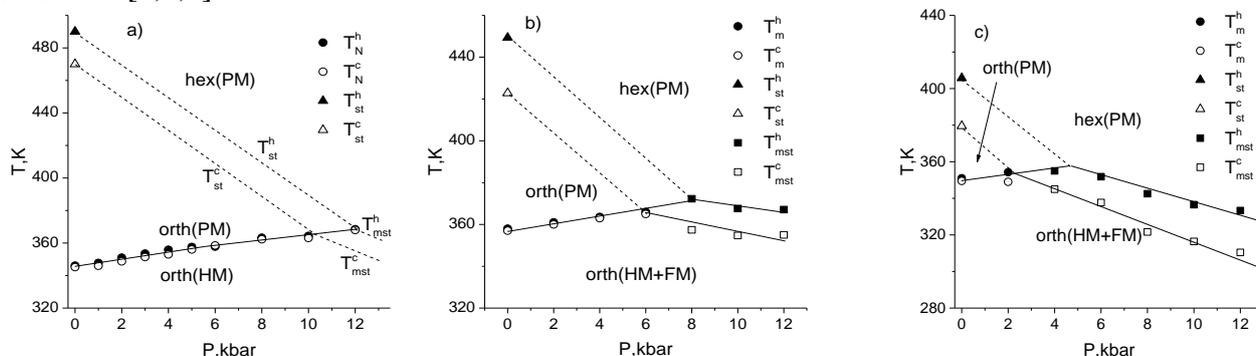


Рисунок 3. Фазовые Р-Т-диаграммы сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$. а) $x=0$, медленно охлажденный образец; б) $x=0,07$, медленно охлажденный образец; в) $x=0,07$, образец закален в воду от $T_{0TЖ}=850^{\circ}C$. Верхние индексы при T_{st} и T_{mst} означают: h – heating, c – cooling.

Сравнивая Р-Т-диаграмму медленно охлажденного сплава $MnNiGe$ (рис.3а) с диаграммой быстро охлажденного образца [6] можно сделать вывод, что интегральный эффект влияния быстрого охлаждения на магнитоструктурные свойства этого сплава в основном аналогичен действию давления и сводится к смещению оси ординат на Р-Т-диаграмму медленно охлажденного сплава в сторону увеличения давления примерно на 7 кбар. Этот вывод подтверждается также сравнением Р-Т-диаграмм медленно и быстро охлажденных образцов $Mn_{0,93}Cr_{0,07}NiGe$ (рис.3б,с), причем смещение оси ординат в этом случае меньше (около 3кбар), что, вероятно связано с эффектами легирования, в частности, с уменьшением параметров кристаллической структуры $MnNiGe$ при замещении атомов Mn атомами Cr [4].

Следует отметить, что сжатие решетки $MnNiGe$ является критически важным моментом для возникновения FM-упорядочения и реализации гигантского МКЭ [7]. Однако различные способы осуществления такого сжатия имеют свои особенности влияния на физические характеристики этого сплава, в частности, на параметры интересующего нас магнитоструктурного перехода порядок – беспорядок, определяющие функциональные возможности материала (см., например, [5]). Поэтому всестороннее исследование влияния различных факторов на магнитоструктурные свойства рассматриваемых сплавов остается необходимым условием для успешной оптимизации их служебных характеристик.

- [1] H.Fjellvag, A.F. Andresen. J. Magn. Magn. Mater. 50, 291 (1985).
- [2] И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев и др. ФТВД 23, № 3, 15-22 (2013).
- [3] T. Jaworska-Gołab, S. Baran, R. Duraj, et al. J. Magn. Magn. Mater. 385, 1 (2015).
- [4] A. Szytuła, S. Baran, T. Jaworska-Gołab et al. J. Alloys Compd. 726, 978 (2017).
- [5] И.Ф. Грибанов, В.И. Вальков, В.Д. Запорожец и др. В сб. трудов XII Международного семинара «Магнитные фазовые переходы», Махачкала, Россия (2017), с. 73–76.
- [6] S. Anzai, K. Ozawa. Phys. Rev. B 18, 2173 (1978).
- [7] А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов. ФТВД 23, № 3, 23-30 (2013).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$)

¹Троянчук И.О., ¹Никитин А.В.*, ¹Бушинский М.В., ²Чобот Г.М.

¹НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь

*shyrik_n@physics.by

Ферромагнитные свойства манганитов и кобальтитов возникают благодаря появлению разновалентных ионов марганца и кобальта в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}^{3+}\text{Co}^{2+}\text{O}_3$ [1-4] при замещении La^{3+} на Sr^{2+} . Другим путём получения диэлектрического ферромагнитного состояния является замещения ионов марганца в антиферромагнитном $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ ионами никеля или кобальта [5-8]. Максимальные точки Кюри получены при 50%-ном замещении, что связывается со структурным упорядочением ионов марганца и кобальта (никеля) [5-9]. Однако в зависимости от условий синтеза можно получить сильный разброс значений точек Кюри, которые достигают 280 К для $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ [8,9] и 230 К для $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ [6] в упорядоченных составах. В работе [10] предположено, что в низкотемпературных магнитных фазах 3d-ионы находятся преимущественно в трехвалентном состоянии, тогда как в высокотемпературной фазе доминируют ионы Mn^{4+} и Ni^{2+} (Co^{2+}), которые структурно упорядочены. Однако методом ХМCD показано [6], что в обеих магнитных фазах Mn^{4+} и Ni^{2+} (Co^{2+}) ионные состояния являются доминирующими, что косвенно указывает на то, что структурное упорядочение разновалентных ионов играет важную роль.

Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) получены из оксидов и карбонатов высокой чистоты La_2O_3 , SrCO_3 , NiO и Mn_2O_3 методом твердофазных реакций. Предварительный синтез проводился при 1100 °С на воздухе. Окончательный – при 1420 °С на воздухе в течение 7 часов с последующим охлаждением в течение 12 часов до 300 °С. Рентгеновский фазовый анализ в образцах $0 \leq x \leq 0.15$ не выявил наличия примесей других фаз, тогда как в образце $x=0.2$ обнаружено небольшое количество примесной фазы NiO . Нейтронографические дифракционные исследования составов $x=0.1$ и $x=0.2$ были проведены в интервале температур 4-300 К. Параметры элементарной ячейки всех образцов в интервале $0 \leq x \leq 0.2$ рассчитаны, предполагая ромбоэдрическую структуру (пространственная группа $\bar{R}3c$). Объем элементарной ячейки уменьшался с ростом содержания Sr^{2+} . Это свидетельствует о повышении окислительного состояния ионов никеля, так как ионный радиус La^{3+} значительно меньше, чем ионный радиус Sr^{2+} , тогда как ионный радиус Ni^{3+} значительно меньше ионного радиуса Ni^{2+} .

Полученный нами $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ является ферромагнетиком с T_c около 270 К. Неожиданно оказалось, что критическая температура перехода в парамагнитное состояние не уменьшалась по мере роста содержания стронция. Это находится в контрасте с резким уменьшением по мере роста содержания Sr^{2+} спонтанной намагниченности при низкой температуре.

Спонтанная намагниченность практически отсутствует в составах $x \geq 0.15$ (рисунок 1). Отсутствие насыщения намагниченности в больших магнитных полях свидетельствует о конкуренции разного знака обменных магнитных взаимодействий, которые при замещении La^{3+} на Sr^{2+} , по-видимому, становятся преимущественно антиферромагнитными.

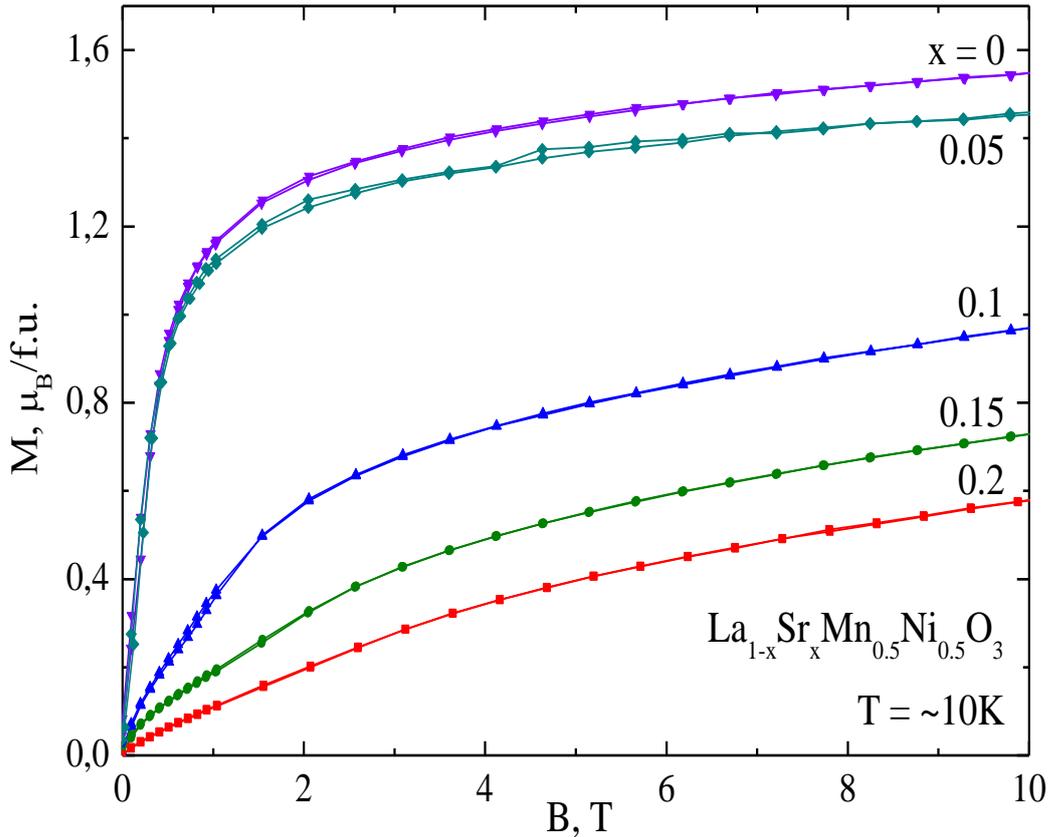


Рисунок 1. Полевые зависимости намагниченности.

Согласно исследованиям электрических свойств все составы являются полупроводниковыми с высоким электросопротивлением при относительно низких температурах – 10^7 - 10^8 Ом·см. В точках перехода в магнитоупорядоченное состояние аномалий электропроводности не обнаружено.

Магниторезистивный эффект больше при низких температурах и постепенно уменьшается с повышением температуры, а также роста содержания стронция при. В точке Кюри увеличения магниторезистивного эффекта не наблюдалось. В отличие от работы [8], мы не обнаружили низкополевого туннельного магниторезистивного эффекта ни при каких температурах. Это можно объяснить тем, что носители заряда относительно слабо поляризованы по спину и магниторезистивный эффект, возможно, связан с кристаллоструктурным и магнитным беспорядком и гибридизацией 3d-O2p орбиталей, которая усиливается в магнитном поле.

Для того чтобы понять изменение магнитных свойств этой системы при замещении La^{3+} на Sr^{2+} , необходимо знать знак и величину обменных взаимодействий между 3d-ионами, входящими в решетку структуры перовскита. Взаимодействия между ионами Mn^{4+} -O- Mn^{4+} всегда антиферромагнитны, также как и взаимодействия между ионами Ni^{2+} -O- Ni^{2+} антиферромагнитны [11]. Поэтому считается, что ферромагнетизм $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ возникает вследствие положительного обменного взаимодействия между Ni^{2+} и Mn^{4+} . Однако магнитный момент синтезированного нами соединения с $x=0$ существенно ниже рассчитанного в ионной модели. Это означает, что образец состоит не только из структурно упорядоченных областей, где доминируют ионы никеля в состоянии Ni^{2+} и ионы марганца в состоянии Mn^{4+} . В этих областях количество обменных связей оптимально и намагниченность, а также температура

Кюри большие. В других областях, где в существенном количестве находятся ионы Ni^{3+} и Mn^{3+} , структурное упорядочение Ni^{3+} и Mn^{3+} разрушается, появляются антиферромагнитные связи и температура Кюри и намагниченность уменьшаются. Ионы Sr^{2+} переводят все ионы марганца в четырехвалентное состояние и тенденция к ионному упорядочению сохраняется несмотря на присутствие ионов Ni^{3+} , которые, по-видимому, антиферромагнитно взаимодействуют с ионами Mn^{4+} . В случае, когда величина части положительного обменного взаимодействия Ni^{2+} -O- Mn^{4+} близка к величине части антиферромагнитного обмена Ni^{2+} -O- Mn^{4+} , может реализоваться суммарная антиферромагнитная структура приблизительно с такой же температурой перехода в парамагнитное состояние, как и в ферромагнитно упорядоченном образце, не замещенном ионами Sr^{2+} , так как кристаллоструктурное упорядочение сохраняется.

Проведено исследование магнитных и транспортных свойств соединения $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ с замещением ионов La^{3+} на ионы Sr^{2+} , используя методы измерения дифракции нейтронов, намагниченности и магниторезистивного эффекта. Показано, что легирование ионами Sr^{2+} ведет к изменению основного магнитного состояния из ферромагнитного к антиферромагнитному даже при небольшом замещении ионов La^{3+} на ионы Sr^{2+} . При этом температура Кюри нелегированных составов совпадает с температурой Нееля составов, легированных ионами Sr^{2+} . Магниторезистивный эффект уменьшается с ростом температуры и увеличением содержания Sr^{2+} . Результаты объясняются тем, что положительная часть обменного взаимодействия Ni^{2+} -O- Mn^{4+} близка по величине к отрицательной части обменного взаимодействия Ni^{2+} -O- Mn^{4+} , тогда как обменное взаимодействие Ni^{3+} -O- Mn^{4+} является отрицательным. Большой отрицательный магниторезистивный эффект связан с наличием структурного и магнитного беспорядка, а так же относительно большой гибридизацией $3d$ - $\text{O}2p$ состояний, которые усиливаются во внешнем магнитном поле.

Список использованной литературы

- [1] P.M. Raccah and J.B. Goodenough. Phys. Rev. B 155, 932 (1967).
- [2] M.A. Señaris-Rodríguez and J.B. Goodenough. J. Solid State Chem., B 118, 323 (1995).
- [3] J.-S. Zhou and J.B. Goodenough. Phys. Rev. B 60, 15002 (1999).
- [4] Y. Tokura. Rep. Prog. Phys. B 69, 797 (2006).
- [5] I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, J. W. Lynn, R. W. Erwin, Q. Huang, H. Szymczak, R. Szymczak, and M. Baran. J. Appl. Phys. B 88, 360 (2000).
- [6] T. Burnus, Z. Hu, H. H. Hsieh, V. L. J. Joly, P. A. Joy, M. W. Haverkort, Hua Wu, A. Tanaka, H.-J. Lin, C. T. Chen, L. H. Tjeng Phys. Rev. B 77, 125124 (2008).
- [7] A. N. Vasiliev, O. S. Volkova, L. S. Lobanovskii, I. O. Troyanchuk, Z. Hu, L. H. Tjeng, D. I. Khomskii, H.-J. Lin, C. T. Chen, N. Tristan, F. Kretschmar, R. Klingeler, and B. Büchner. Phys. Rev. B 77, 104442 (2008).
- [8] Y. Guo, L. Shi, S. Zhou, J. Zhao, and W. Liu. Appl. Phys. B 102, 222401 (2013).
- [9] Y. Guo, L. Shi, S. Zhou, J. Zhao, C. Wang, W. Liu and S. Wei. J. Phys. D: Appl. Phys. B 46, 175302 (2013).
- [10] V.L. Joseph Joly, P. A. Joy, S.K. Date. Solid State Com. B 121, 219 (2002).
- [11] J. B. Goodenough. Phys. Rev. B 100, 564 (1955).

ФОКУСИРОВКА СПИНОВЫХ ВОЛН В КОБАЛЬТЕ И НИКЕЛЕ

Савченко С.П. *, Бахарев С.М., Танкеев А.П.

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**sergeysavch@imp.uran.ru*

Как правило, в системах, в которых частота колебаний зависит от направления волнового вектора, фазовая и групповая скорости неколлинеарны. Поэтому волны преимущественно распространяются в определённом направлении, что приводит к их фокусировке и расфокусировке. В настоящей работе исследована фокусировка спиновых волн в ГЦК структуре. В качестве примера рассмотрены монокристаллы кобальта и никеля с обменным взаимодействием между атомами в узлах решётки. Были рассчитаны спектры магнонов в трёхмерной гранецентрированной кубической решётке с учётом обменного взаимодействия с атомами первых двух координационных сфер. Зависимость частоты магнонов от направления волнового вектора проявляется для коротких волн ($q > 1/a$, a – период решётки) в области терагерцовых частот.

Для количественного описания эффекта фокусировки рассчитан коэффициент усиления спиновых волн $A(\mathbf{q})$ для заданного направления волнового вектора \mathbf{q} . Этот метод ранее был развит Марисом для фононов [1]. Коэффициент усиления A показывает, как изменяется интенсивность потока квазичастиц по сравнению с их однородным распространением.

У кобальта с параметрами обменного взаимодействия с первой координационной сферой $J_1=1,085$ и второй $J_2=0,11$ mRy [2] анализ изоэнергетических поверхностей ($\omega(\mathbf{q})=\text{const}$) показал, что в плоскости $\{100\}$ расфокусировка не наблюдается. В направлениях $[100]$ и $[110]$, коэффициент усиления равен 1,3 и 4,3 соответственно, в плоскости $\{110\}$ в направлении $[111]$ наблюдается расфокусировка с коэффициентом усиления 0,007.

Для никеля с параметрами обменного взаимодействия с первой координационной сферой $J_1=0,206$ и второй $J_2=0,006$ mRy [2] анализ изоэнергетических поверхностей показал, что картина фокусировки такая же, как и у кобальта, но со значениями коэффициента усиления в направлениях $[100]$ и $[110]$ равными 2,2 и 11,2 соответственно, в направлении $[111]$ $A=0,005$.

Вид изоповерхностей качественно изменяется, если в ГЦК структуре у обменных постоянных J_1 и J_2 разные знаки. Например, для $J_2/J_1=-0,1$ в плоскости $\{100\}$ расфокусировки не обнаруживается, а наибольшая фокусировка (каустика, $A \rightarrow \infty$) наблюдается на расстоянии $\pm 11,3^\circ$ от направления $[110]$. В плоскости $\{110\}$ каустика наблюдается на расстоянии $\pm 23,3^\circ$ от направления $[110]$, в направлении $[111]$ наблюдается расфокусировка ($A=0,003$).

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Спин» АААА-А18-118020290104-2 и проекту № 32-1.1.3.5 Программы фундаментальных исследований Президиума РАН согласно контракту Минобрнауки №14.Z50.31.0025, а также гранта РФФИ мол_а (проект № 18-32-00139).

[1] Maris H.J., J.Acoust.Soc.Am. 50, 812 (1971)

[2] Hai Wang et.al. Phys. Rev. B 82, 144304 (2010)

[3] Туров Е.А., Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. М.: Изд. АН СССР, 1963, 223 с.

[4] J. Callaway and H. M. Zhang, Physics Letters V. 28A, 292 (1968)

[5] R. N. Sinclair and B. N. Brockhouse Phys. Rev. B, V. 120, 1638 (1960)

СЛАБОДОПИРОВАННЫЕ ВИСМУТОМ МАНГАНИТЫ ЛАНТАНА И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФЕРРОМАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ

¹Тарасенко Т.Н.*, ¹Линник А.И., ¹Вальков В.И., ¹Бурховецкий В.В., ¹Кравченко З.Ф.,
¹Каменев В.И., ²Мазур А.С.

¹Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»,
ул. Р.Люксембург, 72, Донецк, 83114

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034

* *t.n.tarasenko@mail.ru*

Конкуренция между зарядовыми, спиновыми и решеточными степенями свободы приводит к появлению новых магнитных и транспортных свойств, наблюдаемых в манганитах.

С точки зрения пространственной ориентации d_{z^2} – орбиталей ионов Mn^{3+} как $BiMnO_3$, так и $LaMnO_3$ являются упорядоченными соединениями, однако характер этого упорядочения принципиально различен. Манганит $LaMnO_3$ характеризуется орбитальным упорядочением 2d-типа, в то время как $BiMnO_3$ – 3d-типом упорядочения [1]. Сложное орбитальное упорядочение, обнаруженное в $BiMnO_3$, вызвано искажениями, обусловленными наличием изолированных пар $6s^2$ электронов ионов висмута. Существуют три неэквивалентные позиции Mn^{3+} и шесть возможных сверхобменных $Mn-O-Mn$ -связей, четыре из них являются ферромагнитными (ФМ) и две – антиферромагнитными (АФМ). Преобладанием числа ФМ связей объясняется наличие ФМ упорядочения в $BiMnO_3$.

Несмотря на близость величин ионных радиусов изовалентных ионов висмута и лантана ($r(Bi^{3+}) = 1.24 \text{ \AA}$ и $r(La^{3+}) = 1.22 \text{ \AA}$) строение их внешних электронных оболочек существенно различаются. В отличие от иона La^{3+} , ион Bi^{3+} имеет на внешней электронной оболочке стереохимически активную изолированную пару $6s^2$ -электронов. Это дает иону висмута дополнительную степень свободы, вследствие чего при замещении лантана висмутом может происходить смещение А-катионов вдоль направления $\langle 111 \rangle$ кубической ячейки [1]. Т.о., замещение лантана висмутом может приводить к стабилизации локальных структурных искажений с другим орбитальным упорядочением d_{z^2} -орбиталей ионов Mn^{3+} , характерным для $BiMnO_3$.

В изучении магнитных свойств манганитов особое место занимает метод измерения мнимой части динамической магнитной восприимчивости как способ диагностики отклика спиновой подсистемы на внешние воздействия при разных частотах приложенного внешнего магнитного поля [2,3].

Цель работы: изучение возникающих в $LaMnO_3$ магнитных неоднородностей при его слабом ($\leq 10\%$) легировании ионами Bi^{3+} методом измерения температурных зависимостей мнимой части динамической магнитной восприимчивости.

При слабом легировании требуется достижение достаточной однородности распределения легирующей добавки по объему образца. Золь-гель методом можно получать материалы в виде наноразмерных порошков. Исходными веществами для получения серии составов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ($x = 0.0; 0.025, 0.05; 0.075$ и 0.1) служили окислы металлов La_2O_3 , Bi_2O_3 , и Mn_3O_4 марки «ОСЧ», взятые в стехиометрическом соотношении [4,5]. После прессования и отжига при 1000°C (30 ч) проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что

полученные образцы были однофазными и имели структуру перовскита с ромбоэдрическими искажениями. Микроструктурные исследования выявили значительный рост размера зерна с увеличением степени легирования висмутом в образцах, что является следствием объемной диффузии ионов Bi^{3+} [4,5].

Для выявления всех возможных магнитных фаз неоднородного состояния манганитов использовался метод измерения мнимой части магнитной восприимчивости [2,4,5]. Измерения $\chi''(T)$ проводились модуляционным методом в температурном интервале $77 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ на индуктивно-частотной установке (рабочая частота $\sim 5 \text{ МГц}$) в диапазоне частот модуляции 133–1273 Гц. Амплитуда модулирующего поля H_{mod} составляла 10 Э.

Образцы помещались в выносную катушку индуктивности, которая фиксировалась в температурной ячейке. Воздействие внешнего переменного магнитного поля приводит к изменению магнитного состояния образца. Это служит модулирующим сигналом для измерительного устройства. Амплитуда модуляции пропорциональна мнимой части магнитной восприимчивости исследуемого вещества ($A \sim \chi''$), поэтому ход зависимости $A = f(T)$ эквивалентен ходу температурной зависимости восприимчивости $\chi''(T)$. На рисунке 1 приведены зависимости $\chi''(T)$ образцов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$), синтезированных золь-гель методом, при трех частотах модуляции: 192 Гц, 333 Гц и 970 Гц.

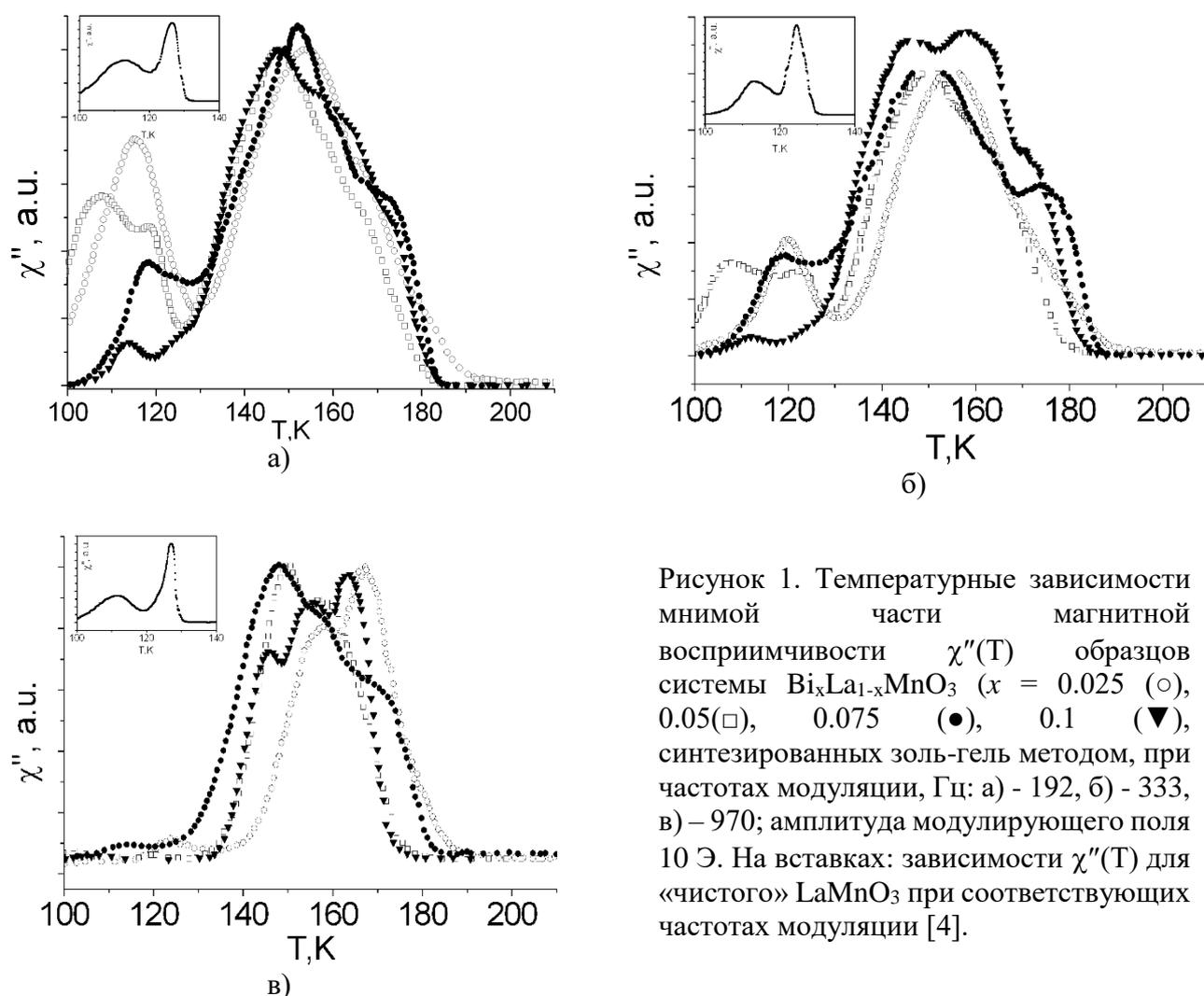


Рисунок 1. Температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ образцов системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.025$ (\circ), 0.05 (\square), 0.075 (\bullet), 0.1 (\blacktriangledown), синтезированных золь-гель методом, при частотах модуляции, Гц: а) - 192, б) - 333, в) - 970; амплитуда модулирующего поля 10 Э. На вставках: зависимости $\chi''(T)$ для «чистого» LaMnO_3 при соответствующих частотах модуляции [4].

На вставках к рисунку 1 показаны температурные зависимости $\chi''(T)$ «чистого» LaMnO_3 для соответствующих частот. Как следует из рисунков, LaMnO_3 имеет два узких максимума, соответствующих двум четко выделенным ФМ фазам с температурами Кюри $T_c \sim 113$ К и ~ 127 К [5]. Зависимости $\chi''(T)$ для разных частот модулирующего магнитного поля свидетельствуют об отсутствии признаков спинового стекла в LaMnO_3 , как и в работе [2].

Ферромагнитное упорядочение образцов всех висмутсодержащих составов, даже при наименьшем допировании (2,5% Bi^{3+}), происходит при более высоких температурах, чем у LaMnO_3 . Кроме максимумов при $T < 130$ К, на зависимостях $\chi''(T)$ $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ имеются по три высокотемпературных максимума, расположенных в диапазоне температур $150 < T < 170$ К. При этом температурный диапазон этих максимумов практически не зависит от концентрации Bi . Т.о., выше 130 К висмут-содержащий манганит лантана $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0,025 \leq x \leq 0,1$) является слабонеоднородным ферромагнетиком, содержащим не менее трех ФМ фаз с температурами Кюри в интервале от 150 К до 170К.

При температурах ниже 130 К наблюдаются максимумы $\chi''(T)$, положение которых совпадает с теми, которые наблюдались в «чистом» LaMnO_3 . Амплитуда максимумов при $T < 130$ К уменьшается с увеличением содержания Bi в составе манганита. Дополнительные исследования восприимчивости на разных частотах модулирующего поля (рисунок 1) показали, что с увеличением частоты модулирующего поля с 192 Гц до 970 Гц амплитуда этих максимумов резко уменьшается. Это явление наблюдается для всех содержащих висмут составов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0,025, 0,05; 0,075$ и $0,1$) и обычно характерно для состояния спинового стекла [6]. Температура замерзания магнитных моментов ФМ кластеров составляет $T_f \approx 115$ К.

В заключение следует отметить, что в слабодопированных висмутом образцах LaMnO_3 при смещениях иона Bi^{3+} вдоль направления $\langle 111 \rangle$ кубической ячейки возникают локальные искажения кислородных октаэдров, характерные для BiMnO_3 , при этом изменяются не только расстояния Mn-O , но и углы связи Mn-O-Mn . Это неизбежно должно приводить к разрушению кооперативного ян-теллеровского упорядочения исходных структурных искажений в LaMnO_3 , ответственного за взаимное АФМ расположение ФМ плоскостей ионов Mn^{3+} . Как следствие этого разрушения возникает межплоскостное ФМ обменное взаимодействие Mn-O-Mn с углом связи, близким к 90° , конкурирующее с внутривещной плоскостным сверхобменом.

Наблюдаемые максимумы на зависимостях $\chi''(T)$ при $150 < T < 170$ К свидетельствуют о возможной связи этого факта с тем, что в структуре BiMnO_3 имеются три неэквивалентные позиции ионов марганца и шесть возможных сверхобменных Mn-O-Mn -связей, четыре из которых являются ферромагнитными.

[1] A. Moreira dos Santos, A.K. Cheetham, T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba, C.N.R. Rao. Phys. Rev. B66, 064425 (2002).

[2] Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур, А.И. Линник, В.Т.Довгий, Г.И.Маковецкий, К.И.Янушкевич. ФТТ 53, 899 (2011).

[3] Ghivelder L. and Abrego Castillo I., Gusmão M.A., Alonso J. A., Cohen L. F. Phys.Rev. B 60, 12184 (1999).

[4] Т.Н. Тарасенко, А.И. Линник, В.И. Вальков, В.В. Бурховецкий, З.Ф. Кравченко, В.И. Каменев, А.С. Мазур. ФТВД 27, 101 (2017).

[5] Т.Н. Тарасенко, З.Ф. Кравченко, В.В. Бурховецкий, А.С. Мазур, В.И. Каменев, А.И. Линник. Известия РАН. Серия физическая 81, 344 (2017).

[6] И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер, УФН 157, №2, 267 (1989).

ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИФРАКТАЛЬНЫХ РАДИОПОГЛАЩАЮЩИХ СТРУКТУР С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ПОТЕРЯМИ

¹Тарасова О.С.*, ¹Ситников А.В., ¹Пастернак Ю.Г., ²Мишин А.Д., ²Розанов К.Н.,
³Грановский А.Б., ¹Чугуевский В.И.

¹Воронежский Технический Университет, Воронеж, Россия

²Институт Теоретической и Прикладной Электродинамики РАН, Москва, Россия

³Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

* *oksanchik2603@mail.ru*

Интерес к электромагнитным поглотителям волн связан с возникновением проблемы электромагнитной совместимости связанных электронных устройств. Эта проблема является главной причиной помех для радиочастотной идентификации. Поэтому задача разработки тонких сверхширокополосных радиопоглотителей актуальна в настоящее время.

Для исследования влияния морфологии подложек на поглощение электромагнитной волны в СВЧ диапазоне, с помощью технологии трехмерной печати были получены пространственно-неоднородные полимерные подложки (рис. 1).



Рисунок 1. топология полимерной пространственно-неоднородной подложки полученной с помощью трехмерной печати

На подложках, методом ионно-лучевого напыления, было получено нанокпозиционное покрытие $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{60}(\text{SiO}_2)_{40}$. Пленка имела толщину порядка 2 мкм. Размер образца составлял $360 \times 360 \text{ мм}^2$. На ситалловых подложках (образцах свидетелей) проведены измерения петель намагниченности на вибрационном магнетометре в диапазоне полей $\pm 10 \text{ кЭ}$ (рис. 2). Измерения в плоскости пленки в ортогональных направлениях выявило отсутствие явной анизотропии в плоскости подложки (рис. 4). Оценка значений выхода намагничивания пленки в насыщение дает значение порядка 8,5 Э при этом величина коэрцитивной силы составляет 4,5 Э. Было проведено измерение частотных зависимостей действительной и мнимой частей комплексной магнитной проницаемости композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{60}(\text{SiO}_2)_{40}$. Исследование показало максимум мнимой части комплексной магнитной проницаемости (μ''), соответствующий частоте естественного ферромагнитного резонанса и составляет $f_{\text{рез}} \approx 1,3 \text{ ГГц}$. Значения μ'' существенно выше нулевых во всем диапазоне измерений (0,3-10 ГГц). В тоже время μ' в области частот порядка 0,3-5 ГГц

испытывает значительное уменьшение (рис. 3). Максимальная величина μ'' совпадает с частотой резкого изменения μ' .

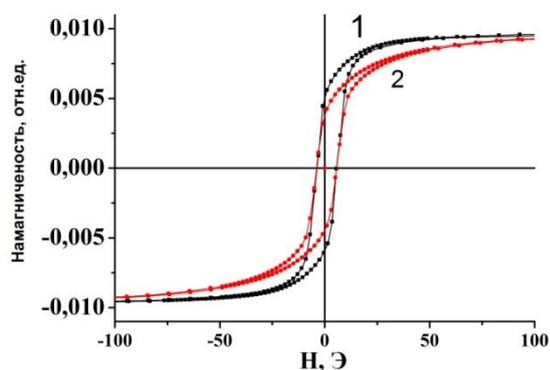


Рисунок 2. Кривая намагничивания для композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{60}(\text{SiO}_2)_{40}$ на ситалле (образец свидетель), 1 – перпендикулярно длинной оси мишени, 2 – вдоль длинной оси мишени.

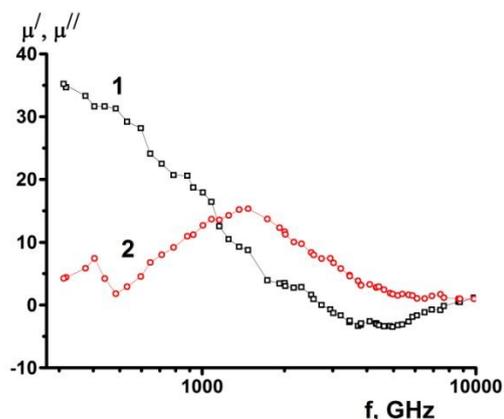


Рисунок 3. Частотная зависимость действительной (кривая 1) и мнимой (кривая 2) частей комплексной магнитной проницаемости для композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{60}(\text{SiO}_2)_{40}$ на ситале

Для экспериментального исследования коэффициента поглощения образцов было проведено измерение параметра S_{21} (отражение) в безэховой камере с помощью двух рупорных антенн. Результаты измерения параметра S_{21} (отражение) в безэховой камере приведены на рисунке 4.

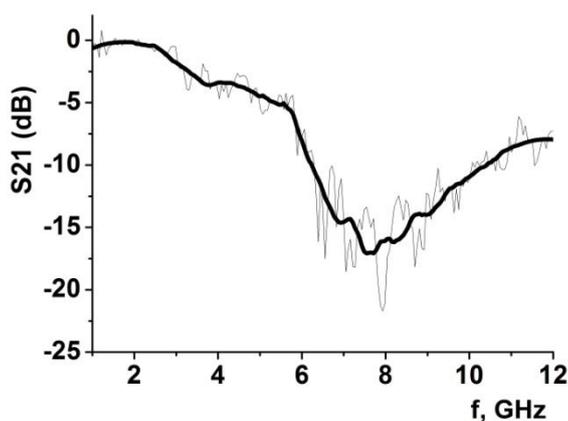


Рисунок 4. Частотные зависимости коэффициента отражения электромагнитного излучения для образцов с резистивной пленкой композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{60}(\text{SiO}_2)_{40}$

Наблюдается значительное поглощение в диапазоне частот 6 - 11 ГГц. Надо заметить, что величина поглощения в максимуме достигает – 17 Дб. Таким образом, использование магнитных композиционных пленок в качестве распределенного резистивного слоя позволяет повысить коэффициент поглощения и изменять частоту полосы поглощения структуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-45-360483 p_a

ПЬЕЗОМАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ В МОЛЕКУЛЯРНОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

¹Терехов С.А.*, ¹Бережная Л.В., ¹Макмак И.М., ²Филимонов Г.Г.

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина

²Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

**sergey_terehov@ukr.net*

Влияние давления на магнитное поведение материалов является важным фактором для получения необходимых для их практического применения свойств. В последнее время в результате интенсивного изучения явления спинового кроссовера и установление природы влияния давления на спиновый переход существенно вырос интерес к изучению влияния давления на магнитные свойства материалов. При изучении влияния давления на магнитное упорядочение берлинской лазури был обнаружен квантовый пьезомагнитный эффект. Этот эффект заключается в изменении спинового состояния 3d-ионов и приводит к изменению намагниченности и даже к исчезновению магнитного порядка без существенного изменения температуры магнитного упорядочивания.

Семейство биметаллических аналогов берлинской лазури имеет общую формулу $M_xA_y[B(CN)_6]_b \cdot nH_2O$ (M - щелочной катион; A, B - ионы переходных металлов) и представляет собой класс молекулярных материалов с очень интересными прикладными свойствами, такими как: ионный обмен, ионное детектирование, электрохромизм, биосенсинг, электро- и фотокатализ и тому подобное. На рисунке 1 представлена структура этих соединений.

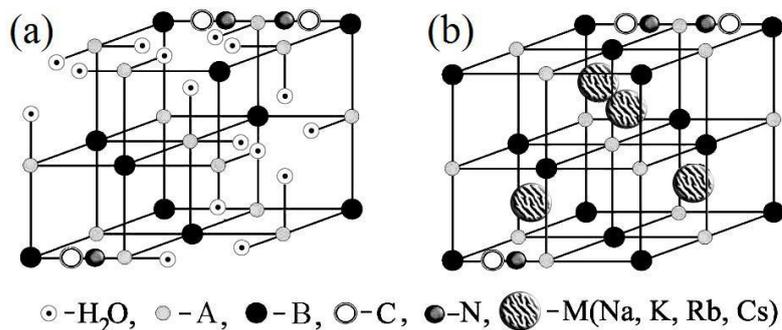


Рисунок 1. Структура биметаллических цианидных комплексов $M_xA_y[B(CN)_6]_b \cdot nH_2O$ (M - щелочной катион; A, B - ионы переходных металлов): (a) при $x = 0$ и 33% стехиометричных вакансий, заполненных молекулами воды; (b) при $x = 4$ - компактная структура $M_4A_4[B(CN)_6]_4$.

В настоящее время растущее внимание уделяется магнетизму этих материалов. Магнитное упорядочивание является очень важным свойством этих комплексов. Они имеют ферримагнитное и ферромагнитное упорядочивание при температурах от гелиевых до выше комнатной. Магнитные взаимодействия в биметаллических цианидах дает плодотворную и надежную стратегию для исследования молекулярных соединений с высокотемпературным молекулярным магнетизмом. Эта группа соединений широко изучена с помощью разнообразных физических и химических воздействий (видимый свет, рентгеновские лучи, давление, температура, степень сольватации) и была четко установлена ключевая роль электронного переноса во всех этих процессах. Поэтому эти соединения являются весьма удобными для исследования пьезомагнитного эффекта, как явления.

В этой работе представлены результаты изучения пьезомагнитного эффекта на примере исследования поведения биметаллического цианидного комплекса $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ под давлением. Мы изучали влияние давления на температурную зависимость намагниченности и влияние магнитного поля на магнитный момент в упорядоченном состоянии при разных давлениях.

Синтез соединения, которое исследовалось, и анализ его элементарного состава и структуры было проведено методом порошковой рентгеновской дифракции согласно с. Методом электронной микроскопии было установлено, что синтезированное вещество имеет формулу $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$.

Измерение магнитного момента MnFe при разных температурах проводилось на Фонеровском магнетометре с криостатом, который имел рабочий диапазон температур 2-300 К. В камере гидростатического давления, изготовленной из закаленной бериллиевой бронзы, в качестве среды, которая передает давление, использовалось силиконовое масло, что позволяло создавать давления до 1500 МПа. Конструкция такой камеры описана раньше в. Все измерения проводились в магнитном поле 1 Т. Вблизи температуры упорядочения кривые повторно измерялись в поле 0,005 Т.

Порошковый образец цилиндрической формы имел диаметр 1 мм и длину 5-7 мм. Давление измерялось встроенным датчиком давления, изготовленным из олова высокой чистоты, и определялось по зависимости температуры сверхпроводящего перехода этого датчика от давления. Экспериментальные данные корректировались на диамагнетизм с помощью констант Паскаля.

Измерения магнитного поля проводились при гелиевой температуре ($T = 4.2$ К). При этой температуре исследуемое соединение находится в упорядоченном состоянии.

Результаты температурных измерений под атмосферным давлением и прилагаемым гидростатическим давлением представлены на рисунке 2 в виде зависимостей $\chi_m T$ от T , где χ - магнитная восприимчивость и T - температура.

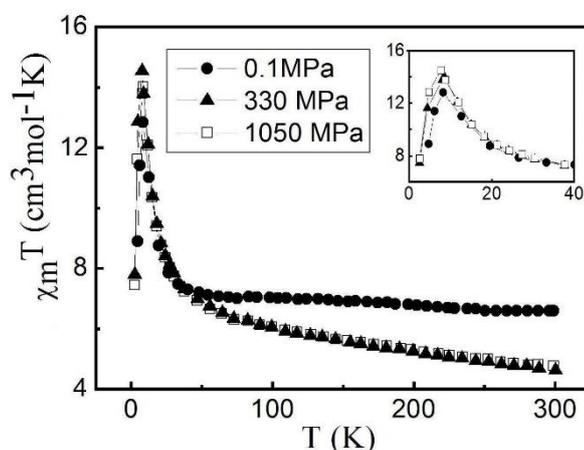


Рисунок 2. Температурная зависимость $\chi_m T$ для $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ при разных давлениях в магнитном поле 1 Т. В области температуры упорядочивания кривые измерялись в магнитном поле 0,005 Т (вставка).

Кривые зависимости $\chi_m T$ от T для MnFe при атмосферном давлении демонстрируют ферромагнитное упорядочивание при $T_c \sim 8$ К. При давлении 300 МПа значения $\chi_m T$ для MnFe уменьшается при комнатной температуре и несущественно отличаются при дальнейшем увеличении давления. Однако, в противоположность CoFe, MnFe демонстрирует магнитное

упорядочивание при той же температуре, что и при атмосферном давлении, и значения $\chi_m T$ растут при росте давления, как показано на вставке к рис.2.

Результаты измерений в магнитном поле при температуре 4 К при атмосферном и прилагаемом давлениях показаны на рисунке 3 как функция $M(H)$, где M - магнитный момент образца и H - прилагаемое магнитное поле.

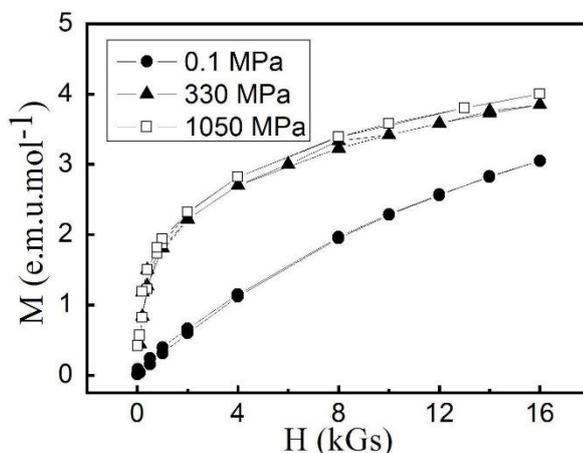


Рисунок 3. Зависимость магнитного момента соединения $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ от магнитного поля под разными давлениями при температуре 4,2 К.

Поведение магнитного момента MnFe при росте магнитного поля при атмосферном давлении демонстрирует ферромагнитное упорядочивание. Очень малый гистерезис свидетельствует о малой анизотропии в соединении.

В противоположность от CoFe, магнитный момент MnFe увеличивается с увеличением давления до 330 МПа. Дальнейший рост давления существенно не увеличивает магнитный момент. Сравнительный анализ поведения двух соединений под давлением и магнитным полем указывает на разницу, которая заключается в том, что: магнитный момент в MnFe растет под давлением в области температуры упорядочивания и с ростом магнитного поля, а в CoFe магнитный момент уменьшается и исчезает упорядочивание под давлением.

В результате можно сделать вывод, что поведение биметаллического комплекса $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ под давлением определяется квантовым пьезомагнитным эффектом, который заключается в росте магнитного момента и изменении типа магнитного упорядочивания при росте давления.

Сравнение поведения CoFe, MnFe и FeCr под давлением обнаруживает разные пути преобразований, но общий вывод заключается в наличии зарядового переноса и спинового перехода при квантовом пьезомагнитном эффекте. В отличие от CoFe и FeCr, суммарный спин ионов Mn и Fe в соединении MnFe растет в окрестности магнитного упорядочивания после зарядового переноса и спинового перехода. Это приводит к росту намагниченности MnFe под давлением. В то же время обнуление спина железа приводит к изменению характера магнитного упорядочивания от АФМ к ФМ.

Наше исследование показывает, что квантовый пьезомагнитный эффект открывает новые пути для изменения магнитных свойств материалов. Принимая во внимание то, что в последнее время спиновые переходы наблюдаются практически во всех переходных металлах, квантовый пьезомагнитный эффект открывает возможности радикального изменения магнитных свойств веществ путем изменения температуры и внешнего давления и создания внутреннего давления химическим способом.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРЫ БАРИЕВЫХ ФЕРРИТОВ, ЧАСТИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ ДИАМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ ИНДИЯ И ГАЛЛИЯ

^{1,2}Турченко В.А., ^{3,4}Труханов А.В., ³Труханов С.В., ¹Балагуров А.М.

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна,

² Донецкий физико-технический институт НАН Украины,

³ ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск

⁴ Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Москва

* *turchenko@jinr.ru*

Интерес к исследованию бариевых ферритов и твердых растворов на их основе обусловлен проявляемыми ими уникальными функциональными свойствами: высокими значениями анизотропии, удельного сопротивления ($\sim 10^5 \div 10^9$ Ом*см), коэрцитивной силы и температуры Кюри (~ 740 К) [1], а также превосходная химическая стабильность и коррозионная стойкость. Сравнительно простая методика приготовления бариевых ферритов с заданными свойствами и относительно низкая себестоимость способствовали их широкому практическому применению в устройствах магнитной записи информации высокой плотности [2, 3], в качестве поглощающих материалов в микроволновом диапазоне, в виде постоянных керамических магнитов в миниатюрных динамиках и в электродвигателях [4, 5]. Гексаферриты бария являются ферримагнетиками, со сравнительно малой индукцией насыщения, а их магнитная структура хорошо описывается моделью, предложенной Гортером [6]. Как правило, их кристаллическая структура хорошо описывается в рамках пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$ (№ 194) с гексагональной элементарной ячейкой $a=b \approx 5.90$ Å, $c \approx 23.30$ Å содержащей 38 ионов кислорода, 24 ионов железа и 2 иона бария [7], т.е. две формульные единицы ($Z=2$). Недавние исследования позволили обнаружить в керамических образцах $BaFe_{12}O_{19}$ [8] сегнетоэлектрическую поляризацию, которая при комнатной температуре может достигать значения 11.8 $\mu C/cm^2$, что в два раза выше наблюдаемой в мультиферроике $BiFeO_3$ (~ 6.1 $\mu C/cm^2$). Необходимо отметить, что прямая взаимосвязь магнитного поля и электрической поляризации наблюдалась в $BaFe_{12-x}\delta Sc_xM\delta O_{19}$ ($\delta = 0.05$) [9], что позволяет рассматривать твердые растворы бариевых ферритов, как перспективные материалы с мультиферроидными свойствами. Однако, если механизм возникновения ферримагнитного упорядочения бариевых ферритов понятен и связан с обменным взаимодействием электронов d- и f- орбиталей, то механизм возникновения сегнетоэлектрических свойств остается дискуссионным. Например, возможной причиной возникновения сегнетоэлектрической поляризации в бариевых ферритах, считается искажение кислородного октаэдра, ранее обнаруженное в работах [8, 10]. Другим возможным объяснением сегнетоэлектрической поляризации может быть испытываемый данной структурой переход типа порядок- беспорядок, что должно проявиться в понижении пространственной симметрии группы $R\bar{6}_3/mmc$ (№ 194) на $R\bar{6}_3mc$ (№ 186) [11, 12].

Целью данной работы является исследование особенностей кристаллической и магнитной структур твердых растворов бариевых ферритов, частично замещенных диамагнитными ионами индия и галлия методом нейтронной дифракции высокого разрешения. Планируется провести расчет в рамках двух пространственных групп $R\bar{6}_3/mmc$ (№ 194) и $R\bar{6}_3mc$ (№ 186) для определения истинного типа кристаллической структуры данных материалов.

Замещение твердого раствора бариевого феррита ионами In^{3+} ($r = 0.94 \text{ \AA}$) и Ga ($r = 0.76 \text{ \AA}$), обладающих различной величиной ионных радиусов, в сравнении с Fe^{3+} ($r = 0.645 \text{ \AA}$) [13], должно оказать различное влияние на искажение кристаллической решетки и, следовательно, можно ожидать различное влияния легирующих ионов на кристаллическую и магнитную структуру. Особенностью данной работы является применение метода нейтронной дифракции на Фурье дифрактометре высокого разрешения (ФДВР), что позволило получить сведения как о кристаллической и магнитной структурах, так и о микроструктуре исследованных образцов. Поликристаллические образцы $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ ($\text{D} = \text{In}$ и Ga ; $x = 0.1 - 1.2$) были получены методом твердофазного синтеза при 1200°C (6 ч) и спекании при 1300°C (6 ч).

Примеры нейтронограмм, измеренных при комнатной температуре и обработанных по методу Ритвельда, приведены на рис. 1. Согласно экспериментальным данным все исследованные образцы – однофазные с гексагональной элементарной ячейкой.

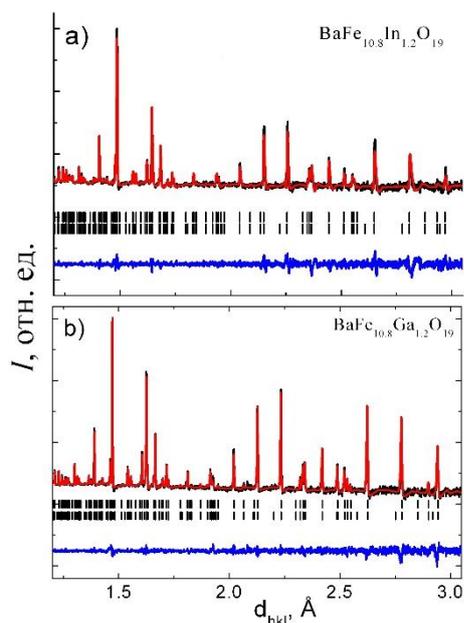


Рисунок 1 – Нейтронные дифракционные спектры $\text{BaFe}_{10.8}\text{D}_{1.2}\text{O}_{19}$ ($\text{D} = \text{In}$ и Ga), измеренные при комнатной температуре и обработанные по методу Ритвельда.

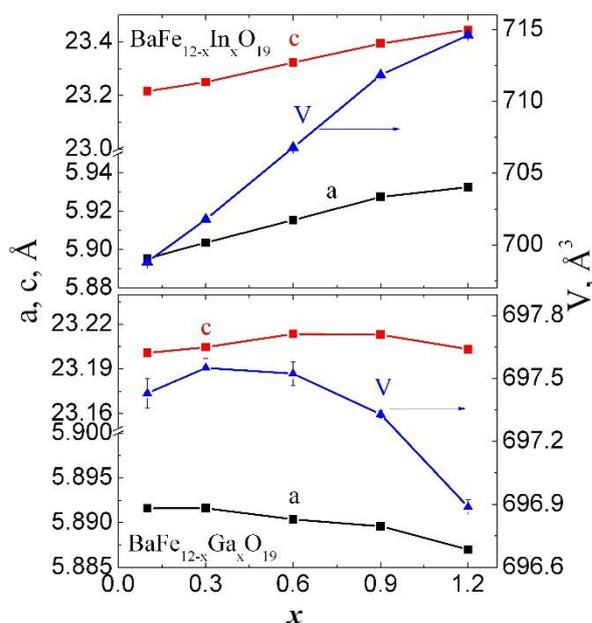


Рисунок 2 – Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ ($\text{D} = \text{In}$ и Ga ; $x = 0.1$ и 1.2).

Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки приведено на рис. 2. Согласно экспериментальным данным все исследованные образцы – однофазные с гексагональной элементарной ячейкой. Для определения истинного типа кристаллической структуры исследуемых материалов уточнение атомной структуры было выполнено в рамках пространственной группы $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (№194) и $\text{P6}_3\text{mc}$ (№ 186).

На рис. 3 представлены петли электрического гистерезиса поляризации для образцов $\text{BaFe}_{11.9}\text{D}_{0.1}\text{O}_{19}$ ($\text{D} = \text{In}$ и Ga) при комнатной температуре. Наличие ненулевой спонтанной поляризации является принципиальным результатом данного исследования.

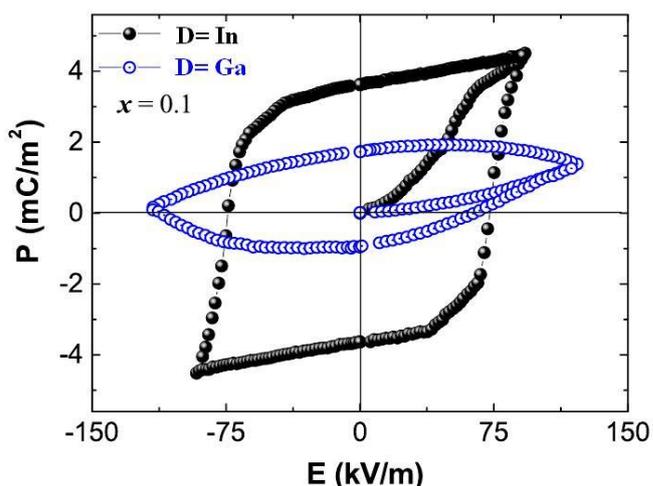


Рисунок 3 - Полевая зависимость поляризации твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$, ($\text{D} = \text{In}$ и Ga ; $x = 0.1$) измеренная при 300 К.

После отключения электрического поля ($E = 0$) в образцах наблюдается остаточная поляризация, величина которой достигает значений 3.6 и 1.92 мКл/м², соответственно. В Ga-замещенном образце наблюдалась асимметричная петля гистерезиса, что, по-видимому, обусловлено наличием токов утечки и требует более тщательного измерения данного состава, для подтверждения его поляризационных свойств. Однако, наличие симметричной петли, в случае In-замещенного состава, позволяет установить наличие спонтанной поляризации в данном материале.

Как уже упоминалось выше, такого рода сегнетоэлектрическая поляризация ранее наблюдалась в бариевых ферритах, однако механизм ее возникновения остается невыясненным. Появление ненулевого дипольного электрического момента, вследствие искажения кислородного окружения магнитоактивного иона железа, может быть следствием испытываемой кристаллической структурой перехода типа порядок-беспорядок, в результате чего кристаллическую структуру следует описывать в рамках нецентросимметричной пространственной группы $\text{P}6_3\text{mc}$ (№ 186).

- [1]. Takanori Tsutaoka, Nobuyoshi Koga // *J. Magn. Magn. Mater.* V. 325. P.36 (2013).
- [2]. T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakata et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* V. 321. P. 8 (2009).
- [3]. H. Sözeri, İ. Küçük and H. Özkan // *J. Magn. Magn. Mater.* V. 323. P. 1799 (2011).
- [4]. V.N. Dhage, M.L. Mane, A.P. Keche et al. // *Phys. B: Condens. Matter.* V. 406. P. 789 (2011).
- [5]. U. Topal, H.I. Bakan // *J. Eur. Ceram. Soc.* V. 30. P. 3167 (2010).
- [6] E.W. Gorter // *Proc. IEEE Suppl. B* V. 104, P.225 (1957).
- [7]. R.N. Summergard, E. Banks, // *J. Phys. Chem. Solids.* V.2 P.312–317 (1957).
- [8]. Xiuna Chen, Guolong Tan // *J. Magn. Magn. Mater.* V. 327. P. 87 (2013).
- [9]. Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama et al. // *Phys. Rev. Lett.* V.105(25) P.257201(1-4) (2010).
- [10]. J. Rensen, J. van Wieringen // *Solid State Communications.* V. 7, №. 16. P. 1139 (1969).
- [11]. A. S. Mikheykin, E. S. Zhukova, V. I. Torgashev et. al. // *Eur. Phys. J. B* V. 87: P.232 (2014).
- [12]. V.A. Turchenko, S.V. Trukhanov, A.M. Balagurov et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 464 P.139–147 (2018).
- [13] R.D. Shannon // *Acta Cryst. A.* 32, 751, (1976).

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ БАРИЕВОГО ФЕРРОМОЛИБДАТА

^{1,2}Турченко В.А.*, ³Каланда Н.А., ³Ярмолич М.В., ¹Лукин Е.В.

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

²Донецкий физико-технический институт, Украина

³Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск

* *turchenko@jinr.ru*

Двойные перовскиты $A_2B'B''O_6$ (где $A = Sr, Ca, Ba \dots$; $B' = Fe, Cr \dots$; $B'' = Mo, W, Re \dots$) и твердые растворы на их основе привлекают интерес исследователей благодаря их уникальным физическим свойствам, таким как высокие значения температуры Кюри [1 - 3] и полуметаллические [4 - 6] свойства. Возможность создания на базе данных материалов ферромагнитные полуметаллы, впервые была предложена Де Грутом [7] в 1983. Управляя посредством магнитного поля спиновой поляризацией электронов проводимости данный ферромагнитный полуметалл можно рассматривать как проводник для электронов со спином, ориентированным вверх (или вниз), или как изолятор – для остальных электронов проводимости с противоположно направленной ориентацией спинов. Такая функциональная особенность данных материалов позволяет найти практическое применение двойных перовскитов и твердых растворов на их основе в электронных устройствах спиновой электроники (спинтроники) [8] в качестве спиновых клапанов, спиновых инжекторов и спиновых детекторов. В общем случае, катионы B' и B'' в двойных перовскитах могут статистически равномерно распределиться по всем подрешеткам, однако, если между ними большая разница в зарядах или ионных радиусах, то возможно их упорядочение. В таком случае, кристаллическая структура данных материалов будет представлять собой упорядоченные в шахматном порядке кислородные октаэдры $B'O_6$ и $B''O_6$, где B' и B'' – катионы, отличных друг от друга химических элементов [9]. Управлять степенью спиновой поляризации носителей заряда двойных перовскитов представляется возможным посредством изменения валентного состояния катионов B' и B'' или их среднего ионного радиуса. Следует отметить, что химический элемент и его средний ионный радиус в А-позиции также может оказывать влияние на длину связей и величину углов между металлическими ионами и лигандами кислорода, что определяет ширину орбитального перекрытия в В-позициях.

Целью данной работы является исследование влияния высокого внешнего давления (до 5 ГПа) на особенности кристаллической структуры двойного перовскита Ba_2FeMoO_6 . Особенностью данной работы является применение метода нейтронной дифракции в широком интервале давлений (от 0 до 4.7 ГПа).

Керамический образец Ba_2FeMoO_6 был получен из смеси оксидов Fe_2O_3 и MoO_3 марки ЧДА и карбоната $BaCO_3$, взятых в соответствующих пропорциях. Исходная смесь синтезировалась при $900^\circ C$ (4 ч) на воздухе, а затем спекалась при $1200^\circ C$ (10 ч) в атмосфере H_2/Ar . После спекания образец медленно охлаждался ($\sim 100^\circ C/ч$). Согласно данным рентгеновской дифракции полученный образец Ba_2FeMoO_6 однофазный. Анализ кристаллической структуры Ba_2FeMoO_6 был выполнен методом Ритвельда. Результаты анализа представлены на рис.1. Приведены экспериментальные, расчетные значения (верхние кривые) и разностная кривая (нижняя линия), нормированная на статистическую ошибку. Вертикальные штрихи – рассчитанные положения дифракционных пиков, соответствующие кристаллической структуре Ba_2FeMoO_6 (пр. гр. $I4/mmm$) при 290 К. На вставке: приведены

рассчитанные в FullProf модели рентгенограмм упорядоченной (верхняя кривая) и неупорядоченной (нижняя кривая) кристаллической структуры $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$. При комнатной температуре $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ имеет тетрагональную структуру с пр. гр. $I4/mmm$ (№ 139). Схема элементарной ячейки тетрагональной структуры приведена на рис. 2.

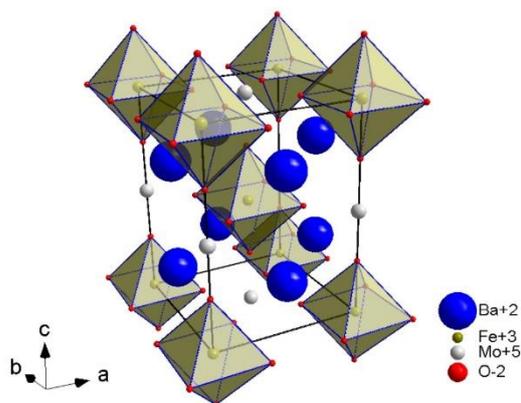
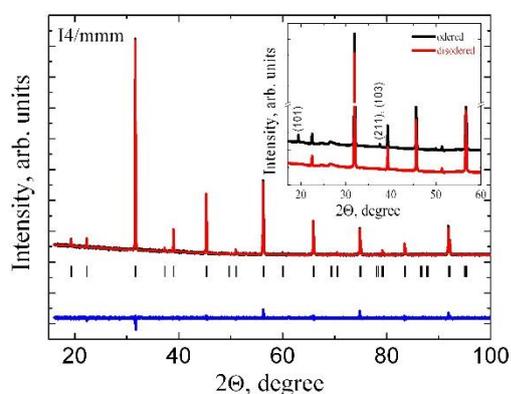


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$, измеренная при 290 К и обработанная методом Ритвельда. **Рис.2.** Схема кристаллической структуры $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ при температуре 290 К..

Важной характеристикой, определяющей функциональные свойства двойных перовскитов, является концентрация антиструктурных дефектов, которую возможно определить по соотношению интенсивностей дифракционных пиков: $I_{(101)}/(I_{(200)}+I_{(112)})$. Следует отметить, что дифракционный пик (101) в структуре двойного перовскита является сверхструктурным. При полностью разупорядоченной структуре т.е. половина ионов железа занимают позиции в молибденовой подрешетке, а ионы молибдена – в подрешетке железа, дифракционный пик (101) отсутствует. Примеры рентгеновских дифрактограмм соответствующие полностью упорядоченной и разупорядоченной структурам были смоделированы в программе FullProf и представлены на вставке рис. 1. Концентрацию антиструктурных дефектов рассчитали из уравнения:

$$R = 0.00035 \cdot x^2 + 0.00044 \cdot x - 0.00064 \quad (1)$$

где R – соотношение интенсивностей дифракционных пиков $I_{(101)}/(I_{(200)}+I_{(112)})$, определяемая из экспериментальной дифрактограммы образца; x – степень порядка кристаллической структуры. Согласно выполненным расчетам, степень беспорядка кристаллической структуры $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ составляет $\sim 5.7\%$.

Согласно данным нейтронной дифракции, во всем исследованном интервале приложенных внешних давлений наличие на нейтронограммах дополнительных сверхструктурных пиков не выявлено, что указывает на отсутствие в изменении типа кристаллической и магнитной структуры.

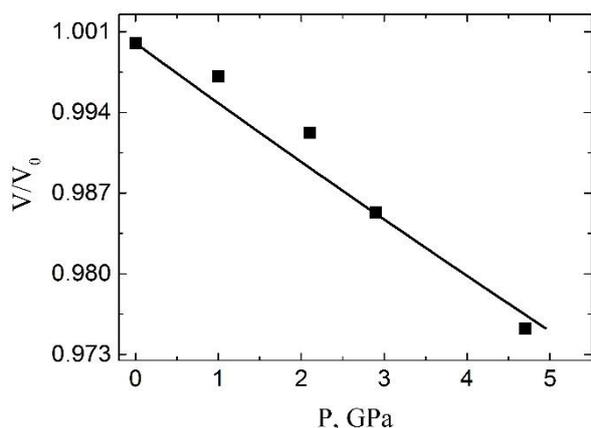


Рис. 3. V/V_0 – P взаимосвязь для Ba_2FeMoO_6 . Закрашенные квадраты – экспериментальные данные, сплошная кривая – рассчитанная.

Увеличение внешнего давления приводит к монотонному уменьшению параметров элементарной ячейки. Зависимости объема элементарной ячейки от давления интерполировались уравнением Берча-Мурнагана [10] (рис.3):

$$P = \frac{3}{2} * B_0 * \left(x^{-7} - x^{-5} \right) * \left[1 + \frac{3}{4} * (B_x - 4) * \left(x^{-2} - 1 \right) \right] \quad (2)$$

где $x=(V/V_0)$ – относительное изменение объема, V_0 – объем элементарной ячейки при $P=0$, B_0 и B' – эмпирические параметры, имеющие смысл модуля всестороннего сжатия в состоянии равновесия ($B_0 = -V * dP/dV|_{V=V_0}$)

и его первой производной по давлению ($B' = dB_0/dP$). Вычисленные значения B_0 и B' для уравнения состояния Ba_2FeMoO_6 тетрагональной фазы имеют значения 190 ГПа и 4, соответственно. Полученные значения модулей всестороннего сжатия хорошо согласуются с результатами работы [11]. Линейные параметры сжимаемости элементарной ячейки тетрагональной структуры, рассчитанные по формуле: $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$, где $a_i = (a, c)$ – параметры кристаллической решетки при давлении $P=0$ и 4.7 ГПа, имеют значения: $k_a = 0.001774$ (ГПа⁻¹) и $k_c = 0.001759$ (ГПа⁻¹) при $T=290$ К.

Применение нейтронного дифрактометра ДН-2 позволило исследовать кристаллическую структуру двойного перовскита Ba_2FeMoO_6 в широком интервале давлений (0 – 4.7 ГПа). Установлено, что кристаллическая структура образца Ba_2FeMoO_6 содержит ~5.7 % беспорядка. По данным барической зависимости параметров кристаллической решетки были определены коэффициенты линейной и всесторонней сжимаемости элементарной ячейки тетрагональной структуры Ba_2FeMoO_6 .

- [1] Patterson F. K., Moeller W. C. and Ward R. // Inorg. Chem. 1963 V.2(1) P.196-198.
- [2] Galasso F. S., Douglas F.C., Kasper R.J et al. // J. Chem. Phys. 1966. V.44 P. 1672
- [3] Kobayashi K.-I., Kimura T., Sawada H. et al. // Nature 1998. V.395. P.677 – 680.
- [4] Банников В.В., Шеин И.Р., Кожевников В.Л., Ивановский А.Л. // Журнал структурной химии, 2008. Т.49(5). С.815-820.
- [5] Шеин И.Р., Кожевников В.Л., Ивановский А.Л. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т.82(4). С.239-242.
- [6] Лобановский Л.С., Труханов С.В., Бушинский М.В., Троянчук И.О. // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39(3) С.291 – 295.
- [7] De Groot R.A., Mueller F.M., van Engen P.G. and Buschow K. H. J.// Phys. Rev. Lett. 1983. V.50, P.2024.
- [8] Prinz G // Science 1998 V.282, P.1660.
- [9] J. M. Longo, R. Ward // J. Am. Chem. Soc. 1961. V.83. P.1088.
- [10] F. J. Birch // J. Geophys. Res. 1986. V.91, P.4949.
- [11] R. C. Yu, P. Zhao, F. Y. Li et al. // Phys. Rev. B 2004. V. 69, P.214405(1-5).

ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОЕ ОБМЕННОЕ СМЕЩЕНИЕ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ Co/Pd, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫМ СЛОЕМ

¹У Вэньбинь, ¹Касюк Ю.В.*, ¹Федотова Ю.А., ²Купреева О.В., ²Лазарук С.К., ³Нгуен А. Т.Н.

¹Институт ядерных проблем БГУ, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

³Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

* *julia-nechaj@yandex.ru*

Наноструктурированные тонкие пленки, демонстрирующие высокий эффект перпендикулярной магнитной анизотропии (ПМА), представляют широкий практический интерес вследствие возможности их применения для создания различных магнитоэлектронных устройств и сред записи информации высокой плотности. Важным аспектом повышения плотности записи в случае таких систем является снижение размера структурных элементов. В случае сплошных тонкопленочных систем, наноструктурирование которых достигается путем создания в них пор при нанесении на пористые подложки [1], такими определяющими параметрами являются диаметр пор и их плотность. Одновременно, уменьшение размера и «уплотнение» пор вызывает усиление т.н. краевых эффектов на их границах. К последним можно отнести разупорядочение ориентаций магнитных моментов в приграничной области, формирование плоскостного вклада в общую анизотропию пленок, снижающего эффект ПМА, пиннинг магнитных моментов на границах пор при перемагничивании и т.п. Одним из способов стабилизации ориентации магнитных моментов в направлении нормали пленок является добавление тонкого антиферромагнитного (АФМ) слоя, атомы которого, «сцепляясь» магнитными моментами с атомами ферромагнитного (ФМ) материала вследствие обменного взаимодействия, фиксируют перпендикулярную к нормали пленки ориентацию последних. Кроме того, обменное взаимодействие на границе ФМ-АФМ способствует формированию однонаправленной магнитной анизотропии в пленках, что отражается в обменном смещении их кривых намагниченности относительно оси нулевого магнитного поля [2]. Данный эффект также играет важное практическое значение, открывая возможность применения таких материалов для создания спин-вентильных структур и туннельных магнитных переходов.

Настоящее исследование направлено на выявление корреляции между морфологией, структурой и фазовым составом, а также магнитными свойствами пористых пленок Co/Pd-IrMn. Особое внимание уделено изучению условий формирования (морфология используемых темплатов, очередность наносимых слоев и т.п.) наноструктурированных пленок с максимальными эффектами ПМА и перпендикулярного обменного смещения.

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, HITACHI S-4800, 15 кВ) использованных пористых темплатов TiO₂ представлены на рисунке 1. Они получены методом двухэтапного анодирования пленки титана в растворе 0,3% фторида аммония в этиленгликоле с 2 об.% воды [3]. Для анодирования применялись два типа пленок титана – фольга Ti толщиной 50 мкм (а) и пленка Ti толщиной 0,4 мкм на пластине Si (б). После процесса анодирования при помощи ионно-плазменного травления аргоном осуществлялось сглаживание поверхности темплатов в течение 45-100 мин. Как показано на рисунке, оба типа использованных темплатов демонстрируют пористую структуру поверхности. Тем не менее, наблюдаются некоторые различия в диаметрах пор, который составляет 40-60 нм для темплатов TiO₂/Ti и 20-40 нм для темплатов TiO₂/Si. Кроме того, заметно отличается рельеф

поверхности двух типов темплатов. Темплат TiO_2/Ti характеризуется достаточно гладкими межпоровыми участками и «волнистой» поверхностью всего темплата (рисунок 1а) вследствие того, что фольга Ti является мягкой и гнущейся. В противоположность этому, темплат TiO_2/Si , обладающий достаточно гомогенным поверхностным рельефом (рисунок 1б), содержит, однако, нежелательные поверхностные особенности в виде «холмов» по всей поверхности, которые увеличивают его интегральную поверхностную шероховатость.

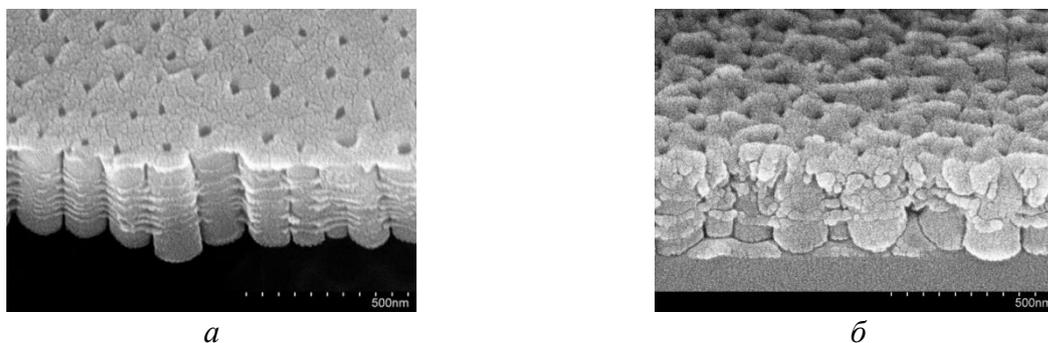


Рисунок 1. Изображения СЭМ пористых темплатов TiO_2 , сформированных на титановой фольге (а) и пластине кремния (б)

Номинальный химический состав наносимых пленок определялся последовательностью слоев $\text{Ta}_5 \text{ нм}/\text{Pd}_3 \text{ нм}/[\text{Co}_{0,5} \text{ нм}/\text{Pd}_{1,0} \text{ нм}]_{\text{х5}}/\text{CoFe}_{0,8} \text{ нм}/\text{IrMn}_6 \text{ нм}/\text{Pd}_3 \text{ нм}/\text{Ta}_5 \text{ нм}$ (далее $\text{Co}/\text{Pd}-\text{IrMn}$) и $\text{Ta}_5 \text{ нм}/\text{Pd}_3 \text{ нм}/\text{IrMn}_6 \text{ нм}/\text{CoFe}_{0,8} \text{ нм}/[\text{Co}_{0,5} \text{ нм}/\text{Pd}_{1,0} \text{ нм}]_{\text{х5}}/\text{Pd}_3 \text{ нм}/\text{Ta}_5 \text{ нм}$ (далее $\text{IrMn}-\text{Co}/\text{Pd}$). Осаждение осуществлялось методом магнетронного распыления в условиях сверхвысокого вакуума (AJA International, Inc., USA) [4]. Фазовый состав пленок определялся методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре X'pert Pro X ($\text{Cu}-\text{K}\alpha$, $\lambda = 0,15418 \text{ нм}$). Для интерпретации рентгенограмм использован программный пакет FullProf. Результаты РСА для пленок на темплатах TiO_2/Si показаны на рисунке 2.

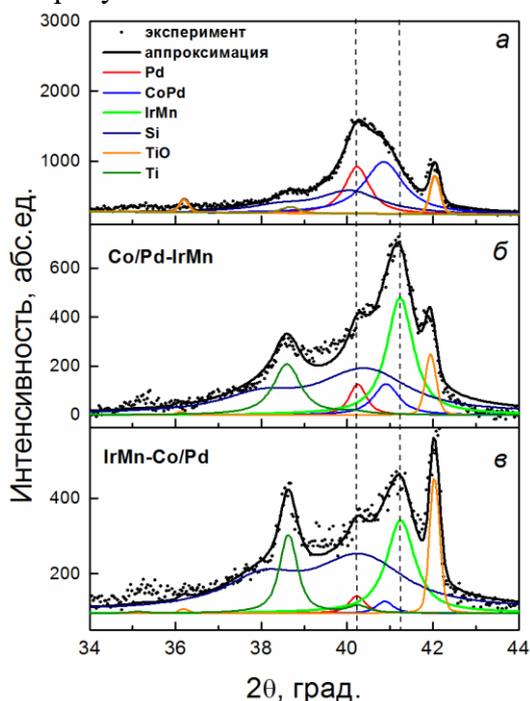


Рисунок 2. Рентгенограммы пористых пленок Co/Pd (а), $\text{Co}/\text{Pd}-\text{IrMn}$ (б) и $\text{IrMn}-\text{Co}/\text{Pd}$ (в) вместе с аппроксимациями и разложением на фазы

На рисунке для сравнения приведена рентгенограмма многослойной системы Co/Pd без АФМ-слоя. Согласно аппроксимации рентгенограмм, исследуемые пленки содержат фазы ГЦК Pd ($a = 3,88 \text{ \AA}$), сплава CoPd [4] с ГЦК структурой ($a = 3,82 \text{ \AA}$), а также в пленках с АФМ-слоем появляется интенсивный пик от кубической решетки IrMn ($a = 3,79 \text{ \AA}$). При этом его интенсивность несколько выше в пленке Co/Pd-IrMn, по сравнению с пленкой IrMn-Co/Pd.

На рисунке 3 представлены кривые намагниченности $M/M_S(H)$ пленок Co/Pd-IrMn (а) и IrMn-Co/Pd (б), осажденных на сплошную кремниевую пластину SiO₂/Si, а также пористые подложки TiO₂//Si и TiO₂//Ti. Кривые намагниченности сплошных пленок Co/Pd-IrMn и IrMn-Co/Pd демонстрируют близкую к единице квадратичность петель, при этом первая из них характеризуется высоким полем обменного смещения $H_E \sim 200 \text{ Э}$ (таблица 1), в то время как вторая практически симметрична относительно оси $H = 0$, но обладает почти в два раза более высокой коэрцитивной силой H_C . Пористые пленки Co/Pd-IrMn, также как и сплошной аналог, характеризуются высоким полем H_E , достигающим 250 Э, и в два раза более высоким параметром H_C , по сравнению со сплошной системой, вследствие пиннинга магнитных моментов на границах пор при перемагничивании. Следует также отметить снижение квадратичности петель $M/M_S(H)$ пористых пленок, особенно в случае пленки на подложке TiO₂//Ti. Кривые намагниченности пористых пленок обладают «ступенчатой» формой [5] с изгибом вблизи нулевого магнитного поля. Подобный изгиб обусловлен разупорядочением магнитных моментов в пленке на границах пор.

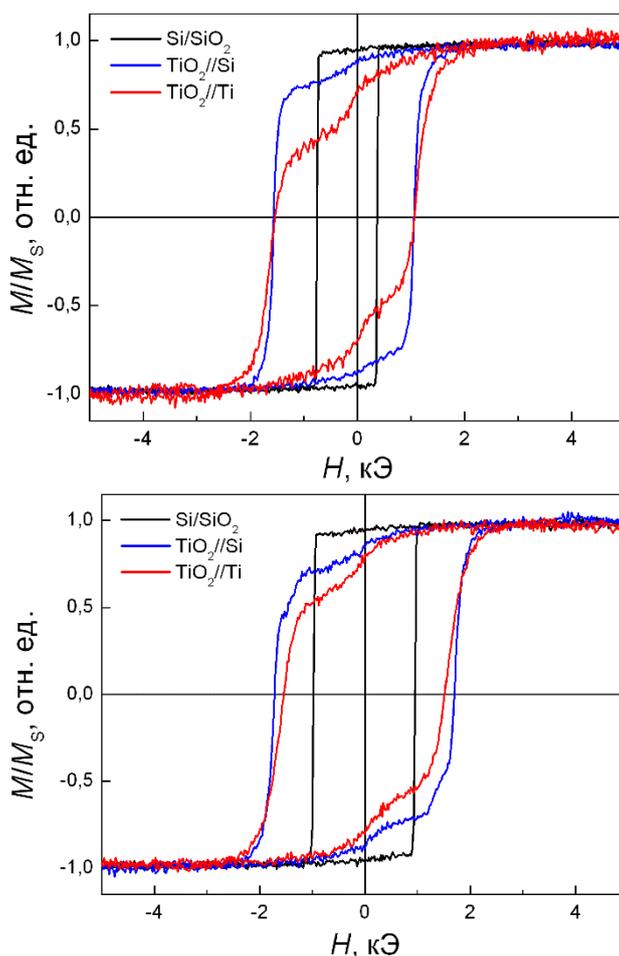


Рисунок 3. Кривые намагниченности $M/M_S(H)$ пленок Co/Pd-IrMn (а) и IrMn-Co/Pd (б) на сплошной пластине Si/SiO₂ и пористых подложках TiO₂//Si и TiO₂//Ti

Таблица 1. Магнитные параметры (коэрцитивная сила H_C и поле обменного смещения H_E) многослойных пленок Co/Pd-IrMn и IrMn-Co/Pd на различных подложках

Пленка	Подложка	H_C , Э	H_E , Э
Co/Pd-IrMn	сплошная Si/SiO ₂	562	-194
	пористая TiO ₂ //Si	1316	-251
	пористая TiO ₂ //Ti	1306	-241
IrMn-Co/Pd	сплошная Si/SiO ₂	966	-13
	пористая TiO ₂ //Si	1708	-16
	пористая TiO ₂ //Ti	1525	-18

Увеличенная коэрцитивная сила, достигающая 1,7 кЭ, характеризует также пористые пленки IrMn-Co/Pd, при близком к нулю значению их H_E . Наличие обменного смещения лишь в системах с АФМ-слоем, лежащим поверх ФМ-слоя, обусловлено специфическими условиями формирования систем ФМ-АФМ. Поскольку пленка Co/Pd демонстрирует высокий эффект ПМА, то ориентированные строго вдоль нормали пленки магнитные моменты атомов Co(Pd) формируют вокруг себя достаточно однородное магнитное поле, которое оказывает упорядочивающее действие на АФМ-слой, когда он осаждается поверх ФМ-материала.

Таким образом, установлено, что в результате варьирования очередности наносимых слоев ФМ и АФМ материалов, а также подбора оптимальной морфологии темплатов для нанесения пленок, в том числе размера пор и сглаженности межпоровых участков, возможно формирование наноструктурированных пленок Co/Pd-IrMn с сочетанием высокой ПМА, коэрцитивной силы (до 1700 Э) и перпендикулярного обменного смещения ($H_E \sim 250$ Э).

- [1] C. Schulze, M. Faustini, J. Lee, H. Schletter, et al. Nanotechnology 21(49), 5701 (2010).
- [2] J. Nogues, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, et al. Phys. Rep. 422, 65 (2005).
- [3] S.K. Lazarouk, D.A. Sasinovich, O.V. Kupreeva, T.I. Orehovskaia, et al. Thin Solid Films 526, 41 (2012).
- [4] T.N. Anh Nguyen, J. Fedotova, J. Kasiuk, V. Bayev, et al. Appl. Surf. Science 427, 649 (2018).
- [5] V. Alexandrakis, D. Niarchos, M. Wolff, I. Panagiotopoulos. J. Appl. Phys. 105(6), 3901 (2009).

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И МАГНИТОСТРИКЦИЯ В СОЕДИНЕНИЯ $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$

¹Ханов Л.Н.*, ¹Алиев А.М., ¹Гамзатов А.Г., ²Коледов В.В., ²Маширов А.В., ²Каманцев А.П.

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

²Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

* *hanov82@mail.ru*

Сплавы системы $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ считаются одними из наиболее перспективных для применения в качестве магнитных хладагентов в магнитных рефрижераторах, т.к. обладают значительными величинами магнитокалорического эффекта. Однако в этих материалах наблюдаются температурные и полевые гистерезисы. Так же авторы работы [1] отмечают основную причину большого изменения энтропии наблюдаемого на соединениях $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($x < 1.6$) вблизи T_c , связанная с быстрым изменением намагниченности вызванная резким отрицательным расширением решетки.

В связи с этим в данном сообщении приведены результаты исследования температурных зависимостей теплового расширения и магнитоstriction соединений $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ и $\text{LaFe}_{11.78}\text{Mn}_{0.41}\text{Si}_{1.32}\text{H}_{1.6}$ как без поля, так и в полях до 8Тв интервале температур 77 – 350 К. Измерение теплового расширения и магнитоstriction проводились тензометрическим методом [2]. Температурную зависимость магнитоstriction можно получить косвенным и прямым методом. Косвенный метод заключается в том, что данные по магнитоstriction можно получить как разность кривой теплового расширения в заданном поле и кривой теплового расширения в нулевом поле. Прямой метод измерения магнитоstriction в переменных магнитных полях, разработанный в нашей лаборатории заключается в следующем. Через тензометрический мост пропускается постоянный ток, а образец вместе с приклеенным к нему тензодатчиком подвергается воздействию переменного магнитного поля. Вследствие изменения размеров образца с изменением поля на выходе тензометрического моста возникает переменный сигнал. Этот сигнал измеряется синхронным детектором. Таким образом, исследуется характер изменения параметров решетки. Результаты измерения магнитоstriction, полученные прямым методом находятся в полном соответствии с результатами, полученными косвенным, о чем свидетельствуют авторы работы [3].

На рисунке 1 приведена температурная зависимость теплового расширения соединения $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ в нулевом магнитном поле до 8Т в режимах нагрева и охлаждения. Как видно на рисунке в области магнитного фазового перехода при уменьшении температуры наблюдается скачкообразное увеличение линейных размеров и объема образца. Хорошо видно, что при измерениях в процессе нагрева и охлаждения имеет место температурный гистерезис (~2К). При переходе из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние при охлаждении без поля ниже температуры $T_{F-AF} \sim 190$ К в узком температурном интервале происходит изменение объема решетки на 0,6%. Приложение магнитного поля вызывает смещение температуры, при которой наблюдается увеличение линейных размеров образца, в сторону высоких температур.

Аналогичное поведение демонстрирует гидрированное соединение $\text{LaFe}_{11.78}\text{Mn}_{0.41}\text{Si}_{1.32}\text{H}_{1.6}$. С уменьшением температуры происходит резкое увеличение линейных размеров образца и смещение T_c более высоким температурам.

Аномальные температурные зависимости объема решетки в магнитных материалах является следствием того, что наряду с фоновым вкладом в тепловое расширение решетки в магнитоупорядоченном состоянии возникает значительный магнитный вклад.

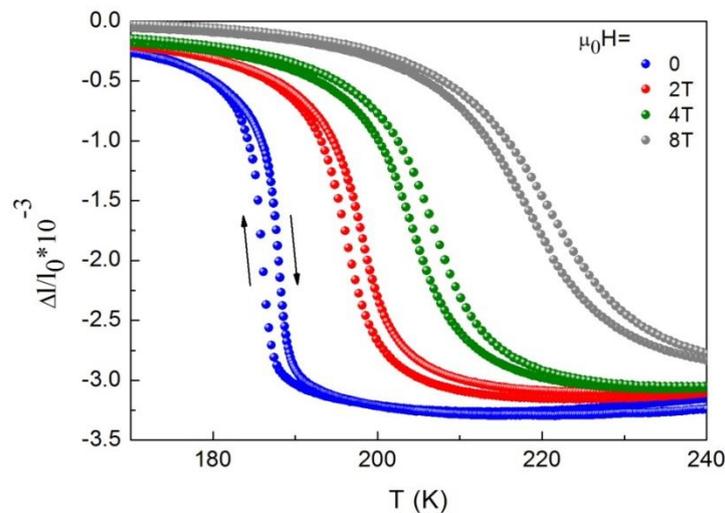


Рисунок 1. Температурная зависимость теплового расширения соединения $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ в нулевом магнитном поле до 8Т в режимах нагрева и охлаждения

На рисунке 2 представлены температурные зависимости магнитострикции в магнитных полях до 8Т в режиме нагрева. Как видно из рисунка магнитострикция в магнитном поле 2 Т при температуре 196 К принимает максимальное значение 0,12 %. С ростом поля максимальное значение магнитострикции смещается в сторону высоких температур и ширина аномалии увеличивается.

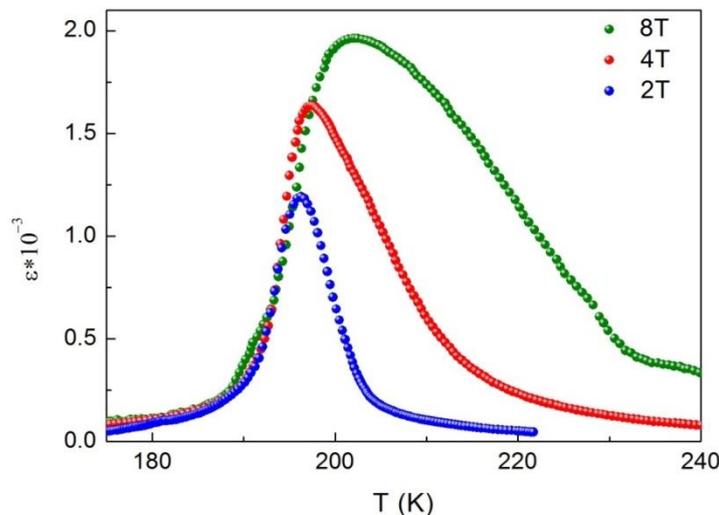


Рисунок 1. Температурная зависимость магнитострикции соединения $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ в магнитных полях до 8Т в режиме нагрева

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-12-00415).

- [1] Shen B.G., Sun J.R., Hu F.X., Zhang H.W., Cheng Z.H. Adv. Mater. 21, 4545 (2009).
- [2] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 294 с.
- [3] Л.Н. Ханов, А.Б. Батдалов, А.М. Алиев и др. Физикатвердотела60,1099(2018).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Co

Шадров В.Г.*, Болтушкин А.В., Дмитриева А.Э.

ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул.П.Бровки,19, Минск, Беларусь

**nemtsevich@ifftp.bas-net.by*

Возможности практического применения магнитных материалов во многом определяются величиной коэрцитивной силы, диапазон изменения которой составляет 10^{-3} - 10^5 Э, т.е. охватывает 8 порядков из которых примерно 6 определяется разбросом константы магнитной анизотропии, для заданной величины которой оставшиеся 2-3 порядка определяются изменением микроструктуры [1]. При исследовании природы H_c основное внимание уделяют зависимости H_c от размера кристаллитов; отношению величины H_c к величине поля анизотропии H_k и связи H_c с механизмом перемагничивания, определяемого, в частности, посредством исследования угловых зависимостей гистерезисных характеристик, кривых остаточной намагниченности; вкладу в H_c различных составляющих анизотропии; связи H_c с межкристаллитным магнитным взаимодействием, остаточной коэрцитивной силой, флуктуационным полем, активационным объемом и т.п. [2]. В настоящей работе на основе анализа кривых необратимой восприимчивости $\chi_{irr}(H)$, кривых $\delta M(H)$, временных зависимостей намагниченности, угловых зависимостей гистерезисных характеристик проведено исследование процессов перемагничивания и гистерезисных характеристик наноструктурированных покрытий на основе Co, осажденных на сплошную подложку (Cu) и в поры анодного оксида алюминия (АОА) как с плоскостной ориентацией намагниченности, так и с ПМА [2-4]. В частности, исследовано неоднородное магнитное состояние частиц, близких к однодоменным, магнитное состояние частиц и термостабильность магнитных сред, их связь с межкристаллитным магнитным взаимодействием.

Проведенный анализ угловых зависимостей гистерезисных характеристик показал, что преобладающим механизмом перемагничивания пленок, состоящих из отдельных изолированных частиц кобальта или железа (структуры на основе АОА, диаметр 18-35 нм) и пленок на основе Co (Co-W, Co-Ni-W, Co-P) (о 35-50 нм) является некогерентное вращение вектора намагниченности (закручивание) [2,5]. Знак кривых $\delta M(H)$ в этом случае отрицателен, что соответствует магнитостатическому взаимодействию кристаллитов (блоков). Увеличение размера кристаллитов приводит к увеличению приведенного радиуса кривых угловых зависимостей H_c , что соответствует росту процессов смещения при перемагничивании и смене знака кривых $\delta M(H)$ на положительный. Перемагничивание закручиванием предполагает линейную зависимость H_c от обратного квадрата радиуса частиц, что и наблюдается для Co содержащих структур на основе АОА, при этом следует учитывать изменение ориентации оси С ГПУ структуры. Введение Fe в состав Co содержащих АОА приводит к увеличению $H_{c\perp}$, при этом зависимость H_c от состава покрытий ($D_p = 200$ Å) имеет широкий максимум вблизи 50 вес % Co, что может быть обусловлено изменением текстуры и намагниченности (Рис.1).

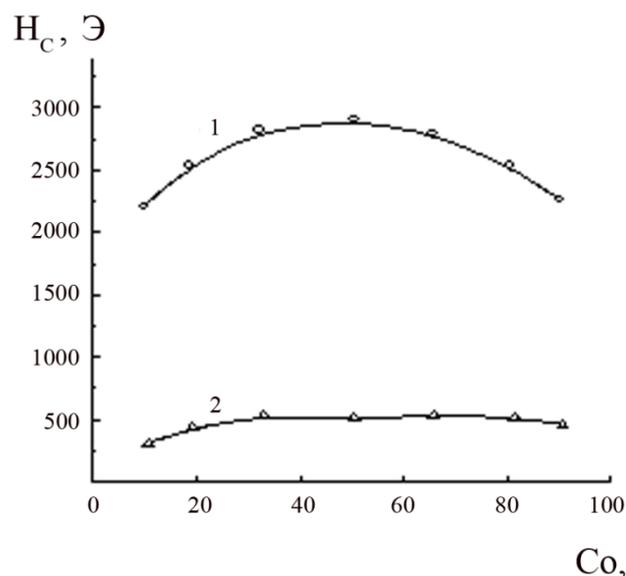


Рис.1. Зависимость $H_{c\perp}$ (1) и $H_{c//}$ (2) CoFe содержащих АОА от состава

Добавление меди в состав Co содержащих покрытий приводит к снижению вклада в ПМА анизотропии формы частиц и расширяет возможности управления величиной коэрцитивной силы как за счет изменения состава, так и микроструктуры столбчатых частиц (кристаллитов). В частности, осаждение тройного сплава Co-Fe-Cu, сочетающего модулированность по составу с повышенной намагниченностью, способствует получению покрытий с более высокими значениями H_c в плоскости образца (табл.1).

Таблица 1. Магнитные характеристики Fe-Co-Cu структур

$I_{пр} / I_{обр}, \text{MA/cm}^2$	Состав, вес. %	$H_{c//}, \text{Э}$	$H_{c\perp}, \text{Э}$
10/10	34Fe-20Co-46Cu	2890	1790
10/10	12Fe-10Co-78Cu	4180	1520
20/10	40Fe-22Co-38Cu	1740	1850

Анализ кривых $\delta M(H)$ и гистерезисных характеристик пленок Co-W с плоскостной ориентацией намагниченностиот показывает, что увеличение взаимодействия (рост $|\delta M|_{\max}$) приводит к уменьшению значений коэрцитивной силы H_c (учитывающей как необратимые, так и обратимые процессы) и остаточной коэрцитивной силы H_r (определяемой при $I_d(H)=0$) и учитывающей необратимые процессы) (рис.2), а также к уменьшению коэффициента прямоугольности петли гистерезиса M_r/M_s [2]. Экстраполяция соответствующих зависимостей коэрцитивных параметров на ось $\delta M|_{=0}$ дает величины ~ 2000 Э и ~ 1100 Э, близкие к значениям поля анизотропии и его составляющей в плоскости покрытий. Сравнение характера изменения H_r и H_c позволяет сделать вывод, что уменьшение магнитостатического взаимодействия приводит к увеличению вклада необратимых процессов при перемагничивании и увеличению отношения H_c/H_k . Существенное влияние на характер зависимости H_c от межкристаллитного магнитного взаимодействия оказывает наличие объемной неоднородности в виде кристаллитов (субзерен) различной ориентации, а также агрегатов. В частности, формирование мелких кристаллитов (~ 10 нм) с ориентацией [100] и [001] вместо крупных зерен-агрегатов в покрытиях на основе Co-P, сопровождающееся их более равномерным распределением, приводит к перемагничиванию этих кристаллитов как единого целого и увеличению H_c с ростом δM_{\max} . Т.е. влияние межкристаллитного

взаимодействия на гистерезисные характеристики наноструктур может усложняться проявлением коллективного поведения при перемагничивании в качестве

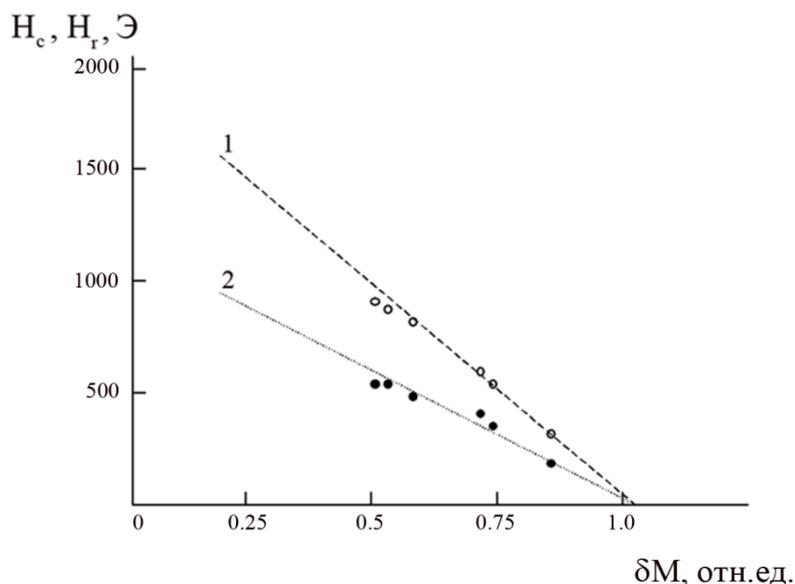


Рисунок 2- Зависимость коэрцитивных параметров $H_c(2)$ и $H_f(1)$ пленок Co-W от величины межкристаллитного магнитного взаимодействия

которого может выступать формирование ПМА в пленках, смена механизма перемагничивания и т.д. Данный вопрос тесно связан с зависимостью магнитных свойств наноструктур от ширины распределения полей переключения частиц, определяемой из кривых необратимой восприимчивости и характера упорядочения магнитных моментов кристаллитов, т. е. от размерности системы [6,7].

Для более полного изучения процессов перемагничивания, их связи с межкристаллитным магнитным взаимодействием и магнитным состоянием ансамбля однодоменных частиц (кристаллитов) в работе было проведено исследование временных магнитных эффектов, флуктуационного поля и активационного объема. В частности, показано, что зависимость логарифма флуктуационного поля $\lg H_f$ (определяемого из измерения магнитной вязкости) от $\lg H_c$ (график Барбье) пленок на основе Co-W с плоскостной ориентацией намагниченности имеет линейный характер с наклоном ~ 1.3 и значением $\lg H_c = 2.7$ в точке $\lg H_f = 0$, что обусловлено наличием магнитостатического взаимодействия [2,4].

- [1] R. Stamps, S. Breitzkreutz, J. Akerman et al. J. Phys. D.: Appl. Phys. **47**, 33301 (2014).
- [2] В. Г. Шадров. Межкристаллитное магнитное взаимодействие и свойства магнитных наноструктур -Минск:Изд.центр БГУ (2010) 233 с.
- [3] В. Г. Шадров, А. В. Болтушкин, Л. В. Немцевич. Поверхность №7, 60 (2011)
- [4] В. Г. Шадров, А. Э. Дмитриева, Л. В. Немцевич. Металлы №2, 97 (2011)
- [5] В. Г. Шадров, А. В. Болтушкин, Л. В. Немцевич. Материаловедение №1, 8 (2013)
- [6] В. Г. Шадров, Л. В. Немцевич. Успехи современной радиоэлектроники №6, 51 (2015)
- [7] В. Г. Шадров, Л. В. Немцевич Материаловедение №5, 7 (2011)

ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МНОГОМИНИМУМНОСТИ ПОТЕНЦИАЛА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ

Шаповалов В.А.*

Государственное Учреждение Донецкий физико-технический институт
им. А. А. Галкина, ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 83114

* *vashapovalov1@mail.ru*

Симметрия кристаллического поля, которую можно интерпретировать с помощью спектров Электронного Парамагнитного Резонанса ионов в монокристаллах, может изменяться в широких пределах - от ромбической до кубической. Изучению причин проявления многоминимумности до сих пор не уделялось необходимого внимания. Многоминимумность потенциала кристаллического поля в монокристалле в месте нахождения магнитного центра появляется в случае малого отклонения от высокой - кубической симметрии [1, 2, 3].

В качестве примера приведены монокристаллы шпинели. Пространственная группа шпинели $Fd\bar{3}m$ (кубическая). Общая формула соединений типа шпинели $A[B_2]X_4$. Элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц (октантов). На рис. 1 проиллюстрирована элементарная ячейка кристаллической решетки монокристалла литий – галлиевой шпинели $Li_{0,5}Ga_{2,5}O_4$. Таких подрешеток в элементарной ячейке монокристалла литий – галлиевой шпинели $Li_{0,5}Ga_{2,5}O_4$ – четыре. Все эти подрешетки являются структурно неэквивалентными.

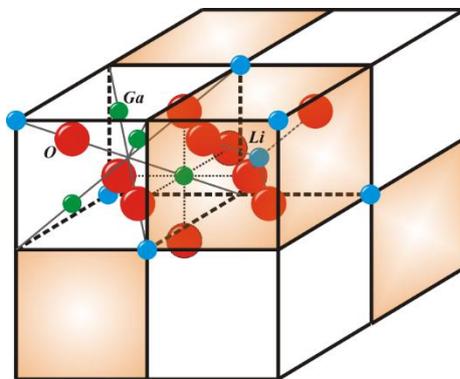


Рисунок 1. Элементарная ячейка кристаллической решетки монокристалла литий – галлиевой шпинели $Li_{0,5}Ga_{2,5}O_4$. Проиллюстрирована одна подрешетка. Большие сферы – ионы кислорода. Малые сферы – ионы галлия и ионы лития.

В шпинельных монокристаллах на место трехвалентного иона легко вводится ион Cr^{3+} . В силу неравенства зарядов ионов Li^+ и Ga^{3+} ион Cr^{3+} находится в кристаллическом поле ромбической симметрии. Ближайшее окружение иона Cr^{3+} , находящегося в тетраэдре $Li_{0,5}Ga_{2,5}O_4$ шпинели приведено на рисунке 2. Оно состоит из кислородного тетраэдра, создающего поле кубической симметрии, в которое вносятся аксиальные искажения за счет неравноценного катионного окружения, состоящего из 9 ионов Ga^{3+} и трех ионов Li^+ .

Аксиальные искажения направлены вдоль оси $\langle 111 \rangle$, вокруг которой расположены только ионы Ga^{3+} (3 иона), для остальных направлений $\langle 111 \rangle$ расположено по два иона Ga^{3+} и одному иону Li^+ (рисунок 2).

Ближайшее окружение иона, расположенного в окта-узле, состоит из кислородного октаэдра, создающего поле кубической симметрии и имеющего 4 оси типа $\langle 111 \rangle$. Катионное окружение кислородов является неравноценным и состоит из ионов Ga^{3+} и Li^+ . Это приводит к наличию двенадцати магнитно-неэквивалентных позиций ионов. Главные магнитные оси Z расположены вблизи кристаллографических осей типа $\langle 111 \rangle$ (Рисунок 3).

Полученные результаты являются неожиданными, т. к. структура типа «шпинель» рассматривается как кубическая плотная упаковка ионов кислорода ($r=1,32\text{\AA}$) с металлическими ионами, имеющими радиусы $0,4 \div 1,0\text{\AA}$ и координирующимися в тетраэдрические и октаэдрические положения. Ионы Cr^{3+} в $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_4$ занимают октаэдрические узлы. В октаэдрических узлах ионы Cr^{3+} замещают ионы Ga^{3+} и ожидалось 4 магнитно - неэквивалентных положений ионов Cr^{3+} в элементарной ячейке литий - галлиевой шпинели. Дополнительные магнитно - неэквивалентные положения ионов Cr^{3+} - всего двенадцать оказались возможными благодаря второй координационной сфере.

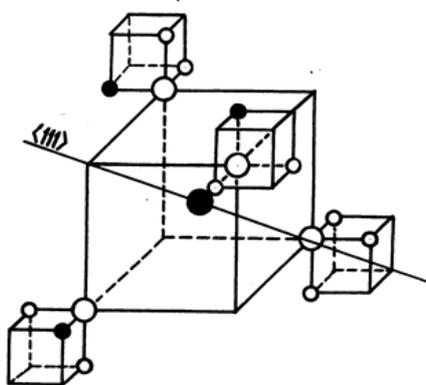


Рисунок 2. Первое и второе окружения ион Cr^{3+} , находящегося в А - узле монокристалла $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_4$. Малые светлые кружки - ионы Ga^{3+} , черные – Li^+ , большие светлые кружки - ионы кислорода. Аксиальное искажение – вдоль обозначенного направления $\langle 111 \rangle$ (масштаб кубов второго окружения уменьшен).

Спектр ЭПР ионов Cr^{3+} изучался при температурах $4,2 \div 300\text{K}$. Концентрация хрома – 0,1 вес %. Угловая зависимость положения линий спектра ЭПР иона Cr^{3+} снималась в плоскостях $\{110\}$, $\{111\}$ и др. В общем случае наблюдался спектр, состоящий из 36 линий. Изучение угловых зависимостей позволило интерпретировать эти линии как тонкую структуру спектра ЭПР от 12 магнитно - неэквивалентных положений ионов Cr^{3+} в элементарной ячейке литий - галлиевой шпинели и описать каждый ион спин-гамильтонианом ромбической симметрии. Магнитные оси были выбраны следующим образом: ось z - вблизи направления $\langle 111 \rangle$, ось x - вблизи направления $\langle 110 \rangle$, ось y - вблизи направления $\langle 112 \rangle$. Полученные результаты являются неожиданными, т. к. структура типа «шпинель» рассматривается как кубическая плотная упаковка ионов кислорода ($r=1,32\text{\AA}$) с металлическими ионами, имеющими радиусы $0,4 \div 1,0\text{\AA}$ и координирующимися в тетраэдрические и октаэдрические положения. Ионы Cr^{3+} в $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_4$ занимают октаэдрические узлы. В октаэдрических узлах ионы Cr^{3+} замещают ионы Ga^{3+} и ожидалось 4

магнитно - неэквивалентных положений ионов Cr^{3+} в элементарной ячейке литий - галлиевой шпинели. Дополнительные магнитно - неэквивалентные положения ионов Cr^{3+} (всего двенадцать) оказались возможными благодаря второй координационной сфере.

Форма потенциала кристаллического поля в месте расположения иона трехвалентного хрома вокруг кристаллографической оси $[111]$ показана на рисунке 3.

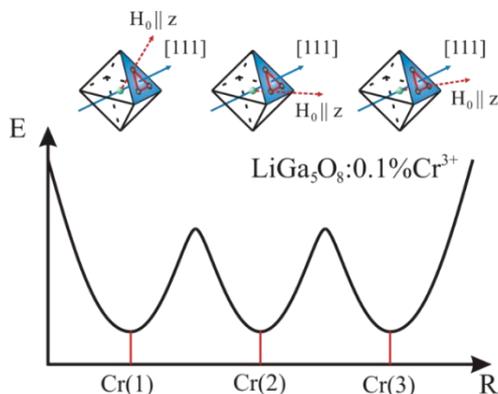


Рисунок 3. Форма потенциала кристаллического поля в месте расположения иона трехвалентного хрома вокруг кристаллографической оси $[111]$. Наблюдается двенадцатиминимумность потенциала кристаллического поля литий - галлиевой шпинели, допированной ионом хрома, $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Cr}^{3+}$. Магнитное поле H_0 параллельно главной магнитной оси z иона.

На рисунке 3 из четырех осей типа $\langle 111 \rangle$ октаэдра показана только ось $[111]$. Показаны три октаэдрические $\text{Cr}(1)$, $\text{Cr}(2)$, $\text{Cr}(3)$ магнитно неэквивалентные положения ионов хрома. Оси z находятся вблизи направления $[111]$. По вертикальной оси отложена величина потенциала кристаллического поля E в относительных единицах. По горизонтальной оси отложены расстояния R между ионами Cr^{3+} в относительных единицах. Расстояние R отложено в относительных единицах, т. к. концентрация ионов хрома мала и расстояния между ионами в элементарных ячейках различно.

Таким образом, многоминимумность потенциала кристаллического поля в монокристалле шпинели LiGa_5O_8 обусловлена влиянием второй координационной сферы, которая понижает высокую – кубическую симметрию кристаллического поля в месте нахождения иона Cr^{3+} . Это приводит к наличию двенадцати магнитно-неэквивалентных положений ионов Cr^{3+} .

Список литературы.

- [1] V.A. Shapovalov, V.V. Shapovalov, M. H. Rafailovich, S. Piechota, A. F. Dmitruk, E. I. Aksimientyeva, A. S. Mazur. The Journal Physical Chemistry C. 117, 7830 (2013).
- [2] В.А. Шаповалов, Е.С. Житлухина, К.В. Ламонова, С.М. Орел, С.Н. Барило, Ю.Г. Пашкевич. ФНТ 40, 595 (2014).
- [3] V.A. Shapovalov, E.S. Zhitluhina, K.V. Lamonova, V. V. Shapovalov, M Rafailovich, S. A. Schwarz, R. Jahoda, V. J. Reidy, S. M. Orel, Y. G. Pashkevich. Journal of Physics: Cond. Matter. 22, 245504 (2010).

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЪЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ
PZT–NiFe_{1.9}Co_{0.02}O₄₋₈ СО СВЯЗНОСТЬЮ 3-(3-0)

Шут В.Н.*, Лалетин В.М., Сырцов С.Р., Трубловский В.Л., Медведева Ю.В.

ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», г. Витебск, Беларусь,

*shut@vitebsk.by

Мультиферроики – материалы, в которых сосуществуют магнитное и электрическое упорядочение, а взаимодействие электрической и магнитной подсистем проявляется в виде магнитоэлектрического (МЭ) эффекта – возникновении в образце электрического поля при приложении магнитного – $E = \alpha H$ [1]. С точки зрения практического применения наиболее перспективными являются двухфазные магнитоэлектрические композиты различной связности, состоящие из двух механически связанных друг с другом фаз – магнитоэлектрической и пьезоэлектрической. Хотя МЭ эффект отсутствует в отдельных фазах, в результате взаимодействия пьезоэлектрической и магнитной подсистем через упругие деформационные поля, он наблюдается в композитах – возникает как результат произведения свойств (product property) отдельных фаз структуры. Важными факторами, определяющими характеристики МЭ композитов, являются качественный интерфейс (perfect interface) между магнитной и пьезоэлектрической фазами и тип их связности. Из 10 возможных типов соединения фаз в двухфазных композитах, наибольшее распространение получили объемные композиты со связностью 3-0 (по классификации Newnham [2]). При этом одна фаза композита (обычно пьезоэлектрическая) имеет связность во всех трех направлениях (обозначается индексом 3), а вторая фаза (магнитная) – изолированная и не имеет связности ни в одном направлении (обозначается индексом 0).

Теоретически доказано, что для достижения высоких МЭ характеристик необходимо повышенное содержание (свыше 50 %) магнитной фазы. Задача создания таких систем оказалось практически трудно реализуемой из-за высокой проводимости зерен магнитной фазы, способствующей возникновению в композите перколяционного эффекта. Наличие этого эффекта существенно затрудняет процесс поляризации композита и усиливает проблемы, связанные с токами утечки (leakage problem). Кроме того, недостатком многих двухфазных композитов (особенно с металлическим магнитным наполнением) является их недостаточная механическая прочность. Многочисленные попытки решения указанных проблем за счет вариации состава композитов и параметров стандартной керамической технологии, а также использования альтернативных способов изготовления (горячее прессование, СВЧ и SPS спекание и другие) позволили сделать это лишь частично.

Одним из перспективных способов повышения диэлектрических и МЭ характеристик композитов является создание структур с модифицированной связностью (квазисвязностью) [3]. Эффективность данного подхода была продемонстрирована на примере трехфазных квази-0-3(0-3-3) полимерных композиционных систем (polymer lased composites). В них внедрение обеих активных компонент (пьезоэлектрической и магнитной) осуществлялось в полимерную матрицу (сополимеры P(VDF–TrFE)), через которую происходит взаимодействие фаз. Благодаря высокому качеству интерфейса, механические свойства структуры в целом при этом оказываются необыкновенно высокими.

В данной работе нами исследуются характеристики композита на основе PZT и феррита никеля с квазисвязностью 3-(3-0). В отличие от полимерных квазиструктур (в которых неактивный полимер используется просто в качестве связующего вещества) в нашем случае в

качестве матрицы используется пьезоактивная PZT керамика, вносящая дополнительный вклад в МЭ отклик образца. А в качестве наполнителя PZT матрицы может выступать МЭ композит (0-3) PZT-NiFe₂O₄ с высоким (до 80%) содержанием феррита никеля. В результате суммарная концентрация магнитной фазы в образце может превышать ее содержание в образцах с обычной связностью, что также должно способствовать увеличению МЭ характеристик.

Получение МЭ структур проводилось по керамической технологии. В качестве исходных материалов использовали цирконат - титаната свинца марки PZT 850 (пьезоэлектрическая фаза) и феррит никеля с добавками кобальта NiFe_{1.9}Co_{0.02}O_{4-δ} (магнитострикционная фаза). Из этих компонент синтезировали промежуточный композиционный материал PZT 850 – 20 масс.% и феррит никеля кобальта – 80 масс.%. Спекание проводилось на воздухе при температуре 1180°C в течение двух часов в тиглях со свинецсодержащей засыпкой во избежание нарушения стехиометрии состава пьезокерамики. Далее промежуточный композит перетирали в ступе в течение 1,5 часов в жидкой среде до получения порошкообразного состояния. На следующем этапе промежуточный композит смешивали с порошком PZT 850, прессовали в таблетки и спекали по указанному выше режиму. В результате были получены образцы системы (1-x) PZT – xNiFe_{1.9}Co_{0.02}O_{4-δ} с суммарным содержанием феррита 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 весовых долей. После спекания, образцы (диаметр 8.7 – 9 мм) подвергались плоскопараллельной шлифовке.

Результаты дифракционного анализа композитов различных составов и чистых исходных компонентов свидетельствуют о том, что используемая в настоящей работе технология позволяет получать двухфазные структуры: ферритмагнитная фаза NiFe_{1.9}Co_{0.02}O_{4-δ} (со структурой шпинели) и сегнетоэлектрическая фаза PZT (с тетрагональной перовскитной структурой) раздельно сосуществует в композитах всех составов. Других промежуточных или межграницных фаз с помощью рентгеновского дифракционного анализа обнаружено не было. Результаты исследований влияния состава композита на удельное сопротивление представлены на рис.1. Для исследованных композитов величина удельного сопротивления попадает в интервал от 5·10¹² Ом·м до 1·10¹⁴ Ом·м, что позволило провести эффективную поляризацию образцов.

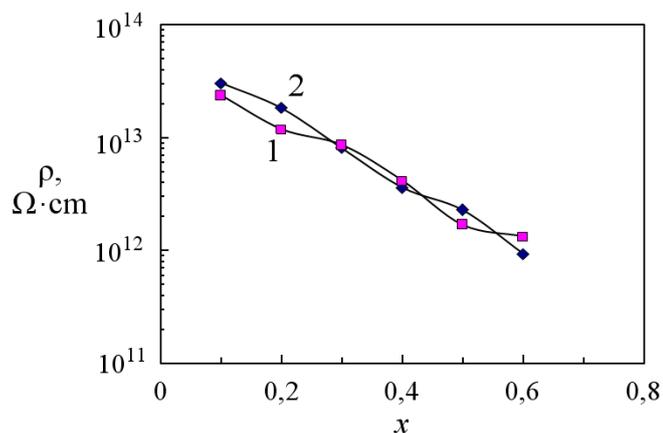


Рисунок 1. Зависимости удельного сопротивления композиционных материалов от концентрации феррита никеля (1 - образцы с квазисвязностью 3-(3-0), 2 - образцы с «обычной» связностью 0-3)

На рисунке 2 представлены зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла потерь ($\text{tg}\delta$) композитов различной связности от содержания фазы феррита в них. Для обоих видов связности наблюдается монотонное уменьшение ϵ с увеличением концентрации феррита

и рост диэлектрических потерь. Следует отметить, что при всех концентрациях потери при комнатной температуре находятся на удовлетворительно низком уровне ($\text{tg}\delta \leq 0.02$). Изменение поперечного магнитоэлектрического коэффициента в зависимости от концентрации феррита в композитах различной связности представлена на рис. 3.

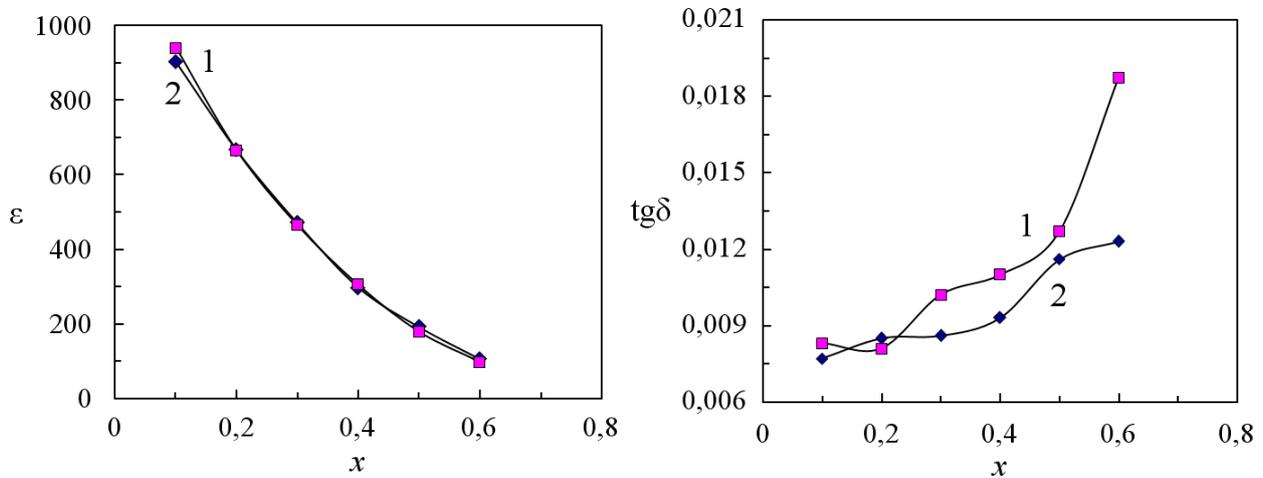


Рисунок 2. Зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$ композитов различной связности от концентрации феррита никеля (1 - связанность 3-(3-0), 2 - 0-3)

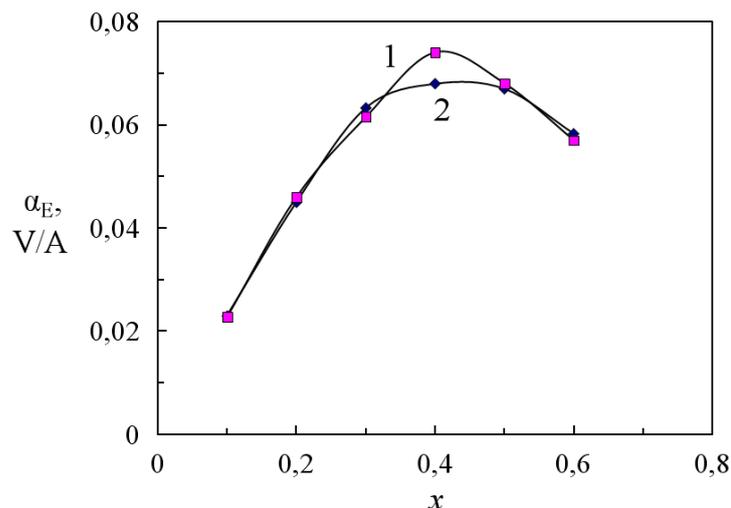


Рисунок 3. Зависимости поперечного МЭ коэффициента от концентрации феррита для композитов различной связности (1 - связанность 3-(3-0), 2 - 0-3)

Видно, что максимальное значение МЭ коэффициента достигается при концентрациях феррита 40-50 вес.%. Причем для композитов со сложным типом связности α_E на ~10% выше по сравнению с «классическими» образцами. Следует отметить, что разработанный метод изготовления объемных композиционных материалов с новым типом связности 3-(3-0) имеет дальнейшую перспективу развития за счет оптимизации состава и температурных режимов синтеза.

- [1] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan. Adv. Mater. 23, 1062 (2011).
- [2] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross. Mat. Res. Bull. 13, 525 (1978).
- [3] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan. J. Appl. Phys. Vol. 103, P. 031101-35 (2008).

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА В $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

¹Каланда Н.А. *, ¹Ярмолич М.В., ²Балтрунас Д., ²Мажейка К., ³Гурский Л.И., ¹Кривченя Д.А.

¹ ГНПО “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, Беларусь, 220072 Минск, ул. П. Бровки, 19

² Center for Physical Sciences and Technology, Savanorių ave. 231, LT-02300 Vilnius, Lithuania

³ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

* *kalanda@physics.by*

Существует ряд потенциальных применений двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (SFMO), как, например, энергонезависимая память с произвольным магнитным доступом, магнитные считывающие головки для жестких дисков, сверхчувствительные датчики магнитного поля, электроды для твердопливных элементов и др. Для реализации этих применений требуется структурно совершенные образцы SFMO с высокими значениями температуры Кюри, намагниченности насыщения, степени спиновой поляризации и др. [1-3]

Важной проблемой в области спиновой электроники остается совершенствование технологии получения качественных структурно совершенных образцов, в том числе и соединения SFMO. Физико-химические свойства SFMO в значительной степени зависят от стехиометрии по кислороду, влияющей на степень сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена, орбитальные, зарядовые и спиновые степени свободы и, соответственно, на электронный обмен между Fe^{3+} и Mo^{5+} [1, 4]. Присутствие ионов кислорода или их вакансий на поверхности зерен SFMO способствует изменению электронной плотности заряда на межзеренных границах и в приповерхностной области зерен. При этом, окислительно-восстановительные процессы могут обратимо изменять кислородную стехиометрию как в зернах, так и на межзеренных границах и, следовательно, магнитные и гальваномангнитные свойства [5]. Поэтому для получения ферромолибдата стронция с воспроизводимыми физическими характеристиками, а также для установления длительности ресурса эксплуатации приборов на их основе, необходимо использовать образцы с контролируемым содержанием кислорода. В связи с этим, особую важность представляет детальное исследование локального атомного порядка в зернах магнетика, позволяющего выявить закономерности в расположении атомов на расстоянии, сравнимом с межатомным, в результате изменения концентрации кислородных вакансий и сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo и т.д.

Поликристаллические образцы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ синтезировали из прекурсоров SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 , которые получали по обычной керамической технологии из оксидов MoO_3 , Fe_2O_3 и карбоната стронция SrCO_3 марки ОСЧ. Помол и перемешивание стехиометрических смесей исходных реагентов $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{SrCO}_3 + \text{MoO}_3$ проводилось в вибрмельнице в спирту в течение 3 часов. Полученные смеси сушились при температуре 350 К и прессовались в таблетки. При синтезе прекурсоров SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 предварительный отжиг осуществлялся на воздухе при 970 К и 1070 К в течение 20 и 40 часов, соответственно. Для повышения однородности отожженных смесей использовали вторичный помол. Окончательный синтез для получения однофазного соединения SrFeO_{3-x} осуществляли при $T=1470$ К в течение 20 часов в потоке аргона, а SrMoO_4 при $T=1470$ К в течение 40 часов при $p(\text{O}_2)=0,21 \cdot 10^5$ Па с последующей закалкой до комнатной температуры. Содержание кислорода в образцах SrFeO_3 -

x определяли путем взвешивания до и после их полного восстановления в потоке водорода при 1370К в течение 20 часов до простого оксида SrO и металла Fe. Установлено, что исходные образцы имели состав $SrFeO_{2,52}$. Таблетки, спрессованные из смеси реагентов $SrFeO_{2,52} + SrMoO_4$ диаметром 10 мм и толщиной 4–5 мм, отжигали в потоке газовой смеси 5% H_2/Ar при 1420 К в течение 5 часов с последующей закалкой при комнатной температуре. Обнаружено, что в результате синтеза получали таблетки однофазного состава $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$. Содержание кислорода в образцах $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ определяли путем взвешивания до и после их полного восстановления в потоке водорода при 1370 К в течение 20 часов до простого оксида SrO и металлов Fe и Mo. Установлено, что исходные образцы имели состав $Sr_2FeMoO_{5,99}$.

Изучение процессов десорбции кислорода в поликристаллических образцах SFMO по мере изменения параметра δ , осуществлялось исходя из данных термогравиметрического анализа, полученных с разными скоростями нагрева ($v_H=3, 5, 7, 9$ и 11 град/мин) в непрерывном потоке газовой смеси 5% H_2/Ar в интервале температур 300-1420 К (рисунок 1).

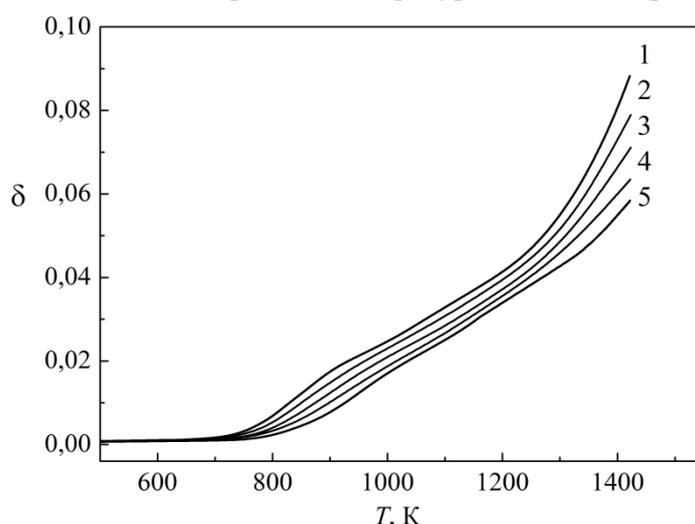


Рисунок 1. Температурная зависимость кислородной нестехиометрии образцов $Sr_2FeMoO_{5,99}$ при нагреве со скоростями: 3 – (1), 5 – (2), 7 – (3), 9 – (4) и 11 – (5) град/мин

При анализе температурных зависимостей процессов десорбции кислорода установлено, что при всех скоростях нагрева величина кислородного индекса не выходит на насыщение при $T=1420$ К и зависит от скорости нагрева. Замечено, что ярко выраженное выделение кислорода в ходе нагревания образцов начинается с $T \sim 713$ К при скорости нагрева 3 град/мин. С увеличением скорости нагрева до 11 град/мин температура начала выделения кислорода сдвигается в сторону более высоких температур и достигает значений ~ 775 К. При расчете энергии активации диффузии кислорода методом Мержанова [6] обнаружено, что на начальном этапе десорбции кислорода из $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ энергия активации диффузии кислорода имеет минимальное значение $\sim 76,7$ кДж/моль при $\delta = 0,005$ и по мере увеличения концентрации кислородных вакансий она увеличивается до $E_a=156,3$ кДж/моль при $\delta=0,06$.

На возможность формирования ассоциатов кислородных вакансий, приводящее к изменению валентного состояния Fe, могут указывать данные Мёссбауэровской спектроскопии (рисунок 2). Для исследования были получены образцы с различным содержанием кислорода путем отжига SFMO при 1420 К в потоке смеси газов 5% H_2/Ar в течение 20 часов – А-20 ($Sr_2FeMoO_{5,97}$) и 50 часов – А-50 ($Sr_2FeMoO_{5,94}$). Увеличение кислородной нестехиометрии для SFMO приводит к росту интенсивности доминирующего секстета S1 (60-66%) с изомерным сдвигом $\delta_{IS} \approx 0,7 \pm 0,003$ мм/с и уменьшением интенсивности

секстета S2 с $\delta_{IS} \approx 0,65 \pm 0,009$ мм/с. Это указывает на повышение электронной плотности на катионах железа, переводя его в промежуточное валентное состояние ($Fe^{2+}-Fe^{3+}$).

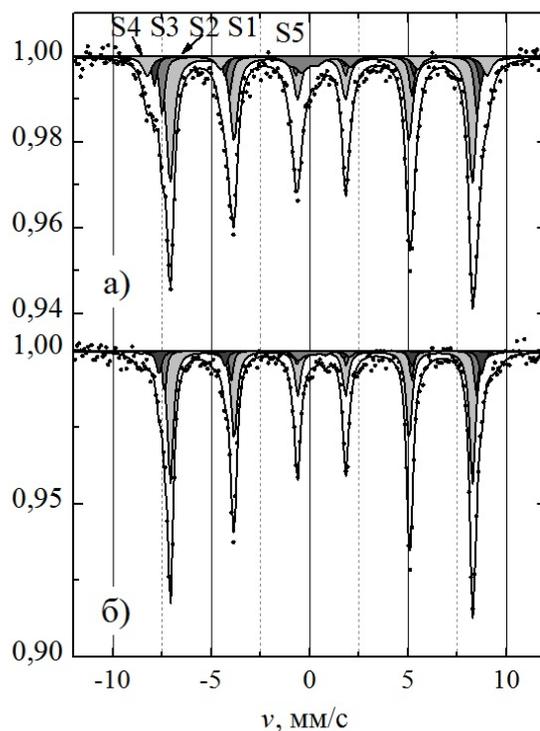


Рисунок 2. Мёссбауэровские спектры ^{57}Fe порошков А-20 (а) и А-50 (б), измеренные при $T=10$ К

С уменьшением кислородного индекса $6-\delta$ наблюдается рост интенсивности S3 и снижение для S4 и S5, что обусловлено изменением распределения электронной плотности, из-за переупорядочения дефектов. На этот же процесс катионного окружения указывают также данные по изменению квадрупольного сдвига в интервале от $2\varepsilon = -0,09 \pm 0,04$ мм/с до $2\varepsilon = 0,09 \pm 0,03$ мм/с для секстета S3 и $2\varepsilon = -0,1 \pm 0,04$ мм/с до $2\varepsilon = 0,02 \pm 0,12$ для S4. Таким образом, с ростом кислородных дефектов наблюдается перераспределение электронной плотности с одновременным переупорядочением катионных дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейского проекта H2020 – MSCA-RISE-2017-778308 – SPINMULTIFILM.

- [1] D. Serrate, J.M. De Teresa, M.R. Ibarra. J. Phys.: Condens. Matter. 19, 1 (2007).
- [2] L.V. Kovalev, M.V. Yarmolich, M.L. Petrova, J. Ustarroz, H. Terryn, N.A. Kalanda, M.L. Zheludkevich. ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (21), 19201 (2014).
- [3] N. Kalanda, D.-H. Kim, S. Demyanov, S.-C. Yu, M. Yarmolich, A. Petrov, S.K. Oh. Curr. Appl. Phys. 18 (1), 27 (2018).
- [4] D.D. Sarma, P. Mahadevan, S. Ray, A. Kumar. Phys. Rev. Lett. 85 (12), 2549 (2000).
- [5] D. Stoeffler, S. Colis. J. Phys.: Condens. Matter 17, 6415 (2005).
- [6] A.G. Merzhanov, V.V. Barzykin, A.S. Shteinberg, V.T. Gontkovskaya. Thermochim. Acta 21 (3), 301 (1977).

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВАХ $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ЧАСТИЧНО ЗАМЕЩЕННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ (Ce, Ho, Pr)

¹Абдулкадирова Н.З.*, ¹Алиев А.М., ²Gebara P.

¹Институт физики, Дагестанский научный центр Российской академии наук, улица Ярагского 94, Махачкала, Россия, 367003

²Институт физики, Технологический университет Ченстохова, Армия Крайове 19, Ченстохова, Польша, 42-200

nnurizhat@mail.ru

Поиск и исследование материалов в которых наблюдаются большие значения магнитокалорического эффекта (МКЭ) остается одной из актуальных и перспективных задач физики твердого тела, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Одними из ярких представителей таких материалов являются сплавы $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ с большими значениями МКЭ [1]. В данной работе представлены результаты исследования влияния замещения La другими редкоземельными элементами на магнитокалорические свойства сплава $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$. 10 % замещение La на атомы Ce, Ho и Pr приводит к существенному изменению адиабатического изменения температуры ΔT и к смещению точки Кюри.

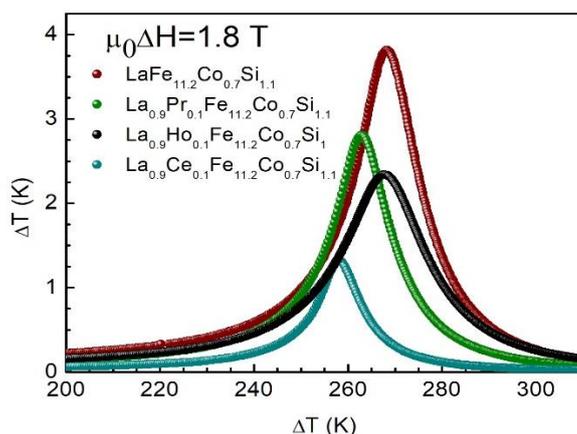


Рис.1 Температурная зависимость МКЭ для $\text{La}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ (где $x = \text{Ce}, \text{Ho}, \text{Pr}$) в магнитном поле 1.8 Тл

В исходном составе $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ величина МКЭ равна $\Delta T_{\text{ad}} = 3.8$ К, а $T_C = 268$ К. В образце $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ наблюдается максимальная величина магнитокалорического эффекта $\Delta T_{\text{ad}} = 2.8$ К. Для образца $\text{La}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ величина МКЭ равна $\Delta T_{\text{ad}} = 2.3$ К, а изменение T_C относительно слабое. Более существенные изменения наблюдаются в составе $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$, в котором величина МКЭ равна $\Delta T_{\text{ad}} = 1.3$ К, а температура Кюри существенно смещается в сторону низких температур ($T_C = 258$ К).

Исследование частотной зависимости МКЭ в системе $\text{La}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($X = \text{Ho}, \text{Pr}$) показывает, что величина МКЭ сильно зависит от частоты магнитного поля и при частотах 20 Гц практически полностью подавляется.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-02-01195.

[1]. P. Gębara, P. Pawlik, B. Michalski, J.J. Wyslocki, K. Kotynia. Alloys, Acta Phys. Pol. A128, 87-90 (2015).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТА $\text{EuMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$

¹Троянчук И.О., ¹Бушинский М.В., ¹Чобот А.Н.*, ¹Мантыцкая О.С., ¹Терешко Н.В.,
²Чобот Г.М., ²Добрянский В.М., ³Пастушонок С.Н.

¹ ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»
220072 РБ, г. Минск, ул. П.Бровки, 19

² УО «Белорусский государственный аграрный технический университет»
220023 РБ, г. Минск, проспект Независимости, 99

³ Военная академия Республики Беларусь
220057 РБ, г. Минск, проспект Независимости, 220

**a.n.chobot@tut.by*

Известно, что система $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ проявляет различные магнитные свойства и имеет разные кристаллоструктурные искажения в зависимости от условий синтеза [1-2]. Согласно полученным результатам, в составе $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ существует две ферромагнитные фазы с различными температурами Кюри. Предполагается, что в фазе с более высокой температурой Кюри ионы Co находятся в трехвалентном низкоспиновом состоянии и ферромагнетизм возникает за счет положительных сверхобменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$, а в фазе с более низкой температурой Кюри ферромагнитное упорядочение возникает благодаря сверхобменным взаимодействиям $\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Co}^{2+}$. В составах $\text{RMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) также было обнаружено подобное магнитное фазовое расслоение [2-3].

Менее изучена система $\text{EuMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, содержащая немагнитные ионы Eu^{3+} . В этой системе температура ферромагнитного упорядочения возрастает с увеличением концентрации ионов Co , достигает максимального значения $T_C = 140 \text{ K}$ в составе $\text{EuMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, а затем падает в составах с большой концентрацией ионов Co [5]. Исследование валентных состояний перовскита $\text{EuMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ выявило, что ионы Co и Mn находятся в окислительном состоянии $2+$ и $4+$ соответственно, а содержание ионов с другой валентностью очень мало [6]. Измерения магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости позволили обнаружить формирование магнитоупорядоченного состояния при $T_C \sim 120 \text{ K}$, которое проявляет как ферромагнитные, так и спин-стекольные магнитные свойства [6]. Можно предположить, что во внешнем магнитном поле антиферромагнитные кластеры вызывают метамагнитный фазовый переход первого рода [6]. Однако метамагнитный переход проявляет черты кооперативного явления [5], что не согласуется с этой гипотезой.

Для выяснения причины метамагнитного перехода в этих составах нами были получены образцы перовскита $\text{EuMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, синтезированные при различных температурах ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$ и $1500 \text{ }^\circ\text{C}$), и изучены их магнитные свойства.

Рентгеновские исследования показали, что оба образца имеют одинаковую орторомбически искаженную кристаллическую структуру (пространственная группа $Pnma$) с приблизительно одинаковыми параметрами элементарной ячейки: $a = 5.567(6) \text{ \AA}$, $b = 7.563(8) \text{ \AA}$, $c = 5.321(5) \text{ \AA}$ и $a = 5.570(5) \text{ \AA}$, $b = 7.566(7) \text{ \AA}$, $c = 5.319(4) \text{ \AA}$ соответственно. Признаков упорядочения ионов Co^{2+} и Mn^{4+} в обоих образцах не обнаружено.

Исследование температурных зависимостей намагниченности, проведенное в почти нулевом поле, позволило установить, что оба образца ферромагнитно упорядочиваются при 123 K и в малых полях их намагниченность очень близка.

В то же время в малых полях кооперативное ферромагнитное упорядочение этих перовскитов происходит по-разному. Спонтанная намагниченность в образце,

синтезированном при 1500 °С, возникает резко, тогда как спонтанная намагниченность образца, синтезированного при 1200 °С, возникает на фоне подъема намагниченности, обусловленной присутствием ферромагнитных кластеров со значительно большей силой обменных взаимодействий, чем в фазе с $T_C = 123$ К. Можно предположить, что ферромагнитное состояние в этих кластерах обусловлено упорядочением ионов Co^{2+} и Mn^{4+} , что приводит к минимизации вклада от антиферромагнитных сверхобменных взаимодействий $Mn^{4+} - O - Mn^{4+}$ и $Co^{2+} - O - Co^{2+}$ и является причиной неустойчивого основного магнитного состояния. В полях больше 1 кЭ для образца, полученного при 1500 °С, переход в магнитоупорядоченное состояние в режиме охлаждения в поле характеризуется наличием максимума вблизи T_C . Намагниченность становится гораздо меньшей, чем у образца, полученного при 1200 °С, для которого характерно обычное поведение спонтанной намагниченности при охлаждении в поле.

На рисунке 1 изображены полевые зависимости намагниченности образцов, полученные при 5 К и 50 К после охлаждения в поле 500 Э. Как видно, они принципиально разные.

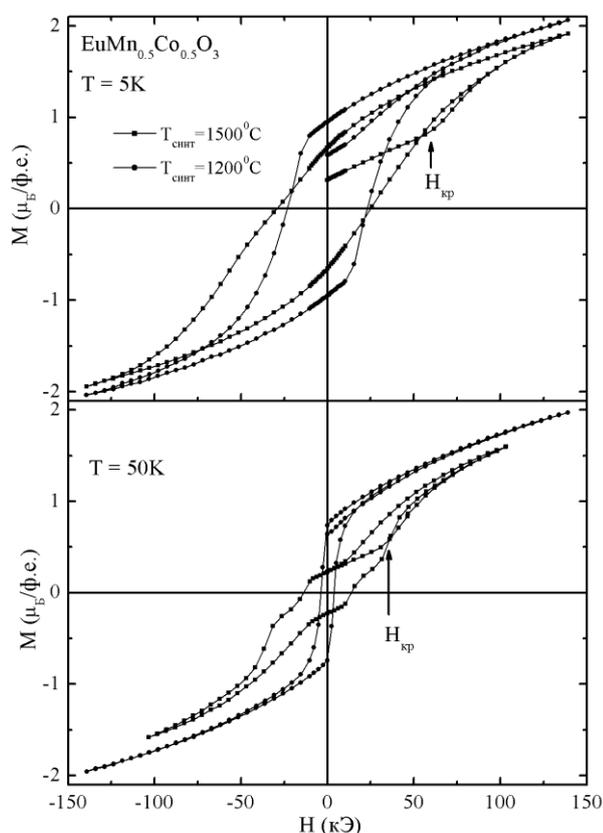


Рисунок 1. Петли гистерезиса образцов, полученных при 1200 °С и 1500 °С, снятые при 5 К и 50 К

Образец, полученный при 1200 °С, проявляет обычное поведение намагниченности с очень большой коэрцитивной силой ($H_C = 24$ кЭ, $T = 5$ К) и отсутствием насыщения в поле до 140 кЭ. Это указывает на магнитную негетомогенность ферромагнитного состояния, обусловленную наличием антиферромагнитных нанокластеров. Образец, полученный при 1500 °С, имеет в два раза меньшую остаточную намагниченность. Линейный характер зависимости намагниченности от поля носит вплоть до $H \sim 40$ кЭ, при котором начинается

переход в другое магнитное состояние. При температуре 5 К этот переход является необратимым, так как петля гистерезиса становится обычной и при повторном цикле переключения поля не меняется.

Иное поведение полевой зависимости намагниченности при 50 К проявляет образец, синтезированный при 1500 °С. Метамагнитный переход при этой температуре становится обратимым, так как намагниченность после частичного снятия поля равна намагниченности, измеренной на линейном участке после повышения поля. Гистерезис обусловлен тем, что происходит фазовый переход первого рода со сменой типа магнитного упорядочения. После перехода остаточная намагниченность увеличивается более чем в 2 раза: с 0.3 мБ/ф.е. до 0.65 мБ/ф.е. при $T = 5$ К. Критическое поле $H_{кр}$, при котором начинается переход, уменьшается с ростом температуры от 60 кЭ ($T = 5$ К) до ~ 1.5 кЭ ($T = 120$ К). Ионы Co^{2+} и Mn^{4+} в основном статистически распределены, поэтому низкополевая фаза в метамагнитном образце не может быть обусловлена антипараллельным упорядочением магнитных моментов этих ионов. Кроме того, обменное взаимодействие $Co^{2+} - Mn^{4+}$ является ферромагнитным. Эта фаза также не может быть обусловлена антиферромагнитными кластерами, так как метамагнетизм обнаруживает черты кооперативного явления с хорошо выраженным критическим полем $H_{кр}$ (рис. 1). Следовательно, можно предположить, что метамагнитное фазовое превращение обусловлено переходом из неколлинеарного магнитного состояния в коллинеарное ферромагнитное. Антиферромагнитная компонента обусловлена конкуренцией отрицательных $Mn^{4+} - Mn^{4+}$, $Co^{2+} - Co^{2+}$ и положительных $Co^{2+} - Mn^{4+}$ магнитных взаимодействий. Большая магнитная анизотропия приводит к устойчивому типу магнитного состояния.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф18Р-159).

- [1] P.A. Joy, Y.B. Kholam, S.K. Date. Phys. Rev. B 62, 8608 (2000).
- [2] V.L. Joseph Joly, P.A. Joy, S.K. Date, C.S. Gopinath. Phys.: Condens. Matter. 13, 649 (2001).
- [3] V.L. Joseph Joly, P.A. Joy, S.K. Date. Solid State Commun. 121, 219 (2002).
- [4] V.L. Joseph Joly, P.A. Joy, S.K. Date. Materials Letters 51, 172 (2001).
- [5] I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, J.W. Lynn, R.W. Erwin, Q.Huang, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. J. Appl. Phys. 88, 360 (2000).
- [6] A.N. Vasiliev, O.S. Volkova, L.S. Lobanovskii, I.O. Troyanchuk, Z. Hu, L.H. Tjeng, D.I. Khomskii, H.-J. Lin, C.T. Chen, N. Tristan, F. Kretschmar, R. Klingeler, B. Büchner. Phys. Rev. B 77, 104442-1 (2008).

ПОЛУПРОВОДНИКИ,
ДИЭЛЕКТРИКИ,
СЕРНЕТОЭЛЕКТРИКИ

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ ТИПА СЕЛЕНИДОВ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^{VI}$, ЛЕГИРОВАННЫХ РЗЭ

¹Абдинов А.Ш., ²Бабаева Р.Ф.*

¹Бакинский Государственный Университет

Азербайджанская Республика, Az 1145, г. Баку, ул. З.Халилова, 23

²Азербайджанский Государственный Экономический Университет (UNEC)

Азербайджанская Республика, Az 1001, г. Баку, ул. Истиглалийят, 6

**babaeva-rena@yandex.ru*

Люминесцентные явления в твердых телах не только представляют научно-практическое значение, но и являются мощным экспериментальным инструментом для выявления многих особенностей кристаллической структуры, механизма генерационно-рекомбинационных процессов неравновесных свободных носителей заряда, спектра локальных состояний запрещенной зоны в полупроводниках. В связи с этим, подробное изучение этих явлений в твердых телах вообще и в полупроводниках, в частности, все время находится в центре внимания исследователей различного профиля. В монокристаллах моноселенидов галлия и индия (GaSe и InSe), являющихся основными представителями полупроводниковых соединений $A^{III}B^{VI}$ со слоистой кристаллической структурой, к настоящему времени обнаружены электро-, фото- и катодолюминесценция [1-3]. Однако в этом аспекте еще существует многие непонятные и до конца неизученные важные моменты, к числу которых можно отнести и зависимости фотолюминесценции от предыстории, удельного электрического сопротивления и температуры образца, направлении возбуждения относительно плоскости естественных слоев, а также от химической природы и содержания введенной примеси. В этих полупроводниках не изучены также взаимосвязь фотолюминесценции с фотоэлектрическими явлениями, особенности и механизм влияния пространственной неоднородности кристалла (существующих в исследуемом образце случайных макроскопических дефектов) на фотолюминесценцию. Безусловно, что последнее, может дать ценный вклад не только лишь в физику GaSe и InSe, но и в физику других слоистых полупроводниковых соединений [4] и кристаллических полупроводников со случайными макроскопическими дефектами [5].

В представленной работе сообщается о результатах, полученных нами при комплексном экспериментальном исследовании основных параметров и характеристик фотолюминесценции, о взаимосвязи ее с собственной фотопроводимостью, отрицательной фотопроводимостью, оптическим (инфракрасным) и температурным гашением собственной фотопроводимости [6], а также о возможных влияниях пространственной неоднородности кристалла на явление фотолюминесценции в чистых (специально нелегированных) и легированных при различных содержаниях введенных примесей (до $N=10^{-1}$ ат.%) редкоземельных элементов (РЗЭ) - гадолия (Gd) и эрбия (Er) в монокристаллы p-GaSe и n-InSe.

Как известно, электронные структуры Gd и Er, помимо общих для всех РЗЭ особенностей, обладают и определенными индивидуальными свойствами [7]. Поэтому путем сравнения полученных в легированных разными примесями образцах результатов, можно выделить особенности, непосредственно связанные с процессами, происходящими в матрице и внутри примеси (матричные и внутрицентровые процессы).

Процесс возбуждения фотолюминесценции был осуществлен при помощи мощного лазерного излучения, падающего перпендикулярно к плоскости естественных слоев исследуемого образца. Фотолюминесцентное излучение тоже происходило в этом направлении. Из-за

атомарной зеркальности поверхности естественных слоев обоих полупроводников, исследуемые образцы не подвергались дополнительным поверхностным обработкам.

В исследуемых образцах в диапазоне $77 \div 300$ К измерялись спектральное распределение яркости люминесцентного излучения, а также зависимость ее основного максимума от содержания введенной примеси РЗЭ и температуры.

С целью проверки изотермической стабильности, на каждом образце одно и те же измерение при 77 К повторялось 4-5 раз с промежутками времени 45-50 минут, а для выявления возможностей, возникающих благодаря различным факторам деградации, параметры и характеристики люминесцентного излучения измерялись также после воздействия на исследуемый образец световых, тепловых и электрических импульсов достаточно высокой мощности.

Выявлено, что в монокристаллах n-InSe при низких температурах в ближней ИК области (в диапазоне $0.900 \geq \lambda \geq 1.240$ мкм) спектра наблюдается фотолюминесценция с одним максимумом (при $\lambda = 0.938$ мкм). На основе статистического анализа экспериментальных результатов установлено, что параметры и характеристики фотолюминесценции в легированных Gd и Er монокристаллах n-InSe не зависят от химического состава (материала) введенной примеси. Однако с увеличением содержания введенной примеси спектр фотолюминесценции сужается, яркость излучения меняется немонотонно, проходя через минимум при $N = 10^{-3}$ ат.%. Следует отметить, что структура спектра при этом не меняется.

В легированных РЗЭ кристаллах p-GaSe также, как и в чистых кристаллах, при низких температурах спектр фотолюминесценции, охватывая диапазон длины волны $0.400 \leq \lambda \leq 1.200$ мкм, помимо основного (при $\lambda_0 = 0.590$ мкм) имеет и два дополнительных максимума (при $\lambda_1 = 0.600$ мкм и $\lambda_2 = 0.610$ мкм). При этом тоже, как и в кристаллах моноселенида индия, фотолюминесценция не зависит от химической природы введенной примеси. Но структура ее спектра и яркость оказываются зависимыми от содержания введенной примеси. С увеличением N основной максимум спектра фотолюминесценции смещается в сторону более коротких длин волн. При $N \leq 10^{-4}$ ат.%, помимо основного максимума, на спектре фотолюминесценции при $\lambda_1 \approx 0.800 \div 0.900$ мкм и $\lambda_2 \approx 1.000 \div 1.050$ мкм наблюдаются также два узких дополнительных максимума, а при $N > 10^{-4}$ ат.% спектр фотолюминесценции состоит лишь из основного (при $\lambda_0 = 0.550$ мкм) и одного дополнительного максимума (при $\lambda_1 \approx 1.000$ мкм). Зависимость яркости излучения от N имеет немонотонный характер и проходит через минимум при $N = 10^{-4}$ ат.%.

С целью выявления механизма передачи энергии ионам примеси в легированных Gd и Er монокристаллах p-GaSe и n-InSe, с использованием импульсного лазера с перестраиваемой частотой, были исследованы также спектры возбуждения линии фотолюминесценции. Установлено, что наблюдаемый на длинноволновой части спектра возбуждения резкий спад яркости свечения в обоих исследуемых полупроводниках соответствует краю фундаментального поглощения.

В отличие от чистых монокристаллов p-GaSe и n-InSe, в легированных РЗЭ, полосы излучения, соответствующих резонансному поглощению, отсутствуют.

В легированных РЗЭ монокристаллах p-GaSe на спектре фотолюминесценции наблюдается также длинноволновой «хвост».

В легированных РЗЭ образцах кристаллов обоих исследуемых полупроводников с повышением температуры яркость фотолюминесценции сначала быстро, а затем медленно уменьшается. При температурах $T \geq (160 \div 270)$ К для различных образцов в зависимости от значения N, излучение полностью прекращается - происходит температурное тушение фотолюминесценции.

Показано, что влияние легирования Gd и Er при $N \leq 10^{-4}$ ат.% на фотолюминесценцию в монокристаллах p-GaSe и n-InSe и отсутствие зависимости фотолюминесценции от химической природы введенной примеси показывает, что при рассмотренных условиях влияние легирования на фотолюминесценцию не обусловлено внутрицентровыми процессами. Как в случае чистых, так и в легированных РЗЭ кристаллах обоих полупроводников основная полоса спектра фотолюминесценции по своему энергетическому положению соответствует излучательной рекомбинации (аннигиляции) прямого свободного экситона с $n=1$.

Что касается обнаруженной в легированных РЗЭ кристаллах p-GaSe слабой дополнительной полосы излучения, то она может объясняться излучательным распадом экситона и рекомбинацией с участием примесных уровней.

Отличия спектров фотолюминесценции и оптического поглощения в легированных РЗЭ монокристаллах исследуемых полупроводников свидетельствует о том, что в их запрещенной зоне помимо люминесцентных, существуют и центры «тушения», проявляющиеся лишь на спектре оптического поглощения.

Специфический ход температурной зависимости яркости фотолюминесценции, а также проявление длинноволнового «хвоста» на спектре фотолюминесценции свидетельствуют о наличии мелких неконтролируемых примесных уровней в исследуемых кристаллах. Путем совместного исследования на одном и том же образце фотолюминесценции отрицательной фотопроводимости, а также оптического (инфракрасного) и температурного гашения собственной фотопроводимости установлено, что в как в чистых, так и в легированных РЗЭ кристаллах обоих полупроводников энергетическая глубина этих неконтролируемых примесных уровней составляет $\epsilon_i = \epsilon_0 + 0.20$ эВ и $\epsilon_i = \epsilon_0 + 0.15$ эВ в p-GaSe и n-InSe, соответственно. С повышением температуры из-за термического опустошения этих уровней по экспоненциальному закону уменьшается яркость фотолюминесцентного излучения. Обнаруженная зависимость яркости фотолюминесценции от содержания введенной примеси РЗЭ объясняется изменением размеров существующих в исследуемых кристаллах случайных макроскопических дефектов в зависимости от значения N . В частности, накопление на этих дефектах ионов, введенных примесей РЗЭ, сначала приводит к повышению влияния пространственной неоднородности кристалла на генерационно-рекомбинационные процессы неравновесных свободных носителей заряда. Далее (при $N \leq 10^{-3}$ ат.%) это накопление приводит к уменьшению расстояния между соседними случайными макроскопическими дефектами. Когда это расстояние становится меньше, чем длина свободного пробега и (или) длина диффузии неравновесных носителей, влияние пространственной неоднородности кристалла на фотолюминесценцию снимается. Поэтому с изменением N немонотонно меняется степень пространственной неоднородности исследуемого кристалла и соответственно роль ее в фотолюминесценции.

[1] Г.А. Ахундов. Оптика и спектроскопия 18, 743 (1965).

[2] С.W. Chen, Y.K. Hsu, J.Y. Huang et al. Opt Express. 14, 10636 (2006).

[3] Л.Н.Курбатов, И.М.Овчинников, Н.В. Сороко-Новицкий. ФТП 14, 802 (1980).

[4] З.С. Медведева. Халькогениды элементов ШБ подгруппы периодической системы. Наука, М. (1968). 216 с.

[5] А.Я. Шик. ЖЭТФ 15, 408 (1972).

[6] Л.Е.Воробьев, С.Н.Данилов, Г.Г.Зегря, Д.А.Фирсов, В.А.Шалыгин, И.Н.Ясиевич, Е.В. Берегулин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и размерно-квантовых структурах. Наука, Санкт Петербург (2001). 248 с

[7] Свойства элементов. Под редакцией М.Н. Дрица. Справочное издание. Металлургия, М. (1985). 672 с.

ИНДУЦИРОВАННЫЕ ВНЕШНИМИ ПОЛЯМИ ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЙЛЕВСКИХ ПОЛУМЕТАЛЛОВ

^{1,2}Алисултанов З.З.*, ²Хизриев М.С., ²Мирзегасанова Н.А.

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, 367015, Махачкала, Ярагского 94

²Дагестанский государственный университет, Махачкала, 367001, М-Гаджиева 43а

* *zaur0102@gmail.com*

В настоящее время экспериментально обнаружены два типа (тип-I и тип-II) вейлевских полуметаллов (ВП) [1]. Эти типы ВП отличаются друг от друга по своим топологическим свойствам [1, 2]. Мы показали, что возможно сосуществование фермионов Вейля типа I и типа II в скрещенных магнитных и электрических полях. Такая ситуация возможна в системах с неэквивалентными точками Вейля [3,4]. В частности, это возможно в деформированных ВП [4]. Такая фаза, управляемая электромагнитным полем (ЭМ), абсолютно новая для физики топологической системы. Мы показали, что этот эффект также можно рассматривать как механизм индуцированного деформацией перехода типа II-типа-I. Помимо чистых ВП-I и ВП-II, существует новый тип, получивший название «гибридный вейлевский полуметалл», который содержит оба типа вейлевских точек [5]. Мы рассматриваем гибридный ВП в скрещенных магнитном и электрическом полях. Гибридная фаза ВП может настраиваться с использованием электромагнитного поля. Мы предложили новый тип гибридного ВП - сверхгибридное состояние, индуцированное полем, когда сосуществуют два разных режима спектра. В этом случае спектр вблизи одной из вейлевских точек соответствует электрическому режиму, а вблизи другой точки с противоположной киральностью магнитному. Наши результаты связаны с воздействием электрического поля на уровни Ландау. Поэтому мы рассмотрели проблему экранирования электрического поля. Наконец, мы предложили новую фазу типа 3/2 ферми-дуг (этот тип Ферми-дуги начинается в вейлевской точке типа I и заканчивается в точке типа II), который может быть индуцирован и электрическим полем.

[1] Soluyanov, A. et al. Nature 527, 495-498 (2015)

[2] S. Tchoumakov et.al., Phys. Rev. B 95, 125306 (2017)

[3] Z.Z. Alisultanov, Annals of Physics 392, 196-205 (2018)

[4] Z.Z. Alisultanov, JETP Letters 107(4), 254–258 (2018)

[5] Fei-Ye Li et. al., Phys. Rev. B 94, 121105(R) (2016)

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТЫЛЬНЫХ КОНТАКТОВ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ Al, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЕМ Mo В УСЛОВИЯХ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ

¹Бобрович О.Г., ²Барайшук С.М.*, ³Туравец А.И., ³Михалкович О.М.

¹БГТУ. Ул. Свердлова, 13а, Минск, Беларусь. 220006.

² БГАТУ. Пр. Независимости, 99. Минск, Беларусь. 220023.

³ БГПУ им. М. Танка. Ул. Советская, 18. Минск, Беларусь. 220050

**bear_s@rambler.ru*

Возможность использования гибких металлических подложек для осаждения солнечных фотопреобразователей на ограничены тем, что эффективность таких конструкций на несколько процентов ниже, чем на стеклянных подложках с предварительно осажденным проводящим тыльным слоем, что связано с диффузией примесей из металлических подложек [1–3] и их шероховатостью [4]. Поэтому исследование шероховатости поверхности материалов применимых для промышленной технологии производства фотоэлементов играет важную роль в повышении их эффективности и себестоимости.

Ранее было изучено влияние типа подложки (стеклянная подложка с подслоем молибдена, фольги из Mo и Ta) на морфологию поверхности тонких пленок $Cu_2ZnSnSe_4$, полученных электрохимическим осаждением с последующей селенизацией [5–6]. В данной работе изучали закономерности влияния подложки и режимов нанесения Mo покрытия на смачивание поверхности алюминиевого сплава АМг2М и морфологию его поверхности. Модифицирование поверхности осуществлялось осаждением молибдена в условиях ионного ассистирования при ускоряющем напряжении $U = 3, 6, 9, 12$ и 15 кВ для ассистирующих ионов Mo^+ и интегральных потоках ионов $1,1 \cdot 10^{17} - 2,1 \cdot 10^{17} Mo^+/cm^2$. В рабочей камере в процессе создания покрытий поддерживался вакуум при давлении $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ Па. Морфология поверхности исходных и модифицированных образцов изучалась, используя атомно-силовую микроскопию в контактном режиме (атомно-силовой микроскоп NT-206, зонды CSC21) обработка полученных изображений проводилась в соответствии с методикой описанной в [7]. Смачивание исходных и модифицированных образцов сплава АМг2М дистиллированной водой определяли по равновесному краевому углу Θ смачивания.

Покрытия Mo наносились на сплав АМг2М с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы. Данный источник создает плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов источника ионов. Выбранные значения ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Mo^+ позволяют получить различие в плотности выделяющейся энергии в каскаде атомных столкновений в сплаве АМг2М при его модифицировании. Расчетные значения плотности выделенной энергии для выбранной системы Mo/сплав АМг2М приведены в таблице 1.

Таблица 1. Плотность энергии, выделяющейся в каскаде атомных столкновений

U, кВ	3	6	9	12	15
ПВЭ, эВ/атом	1,58	0,79	0,53	0,40	0,32

Характеристики поверхности исходного сплава АМг2М и сплава с нанесенным Mo покрытием представлены в таблице, а изображения топографии поверхности приведены на рисунок 1. Средняя шероховатость исходного образца сплава АМг2М составляла 34,3 нм и снижалась при увеличении ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Mo^+ до 7,8

нм при $U=12$ кВ и 9,9 нм при $U=15$ кВ. При внедрении сравнимых доз ионов молибдена в образцы сплава с увеличением ускоряющего напряжения значения равновесного краевого угла смачивания также увеличиваются (таблица 2).

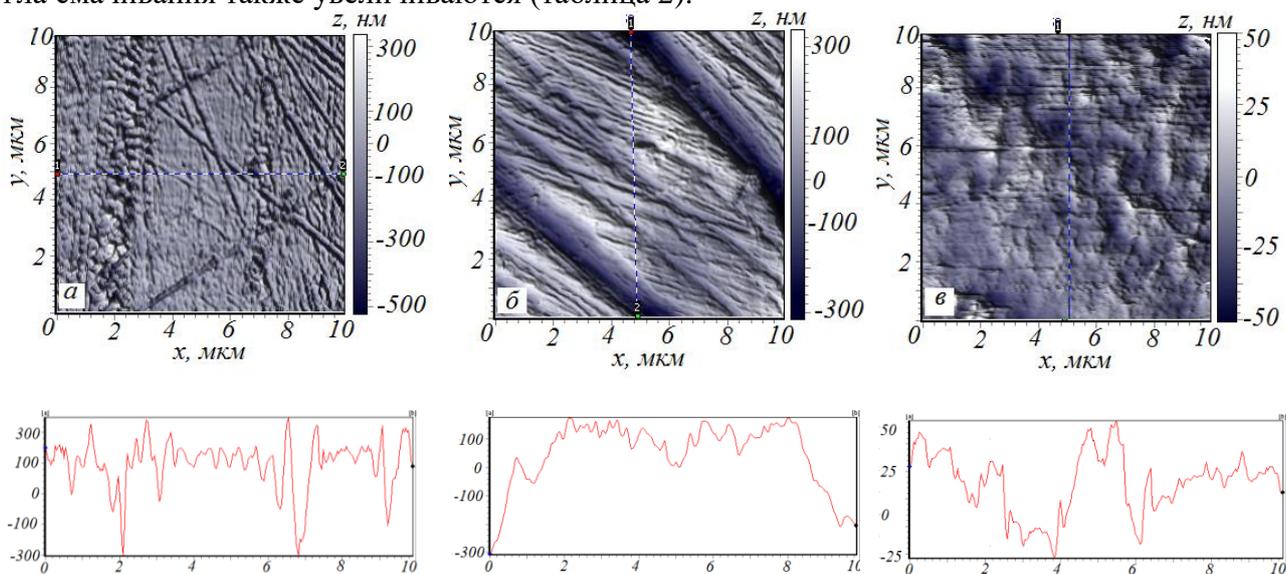


Рисунок 1. Топография и профиль сечения поверхности сплава АМг2М: а – исходный и модифицированной осаждением Мо в условиях ионного асситирования б – при $U=3$ кВ; в – при $U=15$ кВ.

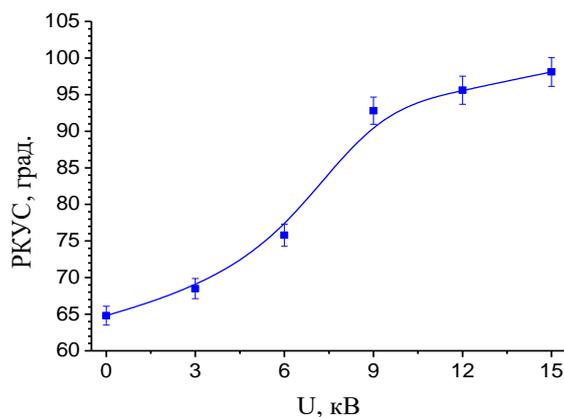


Рисунок 2. Зависимость краевого угла смачивания дистиллированной водой поверхности сплава АМг2М от ускоряющего напряжения для асситирующих ионов Mo^+ .

Таблица 2. Параметры морфологии и смачиваемости поверхности сплава АМг2М до и после модифицирования нанесением Мо пленки в условиях ионного асситирования

Ион	U, кВ	Θ , град	Ra, нм	Rq, нм	Z, нм
–		64,8	34,33	48,29	655,78
Mo^+	3	68,5	15,52	20,99	310,86
	6	75,8	–	–	–
	9	92,8	11,03	15,17	187,24
	12	95,6	7,77	10,35	138,24
	15	98,1	9,88	14,89	181,63

Исходная поверхность сплава была гидрофильной ($\Theta = 64,8^\circ$) и оставалась гидрофильной после модифицирования при $U = 3$ и 6 кВ. После модифицирования сплава при

ускоряющем потенциале $U = 9, 12, 15$ кВ поверхность стала гидрофобной и значение краевого угла смачивания увеличилось до $\Theta = 98,1^\circ$ при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Установлено, что влияние плотности выделенной энергии на смачиваемость поверхности модифицированного образца сплава АМг2М противоположно зависимости равновесного краевого угла смачивания дистиллированной водой от ускоряющего напряжения. Так с увеличением плотности выделенной энергии значения равновесного краевого угла смачивания уменьшаются.

Для уменьшения шероховатости поверхности сплава АМг2М при нанесении Мо покрытия преобладающим является ускоряющее напряжение для ассистирующих ионов Mo^+ . На рисунке 3 показана зависимость средней шероховатости модифицированного образца сплава АМг2М от ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Mo^+ .

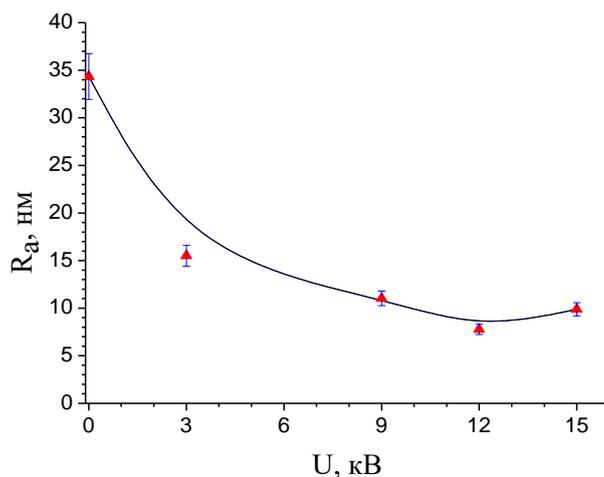


Рисунок 3. Зависимость средней шероховатости образца сплава АМг2М от ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Mo^+

Из анализа полученных данных можно предположить, что на шероховатость модифицированных образцов сплава АМг2М существенное воздействие оказывает ускоряющее напряжение для ассистирующих ионов молибдена Mo^+ . Начиная с ускоряющего напряжения 9 кВ средняя шероховатость поверхности модифицированного образца уменьшается более чем в три раза и приближается к значениям для подложек Мо/стекло и Мо-фольга изученным ранее [5–6]. Таким образом, показанная возможность управления шероховатостью поверхности позволяет использовать Al подложки с нанесенным покрытием как альтернативу подложкам Мо/стекло Мо-фольга для формирования солнечных элементов.

[1] W. K. Batchelor [et al.] // Solar En. Mat. and Solar Cells. – 2004. – Vol. 83. – P. 67–80.

[2] T. Satoh [et al.] // Proc. of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, – Anaheim, CA, 2000. – P. 567–570.

[3] G. San Vicente [et al.] // Proc. of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, – London, UK, 2001. – P. 638–642.

[4] Batchelor, W. K. // Proc. of the 29th IEEE Photovoltaics Specialist's Conference, – New Orleans, LA, 2002. – P. 719–719.

[5] С.М. Барайшук, М. Вертель [и др.] // Весці Беларус. дзярж. пед. ун-та. Сер. 3, Фізіка. Матэматыка. Інфарматыка. – 2017. – №4(94). – С. 5–10

[6] А.В. Станчик, С.М. Барайшук [и др.] // Весці НАН Беларусі. Серыя фізіка-матэматычных навук». №4, 2016 P. 67–75

[7] Tashlykov I.S., Baraishuk S.M. // Russ. J. Non-Ferrous Metals. 2008. V. 49. № 4. P. 303.

ROOM TEMPERATURE Eu AND Er LUMINESCENCE FROM AMORPHOUS SOL-GEL DERIVED BaTiO₃ FILMS EMBEDDED IN MULTILAYER STRUCTURES

¹Gaponenko Nikolai*, ¹Kholov Payrav, ¹Karnilava Yuliana, ¹Khoroshko Liudmila, ¹Sukalin Kirill, ¹Chubenko Eugene, ²Subasri Raghavan, ²Dendi Sreenivas Reddy, ²Kalididndi Ramachandra Soma Raju, ²Kakara Srinivasa Rao, ³Zhivulko Vadim

¹Laboratory of Nanophotonics, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013, Belarus

²Centre for Sol-Gel Coatings, International Advanced Research Centre for Powder Metallurgy and New Materials, Balapur, Hyderabad- 500 005, Telangana State, India

³ Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, P.Brovki 19, 220072 Minsk, Belarus

**nik@nano.bsuir.edu.by*

Sol- gel derived BaTiO₃ films receive interest as host for light-emitting lanthanides [1, 2] and film with relatively high refractive index about 1.9. Sol-gel derived films MgF₂ and SiO₂ possess refractive indexes 1.3 and 1.45 accordingly. In this work we report on synthesis and room-temperature luminescence of Er and Eu from the single layers of BaTiO₃ and multilayer structures BaTiO₃/MgF₂ and BaTiO₃/SiO₂ on soda line glass and fused silica. The structured were deposited by dipping or spinning and were differ with heating conditions of each layer.

The sol of BaTiO₃:Eu was prepared using titanium (IV) isopropoxide, barium acetate and europium nitrate as starting materials. Acetic acid and acetylacetone were used as a solvent. The concentration of Eu³⁺ was 3.5 mol%.

Er-doped coatings were formed on the polished single crystalline silicon wafers and soda lime glasses by the dipping from the corresponding sols. Sols of BaTiO₃, BaTiO₃:Er and MgF₂ were used. To obtain Er-doped and undoped BaTiO₃ coatings erbium (III) nitrate pentahydrate, barium acetate, titanium (IV) isopropoxide, acetyl acetone were used as starting materials. Barium acetate, titanium (IV) isopropoxide were used in 1:1 molar ratio. The BaTiO₃ and BaTiO₃:Er sols synthesized was deposited on cleaned soda lime glass slides and fused silica substrates by dip coating at 2 mm/second withdrawal speed. Multilayered structures were obtained by the interliving of the barium titanate, magnesium fluoride and Er-doped barium titanate. After deposition of each layer coatings were dried at room temperature for 30 minutes and heat treated in a muffle furnace at 450°C for 1 hour with a heating rate of 3 K/min. Thus, we obtained multilayer structure BaTiO₃/MgF₂/BaTiO₃/BaTiO₃:Er/BaTiO₃/MgF₂/BaTiO₃.

Another group of the samples was prepared by spinning of each layer followed by drying and furnace annealing at 450°C. Then another layer of the same or alternate material was deposited under the same conditions. Finally after deposition of the last layer the sample was annealed at 450°C.

Morphology of the obtaining coatings were examined by the scanning electron microscopy (SEM). Erbium photoluminescence spectra (PL) were recorded in the spectral range 800-1700 nm using a single-beam diffractive monochromator MDR-23U with a focal length of a mirror lens of $f \sim 0.6$ m equipped with a diffraction grating of 600 ppm. Measurement of the PL spectra was carried out by exciting the glasses with a solid-state diode-pumped DPSS laser of the KLM-532 / h-500 series at a wavelength of 532 nm with a power of up to 500 mW («Optronik», Russia). The InGaAs p-i-n photodiode of the G8370-03 series (Hamamatsu, Japan) was used as an optical signal detector. Modulation of the light signal was carried out at a frequency of 20 Hz using a mechanical interrupter. Two variable sinusoidal signals from the detectors, including the reference signal, were processed by

a low-frequency narrow-band amplifier and converted into a constant voltage based on the method of low-frequency synchronous phase detection with conversion of the signal into a digital code and automatically recording the spectra to a file on the computer. Europium PL was excited with xenon lamp.

Typical SEM-image of the multilayer BaTiO₃/SiO₂ structure is given in Fig 1, a. The structures are amorphous. Stronger contrast between the BaTiO₃ (white) and SiO₂ (grey) layers could be observed after deposition of double layers BaTiO₃ and SiO₂ with annealing at 450 C after deposition of each layer.

Room-temperature luminescence spectra of Eu from BaTiO₃ film are given in Fig.1, b. Luminescence of Eu-doped BaTiO₃ film reveal the most intense Eu-related bands with the maximum at 607 nm, corresponding to ⁵D₀ → ⁷F₂ transitions.

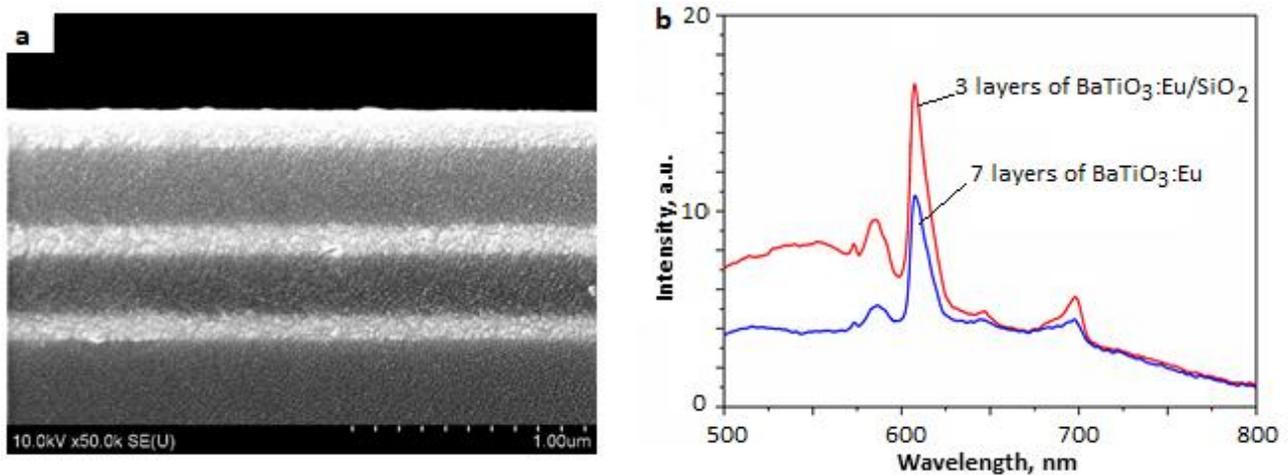


Figure 1. SEM- image of the multilayer structure BaTiO₃/SiO₂ with double layers of BaTiO₃ and SiO₂ deposited by spinning (a) and luminescence spectra of the BaTiO₃:Eu/SiO₂ multilayer structures with double layers of BaTiO₃:Eu and SiO₂ on the glass deposited by dipping (b), $\lambda_{exc}=345$ nm

SEM-image and room-temperature luminescence spectra under the 532 nm excitation wavelength of the multilayer structure BaTiO₃/MgF₂/BaTiO₃/BaTiO₃:Er/BaTiO₃/MgF₂/BaTiO₃ are given in Fig 2. A broad luminescence band at 1.53 micron is associated with ⁴I_{13/2} – ⁴I_{15/2} transitions of trivalent erbium from amorphous BaTiO₃ films.

From the obtained SEM and luminescence data, it may be concluded that BaTiO₃ doped with lanthanides are promising together with SiO₂ and MgF₂ films for development of sol-gel derived light-emitting 1D photonic crystals [3] and microcavities [4].

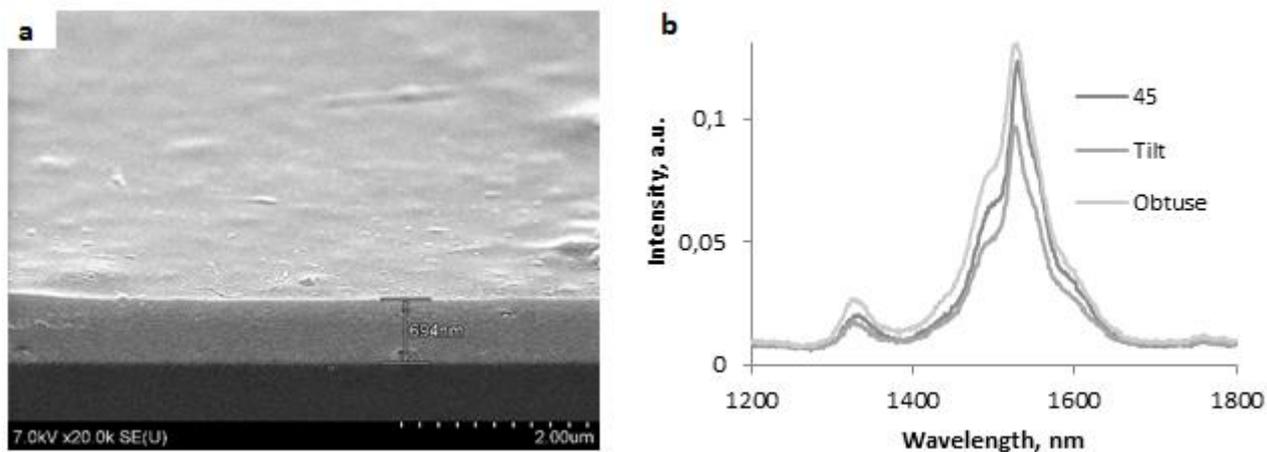


Figure 2. SEM- image (a) and luminescence spectra at different registration angles (b) of the multilayer structure $\text{BaTiO}_3/\text{MgF}_2/\text{BaTiO}_3/\text{BaTiO}_3:\text{Er}/\text{BaTiO}_3/\text{MgF}_2/\text{BaTiO}_3$ obtained on the glass by dipping and annealing at 450°C in the batch furnace

This work was supported by Indo-Belarusian project «Sol-Gel Coatings for Photonics, Microelectronics and Energy Conversion Applications»

- [1] J. Li, M. Kuwabara. *Sci. and Techn. Adv. Mater.* 4, 143 (2003).
- [2] H.X. Zhang, C.H. Kam, Y. Zhou, S.L. Ng, Y.L. Lam, S. Buddhudu. *Spectrochim. Acta, Part A* 56, 2231 (2000).
- [3] R.M. Almeida, M.C. Goncalves, S. Portal. *J. Non-Cryst. Solids* 345, 562 (2004).
- [4] J. Bellessa, S. Rabaste, J.C. Plenet, J. Dumas, J. Mugnier, O. Marty. *Appl. Phys. Lett.* 79, 2142 (2001).

АП-КОНВЕРСИЯ ЭРБИЯ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКАХ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

¹Яблонский А.Н., ¹Степихова М.В., ²Гапоненко Н.В.*, ²Хорошко Л.С., ²Сукалин К.С.,
²Руденко М.В., ³Радюш Ю.В.

¹Институт физики микроструктур Российской академии наук, ул. Академическая, д. 7,
д. Афонино, Нижегородская обл., Кстовский район, 603087, Россия

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П.Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

³ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19,
Минск, 220072, Беларусь

**nik@nano.bsuir.edu.by*

Наблюдение ап-конверсии в материалах, легированных эрбием, делает их перспективными для ряда оптических приложений, в частности - для кремниевых солнечных элементов, где материалы с ап-конверсией могут быть использованы в качестве дополнительных слоев, преобразующих излучение ближнего инфракрасного (ИК) диапазона, находящегося вне области межзонного поглощения кремния, в излучение видимого диапазона длин волн [1, 2]. Люминесценция эрбия, возбуждаемая видимым излучением, обусловлена $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ переходами 4f-электронов трехвалентного иона эрбия, соответствующими длине волны ~ 1.54 мкм в различных матрицах, и находится в окне прозрачности волоконно-оптических линий связи, что расширяет область возможных применений легированных эрбием материалов. Широкий ряд таких материалов можно получать золь-гель методом в виде пленок ксерогелей, объемных материалов и наноструктурированных порошков [3]. Ап-конверсия ионов эрбия наблюдается при поглощении инфракрасного (ИК) излучения уровнями возбужденных состояний редкоземельного иона и имеет место в достаточно широком диапазоне длин волн [4, 5]. Для усиления ап-конверсии в видимом диапазоне дополнительно используется введение сенсibiliзирующих ионов иттербия, возбуждаемых на длине волны ~ 970 нм, коррелирующей с $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ переходами иона эрбия [6]. В данной работе исследовалась ап-конверсия эрбия при комнатной температуре в порошках алюмоиттриевого граната с разной концентрацией эрбия и добавлением иттербия, сформированных золь-гель методом. Рассмотрена кинетика ап-конверсионных процессов в этих материалах при разных условиях возбуждения.

Золь-гель методом с многостадийной термообработкой были синтезированы порошки алюмоиттриевого граната с добавлением эрбия и иттербия, соответствующие стехиометрии $(Y,Er,Yb)_3Al_5O_{12}$. На первом этапе синтеза в спиртовом растворе лимонной кислоты последовательно растворяли азотнокислые соли алюминия и иттрия. Азотнокислые соли эрбия и иттербия растворяли в водно-спиртовой смеси, после чего полученные растворы смешивали. Многостадийную термообработку проводили в интервале от 200 до 1000°C с шагом 200°C и продолжительностью каждой стадии 2 ч. Многостадийная термообработка проводилась с целью предотвращения мгновенного возгорания нитрат-цитратного золя при нагреве и снижения содержания углерода в конечном продукте синтеза. Были получены порошки с разным содержанием эрбия, включая порошок, дополнительно содержащий иттербий (Табл. 1).

Полученные порошки исследовались методом спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) с наносекундным временным разрешением. Для возбуждения сигнала ФЛ использовалось импульсное излучение параметрического генератора света («Солар ЛС»), перестраиваемого в

спектральном диапазоне от 0,4 до 2,5 мкм. Длительность импульса составляла ~ 10 нс, частота повторения – 10 Гц. Плотность мощности возбуждающего излучения в ходе измерений составляла ~ 5 Вт/см². Для регистрации сигнала ФЛ в видимой и ближней ИК областях использовались: решеточный монохроматор Acton-2300, фотоэлектронный умножитель видимого или ИК диапазонов и цифровой осциллограф. Исследования проводились при комнатной температуре.

Таблица 1. Стехиометрические и структурные параметры порошков алюмоиттриевого граната, полученных золь-гель методом (по данным рентгенодифракционного анализа)

Порошок	Стехиометрическая формула	Параметр элементарной ячейки, Å
P1	Y _{2,71} Er _{0,29} Al ₅ O ₁₂	12.02
P2	Y ₂ Er ₁ Al ₅ O ₁₂	11.97
P3	Y _{1,5} Er _{1,5} Al ₅ O ₁₂	11.99
P4	Y ₂ Er _{0,5} Yb _{0,5} Al ₅ O ₁₂	12.03

В исследованных порошках обнаружена эффективная ап-конверсия в широком спектральном диапазоне, перекрывающем диапазон длин волн от 400 до 1050 нм. Спектры ФЛ, полученные при возбуждении на длине волны 1535 нм, соответствующем переходу из основного в первое возбужденное состояние иона эрбия, приведены на рисунке 1. При таких условиях возбуждения в спектрах ФЛ наблюдались полосы с максимумами, обусловленными переходами $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ трехвалентных ионов эрбия. Наибольшей интенсивностью ФЛ характеризуется полоса, ассоциируемая с переходом $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ иона эрбия, с максимумом на длине волны 554 нм. Максимальный сигнал ФЛ в этом спектральном диапазоне наблюдался для порошка с относительно невысоким содержанием эрбия - Y₂Er₁Al₅O₁₂.

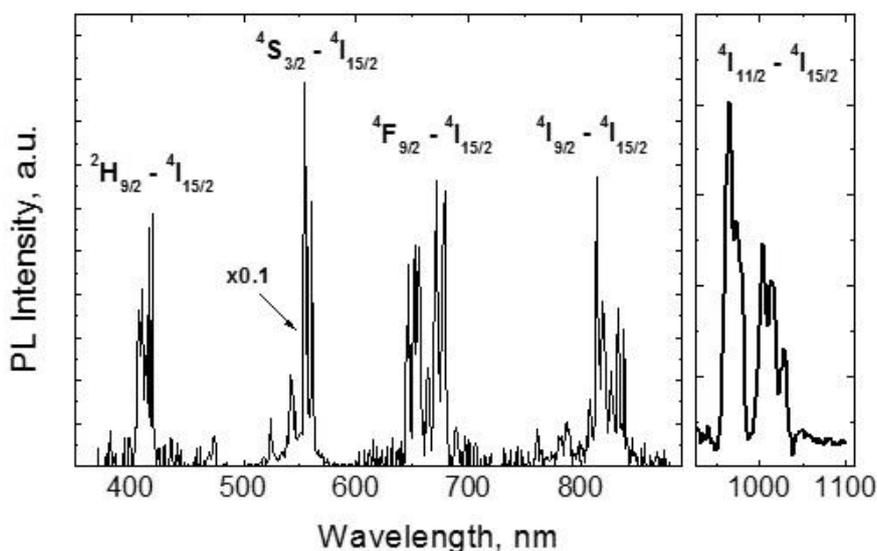


Рисунок 1. Спектр ап-конверсионной люминесценции эрбия в наноструктурированном порошке алюмоиттриевого граната, полученный при возбуждении на длине волны 1535 нм

Аналогичные спектры ФЛ с характерными полосами, соответствующими $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ переходам иона эрбия, наблюдались также при возбуждении сигнала ФЛ на длине волны 970 нм. Введение иттербия в алюмоиттриевый гранат (образец Y₂Er_{0,5}Yb_{0,5}Al₅O₁₂) обеспечивает возможность наблюдения ап-конверсионных процессов как при условиях межионного взаимодействия - при опосредованной передаче

энергии возбужденных ионов иттербия ионам эрбия (возбуждение на длинах волн ~ 970 нм (рисунок 2), а также 940 и 1030 нм (не показано на рисунке)), так и при непосредственном возбуждении ионов эрбия (возбуждение на длинах волн 970 и 1535 нм – рисунок 2). В первом случае характерное время нарастания сигнала ап-конверсионной ФЛ (на длине волны 554 нм) составило ~ 390 нс. Наблюдаемое время можно рассматривать как время передачи возбуждения от ионов иттербия к ионам эрбия. Во втором случае в кинетике видимой ФЛ наблюдалось два характерных времени нарастания (~ 50 нс и $\sim 3,5$ мкс), соответствующих, как можно полагать, двум ап-конверсионным механизмам, а именно: многофотонному поглощению и кооперативной ап-конверсии [4, 5]. Следует отметить, что в данном случае мы не наблюдали заметного усиления интенсивности сигнала ап-конверсионной ФЛ на длине волны 544 нм, обусловленного введением иттербия.

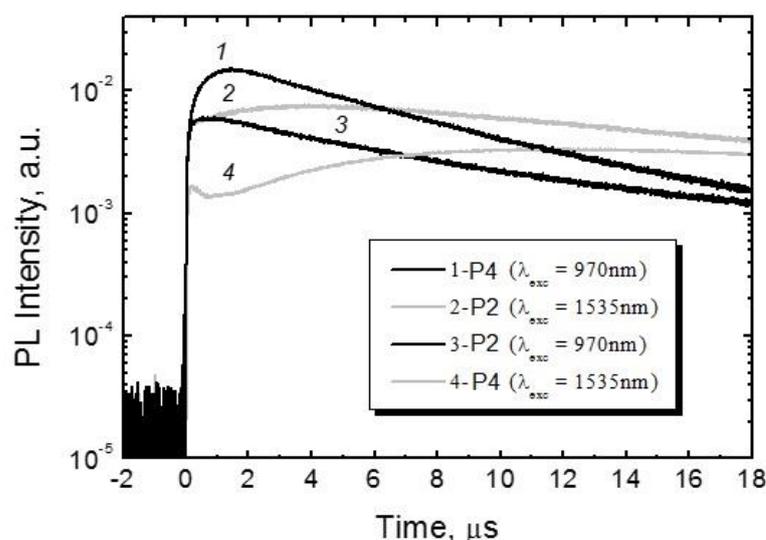


Рисунок 2. Кинетики нарастания сигнала ФЛ порошков $Y_2Er_{0,5}Yb_{0,5}Al_5O_{12}$ (P4) и $Y_2ErAl_5O_{12}$ (P2) на длине волны 554 нм при разных условиях возбуждения. Сигнал ФЛ возбуждался на длинах волн 970 нм (зависимости 1 и 3) и 1535 нм (зависимости 2 и 4)

Таким образом, в работе показана возможность наблюдения эффективной ап-конверсионной люминесценции в наноструктурированных порошках алюмоиттриевого граната, полученных золь-гель методом, рассмотрены кинетические особенности наблюдаемых ап-конверсионных процессов. Описанные материалы представляют интерес для солнечной энергетики, позволяя преобразовывать излучение ближнего ИК-диапазона в видимый спектр, эффективно поглощаемый кремниевой солнечной батареей.

Работа выполнена при частичной поддержке белорусско-индийского гранта ГКНТ № Ф17ИНДГ-001.

[1] W. Yang, X. Li, D. Chi, H. Zhang, X. Liu. *Nanotechnology* 25, 482001 (2014).
 [2] Y. Shang, S. Hao, C. Yang, G. Chen. *Nanomaterials* 5, 1782 (2015).
 [3] Н.В. Гапоненко. Плёнки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Мн.: Бел-наука (2003). 136 с.
 [4] F. Auzel. *Chem. Rev.* 104, No.1, 139 (2004).
 [5] A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 1, No.9, 829 (2007).
 [6] V.K. Tikhomirov, V.D. Rodríguez, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, D. Kirilenko, G. Van Tendeloo, V.V. Moshchalkov. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 100, 209 (2012).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ СВЕТА В ОКСИДЕ ЦИНКА, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ КОБАЛЬТА

¹ Головчук В.И., ^{2,3} Гумаров А.И., ⁴ Бумай Ю.А., ² Валеев В.Ф., ¹ Лукашевич М.Г.*,
² Нуждин В.И., ¹ Оджаев В.Б., ¹ Харченко А.А., ^{2,3} Хайбуллин Р.И.

¹ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск-220050, Беларусь.

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Кремлевская 18, Казань, Россия.

³ Казанский физико-технический институт, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия

⁴ Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, Минск-220013, Беларусь

* *Lukashevich@bsu.by*

Оксид цинка, легированный металлами, является одним из самых перспективных материалов для создания полупроводника с магнитным упорядочением и температурой Кюри выше комнатной [1]. Синтез таких материалов открывает и широкие перспективы создания новых приборов спинтроники не только на основе спин-зависимых процессов рассеяния или туннелирования, но и на основе магнитооптических эффектов, так как их спиновым состоянием можно управлять поляризованным электромагнитным излучением.

Монокристаллы оксида цинка были выращены гидротермальным методом (фирма *Crystec, Германия*) и разрезаны на пластинки с толщиной 1 мм и ориентацией плоскости перпендикулярно оси [0001], имплантированы ионами Co^+ с энергией 40 кэВ в интервале доз $(0.5 - 1.5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока 4 мкА/см². Имплантация проводилась при комнатной температуре в вакууме не хуже 10^{-5} Па на ионно-лучевом ускорителе *ИЛУ-3*. Расчет проецированного пробега для 40 кэВ ионов Co^+ в матрице ZnO выполнен по программе *SRIM - 2008* [2] и равен $R_p \cong 20$ нм. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения измерялись на спектрометре *PROSCAN MC-122* при комнатной температуре.

На рис. 1 показаны спектры пропускания исходной (кривая 1), и имплантированных разными дозами ионов кобальта пластинок оксида цинка (кривые 2, 3, 4). Хорошо видно, что имплантация приводит к существенному уменьшению величины пропускания с ростом дозы имплантации. При этом, величина и край оптического пропускания не зависят от стороны

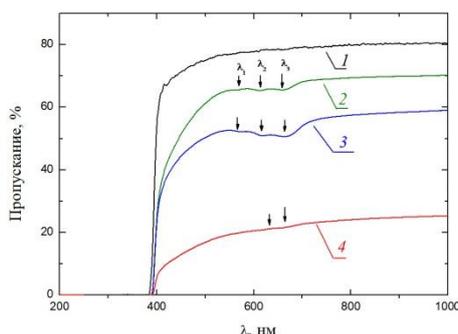


Рисунок 1. Спектры пропускания исходной (1) и имплантированных ионами кобальта пластинок ZnO (кривые 2, 3, 4) при разных дозах имплантации ($D, \text{ см}^{-2}$): 2 – $0.5 \cdot 10^{17}$; 3 – $1.0 \cdot 10^{17}$ и 4 – $1.5 \cdot 10^{17}$, соответственно.

падения света, т.е. при регистрации спектров с имплантированной и не имплантированной стороны пластинки ZnO. На спектральных зависимостях пропускания в имплантированных

образцах наблюдаются полосы поглощения при $\lambda_1 = 567$, $\lambda_2 = 610$ и $\lambda_3 = 660$ нм (при $D = 0.5 \cdot 10^{17}$ см⁻²), положение которых смещается в длинноволновую область спектра с увеличением дозы имплантации. Зависимость коэффициента пропускания на длине волны $\lambda = 800$ нм от дозы имплантации показана на рис. 2. Появление полос поглощения в легированных образцах обусловлено внутрицентровыми $d-d$ электронными переходами в двухвалентных ионах Co^{2+} (конфигурация $3d^7$), находящихся в тетраэдрическом кристаллическом поле в высокоспиновом состоянии ($S=3/2$), т.е. когда они замещают катионы Zn^{2+} в матрице ZnO и связано с переходами ${}^4A_2(A) - {}^2A_1(G)$, ${}^4A_2(A) - {}^2T_1(P)$, ${}^4A_2(A) - {}^2E(G)$ [3-4]. Наблюдаемый сдвиг положения полос λ_1 , λ_2 , и λ_3 , в длинноволновую область с увеличением дозы имплантации может отражать изменение дефектности кристаллической структуры ZnO при имплантации и/или появление обменно-связанных пар $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ ионов. Также, уменьшение величины пропускания в ионно-имплантированных образцах (рис.2) очередь обусловлено появлением разупорядоченного имплантацией приповерхностного дефектного слоя оксида цинка, а также зарождением и формированием в нем наноразмерных включений кобальта. Так формирование в облученном слое сферических по форме наночастиц металлического кобальта с размерами в интервале 5-8 нм при максимальной дозе подтверждено методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Как видно, для исходной пластинки ZnO (рис. 2, кривая 1) при уменьшении длины волны в области $\lambda \approx 400$ нм, т. е. на краю оптического пропускания, происходит скачкообразное падение коэффициента отражения, что связано с уменьшением вклада в отражение обратной стороны пластинки, скачок не заметен в образце, имплантированном максимальной дозой. Последнее указывает на дефектность имплантированного слоя. Однако величина отражения, регистрируемого в области прозрачности ZnO при $\lambda = 800$ нм, от имплантированной стороны при максимальной дозе $D = 1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻² более чем в два раза больше по сравнению с отражением от исходной пластинки ZnO . Это связано с дополнительным вкладом отражения от сформировавшихся в результате имплантации наночастиц металлического кобальта.

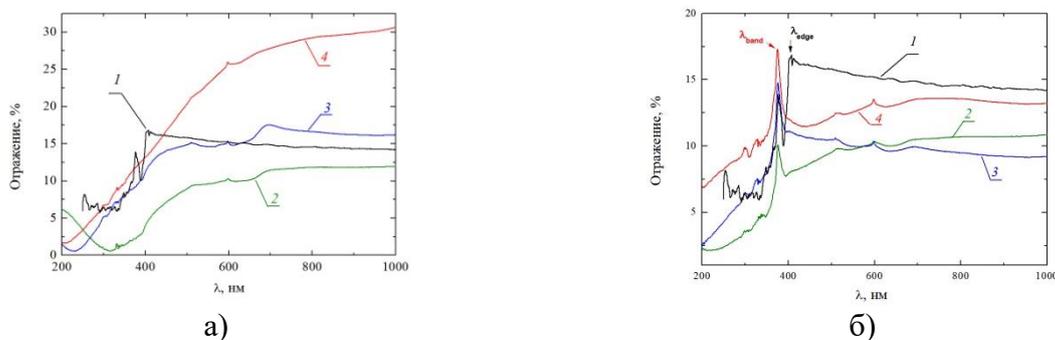


Рисунок 2. Спектры отражения исходной (1) и имплантированной кобальтом пластинки ZnO при падении света на имплантированную (а) и не имплантированную (б) сторону. Доза D , см⁻²: 1 – $0.5 \cdot 10^{17}$; 2 – $1.0 \cdot 10^{17}$; 3 – $1.5 \cdot 10^{17}$.

Другой пик отражения, наблюдаемый при $\lambda = 375$ нм, обусловлен расщеплением валентной зоны на три подзоны А, В и С за счет эффекта влияния спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля решетки, вторая и третья из которых лежат ниже потолка на величины 4,9 и 48,6 мэВ соответственно [5] и определяют коэффициент отражения оксида цинка в этом спектральном диапазоне. Разупорядочение имплантацией кристаллической структуры приповерхностного слоя приводит к отсутствию этого пика при падении света на имплантированную поверхность, в то время как он наблюдается на исходном и всех имплантированных образцах при отражении от не имплантированной стороны.

В рамках предложенной ранее [6] методики вычисления показателя преломления модифицированного имплантацией слоя в приближении двухслойной модели проведено моделирование прохождения света при его падении на имплантированную и не имплантированную стороны. При моделировании проводилось сравнение рассчитанных коэффициентов отражения с экспериментальными. Результаты показаны открытыми символами на дозовых зависимостях коэффициентов пропускания и отражения рис. 3.

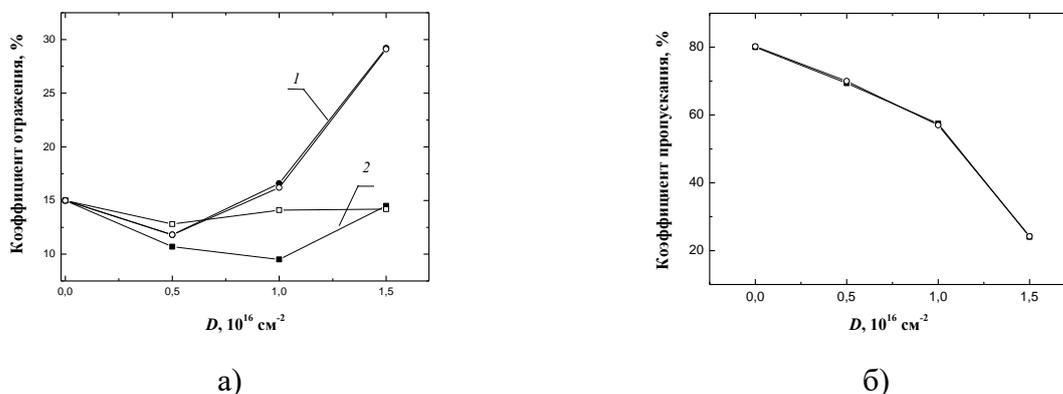


Рис. 3. Зависимости коэффициента отражения (а) и коэффициента пропускания (б) пластинки ZnO на длине волны $\lambda = 800$ нм от дозы имплантации в случае падения света на имплантированную (1) и не имплантированную (2) сторону. Светлые символы – результаты моделирования в рамках двухслойной модели.

Видно, что экспериментальные величины коэффициента пропускания и отражения при падении света на имплантированную поверхность пластинки достаточно хорошо согласуются. В то же время при падении света на не имплантированную сторону результаты подгонки и измерений заметно отличаются. Это обусловлено сильно упрощенной двухслойной моделью модифицированной имплантацией пластинки, которая может содержать как сильно отражающий, содержащий большие кластеры кобальта модифицированный слой вблизи имплантированной поверхности, так и расположенный за ним сильно поглощающий, граничащий с неповрежденной частью слой модифицированного оксида цинка. Моделирование прохождения и отражения света в рамках двухслойной модели в области прозрачности при $\lambda = 800$ нм позволило определить зависимость эффективного показателя преломления модифицированного слоя от дозы имплантации, который при максимальной дозе близок к показателю преломления кобальта.

Список литературы

- [1] Ozgur U. // J. Appl. Phys. 2005. Vol.98. P. 041301.
- [2] Particle interactions with matter [Electronic resource] – <http://www.srim.org/>. – Date of access: 30.10.2013
- [3] Manouni A.E., Tortosa M., Manjon F.J. et.al. Microelectronic Journal. 2009. V. 40, P. 268-271.
- [4] Cong C.J., Hong J.H., Zhang K.J. Mat. Chem. and Phys. 2009. V. 113. P. 435-440.
- [5] В.К.Мeyer et. al., Phys. Status Solidi B 241, 231 (2004).
- [6] Ю. А. Бумай, М. Г. Лукашевич, В. Б. Оджаев. Журнал прикладной спектроскопии – 2012. – Т. 79. – № 5. – С.781-787.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ СУПЕРИОННОГО КРИСТАЛЛА Ag_3SI

Золотарев М.Л.*, Молочков И.А, Поплавной А.С.

Кемеровский государственный университет, РФ

*zml1949@gmail.com

Температурные фазы соединений Ag_3SI , Ag_3SBr и их сплавы относятся к хорошо известному семейству суперионных проводников с достаточно высокой ионной проводимостью [1]. Хотя они пока не получили широкого практического применения, в частности из-за высокой стоимости серебра, ряд таких соединений, например, на основе объемно-центрированных кубических структур: $\alpha\text{-AgI} \rightarrow \alpha\text{-Ag}_3\text{SI} \rightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{S}$ являются достаточно интересными модельными системами и интенсивно изучаются. Что касается конкретно соединения Ag_3SI , то оно существует в нескольких структурных фазах [2]. При низких температурах до 157 К кристаллическая структура фазы $\gamma\text{-Ag}_3\text{SI}$ имеет симметрию $R\bar{3}$ (№146) с упорядоченным расположением всех атомов в элементарной ячейке. В «комнатно-температурной» $\beta\text{-Ag}_3\text{SI}$ фазе (от 157 до 519 К) кристаллическая структура обладает симметрией простой кубической решетки с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ (№221), в элементарной ячейке которой катионы I и S^{2-} занимают фиксированные позиции (0,0,0) и $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ соответственно, а три аниона серебра Ag^+ статистически занимают 12 эквивалентных позиций Уайкова (УП) $12h$. Этим объясняется довольно высокая ионная проводимость ($\sigma \approx 0.01 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [1]) этой фазы. При температуре 519 К происходит структурный фазовый переход в высоко температурную α -фазу с ростом ионной проводимости более чем на порядок ($\sigma \approx 0.3 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). При этом симметрия кристаллической решетки становится объемно центрированной кубической, с пространственной группой $Im\bar{3}m$ (№229). И уже все ионы в элементарной ячейке занимают симметричные позиции статистическим образом: I и S^{2-} распределены по $2a$ эквивалентным УП, а три Ag^+ – по $24h$ УП. При повышении температуры экспериментально наблюдается еще одна метастабильная α^* -фаза, в которой ионы серебра статистически занимают $24g$ и $48i$ УП. В изоэлектронном аналоге этого соединения, Ag_3SBr , «комнатно-температурная» α -фаза такая же по симметрии, как «комнатно-температурная» фаза $\beta\text{-Ag}_3\text{SI}$, но низкотемпературная фаза уже имеет моноклинную сингонию, а высокотемпературные фазы отсутствуют [3]. Это приводит, с одной стороны, к существованию большого числа структурных фаз в сплавах $\text{Ag}_3\text{SBr}_x\text{I}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) [4], а с другой стороны в теоретических расчётах накладывает жесткие ограничения на выбор методов и точность.

Исследование электронного строения температурных фаз соединения Ag_3SI выполнено в ряде работ, обзор которых представлен в [5]. Для разупорядоченной β -фазы, из-за сложности моделирования потенциала, применялись различные версии метода LMTO [6], а современные первопринципные методы функционала плотности в модели псевдопотенциала и LDA приближения использовались для расчета упорядоченной γ -фазы [7]. В представленной работе выполнена оптимизация кристаллической структуры, вычислены зонный спектр и плотность электронных состояний $\gamma\text{-Ag}_3\text{SI}$. Вычисления выполнялись по методу функционала плотности с использованием программного кода CRYSNAL-09 [8], применялись различные версии аппроксимации обменно-корреляционного потенциала: CAPW-LDA-92, LDA PZ, PW GGA и другие, в псевдопотенциальном варианте и LDA PZ в полноэлектронном [9]. Результаты

оптимизации геометрии и вычисленные значения ширины запрещенной зоны представлены в таблице.

Таблица 1. Оптимизированные структурные параметры и вычисленные ширины запрещенных зон γ -Ag₃SI

Параметры	CAPW-LDA-92 [7]	CAPW-LDA-92	LDA PZ		PW GGA
	Псевдо-потенциал	Псевдо-потенциал	Псевдо-потенциал	Полно-электронный	Псевдо-потенциал
a , Å	4.867 (эксп.[4]) 4.827 (расчет)	4.829	4.837	4.886	5.030
α	90.08 (эксп.[4]) 90 (расчет)	90.56	90.78	91.09	89.93
Отклонения					
Δa	0.8%	0.8%	0.6%	0.4%	3.3%
$\Delta \alpha$	0.1%	0.5%	0.8%	1.1%	0.2%
E_g , eV	1.27(эксп.[7]) 0.46 (расчет)	0.88	0.88	0.92	1.19

Как видно из Таблицы 1 (второй и третий столбцы) оптимизированные значения по постоянной решетки a , вычисленные в [7] и в нашей работе, достаточно близки друг к другу. Угол α «закрепленный» в [7] оказался ближе к эксперименту, наше значение также не сильно отличается от экспериментального. Величина $E_g = 0.46$ eV [7] оказалась значительно заниженной по сравнению с экспериментальной величиной $E_g = 1.27$ eV [7], но нам удалось получить значение $E_g = 0.88$ eV, что гораздо ближе к эксперименту, выбором более адекватного базиса в данном приближении. Далее в расчетах мы использовали обменно-корреляционный потенциал PZ (Perdev-Zunger) [10] в псевдопотенциальном и полноэлектронном варианте. Результаты представлены в четвертом и пятом столбцах Таблицы 1. Полноэлектронный вариант расчета не привел к существенным изменениям структурных параметров и ширины запрещенной зоны, в то время как псевдопотенциальный дает лучшее совпадение величины угла α с экспериментом, а также несколько увеличивает значение запрещенной зоны, приближая это значение к экспериментальному. В следующей модели нами применены градиентная корреляция электронной плотности (Generalized Gradient Approximation, GGA) и форма обменно-корреляционного потенциала PW (Perdew-Wang), предложенная в [11]. Результаты вычислений представлены в шестом столбце таблицы. В этой модели постоянная решетки оказалась несколько выше экспериментальной, однако значения угла α и ширины запрещенной зоны находятся в наилучшем совпадении с экспериментом.

На рисунке 1 представлен зонный спектр кристалла γ -Ag₃SI, вычисленной в модели PW GGA и полная и частичная плотности электронных состояний. Поскольку согласно эксперименту, угол между ребрами примитивной ячейки (таблица 1) равен практически 90°, то ромбоэдр примитивной ячейки пространственной группы $R\bar{3}$ можно представить правильным кубом, кубом же будет представлена и первая зона Бриллюэна. Поэтому для обозначения точек в зоне Бриллюэна мы взяли стандартные обозначения точек в зоне Бриллюэна простой кубической решетки. Только нужно учитывать, что в примитивной ячейке пространственной группы $R\bar{3}$ отсутствуют точечные УП, имеется только диагональная линии с точечной симметрией C_3 и точки общего типа с мультипликативностью 3. Поэтому симметрия точек, указанных на рисунке, отлична от единичной только на линии $\Lambda(\Gamma-R)$, все

же остальные линии и точки, задающие высокосимметричные группы волнового вектора в кубических кристаллах, являются точками общего типа.

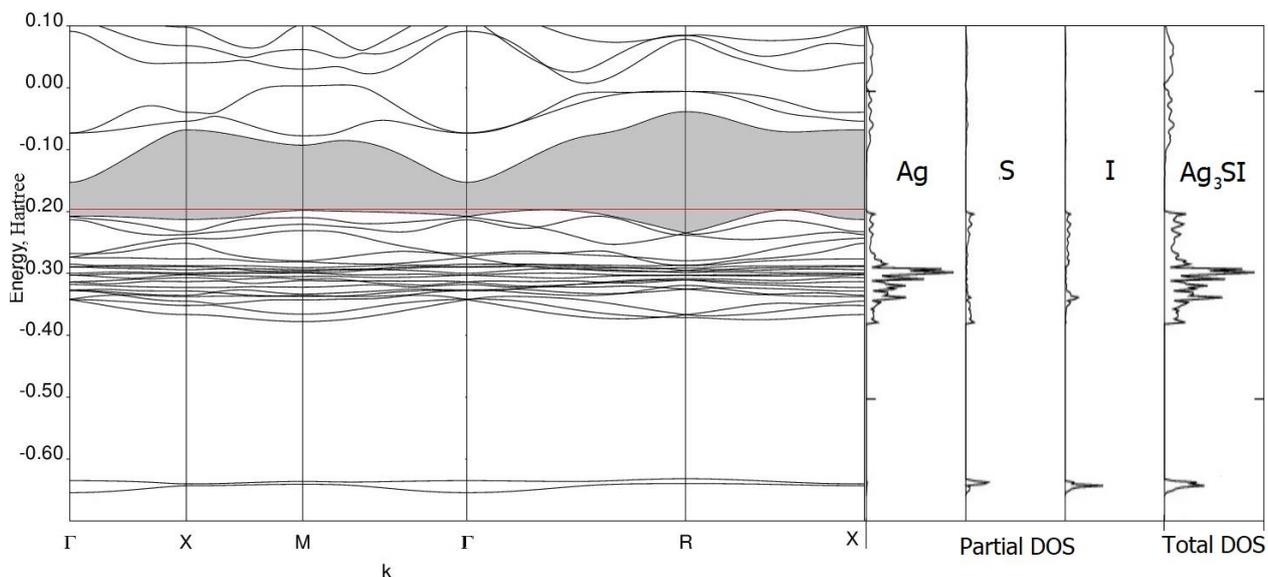


Рисунок 1. Зонный спектр и плотность электронных состояний γ - Ag_3SI в приближении PW GGA

Как видно из рисунка, валентная зона состоит из 2-х подзон, нижняя подзона отвечает s -состояниям анионов S и I, верхняя подзона – гибридованным p -состояниям анионов S и I и d -состояниям Ag. Дно зоны проводимости оказывается простым и расположено в точке Γ зоны Бриллюэна. Вершине валентной зоны отвечают три конкурирующие экстремума – на симметричной линии Γ – R и в точках общего типа: точка M и на линиях R – X, то есть соединение не прямозонное. В работе [7] говорится о наличии одной вершины валентной зоны в точке M, однако, на представленном рисунке максимумы на линиях Γ – R и R – X совпадают по энергиям с максимумом в точке M в пределах разрешимости представленного рисунка. Таким образом, результаты нашей работы и [7] по расположению максимумов валентной зоны качественно подобны. Ветви зонного спектра в низкоэнергетической части валентной зоны слабо дисперсны. Такое поведение характерно для кристаллов с преимущественно ионным характером химической связи. В верхней части валентной зоны наблюдается дисперсия энергетических ветвей, которая обусловлена гибридизацией d -состояний Ag с p -состояниями S и I.

- [1] Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. В 2-х т. Том1. СПб., - 2000. 616 с.
- [2] Hoshino S., Sakuma T., Fujii Y. J. Phys. Soc. Jap. 47, 1252 (1979).
- [3] Sakuma T., Hoshino S. J. Phys. Soc. Jap. 49, 678 (1980).
- [4] Hull S., Keen D.A., Gardner N.J.G., Hayes W. J. Phys. Condens. Matter. 13, 2295 (2001).
- [5] Kobayashi M. Physics of Solid State Ionics. Editors: Takashi Sakuma and Haruyuki Takahashi. Research Signpost. Kerala, India, 2006, p.1-15.
- [6] Reuter B., Hardel K. Naturwissenschaften. 48, 161 (1961)
- [7] Erding B., Akkus H. J. of the Korean Phys. Soc. 56, 796 (2010)
- [8] www.crystal.unito.it/Basis_Sets/ptable.html
- [9] Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalleri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D’Arco Ph., Llunell M., Causa M., and Noel Y., CRYSTAL14 User’s Manual (University of Torino, Torino, Italy, 2014)
- [10] Perdew J.P., Zunger A. Phys. Rev. B. 23, 5048 (1981)
- [11] Perdew J.P., Wang Y. Phys. Rev. B. 33, 8800 (1986)

СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПЛЕНОК $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА РАЗЛИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОДЛОЖЕК

¹Афанасьев М.С., ^{1,2}Киселев Д.А.*, ¹Чучева Г.В.

¹Фрязинский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, 141190 Фрязино, пл. Введенского 1, Россия

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049 Москва, Ленинский пр. 4, Россия

* dm.kiselev@gmail.com

В последнее время интенсивно исследуются диэлектрические, сегнето- и пьезоэлектрические свойства тонких пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) как модельного *lead-free* материала [1-3]. Одним из перспективных направлений применения сегнетоэлектрических тонких пленок в микро- и нанoeлектронике являются энергонезависимые элементы памяти, в которых обеспечивается эффект переключения поляризации.

В работе приводятся результаты исследований пьезо- и сегнетоэлектрических свойств тонких пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST 80/20), полученные с помощью методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Пленки BST 80/20 синтезировались методом высокочастотного реактивного распыления керамической мишени в атмосфере кислорода на i) Si подложку с кристаллографической ориентацией [100], ii) металлизированную подложку – (111)Pt/(100)Si и iii) монокристаллическую подложку NdGaO_3 [100]. Визуализация поверхности пленок BST, процессы локальной поляризации выполнены на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D™ Stand Alone (Asylum Research, США) и нанолaborатории Ntegra Prima (НТ-МДТ, Россия) в режиме силовой микроскопии пьезоотклика (СМП). При сканировании использовались кантилеверы с различным типом покрытия зонда (Pt, Ti/Ir).

На рисунке 1 представлены изображения поверхности BST пленок, синтезированные на разные материалы подложек и значения среднеквадратичной шероховатости поверхности (R_{ms}). Наибольшей шероховатостью обладает структура BST/Si $R_{ms}=6.6$ нм, для пленки BST/ NdGaO_3 (без учета включений) $R_{ms}=0.2$ нм.

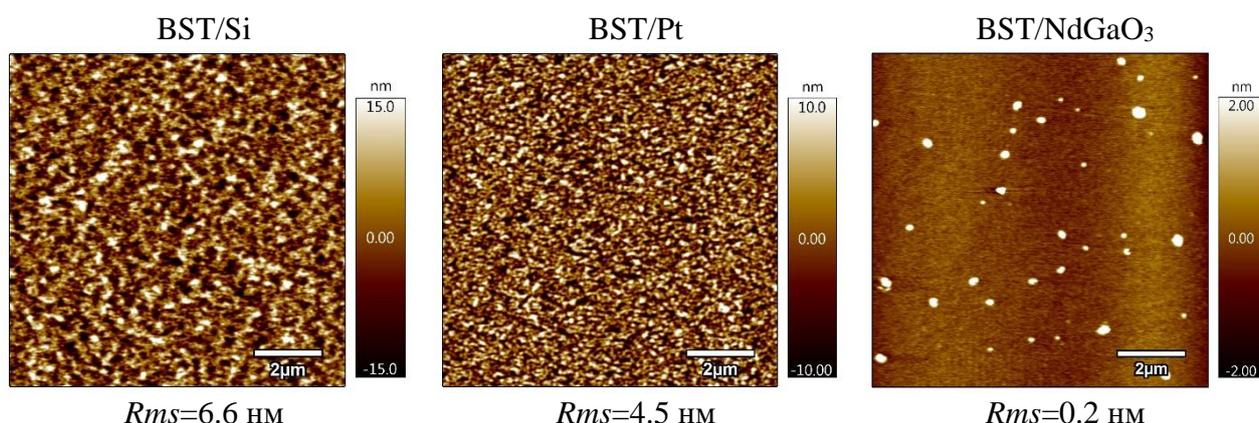


Рисунок 1. СЗМ изображения поверхности пленок BST на различных подложках.

Следует предположить, что материал подложки должен оказывать влияние на локальные «электрические» характеристики тонких пленок BST. Для этого нами проведены исследования методом зонда Кельвина и силовой микроскопией пьезоотклика. Так, одновременно с топографическими изображениями поверхности пленок BST, представленными на рисунке 1, методом зонда Кельвина на втором проходе записывался сигнал поверхностного потенциала (рисунок 2, а-в). Установлено, что в исходном состоянии сигнал поверхностного потенциала присутствует на всех исследованных образцах, что может ассоциироваться с наличием в пленках BST самополяризованного состояния. Из полученных изображений построены гистограммы распределения сигнала поверхностного потенциала по площади сканирования (рисунок 2 г). Из графика хорошо видно, что наибольшим смещением по оси потенциала, следовательно, и большим потенциалом на поверхности, обладает пленка BST, синтезированная на подложку NdGaO₃.

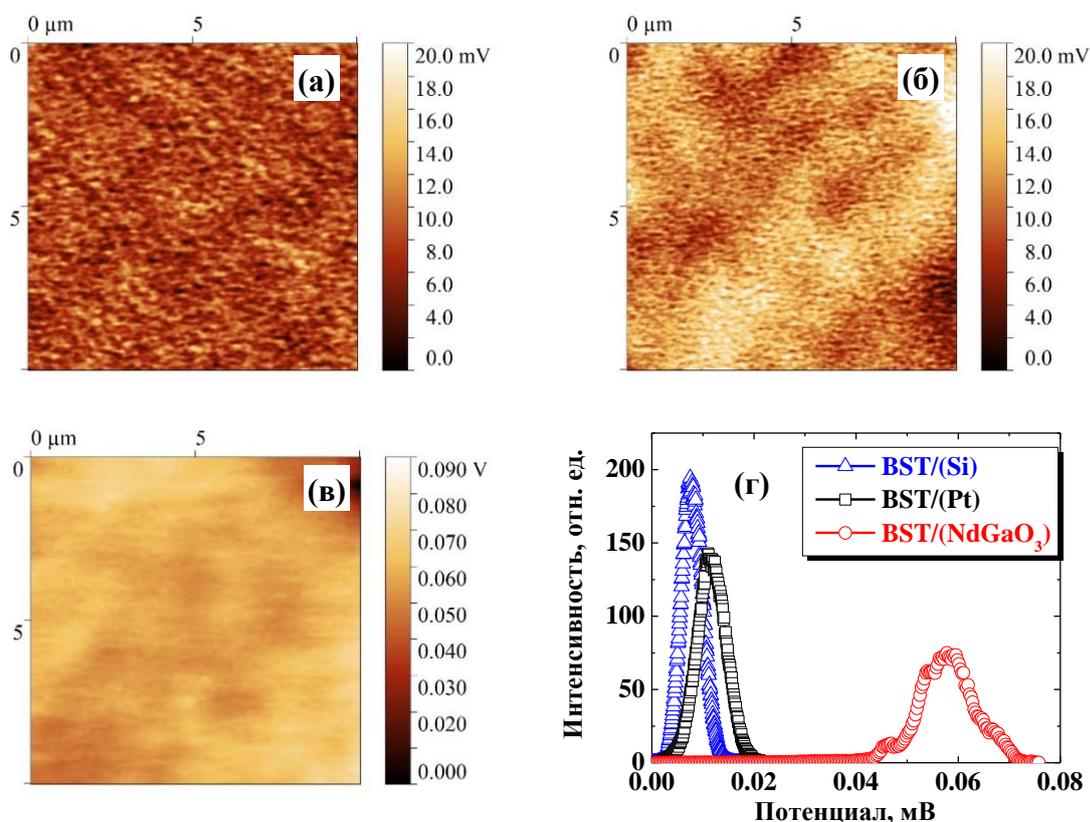


Рисунок 2. Сигнал поверхностного потенциала для BST/Si (а), BST/Pt (б), BST/NdGaO₃ (в) и гистограммы распределения (г).

Следует предположить, что наличие в пленке потенциала должно сказываться и на смещении петли пьезоэлектрического гистерезиса. Для подтверждения этого эффекта в режиме спектроскопии переключения поляризации методом СМП получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса пленок BST, синтезированных на различные материалы подложек (рисунок 3). Для всех пленок наблюдается небольшое смещение петель по оси напряжения в сторону отрицательных значений, что является эффектом наличия внутреннего поля в исследуемых тонкопленочных образцах.

В то же время аномально высокое вертикальное смещение петли гистерезиса для структуры BST/NdGaO₃ возникает из-за разности контактного потенциала между зондом СЗМ

(Pt) и подложкой (NdGaO_3). Для петли гистерезиса структуры BST/Pt свойственны небольшие значения коэрцитивного напряжения (~ 2.8 В) и остаточного эффективного пьезокоэффициента $d_{33}^{\text{эфф}} = 13.6$ пм/В.

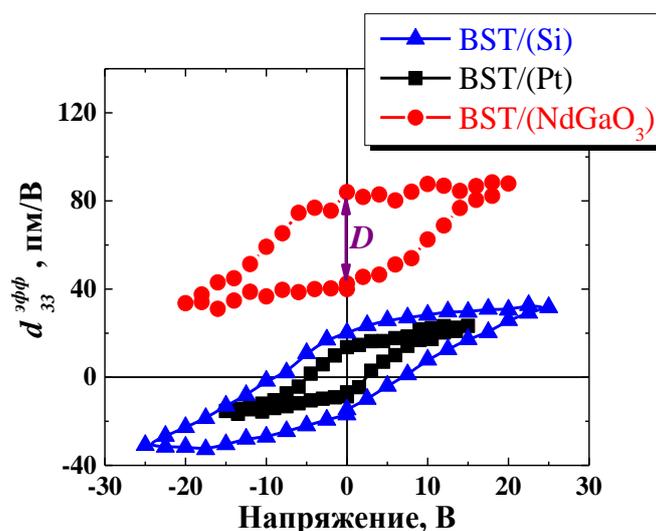


Рисунок 3. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса пленок BST 80/20, синтезированных на различные материалы подложек.

Кроме того, высота петли или ее смещение по оси ординат (указано стрелкой и обозначено как D на рисунке 3) напрямую коррелирует с данными Кельвин моды: так для BST/Si смещение $D=3$ пм/В, $D=6.6$ пм/В для BST/Pt и $D=44$ пм/В для BST/ NdGaO_3 .

Методом высокочастотного магнетронного распыления получены тонкие сегнетоэлектрические пленки BST, синтезированные на различные материалы подложек. Методом зонда Кельвина получена информация о распределении потенциала по поверхности тонких пленок BST. Установлено, что наибольшим сигналом поверхностного потенциала, обладает пленка BST синтезированная на подложку NdGaO_3 . В режиме пьезоотклика получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса в пленках BST, определены значения коэрцитивных напряжений, значения эффективного пьезокоэффициента и величины высоты петли, которые коррелируют с данным Кельвин моды.

Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ “МИСиС” (грант № 11.9706.2017/7.8). Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-07-00665 и 16-07-00666).

- [1] S. Bagdzevicius, R. Mackeviciute, M. Ivanov, B. Fraygola, C.S. Sandu, N. Setter, J. Banys. Appl. Phys. Lett. 108, 132901 (2016).
- [2] D.A. Kiselev, M.S. Afanasiev, S.A. Levashov, A.A. Sivov, G.V. Chucheva. Thin Solid Films 619, 214 (2016).
- [3] М.С. Афанасьев, Д.А. Киселев, С.А. Левашов, В.А. Лузанов, А.Э. Набиев, В.Г. Нарышкина, А.А. Сивов, Г.В. Чучева. ФТТ 60(5), 951 (2018).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НАНОКРИСТАЛЛАХ KDP, ADP И CDP, ВНЕДРЕННЫХ В ПОРИСТЫЕ СТЕКЛЯННЫЕ МАТРИЦЫ

¹Коротков Л.Н.*, ²Тарнавич В.В., ³Короткова Т.Н., ⁴Rysiakiewicz-Pasek E.

*¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, 394026, Россия

²НИЦ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт», Ленинградская обл., г. Гатчина, 188300, Россия

³Воронежский институт МВД РФ, Воронеж, 394065, Россия

⁴Faculty of Fundamental Problems of Technology, Wroclaw University of Science and Technology, 50-370, Wroclaw, Poland

* *l_korotkov@mail.ru*

Свойства веществ, внедренных в пористые матрицы с нанометровыми размерами пор, т.е. находящихся в «условиях ограниченной геометрии», могут существенно отличаться от свойств тех же веществ в объемном состоянии [1]. К настоящему времени, в частности, известно, что во внедренных в пористые матрицы частицах дигидрофосфата калия (KDP) наблюдается повышение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_c , предположительно связываемое [2] с механическими напряжениями, появляющимися вследствие взаимодействия частиц KDP с внутренней поверхностью пор. Вместе с тем, сведения о свойствах других кристаллов семейства дигидрофосфата калия в условиях ограниченной геометрии весьма отсутствуют, либо содержат противоречия.

Целью настоящей работы явилось сравнительное исследование диэлектрических свойств композиционных материалов, полученных внедрением родственных кристаллов: сегнетоэлектрика дигидрофосфата калия (KH_2PO_4 - (KDP)), «одномерного» сегнетоэлектрика дигидрофосфата цезия (CsH_2PO_4 – CDP)) и антисегнетоэлектрика дигидрофосфата аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – ADP)), в пористые матрицы с различным средним диаметром пор.

Кристаллы KDP, CDP и ADP имеют близкий химический состав, но отличаются величиной барического эффекта и температурным коэффициентом линейного расширения.

Эксперименты проводили с использованием пористых стекол со средним диаметром пор около 7, 46 и 320 нм, в которые внедряли соли KH_2PO_4 , CsH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Приготовленные стеклянные матрицы помещали в бокс с насыщенным при температуре ≈ 100 °С водным раствором соответствующих солей и выдерживали около 4 часов. Затем образец извлекали и просушивали при комнатной температуре на протяжении суток. После этого его подвергали в течение 6 часов термическому отжигу при температуре около 100 °С. На заключительном этапе посредством механической обработки удаляли приповерхностный слой, после чего образец, представляющий собой плоскопараллельную пластину с размерами $\approx 10 \times 5 \times 1$ мм³, зажимали между двумя плоскими алюминиевыми электродами и помещали в термостат.

Исследование диэлектрических свойств осуществляли с помощью измерителя иммитанса типа E7-20 на частоте $f = 10$ кГц в интервале температур 85 - 300 К. Погрешность измерения температуры не превышала $\pm 0,1$ К, а скорость ее изменения температуры составляла 0,3 - 0,5 К/мин.

Результаты эксперимента показали, что температуры фазовых переходов в частицах ADP, KDP и CDP, внедренных в пористые стеклянные матрицы с нанометровым средним диаметром пор (D), выше, чем в объемных образцах. Однако полученные зависимости $T_c(D)$ не являются монотонными.

Анализ факторов, влияющих на T_C в исследуемых материалах, выявил, что наибольший вклад могут давать два механизма.

Первый, обусловлен зависимостью T_C от деформаций растяжения частиц («барический эффект») вследствие различных ТКЛ внедренного материала и матрицы. Микроскопический механизм этого эффекта заключается в ослабление туннелирования протонов благодаря удлинению двухминимумных водородных O – H... O связей. Наибольшего повышения T_C вследствие «барического эффекта» можно было бы ожидать для частиц CDP, однако эксперимент выявил, что величина ΔT_C для частиц CDP меньше, чем для KDP при прочих равных условиях.

По-видимому, это является результатом действия другого механизма, связанного с влиянием электрического поля, индуцированного упругими напряжениями благодаря пьезоэлектрическому эффекту в параэлектрической фазе дигидрофосфата калия. Кристалл CDP не обладает пьезоэлектрическим эффектом выше T_C , поэтому смещение температуры фазового перехода в нем меньше, чем в случае KDP. Индуцированное пьезоэлектрическим эффектом электрическое поле в частицах ADP по оценкам превышает аналогичное поле в KDP, однако оно не влияет на температуру антисегнетоэлектрического перехода в ADP.

Оба изложенных выше механизма инициируются механическими напряжениями, определяемыми, как разностью ТКЛ внедренных частиц и матрицы, так и отношением толщин слоев внедренного вещества и межпорового пространства, а, следовательно, зависят от степени наполненности пор матрицы.

Помимо пьезоэлектрического эффекта источником внутренних смещающих полей могут являться химические связи между протонами внедренных солей и атомами кислорода SiO₂ матрицы. Такие взаимодействия, очевидно, наиболее существенны в композитах, полученных внедрением водородсодержащих сегнетоэлектриков в стеклянные матрицы с малыми размерами пор.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 18 – 32 – 00005 мол_a

- [1]. Y Kumzerov, S.Vakhrushev. //Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2003. V. 10, P.1
- [2]. E.V.Colla, A.V.Fokin, and Yu.A.Kumzerov // Solid State Comm. 1997. V.103. P.127.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТИТАНАТА БАРИЯ И ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

¹Коротков Л.Н.*, ²Федотова Ю.А., ¹Каширин М.А., ¹Филатов В.С., ¹Аль Мандалави В.М.,
³Емельянов Н.А.

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, 394026, Россия

²НИИ ядерных проблем БГУ, Минск, 220030, Беларусь

³Курский государственный университет, Курск, 305000, Россия

* *l_korotkov@mail.ru*

Титанат бария и титанат стронция – известные кристаллы семейства перовскита. Титанат бария (BaTiO_3) – является модельным сегнетоэлектриком, а титанат стронция (SrTiO_3) – модельным квантовым параэлектриком. Их свойства к настоящему времени достаточно хорошо изучены.

Вместе с тем известно, что в ультрадисперсном состоянии свойства материалов существенно изменяются. В ряде случаев появляются новые свойства, которые у данных веществ в объемном состоянии отсутствуют. В частности, многие немагнитные материалы, приготовленные в ультрадисперсном состоянии, становятся ферромагнетиками. Считается, что к возникновению магнитного упорядочения приводит высокая концентрация определенных дефектов решетки, обуславливающих появление электронных состояний, обладающих ненулевыми, взаимодействующими друг с другом, спинами. К настоящему времени природа этого явления мало изучена.

Цель данной работы - экспериментальное изучение диэлектрических и магнитных свойств наноструктурированных BaTiO_3 и SrTiO_3 и установление закономерностей влияния на них термической обработки.

Для проведения экспериментов использовали ультрадисперсные порошки титаната бария и титаната стронция, произведенные фирмой «Sigma-Aldrich» (США). Исходные материалы имели средние размеры частиц около 80 нм и обладали при комнатной температуре кубической решеткой перовскита. Из порошков были спрессованы образцы в виде дисков с диаметром 10 и толщиной 1 мм. Образцы подвергались термическому отжигу при различных температурах.

Рентгенофазовый анализ показал, что в образце BaTiO_3 , прошедшем термообработку при 1000 °С, произошло образование тетрагональной фазы титаната бария.

Эксперименты по изучению диэлектрических свойств проводили в ходе нагрева/охлаждения образца на частоте 10000 Гц помощью измерителя иммитанса Е7-20.

Зависимости намагниченности материала от напряженности магнитного поля были получены с использованием вибрационного магнетометра в полях напряженностью до ± 10000 Э.

Результаты исследований показали, что диэлектрическая проницаемость (ϵ) наноструктурированного титаната стронция монотонно возрастает с понижением температуры, а ее температурная зависимость имеет вид близкий к тому, что наблюдается для объемного материала.

В случае исходного образца титаната бария каких-либо аномалий на зависимости $\epsilon(T)$, свидетельствующих о сегнетоэлектрическом фазовом переходе обнаружено не было. Однако после термообработки при 1000 °С на температурной зависимости диэлектрической

проницаемости появляется характерный пик, соответствующий сегнетоэлектрическому фазовому переходу при температуре $T_C \approx 130$ °С.

Результаты исследований зависимостей намагниченности наноструктурированных $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ от напряженности магнитного поля показаны на рисунке 1. Видно, что оба материала являются ферромагнетиками. Однако, в отличие от обычных магнетиков, здесь при значениях поля H , превышающих коэрцитивную силу происходит уменьшение намагниченности, которая при некоторой величине поля H становится отрицательной.

Отжиг образцов в атмосфере водорода привел к существенному повышению спонтанной намагниченности ($M_s \approx 0,04$ Ам²/кг) и ослаблению диамагнитного отклика в наноструктурированном титанате бария (кривая 2 на рисунке 1а). Вместе с тем такой же отжиг наноструктурированно титаната стронция не привел к заметному изменению кривой $M(H)$.

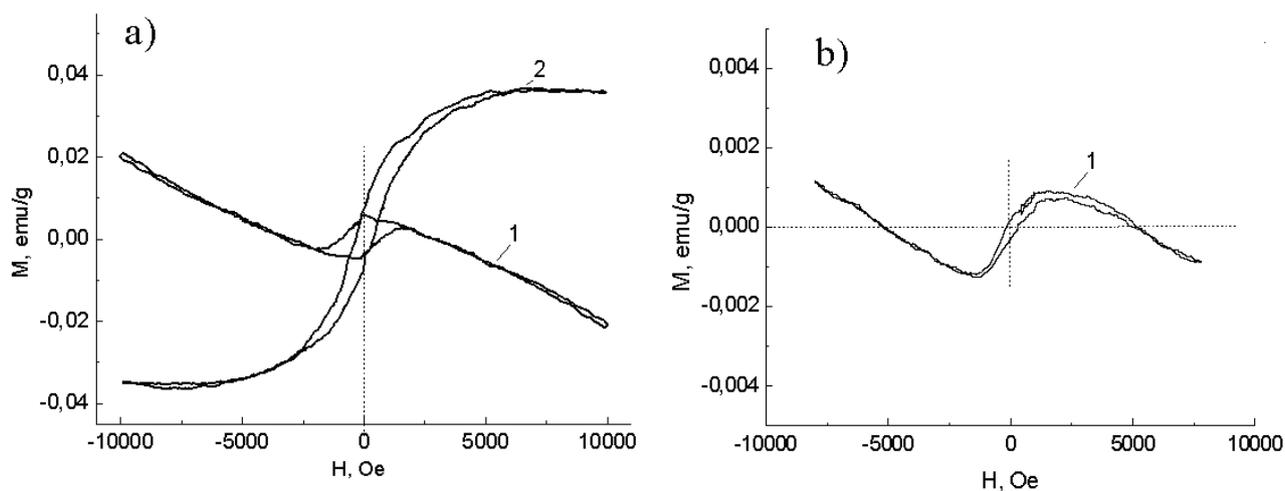


Рисунок 1. Зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля для образцов наноструктурированных $BaTiO_3$ (а) и $SrTiO_3$ (б). 1 – исходный материал; 2 – зависимость, полученная после отжига в атмосфере водорода.

Таким образом, эксперимент показал, что наноструктурированные титанат бария и титанат стронция демонстрирует одновременно диамагнитные и ферромагнитные свойства.

Полученные результаты говорят в пользу того, что вероятно вакансии атомов кислорода, присутствующие на границах зерен, ответственны за электронные состояния, продуцирующие ферромагнитный и диамагнитные отклики.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18 – 52 – 00039 Бел_a

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ LaInO_3 , ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Eu^{3+} И Sb^{3+}

¹Башкиров Л.А., ¹Алексеев И.А., ¹Южно Е.К., ²Миронова-Улмане Н.А.*,
²Шараковский А.Г., ³Першукевич П.П.

¹Белорусский государственный технологический университет, 220006, Беларусь, г. Минск,
ул. Свердлова, 13а

²Институт физики твердого тела Латвийского университета, LV-1063, Латвия, г. Рига,
ул. Кенгарага, 8

³Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, 220072,
Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 68

**nina@cfi.lu.lv*

Исследование физико-химических свойств твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами редкоземельных и ряда других элементов, представляет собой актуальную научную и практическую задачу. Одной из перспективных областей применения твердых растворов на основе LaInO_3 является их использование в дисплеях с автоэлектронной эмиссией, а также в фотодиодах белого цвета свечения. Однако для всех люминофорных светодиодов, излучающих белый свет, характерна нехватка красного компонента. Следовательно, задача поиска химически и термически стабильных люминофоров, излучающих в красной области видимого спектра, является актуальной.

В работах [1–4] показано, что LaInO_3 , легированный ионами Eu^{3+} , является излучающим красный свет фотодиодом, а дополнительное введение ионов Bi^{3+} может усилить интенсивность полос фотодиодной люминесценции ионов Eu^{3+} . Так, для $\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{InO}_3$ замещение 3 ат.% ионов La^{3+} ионами Bi^{3+} приводит к увеличению интенсивности расположенных в красной области спектра полос фотодиодной люминесценции ионов Eu^{3+} на 25% [1]. В работах [5–7] нами был установлен сенсбилизационный эффект ионов Sb^{3+} , приводящий к увеличению интенсивности полос фотодиодной люминесценции ионов Pr^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} и Dy^{3+} в матрице LaInO_3 в 3–140 раз. Спектр фотодиодной люминесценции легированного ионами Sb^{3+} LaInO_3 содержит интенсивную широкую полосу в области длин волн 380–500 нм с максимумом длины волны 430 нм, а в спектре возбуждения фотодиодной люминесценции легированного ионами Eu^{3+} LaInO_3 в данном диапазоне длин волн также присутствуют полосы возбуждения. Это указывает на то, что ионы Sb^{3+} могут являться сенсбилизатором фотодиодной люминесценции ионов Eu^{3+} в матрице LaInO_3 .

В связи с этим в настоящей работе твердофазным методом из оксидов La_2O_3 , In_2O_3 , Eu_2O_3 и Sb_2O_3 получены твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,01; 0,10$), $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, исследована их кристаллическая структура, спектры возбуждения фотодиодной люминесценции и спектры фотодиодной люминесценции.

Установлено, что все полученные образцы характеризуются кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита типа GdFeO_3 . В полученном образце на основе LaInO_3 , содержащем кроме ионов редкоземельных элементов ионы Sb^{3+} , присутствует незначительное количество примесной фазы, не оказывающей существенного влияния на структурные свойства исследуемого соединения. Так как содержание легирующих ионов Eu^{3+} и Sb^{3+} в исследованных образцах было незначительным, то параметры их кристаллической решетки отличаются незначительно от соответствующих параметров базового соединения LaInO_3 .

Спектры возбуждения фотолюминесценции образцов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{InO}_3$ при длине волны регистрации полосы фотолюминесценции ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{рег}} = 612 \text{ нм}$) приведены на рисунке 1а. Их анализ показывает, что в области длин волн 200 – 550 нм в спектре возбуждения фотолюминесценции самой интенсивной полосой возбуждения является полоса с максимумом интенсивности при 273 нм ($\nu = 36630 \text{ см}^{-1}$) для образцов $\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$. Полосы возбуждения с максимумами длин волн при 362, 382, 395, 414, 465, 535 нм имеют значительно меньшую интенсивность. Из рисунка 1а видно, что увеличение содержания ионов Eu^{3+} от $x = 0,01$ до 0,1 приводит к повышению интенсивности всех полос в спектре возбуждения фотолюминесценции. Согласно [1, 2], полосы возбуждения с максимумами при 273 нм обусловлены переносом заряда с $2p$ -подуровня ионов кислорода на $4f$ -подуровень ионов европия ($\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$), а полосы с максимумами при 362, 382, 395, 414, 465, 535 нм обусловлены f - f переходами с основного 7F_0 уровня на возбужденные 5D_4 , 5G_2 , 5L_6 , 5D_3 , 5D_2 , 5D_1 соответственно.

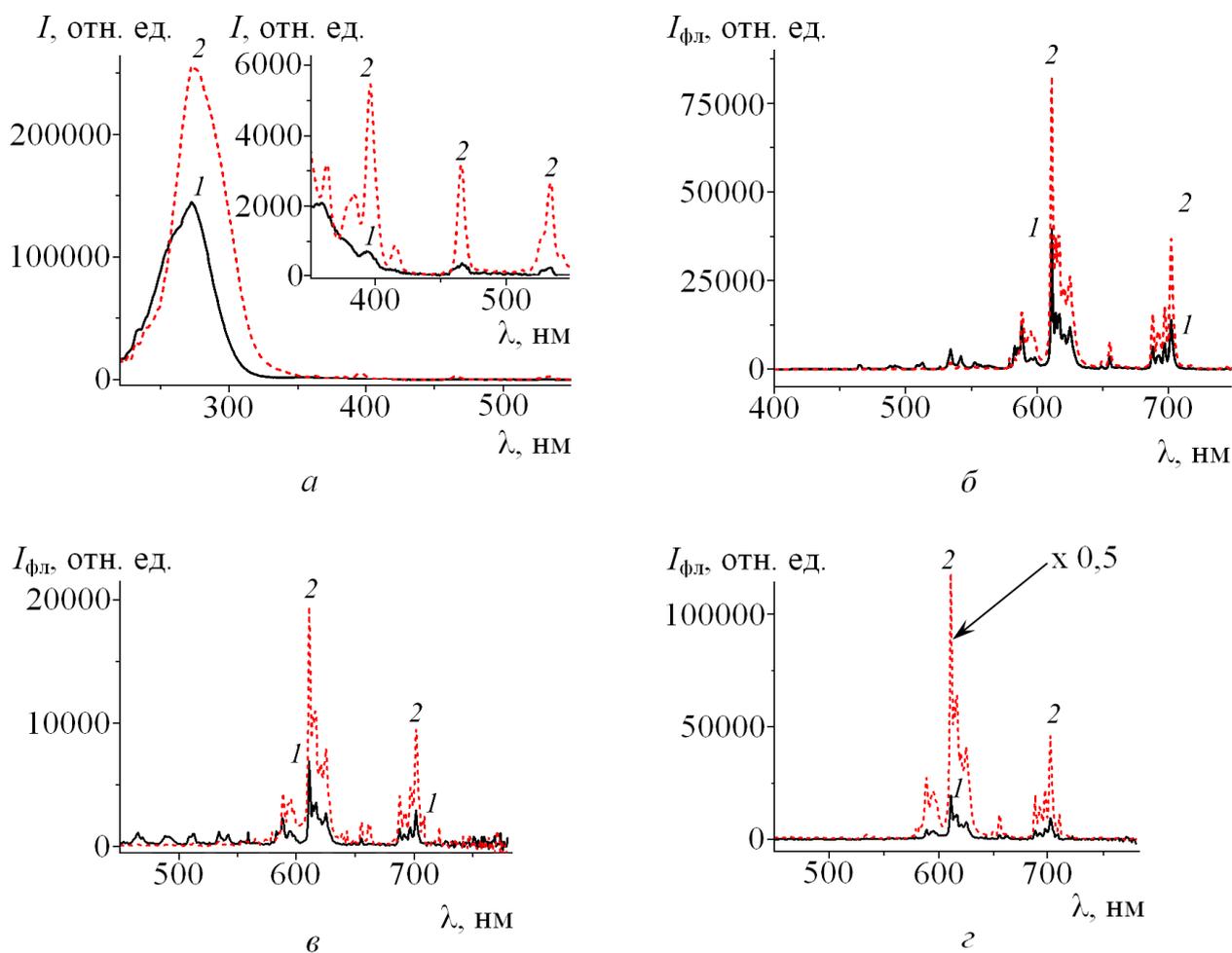


Рисунок 1. Спектры возбуждения фотолюминесценции при $\lambda_{\text{рег}} = 612 \text{ нм}$ (а), спектры фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 290 \text{ нм}$ (б), 395 нм (в) $\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{InO}_3$ (1) и $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$ (2); спектры фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ нм}$ (г) $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$ (1) и $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2)

В спектрах фотолюминесценции исследованных твердых растворов в интервале длин волн 500 – 750 нм при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 290$ нм (рисунок 1б) наблюдается пять интенсивных полос фотолюминесценции с максимумами при 587, 611, 617, 625 и 702 нм, а также полосы меньшей интенсивности при 513, 534, 553 нм. Установлено, что увеличение содержания ионов Eu^{3+} от 1 до 10 ат. % приводит к увеличению интенсивности всех полос фотолюминесценции, что согласуется с работой [1]. Однако при этом следует отметить, что в спектре фотолюминесценции образца $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$ полоса с максимумом при 513 нм имеет незначительную интенсивность. Согласно [1, 2], полосы фотолюминесценции ионов Eu^{3+} с вышеуказанными максимумами обусловлены $f-f$ переносом электронов Eu^{3+} , а именно ${}^5D_2 - {}^7F_3$ (513 нм), ${}^5D_1 - {}^7F_1$ (534 нм), ${}^5D_1 - {}^7F_2$ (553 нм), ${}^5D_0 - {}^7F_1$ (587 нм), ${}^5D_0 - {}^7F_2$ (611, 625 нм), ${}^5D_0 - {}^7F_3$ (656 нм) и ${}^5D_0 - {}^7F_4$ (702 нм) соответственно. В спектрах фотолюминесценции, полученных при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм, в интервале длин волн 400 – 750 нм (рисунок 1в) кроме вышеуказанных полос фотолюминесценции присутствуют еще две полосы с максимумами при 461 и 478 нм. Согласно [1, 2], полоса фотолюминесценции с максимумом при 465 нм обусловлена ${}^5D_2 - {}^7F_0$ переносом электронов Eu^{3+} .

Сравнение спектров фотолюминесценции $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$ и $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (рисунок 1з), показывает, что интенсивность всех полос фотолюминесценции образца, содержащего ионы Sb^{3+} , выше интенсивности полос фотолюминесценции соответствующего твердого раствора, в котором ионы Sb^{3+} отсутствуют. Вероятно, ионы Sb^{3+} , введенные в подрешетку ионов In^{3+} твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами Eu^{3+} , являются сенсibilизатором фотолюминесценции ионов Eu^{3+} . Однако не исключено, что усиление интенсивности фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ по сравнению с интенсивностью фотолюминесценции твердого раствора $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$ вызвано тем, что интенсивность полос фотолюминесценции образца, содержащего одновременно ионы Eu^{3+} , Sb^{3+} , определяется фотолюминесценцией примесной фазы, а не основной фазы на основе LaInO_3 .

Таким образом, в настоящей работе впервые установлено, что введение ионов Sb^{3+} в кристаллическую решетку LaInO_3 , легированного ионами Eu^{3+} , приводит к значительному увеличению интенсивности полос фотолюминесценции ионов Eu^{3+} . Следовательно, ионы Sb^{3+} , как и ионы V^{3+} , можно использовать в качестве сенсibilизатора фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в матрице LaInO_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Химические технологии и материалы» подпрограммы «Новые химические технологии и продукты» (1.20).

- [1] An Tang, D. Zhang, L. Yang, X. Wang. Optoelec. Adv. Mater. 5 (10), 1031 (2011).
 [2] X. Liu, L. Yan, J. Lin. J. Electrochem. Soc. 156 (1), 1 (2009).
 [3] K. Narita, A. Kagami, Y. Mimura. J. Electrochem. Soc. 127 (8), 1980 (1980).
 [4] Europium activated lanthanum-indium oxide phosphor : пат. США, МПК C09k1/10 / S.R. Egbert; заявитель U.S. Philips Corporation. – №3497458 (1970).
 [4] E.K. Yuhno, L.A. Bashkirov, P.P. Pershukevich, I.N. Kandidatova, N. Mironova-Ulmane, A. Sarakovskis. J. Lumin. 182, 123 (2017).
 [5] E.K. Yuhno, L.A. Bashkirov, P.P. Pershukevich, I.N. Kandidatova, G.S. Petrov, N. Mironova-Ulmane, A. Sarakovskis. J. Lumin. 190, 298 (2017).
 [6] E.K. Юхно, Л.А. Башкиров, П.П. Першукевич, Н.А. Миронова-Улмане, А.Г. Шараковский. Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (22–25 ноября 2016 г., г. Минск). М.: Ковчег. 53 (2016).

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ БИПОЛЯРНЫХ ТРАНЗИСТОРНЫХ СТРУКТУР НА КРЕМНИИ

¹Мискевич С.А.*, ¹Комаров Ф.Ф., ¹Комаров А.Ф., ²Зяц Г.М., ¹Ювченко В.Н.,
³Ластовский С.Б., ³Богатырёв Ю.В.

¹НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ
²Институт математики НАН Беларуси
³НПЦ НАН Беларуси по материаловедению

*dzied-baradzied@mail.ru

Биполярные транзисторы широко применяются в современных электронных схемах, в том числе и работающих в условиях радиационного облучения. В связи с этим входные и выходные характеристики, а также коэффициент передачи тока транзисторов могут меняться при облучении, нарушая работу оборудования. Целью данной работы является разработка физико-математической модели для моделирования воздействия ионизирующих излучений на характеристики интегральных низкочастотных биполярных $p-n-p$ транзисторов.

Для того, чтобы найти изменения токов коллектора, эмиттера и базы, нужно в первую очередь рассчитать распределение концентрации неосновных носителей по базе $p(x)$. Неравновесная концентрация инжектированных в базу дырок на границе $p-n$ перехода эмиттер-база $p(x)|_{x=0}$ согласно [1] задаётся следующим выражением:

$$p(0) = \frac{n_i^2}{N(0)} \cdot e^{\frac{qU_B}{kT}}, \quad (1)$$

где q – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, U_B – напряжение на базе, n_i – собственная концентрация носителей в Si, $N(0)$ – концентрация легирующей примеси на границе раздела эмиттер-база.

Пространственно-временное распределение инжектированных из эмиттера дырок по базе с учётом электрического поля $E(x)$ для дрейфового транзистора и рекомбинации в одномерном случае задаётся уравнением непрерывности [2]:

$$\frac{\partial p(x)}{\partial t} = -\frac{p(x)-p_n(x)}{\tau_p(x)} + D_p \frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \mu_p E(x) \frac{\partial p(x)}{\partial x} - p(x)\mu_p \frac{\partial E(x)}{\partial x}, \quad (2)$$

где $\tau_p(x)$ – время жизни дырок в базе, $p_n(x)$ – равновесная концентрация дырок в базе, D_p и μ_p – коэффициент диффузии и подвижность дырок в базе. Напряжённость электрического поля в базе, обусловленного неравномерным распределением концентрации донорной примеси $N(x)$, задаётся выражением:

$$E(x) = -\frac{kT}{q} \frac{1}{N(x)} \frac{dN(x)}{dx}. \quad (3)$$

При облучении биполярных транзисторов радиационным потоком наибольшее влияние ионизирующее излучение оказывает на время жизни неосновных носителей, которое входит в (2) [3]. В общем виде данная зависимость задаётся формулой [2, 4]

$$\frac{1}{\tau_\Phi} = \frac{1}{\tau_0} + k_\tau \Phi, \quad (4)$$

где τ_0 и τ_Φ – время жизни дырок до и при облучении дозой Φ , k_τ – коэффициент радиационного изменения времени жизни дырок.

Уравнение (2) в случае стационарного процесса приводим к виду:

$$D_p \frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \mu_p E(x) \frac{\partial p(x)}{\partial x} - \left(\frac{1}{\tau_p} + \mu_p \frac{\partial E(x)}{\partial x} \right) p(x) + \frac{p_n(x)}{\tau_p} = 0 \quad (5)$$

с граничными условиями (1) и $p(W_A) = 0$, где W_A – ширина активной базы. Решение (5) осуществляется численно конечно-разностным методом путём замены (5) его дискретным аналогом, полученным на разностной сетке с шагом h_i :

$$y_{i+1} \left(\frac{D_{pi}}{h_i^2} - \frac{\mu_{pi} E_i}{2h_i} \right) - y_i \left(\frac{2D_{pi}}{h_i^2} + \frac{1}{\tau_{pi}} + \mu_{pi} \frac{E_{i+1} - E_i}{h_i} \right) + y_{i-1} \left(\frac{D_{pi}}{h_i^2} + \frac{\mu_{pi} E_i}{2h_i} \right) + \frac{p_{ni}}{\tau_{pi}} = 0 \quad (6)$$

В координатной форме (6) имеет вид:

$$\begin{cases} y_0 = \lambda_1 y_1 + \mu_1 \\ -a_i y_{i-1} + c_i y_i - b_i y_{i+1} = f_i, \text{ для } i=1, 2, \dots, N-1, N, \\ y_N = \lambda_2 y_{N-1} + \mu_2 \end{cases} \quad (7)$$

где λ_1 и λ_2 равны 0. Тогда $y_0 = \mu_1 = \frac{n_i^2}{N_0} \cdot e^{\frac{qU_B}{kT}}$, $y_N = \mu_2 = 0$. В (7) коэффициенты равны:

$$b_i = \frac{D_{pi}}{h_i^2} - \frac{\mu_{pi} E_i}{2h_i}, \quad a_i = \frac{D_{pi}}{h_i^2} - \frac{\mu_{pi} E_i}{2h_i}, \quad c_i = \frac{2D_{pi}}{h_i^2} + \frac{1}{\tau_{pi}} + \mu_{pi} \frac{E_{i+1} - E_i}{h_i}$$

столбец свободных членов (7) имеет вид:

$$f = \begin{bmatrix} \mu_1 & \frac{p_{n1}}{\tau_{p1}} & \frac{p_{n2}}{\tau_{p2}} & \dots & \frac{p_{nN-2}}{\tau_{pN-2}} & \frac{p_{nN-1}}{\tau_{pN-1}} & \mu_2 \end{bmatrix}.$$

Систему (7) решаем методом прогонки [5], где прогоночные коэффициенты равны:

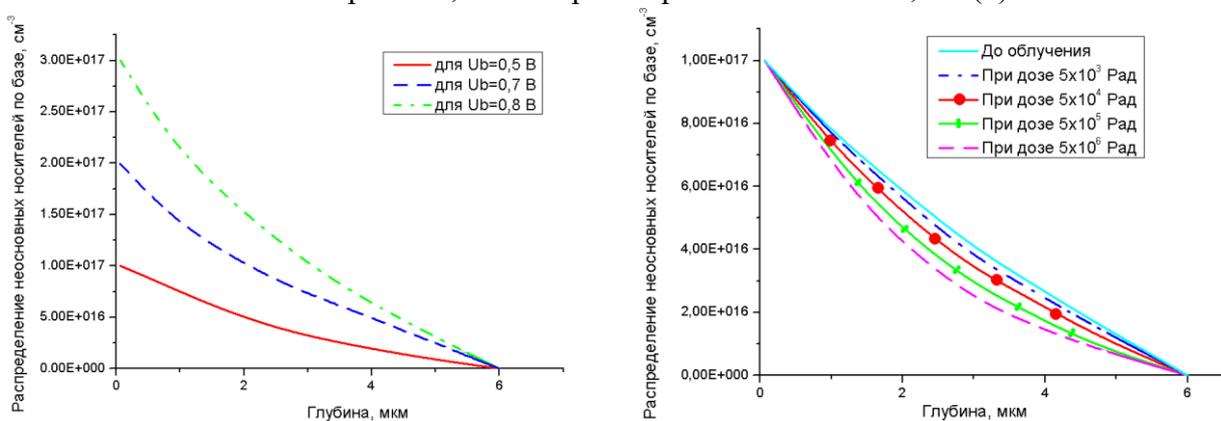
$$\alpha_{i+1} = \frac{b_i}{c_i - a_i \alpha_i} \quad \text{и} \quad \beta_{i+1} = \frac{f_i + a_i \beta_i}{c_i - a_i \alpha_i} \quad \text{для } i=1, 2, \dots, N-1, N.$$

Начальные коэффициенты прямого хода $\alpha_1 = \lambda_1$, $\beta_1 = \mu_1$.

При обратном ходе, имея α_i и β_i , находим значения искомой функции y_i : $y_i = \alpha_{i+1} y_{i+1} + \beta_{i+1}$ для $i=N-1, N-2, \dots, 0$ и $y_N=0$.

Коэффициент k_τ радиационного изменения времени жизни τ_p неосновных носителей заряда в базе, входящий в (6), зависит от уровня легирования, режима работы и иных параметров транзистора, типа, энергии и условий облучения, и его значение можно определить экспериментально [6, 7]. Для электронов и нейтронов расчёт данного коэффициента приведён в [2, 6].

С помощью метода прогонки получаем значения y_i по узлам сетки дискретизации, или распределение неравновесных носителей по моделируемой области. Результаты моделирования представлены на рисунке 1. Показано распределение неравновесных дырок по активной базе p - n - p биполярного транзистора в режиме усиления в схеме с общим эмиттером для различных значений напряжения на базе до облучения (а) и при облучении различными дозами гамма-квантов с энергией 1,2 МэВ при напряжении на базе 0,5 В (б).



а б
Рисунок 1. Распределение неосновных носителей по базе

На основании полученного распределения плотности токов через эмиттерный и коллекторный переходы можно найти по формулам [1]:

$$j_{pe} = \frac{dp(0)}{dx} eD_p. \quad (8)$$

$$j_{pk} = \frac{dp(W_A)}{dx} eD_p. \quad (9)$$

Интегрируя плотности (8) и (9) по всей площади соответствующих переходов, находим токи эмиттера и коллектора. Ток базы будет представлять разность между током эмиттера и током коллектора, а коэффициент усиления – отношение тока коллектора к току базы.

На рисунке 2а представлены результаты моделирования коэффициента усиления биполярного *p-n-p* транзистора в зависимости от дозы облучения гамма-квантами с энергией 1,2 МэВ и тока базы, которые хорошо соответствуют экспериментальным данным. Зависимость радиационно-индуцированного изменения коэффициента усиления транзистора от толщины активной базы при токе базы 100 мкА приведена на рисунке 2б.

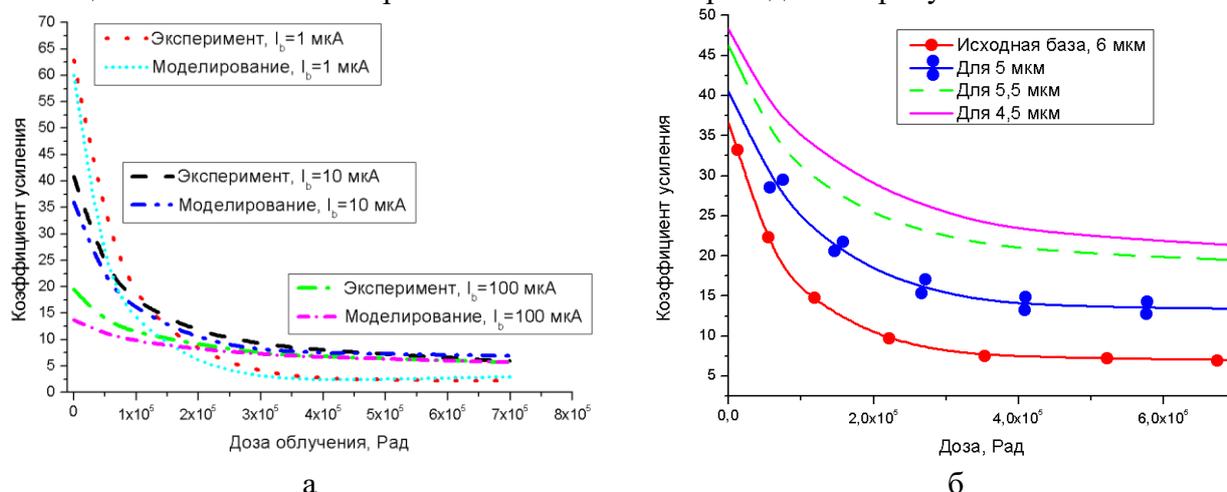


Рисунок 2. Зависимость коэффициента усиления транзистора от дозы облучения гамма-квантами с энергией 1,2 МэВ

Как видно из рисунков, коэффициент усиления биполярного *p-n-p* транзистора при облучении снижается в несколько раз и сильно зависит от рабочего режима прибора (тока базы) и толщины активной базы. В связи с этим путём подбора режима работы и топологии транзистора можно снизить его чувствительность к ионизирующему излучению. Эксперимент подтверждает адекватность созданной модели для описания радиационных изменений биполярных транзисторов при облучении гамма-квантами.

Источники:

- [1] И. Степаненко. Основы транзисторов и транзисторных схем. М. (1977). 672 с.
- [2] Э.Н. Вологдин, А.П. Лысенко. Радиационная стойкость биполярных транзисторов. М. (2000). 101 с.
- [3] Ф.П. Коршунов, Ю.В. Богатырёв, В.А. Вавилов. Воздействие радиации на интегральные микросхемы. Наука и техника, Минск. (1986). 254 с.
- [4] А.Н. Белоус, В.А. Солодуха, С.В. Шведов. Космическая электроника. Техносфера, М. (2015).
- [5] А.А. Самарский. Теория разностных схем. Наука, М., (1989).
- [6] S. Miskiewicz, F. Komarov, A. Komarov, P. Zhukowski, V. Michailov. Przegląd Elektrotechniczny 92, 11 (2016)
- [7] S.A. Miskiewicz. Acta Physica Polonica A 132-2, 288 (2017).

SYMMETRY PECULIARITIES OF PHONON SPECTRA OF CRYSTALS WITH FLUORITE LATTICE

Poplavnoi A.S.*

Kemerovo State University, 6, Krasnaya str., Kemerovo, Russia, 650000

* *popl@kemsu.ru*

Crystals with fluorite (MeF_2 , MeO_2) structures have an fcc lattice Γ_c^f , sp. gr. $O_h^5 (Fm\bar{3}m)$. The fluorite structure can be formed from two cubic anion and cation sublattices; in this case, cations occupy sites of the Γ_c^f sublattice with a period a , while anions occupy sites of the Γ_c sublattice with a period $a/2$, shifted with respect to the cation sublattice by a quarter body diagonal of the cubic unit cell. The point symmetry elements of $m\bar{3}m$ group act independently in the orthogonal 3D subspaces of the anion and cation sublattices. However, the translational symmetry of these sublattices is different, both in the direct and reciprocal spaces, whereas the translational symmetry of the crystal and cation sublattice are the same. The volume of the Brillouin zone of the crystal and cation sublattice is smaller than the volume of the Brillouin zone of the anion sublattice by a factor of 2; therefore, the Brillouin zone of the latter must be transformed into the Brillouin zone of the crystal. Those Brillouin zones with the labeled symmetry points are shown in Fig.1. In other words, the irreducible stars of the wave vectors of the anion sublattice must be expanded in the irreducible stars of the wave vectors of the crystal. Based on these data, one can perform a qualitative analysis of the spectra of elementary excitations of crystals with fluorite lattices [1].

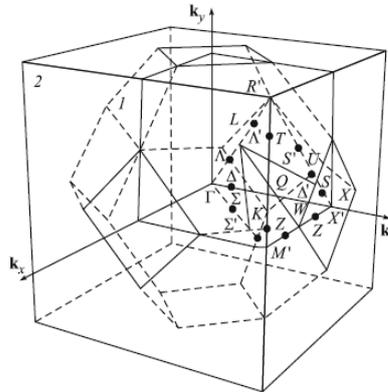


Fig. 1. Brillouin zones of (1) the crystal lattice and (2) the fluorine sublattice for crystals with the fluorite structure.

The calculations of phonon spectra in the model of “frozen” sublattices [2] for NpO_2 and ThO_2 demonstrated that the phonon spectrum of the oxygen sublattice was very close to the optical branches of the overall phonon spectrum, whereas the spectrum of the metal sublattice is located in the region of maxima of the density of states of the acoustic branches. This result indicates that the physically more justified is the model of “freezing” of heavy chemical elements contained in the structure of the crystal. The analysis of the polarization vectors showed that the acoustic branches at the $\square\square\Gamma$ point of the Brillouin zone were $\sim 90\%$ and $\sim 10\%$ determined by vibrations of the metal atoms and the oxygen atoms, respectively. However, as the wave vector moves to the boundaries of the Brillouin zone the contribution to the vibrations of the fluorine atoms rapidly decreases and at the boundaries of the Brillouin zone reaches the value of $\leq 0.1\%$. The same pattern is also observed for the optical branches with the only difference that the metal atoms and oxygen atoms change their roles. This

unique feature of the vibrational spectra is associated with the fact that the masses of the metal and oxygen atoms differ from each other by an order of magnitude (neptunium – 237, thorium – 232, oxygen – 16 (in a.u.)). Under these conditions it is advisable to place the acoustic branches of the vibrational spectra into the Brillouin zone of the crystal and the optical branches into the Brillouin zone of the oxygen sublattice.

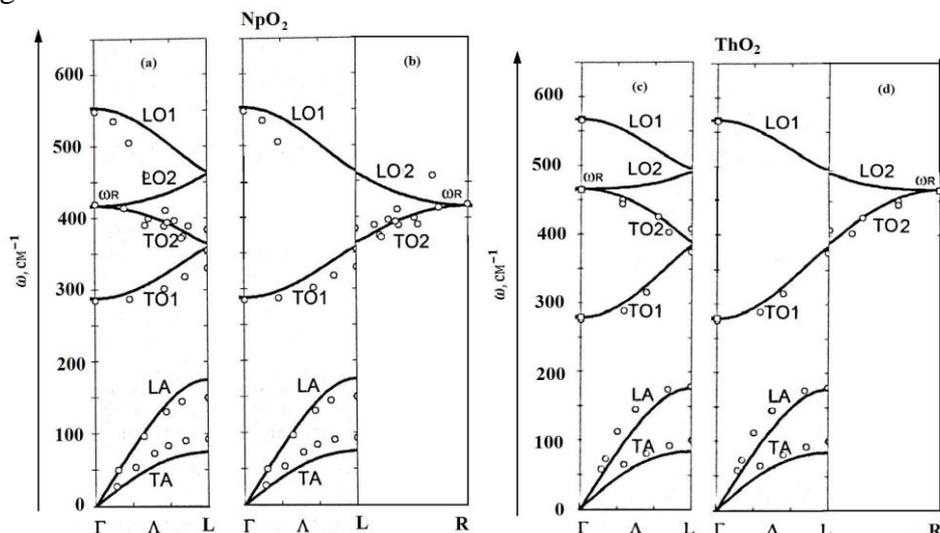


Fig. 2. Phonon spectra of (a, b) NpO_2 and (c, d) ThO_2 in the Brillouin zones of the crystal (a, c) and (b, d) the oxygen sublattice.

Fragments of the phonon spectra on the Γ - L line of the Brillouin zone of the crystal with the oxygen lattice are shown in Figs. 2a and 2c for NpO_2 and ThO_2 , respectively. In each spectrum there are nine branches due to the degeneracy of the transverse acoustic and optical frequencies because the oxygen unit cell contains three particles. The six optical branches determined with a high degree of accuracy by vibrations of the oxygen atoms are the branches of optical vibrations of the simple cubic oxygen sublattice which are “folded” into the Brillouin zone of the crystal. Fragments of the phonon spectra where the optical branches are “unfolded” from the Brillouin zone of the crystal into the Brillouin zone of the oxygen sublattice are shown in Figs. 2b and 2d for NpO_2 and ThO_2 , respectively. In this case, there are only three optical branches, as should be the case with the simple Bravais lattice. Such a representation of the phonon spectra simplifies the selection rules for different physical processes with the participation of phonons. Of course, the selection rules will be approximate with the error of the order of the contribution to the optical branches from vibrations of the metal atoms.

As shown in this paper using the examples of NpO_2 and ThO_2 in compounds with substantially different component masses the optical branches of the phonon spectrum of a crystal are determined by oxygen in the “frozen” metal sublattice in a fairly good approximation. In this approximation we may use simple formulas related to a simple cubic lattice to calculate various physical quantities that correspond to the oxygen subsystem in a crystal. From a formal point of view, the effect of “freezing” corresponds to accounting for the metal – oxygen interaction in the first order of the perturbation theory, so the obtained results may be clarified considering the off-diagonal blocks of the dynamic matrix in the second order of the perturbation theory. Anharmonic effects may also be taken into account using the formulas obtained for a simple cubic Bravais lattice.

[1] A.S. Poplavnoi, T.P. Fedorova, I.A. Fedorov. Phys. Solid State v. 59, № 4. pp. 128. (2017)

[2] A.S. Poplavnoi, T.P. Fedorova. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Fizika. v. 54. №1/3. pp.182. (2011).

КВАНТОВЫЙ ЭФФЕКТ ХОЛЛА В ДВОЙНОЙ КВАНТОВОЙ ЯМЕ HgTe/CdHgTe СО СПЕКТРОМ ДВУСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

¹Попов М.Р.*, ¹Якунин М.В., ²Криштопенко С.С., ¹Подгорных С.М., ¹Неверов В.Н.,
³Дворецкий С.А., ³Михайлов Н.Н.

¹Институт физики металлов им. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, д. 18, Екатеринбург, 620219.

² Институт физики микроструктур РАН, ул. Академическая, д. 7, Нижний Новгород, 607680.

³ Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, пр. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090.

* *Popov_mr@imp.uran.ru*

Исследованы трансформации под действием напряжения затвора V_g обнаруженной ранее аномальной структуры квантового эффекта Холла (КЭХ) в двойной квантовой яме (ДКЯ) HgTe/CdHgTe со слоями HgTe толщиной, близкой к критической. Найдено, что положительное V_g приводит к разрушению возвратного характера КЭХ и выравнивает исходно несимметричный профиль потенциала ДКЯ. Эти и другие найденные особенности находят объяснение в рассчитанной картине уровней Ландау исследуемой гетероструктуры.

Уникальность энергетического спектра квантовой ямы HgTe и сильная его зависимость от ширины ямы позволяют конструировать разнообразные варианты нетривиальной энергетической структуры в системе из двух слоев HgTe с барьерами CdHgTe — в двойной квантовой яме (ДКЯ) HgTe/CdHgTe [1]. Это может быть полезно для всевозможных приложений, а также для исследований фундаментальных эффектов в новых условиях. Пример таких исследований — ДКЯ с относительно широкими слоями HgTe (~20 нм) [2].

Особенно яркие аномалии в структуре КЭХ обнаружены в ДКЯ со слоями HgTe критической толщины (6.5 нм) [3]. При такой толщине монослой HgTe имеет дираковский конический спектр, а в ДКЯ можно организовать спектр с набором параболических электронных и дырочных подзон, похожий на спектр двуслойного графена, но с возможностью существенно его модифицировать. Здесь на одном графике магнитосопротивления реализуется структура КЭХ как в режиме полностью свободных дырок (в сильных полях), так и при частичной их локализации в боковые максимумы валентной подзоны (в относительно слабых полях). В результате наблюдается возвратный КЭХ, где два участка одного плато КЭХ $\rho_{xy} = h/ie^2$ с $i = 2$ разделены аномальным пиком (см. рис. 1а для $V_g = 0$). Было найдено, что этот аномальный пик высокочувствителен к воздействиям и изменениям параметров эксперимента (подсветка, температура, наклон магнитного поля), и это облегчает интерпретацию полученных результатов, позволяя связать наблюдаемые особенности с электронной либо дырочной природой разных уровней в рассчитанной картине уровней, исследуемой ДКЯ.

В настоящей работе мы описываем изменения в аномальной структуре КЭХ под действием напряжения V_g , прикладываемого к нанесенному на поверхность структуры затвору, что соответствует созданию в ДКЯ перпендикулярного электрического поля [4].

При отрицательных V_g стабильный переход между состояниями КЭХ $i = 2 \rightarrow 1$ смещается в большие поля, отражая рост полной концентрации дырок, но структура КЭХ в слабых полях почти не меняется (рисунок 1а). При росте $V_g > 0$ этот же переход смещается в меньшие поля и при этом постепенно исчезает, поскольку возвращающееся состояние $i = 2$ разрушается, трансформируясь в неразрывное состояние $i = 1$. Далее КЭХ меняет знак (см.

электронное плато с $i = -1$ на рисунок 1b), проходя при $V_g = 3$ В через состояние $\rho_{xy} = 0$ в интервале $B = 0.5 - 2.5$ В. Всю эту эволюцию удобнее отобразить в виде холловской проводимости как функции двух переменных $\sigma_{xy}(B, V_g)$ (рис.2a).

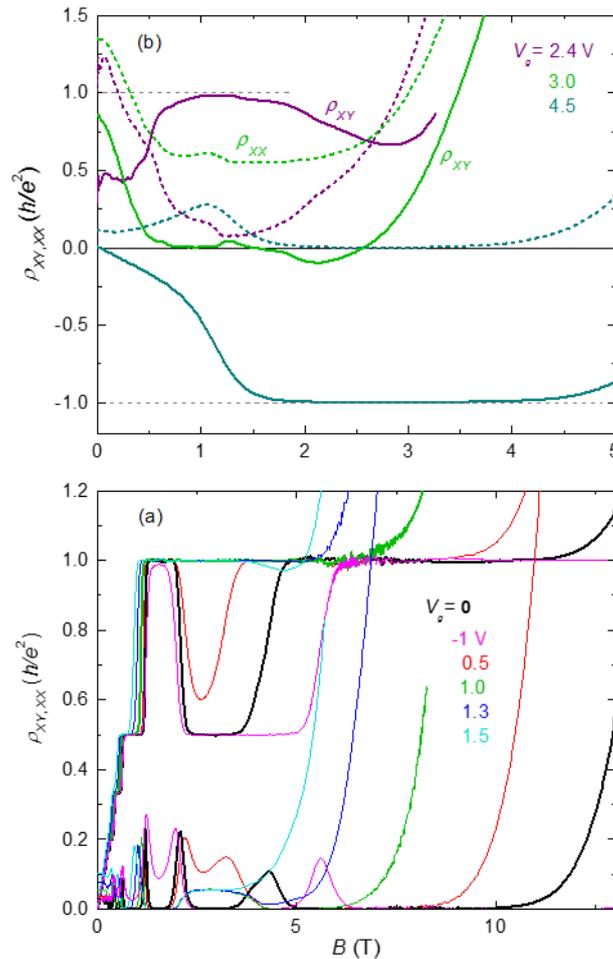


Рисунок 1. Эволюция КЭХ с V_g .

С приложением V_g в системе происходит два типа изменений: (i) меняется полная концентрация носителей, при этом с ростом V_g уровень Ферми EF движется вверх, и (ii) профиль потенциала ДКЯ меняет наклон [4]. На рисунке 2 дается интерпретация структуры КЭХ в частном случае $V_g = 0$ на основе рассчитанной картины уровней. Аномальный пик обусловлен выходом на плато $i = 1$ в ограниченном интервале полей и связан с заходом в этих полях уровня Ферми в нижнюю часть квазиреугольной щели $i = 1$ [3]. А возрождение того же плато $i = 1$ в сильных полях однозначно указывает на асимметрию профиля потенциала ДКЯ, поскольку здесь данная щель находится между двумя уровнями $n = -2$, которые в симметричном профиле ДКЯ совпадают. В слабых магнитных полях щель между этими же уровнями соответствует $i = 0$. Поэтому наблюдаемый при $V_g = 3$ В плавный переход с ростом V_g от плато $i = 1$ к плато $i = -1$ в окрестностях $B = 1.5$ Тл без прохождения через щель $i = 0$ указывает на то, что при данном V_g эта щель закрыта и, соответственно, ДКЯ симметрична.

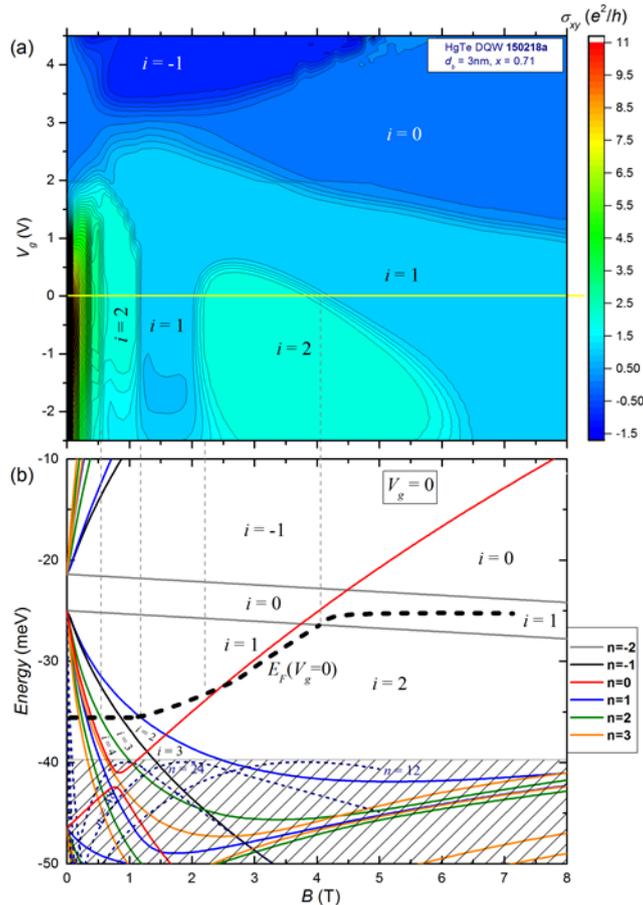


Рисунок 1. Холловская проводимость как функция поля и V_g (a) и ее анализ в частном случае $V_g = 0$ на основе рассчитанной картины уровней (b). Здесь указаны факторы заполнения в щелях между уровнями, которые соответствуют номерам плато КЭХ.

Работа выполнена при поддержке гос. задания по теме «Электрон», проекта № 18-10-2-6 Программы УрО РАН РФФИ (грант № 18-02-00172) и проекта РФФИ мол_а № 18-32-00382.

- [1] S. S. Krishtopenko, W. Кнар, F. Тeppe // Scientific Reports, V. 6, 30755 (2016).
- [2] M. V. Yakunin, A. V. Suslov, M. R. Popov *et al.* // Physical Review B, V. 93, 085308 (2016).
- [3] М. В. Якунин, С. С. Криштопенко, С. М. Подгорных и др. // Письма в ЖЭТФ, Т. 104, 415 (2016).
- [4] A. R. Hamilton, M. Y. Simmons, F. M. Bolton *et al.* // Physical Review B, V. 54, R5259 (1996).

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

¹Романова О.Б.* , ^{1,2}Аплеснин С.С., ²Харьков А.М., ²Кретинин В.В., ³Янушкевич К.И.,
³Галяс А.И., ³Демиденко О.Ф.

¹Институт физики им. Л.В. Киренского обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036 Россия, Красноярск, Академгородок 50 стр.38

²Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, 660014
Россия, Красноярск, проспект Красноярский рабочий 31

³ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», 220072 Беларусь, Минск, ул. П. Бровки,19

* *rob@iph.krasn.ru*

Создание магнитных полупроводников для элементной базы в микроэлектронике, а в частности спинтронике, способных работать в широком диапазоне температур и магнитных полей, представляет интерес, как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения. Принцип работы спинтронных устройств основан на магниторезистивном эффекте. Халькогениды переходных металлов и их твердые растворы оказались хорошими модельными объектами для изучения этого эффекта. В моноселениде марганца MnSe магниторезистивный эффект обнаружен в магнитоупорядоченной кубической фазе и составляет -14% [1]. Авторы [2] обнаружили в тонкопленочных соединениях MnTe анизотропное магнитосопротивление максимальное значение, которого достигается в области 200К. В объемных образцах монотеллурида марганца магниторезистивный эффект отсутствует. Анионное замещение MnSe приводит к стабилизации кубической структуры вплоть до концентрации X=0.4 и смене знака обменного взаимодействия, к примесной подзоне в окрестности уровня Ферми для малых концентраций, изменению магнитного момента и уменьшению энергии активации [3]. Для объемных образцов системы MnSe_{1-x}Te_x с X=0,1 обнаружено отрицательное магнитосопротивление - 100% в окрестности температуры Нееля [4]. Ожидается, что переход от объемных образцов к тонкопленочным халькогенидам системы Mn-Se-Te, приведет к проявлению новых эффектов и свойств не характерных для исходных систем.

В данной работе представлен синтез тонкопленочных халькогенидных соединений системы MnSe_{1-x}Te_x с (0.1≤X≤0.2). Изучена их кристаллическая структура, а также магнитные, транспортные и оптические свойства в интервале температур 80-1000К и магнитных полей до 13кЭ.

Пленки халькогенидов марганца MnSe_{1-x}Te_x (0.3≤X≤0.4) синтезированы методом термического испарения.

Изучение фазового состава и кристаллической структуры тонкопленочных образцов MnSe_{1-x}Te_x (0.1≤X≤0.2) проведено при комнатной температуре на рентгеновской установке ДРОН-3 с использованием CuK_α - излучения. Согласно данным рентгеноструктурного анализа переход от объемных образцов к пленкам сопровождался изменением кристаллической симметрии. В пленках с малой концентрацией замещения X=0.1 доминирует гранцентрированная кубическая (ГЦК) структура. С ростом концентрации замещения в системе MnSe_{1-x}Te_x наблюдается структурный переход и на рентгенограмме пленок X=0.2 появляются дополнительные пики, соответствующие никель – арсенидной (NiAs) гексагональной структуре. Интенсивность пиков относящихся к кубической структуре с ростом концентрации теллура уменьшается.

Согласно данным измерений магнитных свойств проведенных в интервале температур 80-1000К в магнитном поле напряженностью 8,6 кОе синтезированные тонкопленочные соединения $MnSe_{1-x}Te_x$ ($0.1 \leq X \leq 0.2$) являются антиферромагнетиками. Температура Нееля, определенная из производной магнитной восприимчивости составляет $T_N = 322K$ для $X=0.1$ и 300К для $X=0.2$, что практически в два раза превышает температуру магнитного перехода определенную для объемных образцов аналогичных составов [3]. Это указывает, на усиление вклада от NiAs гексагональной фазы.

Деформацию решетки, обусловленную структурными переходами подтверждает изменение линейных размеров образца ($\Delta L/L$). Аномалии, обнаруженные на зависимости $\Delta L/L(T)$ в области температур $\sim 330K$ и 130-140К соответствуют переходам в магнитоупорядоченное состояние с NiAs и кубической структурой. Эти переходы обусловлены магнитоупругим взаимодействием. Найдена температура полиморфного перехода при $T_p = 260K$, которая ярко проявляется при исследовании транспортных характеристик. На температурной зависимости сопротивления для $X=0.1$ наблюдаются максимум, обусловленный полиморфным переходом. С ростом концентрации замещения максимум сглаживается. Предполагалась, что перенос носителей заряда в образце может осуществляться в результате перескока электронов между доменными границами, либо за счет диффузии границ. Диффузия доменных границ в антиферромагнитной матрице увеличивается с ростом температуры.

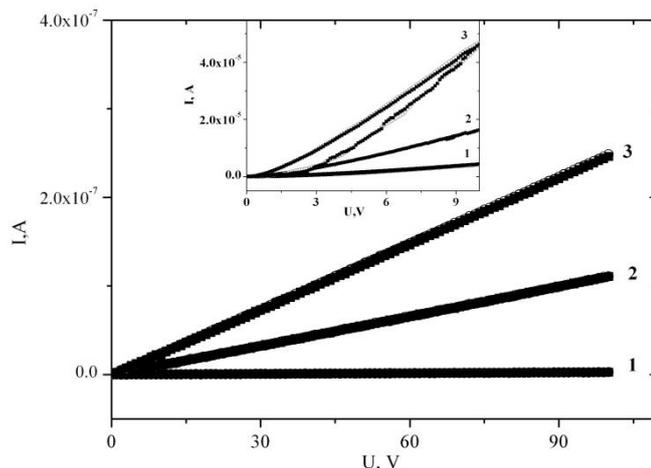


Рисунок 1. Вольт-амперные характеристики измеренные в нулевом магнитном поле (пустые кружочки) и поле 13 кЭ (черные кружочки) для $MnSe_{0.9}Te_{0.1}$ при $T=80K(1)$, $180K(2)$ и $220K(3)$. На вставке для $MnSe_{0.8}Te_{0.2}$ при $T=80K(1)$, $180K(2)$, $280K(3)$.

Влияние магнитного поля на транспортные свойства, а также существование доменных границ выше полиморфного перехода подтверждается вольт - амперными характеристиками (ВАХ), измеренных при фиксированных температурах в нулевом магнитном поле и в поле 13 кОе. На рис.1 представлены ВАХ на поликристаллических пленках системы $MnSe_{1-x}Te_x$ ($X = 0.1$ и 0.2). Для образцов с малой концентрацией замещения $X=0.1$ ВАХ являются линейными и не зависят от величины приложенного поля во всей области температур. С ростом концентрации выше температуры полиморфного перехода обнаружен гистерезис ВАХ, ширина которого уменьшается в магнитном поле и при напряжении выше 6V изменение ширины гистерезиса составляет 10-20%. С ростом магнитного поля плотность доменных стенок уменьшается и уменьшается их подвижность.

Метод ИК спектроскопии позволит подтвердить присутствие дефектов в кристаллической решетке пленок. Для исследования оптических свойств пленок системы

$MnSe_{1-x}Te_x$ ($X = 0.1$ и 0.2) использовался ИК Фурье – спектрометр ФСМ 2202. Измерения проводились в оптическом криостате в интервале температур 77-500К. На ИК спектрах (рис.2) обнаружены два пика на частоте $\omega \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ (пик А) и второй пик на частоте $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ (пик В). Предполагали, что эти пики соответствуют вакансиям в анионной подрешетке, энергия которых определяется кристаллической симметрией. С ростом температуры интенсивность пика А имеет скачок, а пик В исчезает в области полиморфного перехода. Температура полиморфного перехода, установленная из ИК -спектров, коррелирует с температурами аномалий, обнаруженными на зависимостях относительного изменения линейных размеров образца и сопротивления.

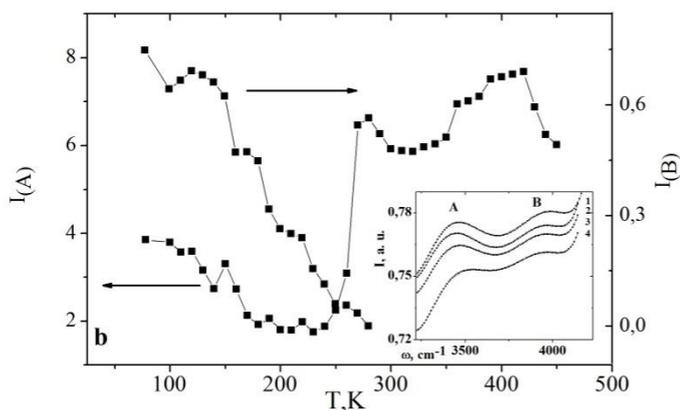


Рисунок 2 Температурная зависимость интенсивности поглощения в окрестности частоты пиков А и В для поликристаллического образца $MnSe_{0.9}Te_{0.1}$. Пик А соответствует кубической фазе, а пик В-гексагональной. На вставке: спектры оптического поглощения измеренные при разных температурах 1-100К, 2-130К, 3-150К, 4-180К.

Таким образом, в результате комплексных исследований структурных, магнитных, транспортных и оптических свойств поликристаллических пленок системы $MnSe_{1-x}Te_x$ с ($0.1 \leq X \leq 0.2$). Найдено сосуществование двух кристаллических фаз методом рентгеноструктурного анализа. Обнаружено увеличение магнитного момента с ростом концентрации и с понижением температуры. Установлено изменение структурных характеристик из ИК спектроскопии, коэффициента температурного линейного расширения пленок. Экспериментальные данные объясняются в модели существования доменов и доменных границ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-БРФФИ № 18- 52-00009, № 18-32-00079 mol_a, №Ф18Р-084.

Литература:

- [1] С.С. Аплеснин, Л.И.Рябинкина, О.Б.Романова, Д.А.Балаев, О.Ф.Демиденко, К.И.Янушкевич, Н.С.Мирошниченко. ФТТ 49, 1984 (2007).
- [2] D. Kriegner, K. Výborný, K. Olejník, H. Reichlová, V. Novák, X. Marti, J. Gazquez, V. Saidl, P. Nêmes, V.V. Volobuev, G. Springholz, V. Holý, T. Jungwirth. Nature Communications 7, 11623 (2016).
- [3] S.S. Aplesnin, O.B. Romanova, K.I. Yanushkevich. Physica status solidi b 252, 1792 (2015).
- [4] S.S. Aplesnin, O.B. Romanova, V.V. Korolev, M.N. Sitnikov, K.I. Yanushkevich. J. Appl. Phys. 121, 075701 (2017).

ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СТРУКТУР Mo/СТЕКЛО ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

¹Барайшук, С.М., ²Туравец А.И.*, ³Бобрович О.Г., ⁴Вертель М., ⁴Будзинский М.

¹ БГАТУ. Пр. Независимости, 99. Минск, Беларусь. 220023.

² БГПУ им. М. Танка. Ул. Советская, 18. Минск, Беларусь. 220050

³ БГТУ. Ул. Свердлова, 13а, Минск, Беларусь. 220006.

⁴ Институт физики, Университет М. Кюри-Склодовской. Пл М. Кюри-Склодовской 5, Люблин, Польша 20-031

*bear_s@rambler.ru

Тонкопленочные солнечные элементы являются привлекательными ввиду их малого веса, высокой удельной мощности и гибкости в случае осаждения на фольговые подложки [1]. Кроме того гибкие солнечные элементы позволяют использовать рулонную технологию, что значительно снижает издержки производства и может увеличить пропускную способность. Однако эффективность солнечных элементов зависит как от состава так и от шероховатости тыльных контактов [2-3]. Исследование структуры поверхности пленок Mo нанесенных на стекло методом ионно – асистирированного осаждения представляет интерес, ввиду возможного повышения эффективности солнечных элементов за счет управления свойствами поверхности тыльных контактов перед нанесением функциональных слоев.

Методом электронно-зондовой микроскопии (EDX Oxford Instruments AZtecEnergy-Advanced) и атомно-силовой микроскопии (NT 206 (Microtestmachines Co., Беларусь) в контактном режиме, исследовано влияние режимов нанесения Mo покрытия, на свойства поверхности подложек Mo/стекло для тонкопленочных медьсодержащих халькогенидных полупроводниковых материалов, используемых для создания солнечных фотопреобразователей.

Топография исходной поверхности стекла и пример топографии поверхности Mo/стекло для представлена на рисунке 1, а её характеристики представлены в таблице 1.

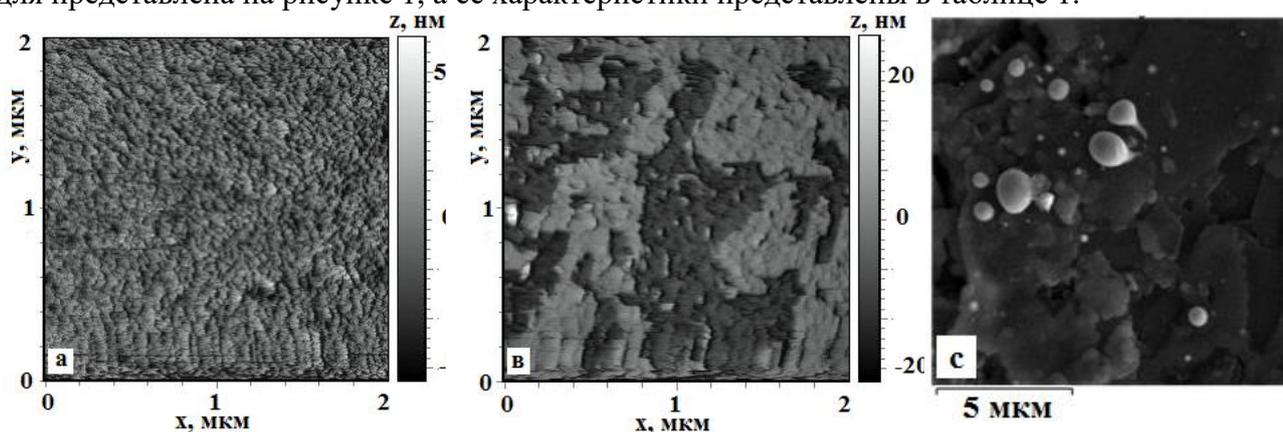


Рисунок 1. АСМ изображения топографии поверхности исходного стекла (А) и АСМ (В) и СЭМ (С) изображения поверхности стекла модифицированного ионно-асистирированным нанесением Mo с интегральным потоком ионов $1,2 \cdot 10^{16}$

Наблюдаемая при этом картина поверхности чистого стекла представляет собой ансамбль «холмов» схожей высоты. Средняя арифметическая шероховатость (Ra) поверхности стекла незначительна и составляет 2,2 нм.

По изображениям АСМ (рисунок 1 В) видно, что интегральные потоки $1,2-5,2 \cdot 10^{16}$ ат/см² не позволяют получить равномерное и сплошное покрытие, это подтверждается и микрофотографией полученной на сканирующем электронном микроскопе (рисунок 1 С). Наблюдаемое изменение топографии поверхности в процессе роста пленки: появление островков роста, столкновение и слияние островков, развитие непрерывной структуры хорошо согласуется с ранее данным качественным описанием эволюции тонких пленок синтезированных на аморфных и поликристаллических подложках [4]. Проведенный при помощи программы Surfacerplorer анализ гистограмм распределения высот и сечения топографии поверхности изученных систем на наиболее часто встречаемых высотах, позволил выполнить численную оценку процента образования покрытия по поверхности (таблица 1) и его толщину.

Таблица 1 – Параметры морфологии и смачиваемости исходного стекла и стекла, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Мо

Параметры	Исходное стекло	Интегральный поток F, $\cdot 10^{16}$ ат/см ²		
		1,2	3,2	5,2
R _a , нм	2.2	1.8	2.0	2.7
% образования покрытия		56.9	33.6	34.5
Разность высот, нм		7.2	6.0	4.6
Θ _ш , °	25.1	62.8	67.4	69.7

Оценивая процент образования покрытия на поверхности, мы видим его снижение с 56,9% до 33,6% на начальном этапе формирования покрытия. Это возможно лишь в случае, когда на наблюдаемая разноуровневая поверхность на АСМ снимках отображает не поверхность покрытия и подложки, а только поверхность покрытия, осаждаемого неравномерно на различных участках поверхности на начальном этап формирования покрытия. Следовательно, на АСМ снимках мы видим не поверхность подложки (более низкий уровень), а поверхность ранее осажденного покрытия. Об этом свидетельствует, в частности, снижение разности высот с 7,2 нм до 3 нм при увеличении интегрального потока и соответственно времени нанесения покрытия.

Кроме того из полученных в режиме Torsion снимков видно, что наносимое покрытие более твердое, чем подложка (рисунок 2).

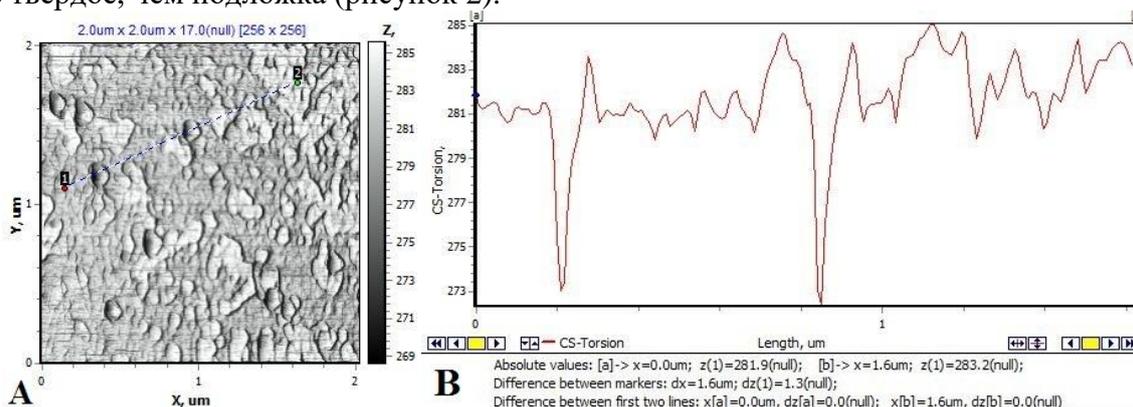


Рисунок 2. АСМ изображение в режиме «Torsion» (А) и профиль поперечного сечения (В) стекла, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Мо с интегральным потоком ионов $8,1 \cdot 10^{16}$ ион/см²

Зависимость средней арифметической шероховатости поверхности от величины интегрального потока (рисунок 3) имеет вид, схожий с ранее полученными результатами исследования влияние облучения графита ионами Хе⁺ на структуру, элементный состав, топографию поверхности образцов, их смачиваемость [5].

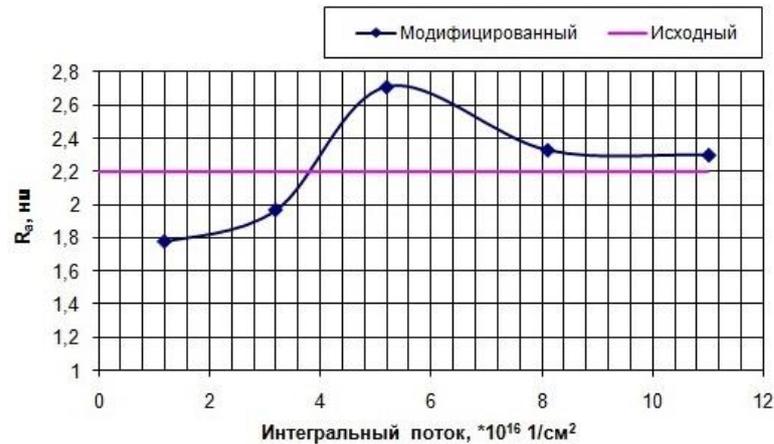


Рисунок 3. Зависимость средней шероховатости поверхности образцов от интегрального потока ионов

После нанесения покрытия характер топографии поверхности заметно меняется. В отличие от исходного образца значительно снижается количество небольших неоднородностей, поверхность подложки становится более гладкой. Рост шероховатости с увеличением интегрального потока обусловлен разностью высот покрытия и подложки, а также многочисленностью островков зарождения покрытия, достигая максимума в 2,71 нм при интегральном потоке ионов $5,2 \cdot 10^{16}$ ион/см². При дальнейшем увеличении времени нанесения, а значит, увеличении интегрального потока ионов, площадь покрытия растет, заполняя всю поверхность стекла, что приводит к снижению шероховатости до 2,3 нм.

Значения параметров шероховатости для структур CZTSe для тонкопленочных фотоэлементов, осажденных на подложки Мо/стекло и Мо фольг полученные в работе [7], имеют малое расхождение, если учесть, что подложки из фольг изначально имели более высокие значения шероховатости и дефекты в виде царапин по сравнению с подложкой из стекла с подслоем молибдена. Следовательно, шероховатость различных подложек оказывает незначительное влияния на морфологию полупроводниковых пленок аналогично тому, как это наблюдалось для других материалов [8 – 9] и позволяет использовать их как материала подложки для фотопреобразователей. А полученные зависимости шероховатости и смачиваемости поверхности структур Мо/стекло позволяют говорить о возможности управления этими параметрами варьируя режимами нанесения Мо покрытий.

- [1] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna. Flexible Solar Cells. Italy, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.KgaA, 2008. – 203 p.
- [2] G. San Vicente [et al.]. Proc. of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, – London, UK, 2001. – P. 638–642.
- [3] Batchelor, W. K. Proc. of the 29th IEEE Photovoltaics Specialist's Conference, – New Orleans, LA, 2002. – P. 719-719.
- [4] Petrov I., Barna P.B., Hultman L., Greene J. Microstructural evolution during film growth. J. Vac. Sci. Technol., 2003, A 21.5, p. 117- 128
- [5] Туровец А.И., [и др.] Сборник докладов IX Международной конференции БЕЛСЗМ. Минск, Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2010. - С. 80 - 84
- [6] А.В. Станчик, С.М. Барайшук [и др.]. Весці НАН Беларусі. Серыя фізіка-матэматычных навук». №4, 2016 P. 67–75
- [7] Tashlykov I.S., Baraishuk S.M. Russian J. of Non-Ferrous Metals. 2008, V. 49. № 4, P. 303.
- [8] Tashlykov I., Baraishuk S., Mikkalkovich O., Antonovich I. Przegląd Elektrotechniczny. 2008. V. 84. № 3. P. 111.

ОСАЖДЕННЫЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Чубенко Е.Б.*, Герасименко И.И., Бондаренко В.П.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 6

* *eugene.chubenko@gmail.com*

Оксидные полупроводники, проявляющие магнитные свойства при нормальных условиях, привлекают особый интерес благодаря возможности их применения в спинтронике, магнитных датчиках и устройствах хранения информации [1, 2]. ZnO – один из наиболее перспективных материалов этого класса [3]. Сегодня нет единого представления о механизмах, приводящих к проявлению такими полупроводниками ферромагнитных свойств. Возможными причинами могут быть дефекты кристаллической решетки, формирование кластеров металлов или неконтролируемое образование вторичных фаз [1, 4, 5]. Ni и Co одни из наиболее часто используемых для легирования ZnO переходных металлов, однако результаты, получаемые в различных публикациях, противоречивы: легирование Co или Ni может приводить к проявлению ZnO парамагнитных или антиферромагнитных свойств, смещению пиков фотолюминесценции или полному ее исчезновению [6 – 10]. Бесспорным является то, что свойства легированного ZnO определяются сложным взаимодействием его собственных дефектов и легирующих примесей. Поэтому целью данной работы являлось исследование свойств пленок ZnO, легированных Ni и Co, осажденных гидротермальным методом из растворов с различной концентрацией прекурсоров переходных металлов.

Осаждение ZnO проводилось из водного эквимольного 0,1 М раствора $Zn(NO_3)_2$ и гексаметилентетрамина (НМТА) с $pH = 5,2$ (при 20 °С). Концентрация $Ni(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2$ изменялась в пределах от 0,025 до 0,1 М. Для осаждения использовались подложки монокристаллического кремния марки КЭС-0,01 (100), покрытые затравочным 30 нм слоем собственного ZnO, нанесенного методом ALD [11]. Перед осаждением подложки промывались деионизованной водой, погружались на фторопластовом держателе в раствор и выдерживались при температуре 85 °С в течение 2 ч. После завершения процесса подложки извлекались из горячего раствора и промывались деионизованной водой.

Электронные фотографии показывают, что полученные структуры представляют собой сплошную пленку, образованную плотно прилегающими друг к другу кристаллами гексагональной формы, характерной для ZnO (рисунок 1) [2]. По данным элементного микроанализа концентрация атомов никеля в пленке при увеличении концентрации $Ni(NO_3)_2$ в растворе с 0,025 до 0,1 М возрастает с 0,04 до 1,1 ат.%. Концентрация Co в полученных пленках не превышает 0,01 ат.% даже для образцов, полученных в растворе с молярным соотношением ионов $Zn/Co = 1/1$. На рентгеновских дифрактограммах (рисунок 2) видны узкие пики, соответствующие фазам ZnO (100), (101), (002), (114) и (203). Для пленок, легированных Ni, на дифрактограммах присутствует пик, соответствующий фазе Ni (111). Аморфной фазы или уширения пиков, обусловленного низкоразмерными эффектами, не наблюдается, поэтому полученные пленки можно рассматривать как текстурированные поликристаллические. Интенсивность откликов на дифрактограммах, соответствующих кристаллическим фазам ZnO, и пиков, связанных с оптическими модами ZnO на рамановских спектрах, уменьшается с возрастанием концентрации ионов переходных металлов.

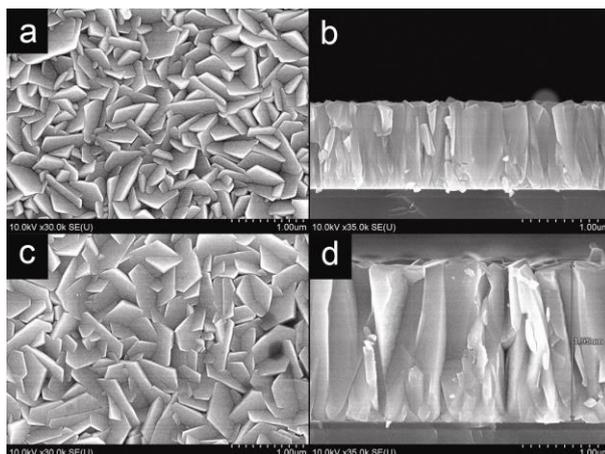


Рисунок 1. Поверхность и поперечный срез пленок ZnO, осажденных гидротермальным методом из раствора, содержащего 0,025 М Ni(NO₃)₂ (a, b) и 0,025 М Co(NO₃)₂ (c, d)

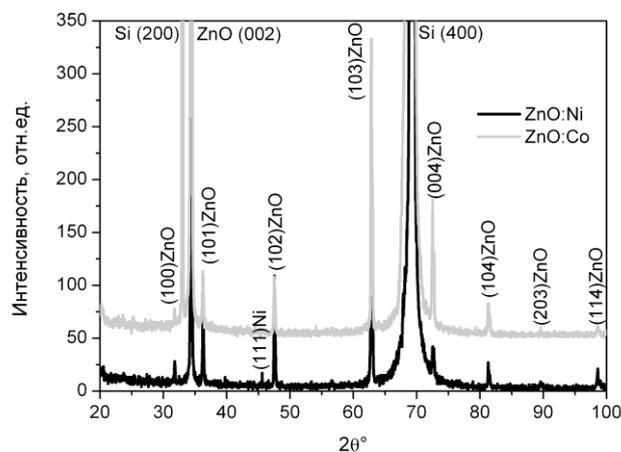


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы пленок ZnO, легированных Ni и Co

Максимумы полос фотолюминесценции (ФЛ) образцов легированного ZnO расположены на длине волны 375 и 615 нм. Первая полоса обусловлена экситонной ФЛ, вторая связана с рекомбинацией через дефектные уровни в запрещенной зоне полупроводника [2]. Интенсивность обеих полос ФЛ уменьшается с увеличением концентрации прекурсоров переходных металлов в растворе для осаждения ZnO. При концентрации ионов Ni²⁺ 0,1 М ФЛ образцов полностью исчезает. При той же концентрации Co²⁺ и более низкой концентрации ионов Ni²⁺ 0,05 М на спектрах появляется новая полоса ФЛ с максимумом на длине волны 430 нм.

Деградация структурных и оптических свойств, наблюдаемая при высокой концентрации атомов переходных металлов объясняется искажением кристаллической решетки ZnO. Образование новых типов дефектов при повышении концентрации легирующей примеси подтверждается появлением полосы ФЛ с максимумом 430 нм, обусловленной появлением междоузельных атомов Zn [2]. Изменение свойств ZnO в первую очередь проявляется при легировании Ni. По данным рентгеновского микроанализа при равной концентрации ионов Ni и Co в исходном растворе для осаждения концентрация Ni в пленке ZnO выше. То есть, атомы Ni легче ввести в матрицу ZnO, чем Co. Появление пика на дифрактограммах, соответствующего фазе Ni (111), говорит об образовании кластеров

металлического Ni. Однако рамановская спектроскопия также показывает наличие связей, соответствующих оксиду или гидроксиду никеля. Исследование удельной намагниченности образцов, содержащих Ni и Co, показало очень слабые ферромагнитные свойства. То есть концентрация Ni в неокисленной форме в полученных пленках легированного ZnO крайне мала, несмотря на высокое содержание атомов переходного металла.

Оптические и физические свойства полученных текстурированных пленок ZnO могут быть использованы при создании фотовольтаических и оптоэлектронных устройств и приборов на спиновых эффектах.

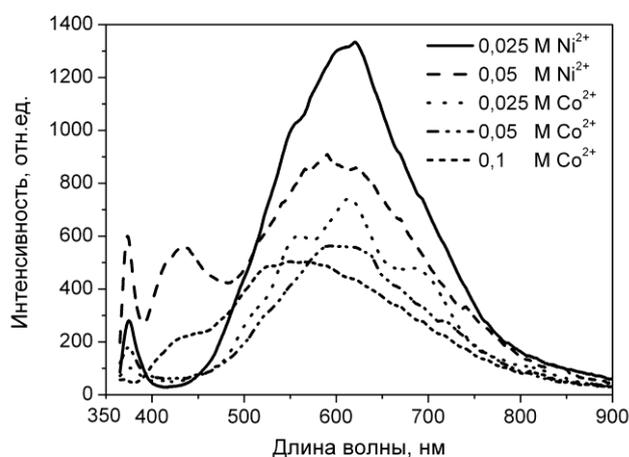


Рисунок 3. Спектры фотолюминесценции образцов ZnO, сформированных гидротермальным осаждением из раствора, содержащего $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в различной концентрации

Работа выполнялась в рамках ГПНИ Республики Беларусь: «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», задания 1.15 и 2.21; «Фотоника, опто- и микроэлектроника», задания 2.1.02. Авторы также выражают благодарность Жигулину Д.В. и Янушкевичу К.И. за помощь в проведении исследований.

- [1] T. Fukumura, H. Toyosaki, Y. Yamada. *Semicond. Sci. Technol.* 20, S103 (2005).
- [2] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
- [3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science* 287, 1019 (2000).
- [4] S. Shi, Y. Yang, J. Xu, L. Li, X. Zhang, G.-H. Hue, Z.-M. Dang. *J. Alloys Compd.* 576, 59 (2013).
- [5] J.M.D. Coey, S.A. Chambers, *MRS Bull.* 33, 1053 (2008).
- [6] M.T. Doan, X.V. Ho, T. Nguyen, V.N. Nguyen. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 5, 025011 (2014).
- [7] C.A. Johnson, A. Cohn, T. Kaspar, S.A. Chambers, G.M. Salley, D.R. Gamelin. *Phys. Rev. B* 84, 125203 (2011).
- [8] T. Al-Harbi. *J. Alloys Compd.* 509, 387 (2011).
- [9] A. Samanta, M.N. Goswami, P.K. Mahapatra. *J. Alloys Compd.* 730, 399 (2018).
- [10] S. Fabbiyola, V. Sailaja, L.J. Kennedy, M. Bououdina, J.J. Vijaya. *J. Alloys Compd.* 694, 522 (2017).
- [11] E. Chubenko, V. Bondarenko, A. Ghobadi, G. Ulusoy, K. Topalli, A.K. Okyay. *MRS Adv.* 2, 799 (2017).

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ОБЛАСТИ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ ФЕРРОМАГНЕТИК / СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК

¹Шарко С.А.* , ¹Новицкий Н.Н., ²Серокурова А.И.

¹ ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», 220072 РБ, Минск, ул. П. Бровки, 19

² ОАО «Минский НИИ радиоматериалов», 220024 РБ, Минск, ул. Лейтенанта Кижеватова, 86-2

* *sharko@physics.by*

В настоящее время большой интерес представляют слоистые структуры ферромагнетик/сегнетоэлектрик. Обнаруженный в них магнитоэлектрический (МЭ) эффект проявляется намного сильнее, чем в объемных композиционных материалах [1]. Это позволяет создавать на их основе энергонезависимые устройства взаимного преобразования магнитной и электрической энергии (например, датчики магнитных полей), а также устройства хранения и считывания информации.

В слоистых структурах, получаемых методами спекания или склеивания [2], МЭ взаимодействие между ферромагнитным (ФМ) и сегнетоэлектрическим (СЭ) слоями является неоднородным по толщине, поскольку области электрического и магнитного упорядочения пространственно разнесены и непосредственный их контакт осуществляется лишь на границе металл /керамическая подложка.

В слоистых структурах ферромагнетик /сегнетоэлектрик, получаемых ионно-лучевыми методами, вследствие специфического влияния ионного луча возникает сильная адгезия слоя ФМ металла к СЭ подложке. Благодаря этому существуют интенсивные МЭ взаимодействия, которые сосредоточены в очень узкой области порядка 0,01 толщины СЭ подложки по обе стороны от границы раздела и классифицируются как интерфейсный МЭ эффект [3, 4], а сама слоистая структура является упруго-связанной.

В данной работе была решена задача определения толщины области МЭ взаимодействия в структурах тонкий слой ФМ металла на СЭ подложке, сформированных методом ионно-лучевого распыления-осаждения (ИЛРО) [3, 4].

СЭ керамика на основе цирконата - титаната свинца (ЦТС) состава $PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O_3$ синтезировалась в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 400 мкм по стандартной технологии методом твердофазных реакций [5]. Поверхность образцов обрабатывалась методами механохимического полирования и ИЛРО. Затем на нее наносился методом ИЛРО слой кобальта толщиной до трех микрометров [4]. МЭ измерения проводились при комнатной температуре в постоянном и переменном магнитных полях по методике, описанной в [5].

Для определения размеров области МЭ взаимодействия был проведен сравнительный анализ методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) естественного скола и поперечного сечения, полученного с применением методики реза фокусированным ионным пучком (ФИП) и последующего ионного шлифования в высоком вакууме.

На рис. 1 показан участок поверхности структуры Со (2 мкм) / ЦТС (400 мкм) с поперечным резом глубиной более 20 мкм, полученным при помощи ФИП. На поперечном резе отчетливо наблюдается трещина в виде неровной темной полосы на расстоянии около 10 мкм от границы раздела.

Ранее [4] было показано, что слой кобальта толщиной 1,5-2,5 мкм, осажденный посредством ионно-лучевого напыления на сглаженную подложку ЦТС, обладает относительно совершенной кристаллической структурой и наибольшей намагниченностью

насыщения [3]. Наводимые магнитным слоем наибольшие упругие напряжения в подложке приводят к максимальным величинам МЭ эффекта. Слой является сплошным и имеет характерный металлический блеск, что свидетельствует о хорошем качестве всей структуры.

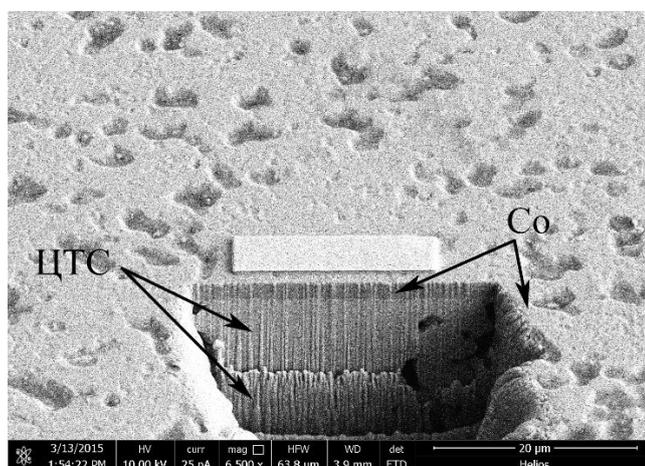


Рисунок 1. Характерный вид образца Co (2 мкм) /ЦТС в области реза поперечного сечения. Увеличение 6 500

При формировании поперечного реза посредством ФИП на соответствующем участке поверхности образуется боковая грань, что сопровождается повышением общей энергии упруго-связанной структуры за счет появления дополнительного вклада в поверхностную энергию. При этом в области поперечного сечения реза, где максимальные упругие напряжения превышают предел прочности материала СЭ подложки, происходит ее разрыв. В результате в объеме ЦТС образуется трещина, параллельная интерфейсу.

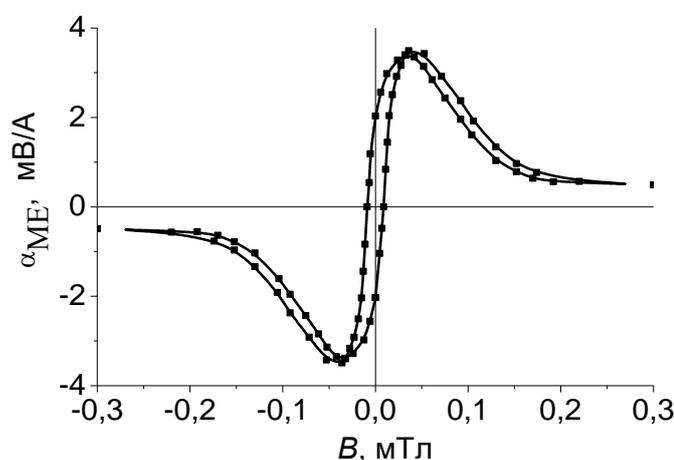


Рисунок 2. Кривая МЭ гистерезиса образца слоистой структуры Co (2,2 мкм) /ЦТС (400 мкм) /Co (2,2 мкм) с максимальным МЭЭ

Кривые МЭ гистерезиса рассматриваемых структур сегнетоэлектрик – ферромагнетик являются узкими с полушириной до 0,01 мТл (рис. 2). Соответствующие им кривые перемагничивания из-за наличия сильной упругой связи между ФМ и СЭ компонентами, осуществляемой посредством упругих деформаций, также являются узкими. Это означает, что поле магнитной анизотропии невелико и перемагничивание ФМ слоя осуществляется в

небольших магнитных полях, когда в нем отсутствуют структурные неоднородности и дефекты, способные оказать существенное влияние на процессы перемагничивания. Этому соответствует сплошной слой кобальта на гладкой поверхности СЭ подложки, вместе с которой он образует упруго-связанную систему.

В случае естественной поверхности СЭ подложки с большой шероховатостью ФМ слой не является сплошным, поэтому неоднородности в виде областей несплошности создают значительные затруднения процессам перемагничивания. Как следствие, поле магнитной анизотропии становится больше, что отражается на соответствующем увеличении коэрцитивной силы.

Т.о. можно заключить, что вблизи интерфейса ФМ/СЭ сосредоточена область МЭ взаимодействия толщиной около 10 мкм. Максимальная величина МЭ эффекта в слоистых структурах Со /ЦТС /Со достигается при толщинах слоя кобальта 2...2,5 мкм и составляет 4 мВ/А (3,2 мВ/(см·Э)) (рис. 3) в магнитном поле 0,02...0,04 мТл. Наличие максимума МЭ коэффициента согласуется с представлениями о том, что наибольший вклад в МЭ эффект вносит область вблизи границы раздела ФМ/СЭ.

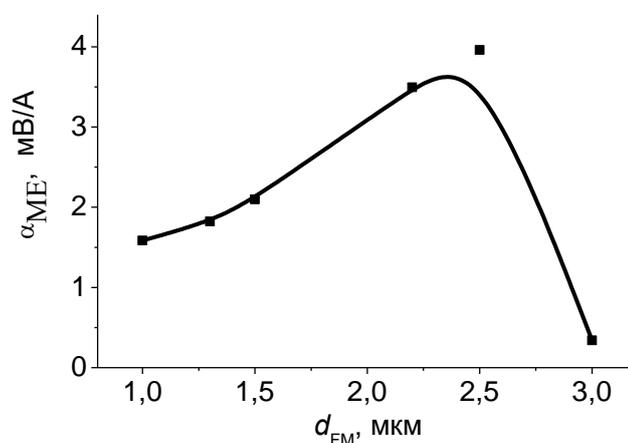


Рисунок 3. Зависимость низкочастотного магнитоэлектрического коэффициента по напряжению $\alpha_{\text{МЕ}}$ от толщины магнитного слоя d_{FM} в структурах Со (d_{FM}) /ЦТС (400 мкм)/Со (d_{FM})

Полученные результаты дают возможность оптимизировать толщину слоев ФМ металла и подложки ЦТС при разработке чувствительных элементов датчиков магнитных полей на основе МЭ эффекта. Это в перспективе позволит расширить границы применимости МЭ эффекта при комнатных температурах на полупроводниковые материалы АЗВ5 и А2В6 с последующей их интеграцией в устройства формирования-обработки сигнала на единой подложке.

- [1] А.П. Пятаков, А.К. Звездин, УФН, 182, 5, 593 (2012).
- [2] Л.Ю. Фетисов, Ю.К. Фетисов, Н.С. Перов, Д.В. Чашин, ЖТФ, 81, 4, 56 (2011).
- [3] А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, В.А. Кецко, С.А. Шарко, Н.Н. Поддубная, В.М. Лалетин, А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, М.Н. Смирнова, Л.Ю. Фетисов, А.О. Титова, Неорганические материалы. 52, 10, 1141 (2016).
- [4] А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, С.А. Шарко, А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, А. Sazanovich, V. Dyakonov, H. Szymczak, В.А. Кецко Неорганические материалы 50, 3, 303 (2014).
- [5] В.М. Лалетин, А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, Н.Н. Поддубная, ПЖТФ, 40, 21, 71 (2014).

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОПРОВОДЯЩИХ СЛОЯХ ZnS:Cu

¹Аванесян В.Т.*, ¹Ракина А.В., ²Сычев М.М.

¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186, Санкт-Петербург, набережная реки Мойки, 48

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

* *avanesyana@mail.ru*

Полупроводниковые материалы группы $A^{II}B^{VI}$ обладают интересными свойствами, что обеспечивает их потенциальное применение в широком диапазоне областей. Прикладное значение поликристаллических полупроводниковых структур на основе сульфида цинка ZnS обусловлено возможностью их использования в различных современных элементах оптоэлектроники, в частности, электролюминесцентных дисплеях. Указанный базовый материал не является токсичным по сравнению, например, с соединениями кадмия и селена и при активации примесью меди позволяет получать электролюминесцентные источники света голубого и зеленого свечения [1]. К недостаткам порошковых цинк-сульфидных электролюминофоров переменного тока можно отнести относительно невысокую яркость и стабильность свечения.

Проблема улучшения цветовых и яркостных характеристик электролюминесцентных слоев, а также уменьшения скорости их старения является актуальной и может быть связана с изучением электрических свойств полупроводниковых слоев на основе системы ZnS:Cu. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований поляризационных явлений в переменном электрическом поле в поликристаллических слоях сульфида цинка, легированного медью.

Исследуемый образец представлял собой конденсаторную сэндвич-структуру. На стеклянную пластину, покрытую слоем оксида индия-олова (Indium Tin Oxide или ИТО), прозрачным, благодаря большой ширине запрещенной зоны порядка 4 eV, для видимого света, последовательно наносились фоторезистивный слой ZnS:Cu и слой аквадага – проводящего графитового покрытия марки AquaDag E. Люминесцентный слой состоял из порошкообразного, легированного медью (содержание 0.1...0.3%), сульфида цинка (промышленный электролюминофор переменного тока Э-455) с полимерным связующим – цианэтиловым эфиром поливинилового спирта. С применением прецизионного измерителя иммитанса LCR-819 определялись диэлектрические характеристики в частотном диапазоне $f = 10 \dots 10^5$ Hz при амплитуде измерительного напряжения 1 V. Измерения производились в изотермических условиях при температуре $T = 293$ K.

Для получения информации о микрорельефных особенностях поверхности образца поликристалла изучалась ее морфология на сканирующем зондовом микроскопе NanoEducator II в режиме атомно-силовой микроскопии с использованием кремниевого кантилевера при топографическом типе сканирования в атмосферных условиях при комнатной температуре. Полученное изображение (рис. 1) характеризовалось квазипериодическим волновым рельефом с разбросом высот и латеральных размеров поверхностных образований по основанию. Электрические измерения исследуемых образцов проводились в темноте и при световом возбуждении. Освещение проводилось через пленку ИТО белым светом с использованием теплозащитного светофильтра СЗС-25, при этом освещенность поверхности образца составляла значение порядка 10^4 lx.

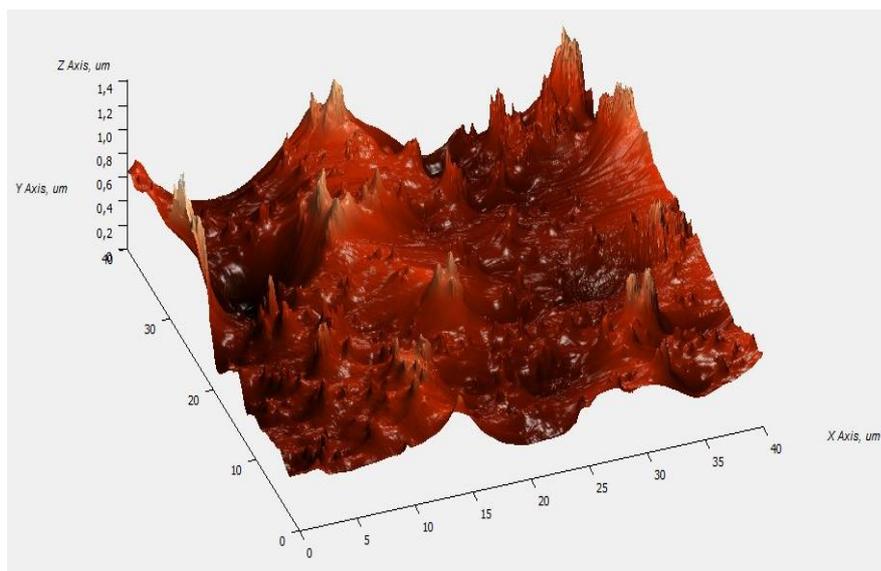


Рис. 1. Трехмерное представление поверхности слоя ZnS:Cu методом АСМ.

Существенное влияние на электрофизические характеристики излучающих слоев оказывают такие процессы, как блокирование носителей заряда на электродах, формирование объемных зарядов и их релаксация, межзеренные барьеры в поликристаллической структуре и др.

В поликристаллических материалах на фоне относительно больших сопротивлений границ зерен их объемные сопротивления могут быть замаскированы. Дополнительная информация о механизмах электротранспорта может быть получена из анализа поведения комплексного электрического модуля [2]:

$$M^*(\omega) = 1/\varepsilon^* = M'(\omega) + iM''(\omega), \quad (1)$$

где M' и M'' представляют собой действительную и мнимую составляющие M^* соответственно.

Представление данных в виде электрического модуля широко используют для целей выделения времен релаксации процессов, вносящих вклад в проводимость, при этом минимизируется эффект блокирующих электродов. Из поведения частотной зависимости компонентов комплексного электрического модуля может быть получена дополнительная информация о механизмах релаксации, в том случае, когда дисперсионные кривые мнимой части диэлектрической проницаемости не демонстрируют явных максимумов. Кроме того, такое представление позволяет определить особенности и элементы эквивалентной схемы образца материала. При этом на величины действительной и мнимой частей электрического модуля, в основном, оказывают влияние объемные свойства кристаллов, а влияние межкристаллитных границ малозаметно. Компоненты M^* могут быть определены следующим образом:

$$M' = \varepsilon' / (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2), \quad (2)$$

$$M'' = \varepsilon'' / (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2). \quad (3)$$

Значения составляющих комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ определялись по результатам измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь с учетом геометрии исследуемых образцов.

На низких частотах измерения, как следует из представленных зависимостей $M'(f)$ (рис. 2, кривые 3, 4), величина действительной компоненты M^* мала и стремится к нулю, что может указывать на отсутствие электродной поляризации. Увеличение значений параметра M' с ростом частоты может быть связано с наличием распределения времен релаксации поляризационных процессов в исследуемом диапазоне частот [3].

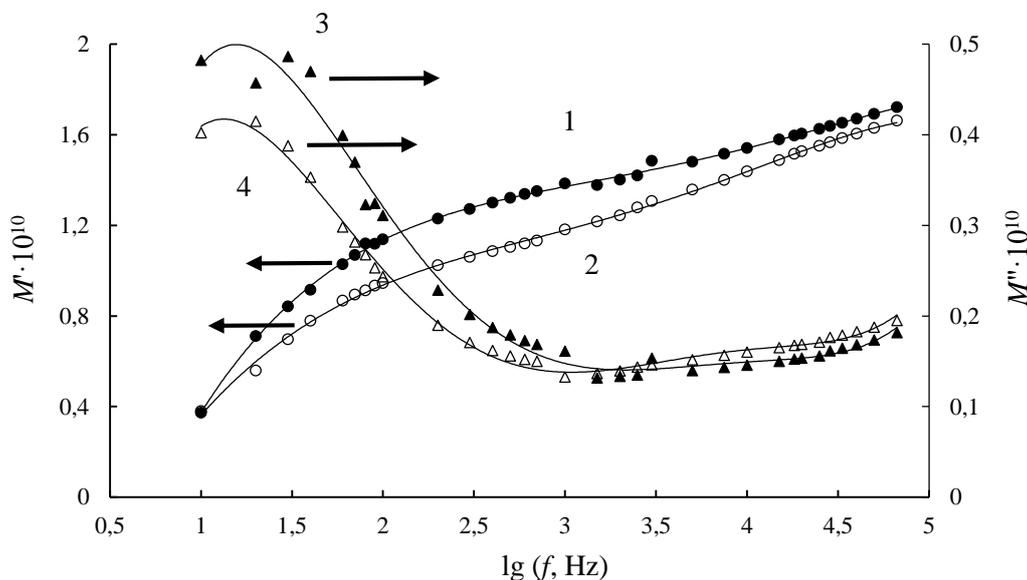


Рис. 2. Частотная зависимость действительной (1, 2) и мнимой (3, 4) части электрического модуля для слоя ZnS:Cu в темновом (1, 3) и световом (2, 4) режимах измерения.

Частотные зависимости мнимой составляющей M'' (рис. 2, кривые 3, 4) обнаруживают дисперсию, которая выражается в уменьшении значений компонента M'' с ростом частоты электрического поля. Кривые $M''(f)$ характеризуются наличием максимума в начальной частотной области и спадом при высоких частотах измерения. Наблюдаемая дисперсия $M''(f)$ обусловлена, в основном, релаксацией проводимости и позволяет определить время релаксации, связанное с максимумом диэлектрических потерь. Можно предположить, что характер поведения компонентов электрического модуля при световом возбуждении образца связан с различным вкладом в диэлектрическую поляризацию, обусловленным присутствием зерен поликристаллической структуры и межзеренных границ.

Таким образом, анализ экспериментальных результатов изучения электрических свойств поликристаллических легированных слоев на основе ZnS позволяет сделать выводы о недебаевском механизме диэлектрической поляризации с распределением времен релаксации в темновом и световом режимах измерения. Анализ поведения частотных зависимостей компонентов электрического модуля указывает на вклад объемных свойств и границ раздела зерен поликристаллической структуры.

[1] В.Т. Аванесян, А.В. Ракина, В.Г. Пак, М.М. Сычев // ФТТ 60, 265 (2018).

[2] F. Kremer, A. Schönhalz // Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer Science & Business Media 729 (2010).

[3] A. Jonscher // J. Phys. D: Appl. Phys. 32, R57 (1999).

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ИТТРИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА GeTe

Авилов Е.С.*, Кретьова М.А., Коржуев М.А.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

avilov@imet.ac.ru

Использование теллурида германия (GeTe) и сплавов на его основе в современной полупроводниковой технике требует изучения его прочностных характеристик и механизмов разрушения в широком интервале температур. В работах [1-4] было проведено исследование влияния легирования теллурида германия лантаном и скандием, где показано их различное влияние на механические свойства. Так, во всем исследованном температурном интервале добавки скандия приводят к увеличению прочности, а введение атомов лантана в решетку GeTe существенно повышает пластичность материала при высоких температурах.

В настоящей работе изучалось влияние добавок иттрия как элемента-аналога Sc и La. Исследованы электрофизические и механические характеристики металлокерамических образцов соединений (GeTe)_{0,99}(YTe)_{0,01} и (GeTe)_{0,995}(Y₂Te₃)_{0,005}.

Согласно [5], YTe и Y₂Te₃ имеют гранцентрированную кубическую решетку типа NaCl с периодами решетки $a=0,608-0,6095$ нм и $a=0,6114$ нм, соответственно.

Сплавы получены методом ампульного синтеза при 1300 К в течение 6 часов из исходных компонентов, взятых в соответствующих пропорциях. Металлокерамические образцы изготавливались методом горячего прессования при 650 К и давлении 5 т/см² из порошка размером частиц $\leq 0,3$ мм. Затем брикеты 10x10x20 мм подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре 770 К в течение ~300 часов с последующим охлаждением в печи со скоростью 3 К/мин. После измерений коэффициента термо-э.д.с. (α) и удельной электропроводности (σ) при 300 К брикеты разрезались на образцы размером 3x3x9 мм. Механические характеристики при сжатии проводились при фиксированных температурах в направлении, параллельном прессованию на испытательной машине «Instron» со скоростью нагружения 0,05 мм/мин. При каждой температуре испытывали от 3 до 5 образцов. По кривым «нагрузка-деформация» рассчитывали условный предел прочности на сжатие (σ_B) и остаточную пластическую деформацию ($\epsilon_{пл}$, %).

Таблица 1. Электрофизические свойства при 300 К

	α , мкВ/К	$\sigma \cdot 10^{-3}$, См/см	$\alpha^2 \sigma \cdot 10^6$, Вт/см \cdot К ²
GeTe	28	7,87	6,17
(GeTe) _{0,99} (YTe) _{0,01}	33	7,15	7,79
Ge _{0,99} Te	24	8,61	4,96
(GeTe) _{0,995} (Y ₂ Te ₃) _{0,005}	31	7,2	6,96

В таблице 1 приведены значения электрофизических свойств при 300 К сплавов системы Ge-Te-Y с различным содержанием Ge и Te при постоянном содержании иттрия. Показано, что атомы иттрия, встраиваясь в решетку теллурида германия, проявляет донорное действие. Как видно из таблицы, коэффициент α повышается, что свидетельствует о небольшом легирующем влиянии добавок иттрия. В связи с этим параметр термоэлектрической мощности $\alpha^2 \sigma$ несколько возрастает по сравнению с теллуридом германия.

По результатам статических испытаний горячепрессованных образцов были определены σ_B и $\epsilon_{пл}$ (таблица 2). Для сплава (GeTe)_{0,99}(YTe)_{0,01} в интервале температур от

Таблица 2. Механические свойства сплавов Ge-Y-Te

Состав	T, К	GeTe	(GeTe) _{0,99} (YTe) _{0,01}	(GeTe) _{0,995} (Y ₂ Te ₃) _{0,005}
σ _B , МПа	300	176	190	166
	420	201	205	185
	570	146	140	182
	620	79	68	65
	670	76	40	38
ε _{пл} , %	300	0.6	0.63	0.4
	420	1.0	0.6	0.7
	570	1.6	2.1	1.9
	620	-	СП*	СП*
	670	14.1	СП*	СП*

*СП-«сверхпластичность»

300-420 К предел прочности немного выше, чем в GeTe, а в сплаве (GeTe)_{0,995}(Y₂Te₃)_{0,005} - ниже чем в теллуриде германия. Атомы иттрия изменяют характер деформации при нагрузке, в результате чего возникает текстура, когда плоскости скольжения <110> ориентированы более благоприятно по сравнению с GeTe. На основании [3], можно предположить, что атомы иттрия при малых его концентрациях заполняют вакансии в катионной решетке теллурида германия. В сплаве (GeTe)_{0,99}(YTe)_{0,01}, состав которого соответствует области существования ромбоэдрической модификации теллурида германия, атомы иттрия создают в решетке GeTe упругие напряжения противоположного знака и «залечивают» решетку. Испытания при температурах выше 600 К показали, что предел прочности уменьшается, одновременно происходит, так же как и в системе Ge-Te-La, значительное увеличение остаточной пластической деформации вплоть до «сверхпластичности». При этом форма образца меняется вплоть до тонкой таблетки толщиной менее 1 мм без видимого растрескивания материала. Вероятно, это связано с тем, что иттрий, так же как и лантан, облегчает процесс скольжения дислокаций и активизирует пластическую деформацию. При температурах свыше 600 К внутренние напряжения, связанные с анизотропией теплового расширения накапливаются, превосходят предел текучести и материал пластически деформируется для ослабления этих напряжений.

Выводы. 1. Показано, что небольшие добавки атомов иттрия оказывают донорное действие в теллуриде германия. 2. Введение иттрия в решетку теллурида германия способствует существенному повышению пластичности материала при температурах свыше 600 К. 3. Использование иттрия в качестве пластифицирующей добавки открывает новые возможности в процессах получения термоэлектрических материалов и при эксплуатации изготовленных из них приборов.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

- [1] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, Е.С. Авилов, М.А. Кретьова. Известия АН СССР Неорганические материалы 27, 2285 (1991).
 [2] Е.С. Авилов Е.С., Л.Е. Шелимова, М.А. Кретьова. Неорганические материалы 29, 905 (1993).
 [3] Е.С. Авилов, Л.Е. Шелимова, М.А. Кретьова Неорганические материалы 29, 910. (1993).
 [4] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, Авилов Е.С., Кретьова М.А. Неорганические материалы 29. 1449. (1993).
 [5] Д.М. Чижиков, В.П. Счастливый. Теллур и теллуриды. Наука. М. (1966). 278 с.

ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $TlIn_{1-x}Ce_xTe_2$

¹Зарбалиев М.М., ²Алиев Ф.Ф., ¹Агаева У.М.*, ¹Исмаилов М.Г.

¹Сумгаитский государственный университет, 43-квартал, Сумгаит, Az5000, Азербайджан;

²Институт Физики НАН Азербайджана, пр. Г.Джавида 33, Баку, Az 1143, Азербайджан.

*ulker.567@mail.ru

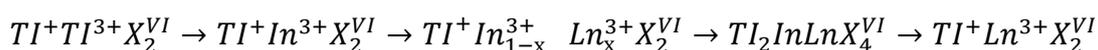
Как известно, халькоиндианатов таллия и сплавы на их основе с редкоземельными элементами представляют собой новый класс полупроводниковых материалов (1-4). Сочетание высоких температур плавления и термической стойкости с низким коэффициентом теплопроводности и высокой величиной термо-э.д.с. вызывает интерес у многих исследователей. Наряду с переключающими свойствами (5) они обладают высокими коэффициентами тензо- и фоточувствительности. Настоящая работа посвящена электрическим свойствам твердых растворов $TlIn_{1-x}Ce_xTe_2$ ($0 \leq x \leq 0,09$).

Известно, что особые и весьма интересные свойства редкоземельных элементов в первую очередь связаны с особенностями структуры электронной оболочки атомов данных веществ, а именно с наличием в этой оболочке достраивающегося глубинного 4f-слоя [5].

Конфигурация ионов лантанидов имеет в своей основе структуру ксенона ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) и сверх нее электроны на частично заполненной 4f- оболочке и два или три внешних электрона ($6s^2$ или $5d 6s^2$). Появление 4f- электронов в начале ряда лантанидов означает, что заряд ядра становится достаточно большим для того, чтобы удерживать их на этой орбите. Можно было предположить, что 4f- электроны должны оккупировать самые дальние орбитали, однако все с очевидностью указывает на то, что они расположены внутри 5s- оболочек. 4f- оболочки достаточно компактны и хорошо экранируются близко к ним расположенными замкнутыми 5s 5p- оболочками, так что прямое перекрытие 4f- электронов соседних ионов оказывается пренебрежимо малым. Поэтому имеют место косвенные взаимодействия, в которых участвуют 6s 6p 5d - электроны, а также электроны замкнутых 5s 5p- оболочек. Самые наружные 6s 6p 5d - электроны, образуют полосу (зону) проводимости, оставляя редкоземельные в твердом теле трехвалентными. Свойства этой полосы определяют их электрические, оптические свойства и явления переноса.

В решетках $TlSe$ атомы таллия проявляют переменную валентность. Благодаря особой электронной конфигурации и объемным данным соответствующих металлических компонентов, решетки $TlSe \rightarrow Tl^+[Tl^{3+}Se_2]$ оказываются составленными из двух самостоятельных структурных единиц—из восьмивершинника, с ионным характером связи $M^I - X(Tl^+ - Se)$ и тетраэдра, с ковалентной связью между $M^{III} - X(Tl^{3+} - Se)$. С точки зрения пространственно-геометрических соображений определяющим из них является восьмивершинник, а в смысле химической связи—тетраэдр. Следовательно, ответственными в формировании кристаллических решеток данного типа являются одновалентные ионы таллия и индия в октоэдрах, в то время как полупроводниковые особенности соединений с данной структурой определяются, главным образом, трехвалентными ионами (Tl^{3+}, In^{3+}) в тетраэдрах [1 – 4].

По этим же соображениям при частичном замещении трехвалентных атомов In в $TlInX_2$ атомами лантанидов нами получены четверные соединения и твердые растворы по следующей схеме [2]:



В этих соединениях, по нашему мнению, внешние электронные оболочки двух пар атомов халькогенов достраиваются до нейтрального аргона, криптона и ксенона за счет $6p^1$ -электронов Tl , $5s^25p^1$ - электронов индия $5d^16s^2$ - лантанидов.

Характерной особенностью кристаллов твердых растворов $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ является наличие в их кристаллической решетке стехиометрических вакансий с высокой концентрацией ($10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и связанных с ними локализованных состояний в запрещенной зоне [7], и эта величина растет с ростом относительного количества лантанидов в составе твердых растворов. Образование твердых растворов приводит к изменениям электронной и решеточной подсистем кристалла, вызывая статическую деформацию решетки и возмущение электронного спектра. С ростом концентрации вакансий в твердом растворе среднее расстояние между атомами растворенного вещества $TlLnTe_2$ достигает значений, при которых межпримесное взаимодействие начинает вносить заметный вклад в энергию кристалла растворителя $TlInTe_2$, и это приводит к появлению принципиально новых свойств, не характерных для исходного материала.

При высоких концентрациях примесей зона расщепляется, примесные уровни приближаются ко дну зоны проводимости, сливаются с ним и исчезают все наблюдаемые особенности. В этих кристаллах ширина запрещенной зоны достаточно велика, концентрация носителей заряда для исходных кристаллов мала, они легко легируются и небольшие отклонения от стехиометрии также создают акцепторные уровни. Для подтверждения наличия в них акцепторной зоны были анализированы кривые $R_x(T)$, $\alpha(T)$ и $\sigma(T)$ результаты которых хорошо согласуются со значениями, полученными на основании данных электрических свойств в сильных электрических полях. Характер зависимости электропроводности для всех образцов, наблюдаемый в широком интервале температур и полей, свидетельствует об экспоненциальном росте электропроводности в зависимости от напряженности электрического поля. Экспериментальные данные по изменению электропроводности исследованных образцов в сильных электрических полях качественно объясняется теорией Френкеля.

По зависимостям энергии активации носителей заряда от напряженности электрического поля методом экстраполяции были найдены значения энергии активации носителей заряда в отсутствие электрического поля для различных составов твердых растворов $TlIn_{1-x}Ce_xTe_2$.

Полученные результаты можно интерпретировать с позиции теории Френкеля- Пула, которая дает основание полагать, что рассмотренные зависимости электропроводности σ , энергии активации ΔE и коэффициента β от напряженности электрического поля и температуры в сильных электрических полях обусловлены увеличением концентрации носителей заряда в исследованных составах за счет действия механизма термоэлектронной ионизации.

Одной из нерешенных проблем в микроэлектронике является разработка твердотельных индуктивных элементов, так как до сих пор не предложен метод локализации магнитного поля в полупроводнике. Поэтому приходится использовать косвенные методы создания индуктивностей, вернее т.н. аналогов индуктивностей. Для этого необходимо, чтобы аналог индуктивности обладал инерционностью к изменению тока и обеспечивал сдвиг фаз между током и напряжением на угол $\varphi = \pi/2$. Такие явления имеют место в приборах с отрицательным сопротивлением (ОС) при наличии положительной обратной связи (ПОС) между выходом и входом. Обратная связь может быть двух типов – по току и по напряжению. ПОС по току должна приводить к нарастанию тока через прибор, а ПОС по напряжению – к

росту напряжения. В первом случае элемент проявляет индуктивные свойства, а втором – емкостные [8].

При положительной обратной связи по току (ВАХ S-типа) ток запаздывает относительно напряжения, поэтому в приборах с ОС S-типа реактивная составляющая импеданса носит индуктивный характер. Аналогично в приборах ОС N-типа с ПОС по напряжению изменение напряжения запаздывает по отношению к току, поэтому они имеют реактивную составляющую импеданса емкостного характера [8].

Исследование вольтамперных характеристик данных материалов показало, что все они обладают переключающими свойствами с памятью, параметры, характеризующие эффект переключения, исследованы в зависимости от температуры, толщины активной области. На ВАХ выделяются участки линейной, квадратичной, область резкого роста тока, область отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) и участки малых положительных дифференциального сопротивления.

На основе экспериментальных данных, получено, что пороговое напряжение слабо зависит от температуры и толщины образца. Такая слабая зависимость порогового напряжения от температуры обусловлена тем, что при температурах 77-200К имеет место преимущественно электронный механизм переключения, т.е. в результате уменьшения рассеиваемой мощности тепловой пробой при низких температурах переходит в электронный. А при более высоких температурах (Т-200-350К) имеет место преимущественно тепловой механизм переключения.

Литература:

- [1] Müller D., Eulenberger G. und Hahn H. Uber ternare Thalliumchalkogenide mit thalliums-Selenid-struktur // Z.anorg.allg. chem 1973.v.398, №2, pp. 207-220
- [2] Годжаев Э. М., Зарбалиев М. М., Рзаева К. М. и др. Получение четверных сплавов типа $TlSe$ с редкоземельными элементами. Журнал. Физ. химии. 1975. Т. 49. с. 2458-2459.
- [3] Зарбалиев М. М. Твердые растворы замещения в системе $TlInTe_2 - TlYbTe_2$. Неорганические материалы. 35. (1999). с. 560-564.
- [4] Зарбалиев М. М. Твердые растворы $TlIn_{1-x}Te_2YbS_2$. Российская АН. Неорганические материалы. 2000.Т.36. №5. с. 619-623.
- [5] Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземель. соединений. Изд. Мир. Москва 1974. с. 376.
- [6] Годжаев Э. М., Зарбалиев М.М. Эффект переключения в сплавах систем $TlInTe_2-TlLnTe_2$. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т.15. № 9, с. 1558-1560.
- [7] Алиев Ф. Ф., Юзбашов Э. Р., Эминова В. И., Пашаев Г. П., Агаева У. М., Зарбалиев М. М. Термоэлектрические свойства $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ ($0 \leq x \leq 0,10$). Известия НАНА. Серия техн-и. Физика и астрономия. 2017. №2.с. 49-55.
- [8] Касимов Ф.Д. Полупроводниковые аналоги индуктивности. Труды пятой межд. научно-технич.конф. МЭПП,декабрь 2005,с.11-13.

ELECTRICAL AND GALVANOMAGNETIC EFFECTS IN $\text{InAs}_{0.57}\text{Sb}_{0.43}$ HETEROEPITAXIAL STRUCTURES

Aliguliyeva Kh.V.*, Abdullaev N.A.

Sumqayit State University, Sumgait, Azerbaijan, 43rd block, AZ5008

**Xayala-firuza@mail.ru*

Narrow-band semiconductors of $A^{III}B^V$ group, especially $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ solid solutions are considered as important optoelectronics materials. Solid solutions with $x \sim 0.5$ and with bandgap about 100 meV corresponding to important wavelength 10-12 μ , which includes the atmospheric transparency regions.

We obtained unrelaxed $\text{InAs}_{0.57}\text{Sb}_{0.43}$ layers by the molecular-beam epitaxion method [1]. At present work, results from studies of electrical and galvanomagnetic properties (Hall effect, magnetoresistance) of the thin layers of $\text{InAs}_{0.57}\text{Sb}_{0.43}$ in the wide range temperature region 1-300K and magnetic fields (up to 80 kOe) are presented.

Value of the bandgap computed by the use of the following expression

$$\rho = \rho_0 \exp(-\Delta E / 2kT) \quad (1)$$

equals to 120 meV in the temperature range 300-100K.

Studied samples are of n -type. The value of Hall parameter for $\text{InAs}_{0.57}\text{Sb}_{0.43}$, determined from Hall effect is $R=120 \text{ cm}^3/\text{C}$. Concentration of the electrons accordingly is $n=5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

In Fig.1, magnetic field dependence of the resistance for $\text{InAs}_{0.57}\text{Sb}_{0.43}$ (R 811) samples is presented. There, one observes existence of the significant magnetoresistance: resistance increases about 13 times at value of the magnetic field $H=70 \text{ kOe}$, i.e. $\Delta\rho/\rho \approx 12$. It evidences high mobility of the charge carriers – electrons. Moreover, one observes beatings from field dependence of the magnetoresistance, which is similar to Shubnikov-de Haas oscillations (Fig.2).

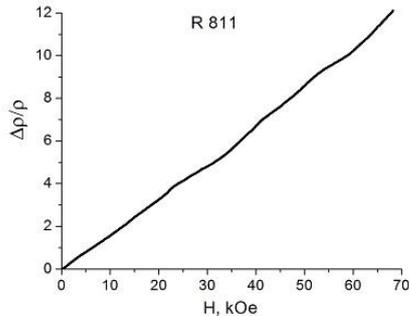


Fig.1. Field dependence of magneto- resistance at $T=5\text{K}$.

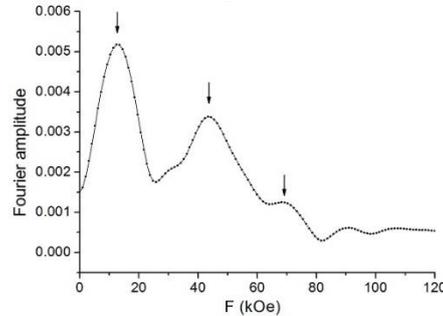


Fig.2. Magnetoresistance oscillations, extracted through Fourier analysis

Concentration n of the charge carriers is found from phase P of the magnetoresistance oscillations by the following formula:

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2e}{c\hbar P(1/H)} \right)^{3/2} \quad (2)$$

Computed concentration n of the charge carriers is equal to 10^{17} cm^{-3} , which is well consistent with concentration computed from present measurement of Hall effect.

[1] R.R. Guseynov, V.A. Tanriverdiyev, G. Kipshidze, Ye.N. Aliyeva, Kh.V. Aliguliyeva, N.A. Abdullayev, N.T. Mamedov, Semiconductors 51 (4) 524-530 (2017)

ГАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ОЛОВА, ЛЕГИРОВАННОГО КРЕМНИЕМ

Жилова О.В, Бабкина И.В.*, Ситников А.В., Макагонов В.А, Ремизова О.И.

Воронежский государственный технический университет,
г. Воронеж, Московский проспект, 14

**ivbabkina@mail.ru*

Оксид олова, являясь широкозонным полупроводником, обладает интересным сочетанием свойств: прозрачностью в видимом диапазоне электромагнитного излучения, большим электрическим сопротивлением и высокой газовой чувствительностью. Такие свойства обеспечивают SnO₂ широкое практическое применение в качестве солнечных элементов, газовых сенсоров и других устройств электронной техники [1].

Газовая чувствительность тонких пленок оксида олова определяется процессами на поверхности зерен, влияющими на электрическую проводимость пленок [2]. Оксид олова имеет высокое электрическое сопротивление и большую ширину запрещенной зоны ~ 3.5 эВ, поэтому при повышенных температурах (~ 673 К) почти не происходит увеличения собственной проводимости полупроводника [3].

Для уменьшения электрического сопротивления используют поликристаллический оксид олова с нанометровым размером зерен, у которого электропроводность повышается из-за большого числа дефектов в зернограничном слое. При этом возникает несколько проблем. Во-первых, нужно стабилизировать мелкодисперсную кристаллическую структуру, так как при высоких температурах начинается процесс рекристаллизации. Во-вторых, наличие легирующих добавок изменяет энергетические состояния носителей заряда. Все это влияет на механизмы изменения плотности поверхностных зарядов при адсорбции атомов и молекул различных газов. Для решения данных проблем обычно используют тонкопленочные образцы, что позволяет повысить вклад поверхностных состояний в электротранспортные свойства полупроводника.

Одним из способов получения нанокристаллических пленок SnO₂ является управляемая кристаллизация из аморфного состояния, для формирования которой используют аморфизирующие элементы. Последние в процессе термической обработки аморфной структуры замедляют процесс кристаллизации и стабилизируют нанокристаллическую структуру. Легирующие элементы также влияют на поверхностные энергетические состояния носителей заряда на границе раздела между кристаллитами.

В данной работе в качестве аморфизирующей добавки был выбран кремний (Si).

Для напыления тонких плёнок SnO₂, стабилизированных Si, использовалась составная мишень. На поверхности пластины олова размером 280x80мм² закреплялись пять полосок из кварца, толщиной 2 мм, длиной 80 мм и шириной 9 мм. Расстояние между ними изменялось от 10 мм на одном краю мишени до 44 мм на другом. Такая компоновка составной мишени позволяла в одном технологическом процессе конденсации получать различные соотношения концентрации легирующих элементов в зависимости от положения подложки относительно мишени.

Перед осаждением пленки проводится спыливание поверхности мишени в течение 30 минут, а затем ионная очистка подложки для улучшения адгезионных свойств пленка-подложка. Скорость стравливания поверхности подложки при выбранных режимах распыления составляет 0.1 мкм/час. Только после этого производилось осаждение пленки

SnO₂, легированной Si. В качестве подложек использовались пластины ситалла СТ-50-0,6. Толщина тонкопленочных образцов варьировалась в диапазоне 0,15÷1,5 мкм.

Были проведены измерения относительного изменения сопротивления исследуемых пленок в воздушной газовой среде при добавлении водорода. Измерения проводились на образцах предварительно подвергшихся термообработке при 600°C в течение 30 минут. Также на поверхность был нанесен хлористый палладий методом пропитки 5% водным раствором.

Как правило, палладий выступает в качестве катализатора адсорбционных процессов при взаимодействии активных газов с широкозонными полупроводниками, используемыми в качестве функциональных слоев резистивных газовых датчиков. В качестве примера на рис. 1 представлены временные зависимости $\Delta R/R \cdot 100\%$ при $T = 300$ °C пленок Sn-Si-O с содержанием 1,5 ат. % Si в среде Ar и при добавлении в инертную среду 7,6 Торр H₂. Кривые на рис. 1б соответствуют пленке с предварительно нанесенным на поверхность Pd. Видно, что нанесение Pd значительно увеличивает газовую чувствительность пленки.

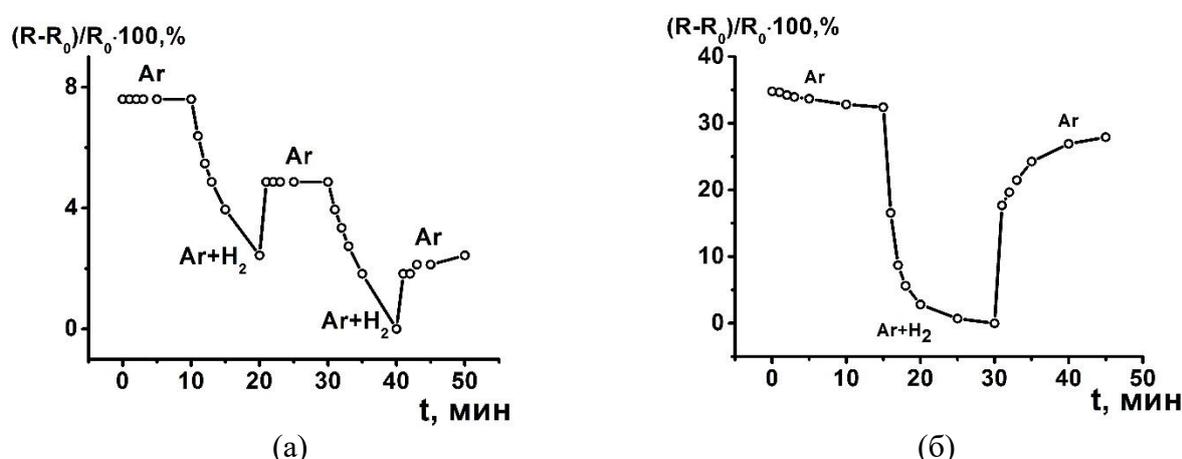


Рисунок 1. Временные зависимости относительного изменения электрического сопротивления пленок системы Sn-Si-O с содержанием 1,5 ат. % Si: а – без нанесения Pd; б – с нанесенным на поверхность Pd при $T = 300$ °C.

Сравнительный анализ относительного изменения электрического сопротивления для пленок системы Sn-Si-O с различным содержанием Si при $T = 300$ °C показал, что максимальная чувствительность наблюдается при концентрации Si 1-3 ат. % и $\Delta R/R \cdot 100\% \approx 35\%$.

Палладированные образцы с различным содержанием Si при одной и той же температуре имеют разную величину относительного изменения электрического сопротивления. Кроме того, для пленок разного состава максимум чувствительности наблюдается при различных температурах. Так для пленок оксида олова с концентрацией Si 0,6 ат. % и 1,5 ат. % максимальная газовая чувствительность наблюдается при температурах ~ 250 °C и >250 °C соответственно.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках проектной части государственного задания (проект № 3.1867.2017/4.6).

[1] A. Goetzberger, C. Hebling. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 62, 1 (2000).
 [2] О.С.Махди, И.В.Маля, И.В.Синёв, С.Б.Вениг, В.В.Кисин. Мат-лы Всерос. научной школы-семинара (Саратов, Россия, 2016) с. 34.
 [3] H.-W. Ha, K. Kim, M. de Borniol, T. Toupance. J. Solid State Chem., 179, 702 (2006).

УПОРЯДОЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИТОВ В КЕРАМИКЕ ScSZr ПРИ ПОЛИМОРФНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ПОД НАГРУЗКОЙ

Барбашов В.И., Чайка Э.В.*

ГУ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

*ceramics@mail.ru

Эффективность использования керамики из диоксида циркония в качестве рабочих элементов устройств генерации электроэнергии и датчиков контроля концентрации кислорода определяется величиной удельной проводимости, термической стойкостью к разрушению и отсутствием деградиционных явлений в материале. В системах $ZrO_2 - Me_2O_3$ наивысшей удельной проводимостью обладает керамика диоксида циркония, легированная 9,3 mol.% Sc_2O_3 . Однако широкому использованию указанной керамики в интервале средних температур (300-700)⁰C препятствует их склонность к разрушению при полиморфном фазовом переходе. Анализ фазовой диаграммы системы $ZrO_2 - Sc_2O_3$ указывает на существование при комнатной температуре в интервале концентраций 9,3-42,0 мол. % Sc_2O_3 стабильных β , γ , δ ромбоэдрических фаз [1]. При нагреве образцов происходит переход из ромбоэдрической в кубическую фазу. Данный фазовый переход проявляет четкие гистерезисные свойства, характерные для полиморфных переходов, и однозначно идентифицируется по аррениусовским зависимостям $lg(\sigma T) - 1/T$. Высокая чувствительность величины ионной проводимости к структурным особенностям керамических ионных проводников делает информативной данную методику при исследовании особенностей полиморфных переходов в ионопроводящих материалах.

Ранее было установлено, что низкотемпературная аномалия и анизотропия ионной проводимости керамики диоксида циркония, стабилизированного скандием, обязана присутствию ромбоэдрической фазы [1]. Переход в ромбоэдрическую фазу осуществлялся как при нагреве кубической модификации ScSZr, так и путем уменьшения размера зерен керамики. Было обнаружено, что фактором, оказывающим влияние на характер зависимостей $lg(\sigma T) - 1/T$, является величина приложенного механического напряжения. В настоящей работе изучено влияние величины приложенного к образцу внешнего механического на вид зависимостей $lg(\sigma T) - 1/T$ при полиморфном переходе и особенности проводимости образцов ScSZr, находящихся в ромбоэдрической фазе.

На рисунке 1 представлены зависимости удельной проводимости от обратной температуры, полученные при одноосном сжатии менее плотной керамики с различным значением внешней нагрузки. Измерения ионной проводимости осуществлялось как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения образца.

Приведенные на рис. 1 зависимости $lg\sigma - 1/T$ (за исключением кривой 1) показывают две зоны скачкообразного изменения удельной проводимости, соответствующие температурным интервалам (450-470) ⁰C и (490-580) ⁰C. Ранее было установлено, что скачкообразные изменения проводимости связаны с переходом образца из одного фазового состояния в другое. В низкотемпературной области образец находится в кубической фазе. При нагреве он последовательно переходит из кубической в ромбоэдрическую, а затем снова в кубическую фазу. При первом нагреве образца (кривая 1) низкотемпературный скачок проводимости отсутствует.

Рассчитанные из экспериментальных кривых значения энергии активации диффузии

ионов кислорода в электрическом поле дают значения $0,57 \pm 0,015$ eV для кубической фазы и $0,62 \pm 0,015$ eV – для ромбоэдрической фазы.

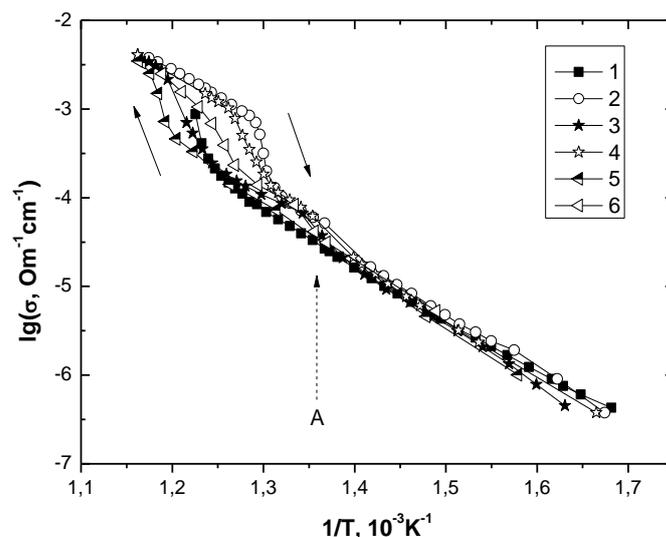


Рисунок 1. Зависимости удельной проводимости от обратной температуры (темные значки – нагрев, светлые – охлаждение) при напряжениях P , МПа: 0 (1, 2); 0,2 (3, 4); 1,0 (5, 6).

Влияние внешнего механического напряжения, прикладываемого к образцу, смещает область гистерезиса удельной проводимости в область более высоких температур. Данный эффект свидетельствует об идентичности механизмов воздействия внешнего давления и легирования стабилизирующей примесью. Ранее этот эффект обсуждался в работе [2], в которой исследовалось влияние примесей железа и иттрия на проводимость керамики из диоксида циркония.

В работе исследовано влияние фазового состава образцов, который определялся концентрацией стабилизирующей примеси Sc_2O_3 на характер зависимостей $\lg\sigma - 1/T$. На рисунке 2 приведены зависимости удельной проводимости керамики, находящейся в кубической фазе (α) и в ромбоэдрических фазах (β) и (γ). Образец, находящийся в γ -фазе нагревался до температуры ниже температуры перехода в кубическую фазу. Как видно из представленных зависимостей после перехода при нагреве керамики состава $(\text{ZrO}_2)_{0.88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.12}$ из ромбоэдрической фазы в кубическую и последующем охлаждении (1-й цикл режима нагрев-охлаждение) происходит формирование высокопроводящей ромбоэдрической фазы, проводимость которой при 400°C выше почти на порядок, чем в исходном состоянии. Последующие нагревы и охлаждения образца без перехода в кубическую фазу показывают стабильность высокопроводящего состояния ромбоэдрической фазы. Для образцов, находящихся в однофазном состоянии, особенности на зависимостях $\lg\sigma - 1/T$ не обнаруживаются, а кривые нагрева и охлаждения практически совпадают.

Выполненный цикл измерений ионной проводимости керамики ScSZr с различным содержанием стабилизирующей примеси позволил построить изотермические концентрационные зависимости величины ионной проводимости от концентрации Sc_2O_3 . На рисунке 3 приведены концентрационные зависимости удельной проводимости керамики состава $(\text{ZrO}_2)_{0.88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.12}$ при различных температурах испытаний. Видно, что упорядоченное состояние обладает существенно более высокой удельной проводимостью: при 400°C проводимость увеличивается на порядок и, примерно, в три раза превышает удельную проводимость керамики состава $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}$, которая по имеющимся литературным данным обладает наивысшей проводимостью.

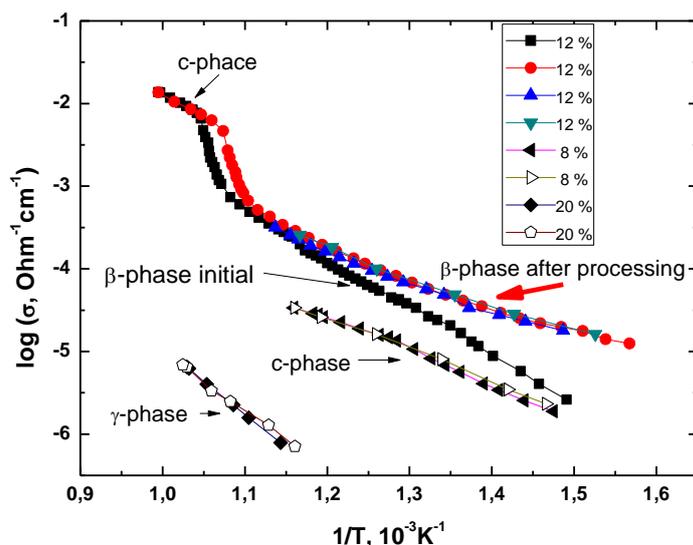


Рисунок 2. Зависимости удельной проводимости керамики составов $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ от температуры.

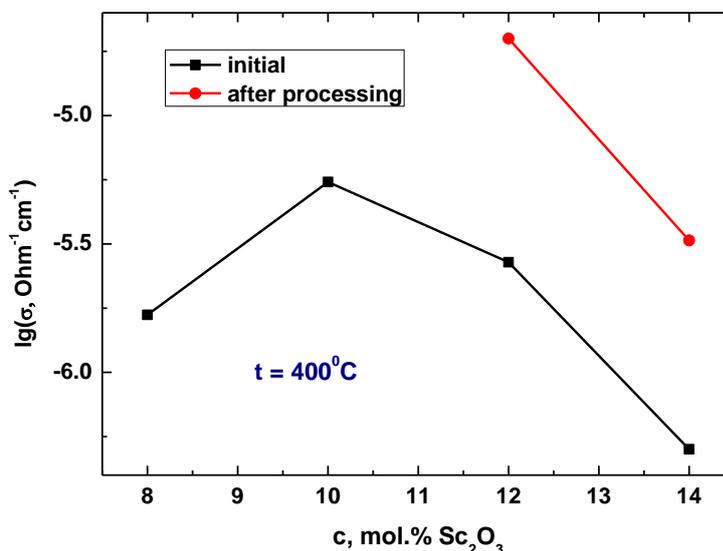


Рисунок 3. Зависимость удельной проводимости керамики $ZrO_2 - Sc_2O_3$ от концентрации стабилизирующей примеси.

Рентгенографическими исследованиями и методом импедансной спектроскопии показано, что индуцированное под действием внешней механической нагрузки при полиморфном переходе высокопроводящее состояние керамики ScSZr обязано формированию упорядоченного состояния кристаллитов с ориентацией, соответствующей наивысшему значению проводимости, о чем свидетельствует рост ее объемной составляющей.

- [1] R. Chiba, F. Yoshimura, T. Yamaki, T. Ishii, T. Yonezawa, K. Endou. Solid State Ionics 104, 259 (1997).
 [2] В.И. Барбашов, Е.В. Несова. Огнеупоры и техническая керамика 1-2, 3 (2011).

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ

¹Бородавченко О.М.*, ¹Живулько В.Д., ¹Мудрый А.В., ^{2,3}Якушев М.В., ²Сулимов М.А.

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь

²Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

* *riayue@yandex.by*

За последние годы существенно увеличился вклад полупроводниковой фотовольтаики по отношению к другим возобновляемым источникам энергии в современной энергетике [1]. Установлено, что использование многокомпонентных твердых растворов со структурой халькопирита $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe) для создания высокоэффективных фотопреобразователей солнечной энергии является перспективным и необходимо дальнейшее совершенствование этой технологии [1,2]. Коэффициент полезного действия солнечных элементов, созданных на основе CIGSe, достиг рекордного значения $\sim 22.6\%$ [3]. Исследования показали, что солнечные элементы, созданные на основе тонких пленок твердых растворов CIGSe, обладают повышенной радиационной стойкостью [4]. При облучении поликристаллических пленок CIGSe низкоэнергетическими ионами водорода был выявлен эффект пассивации оборванных электронных связей на поверхности и границах раздела кристаллических зерен, приводящий к улучшению физических характеристик материала [5]. Основываясь на известных экспериментальных данных можно считать, что твердые растворы CIGSe являются перспективным материалом для создания тонкопленочных солнечных элементов, пригодных для эксплуатации на околоземных орбитах в космических кораблях и спутниках. Однако процессы радиационного дефектообразования в твердых растворах CIGSe все еще остаются малоизученными, что препятствует дальнейшему развитию технологии создания радиационно-стойких солнечных элементов. В настоящей работе приведены новые данные о природе радиационно-индуцированных дефектов при протонном облучении и их влиянии на изменение оптических свойств тонких пленок твердых растворов CIGSe в зависимости от условий облучения.

Исследования проводились на поликристаллических тонких пленках CIGSe толщиной ~ 1.4 мкм, осажденных на натрийсодержащие стеклянные подложки методом испарения исходных высокочистых элементов Cu, In, Ga и Se в многостадийном процессе [5]. Пленки CIGSe были облучены ионами водорода с энергией $\sim 2.5 - 10$ кэВ и дозой $\sim 3 \cdot 10^{15}$ см⁻². Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировались по методике, описанной в [6]. Для возбуждения неравновесных носителей заряда в твердых растворах CIGSe использовались твердотельные лазеры с длиной волны излучения ~ 532 нм и 405 нм. Плотность мощности лазерного возбуждения составляла ~ 4 Вт/см². Рентгенофазовый анализ тонких пленок CIGSe проводился на дифрактометре ДРОН-3М в монохроматическом CuK_α -излучении.

На рис.1 представлена рентгенограмма твердых растворов CIGSe в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабах. На рис. 1б отмечены основные дифракционные рефлексы 112, 220/204, 312/116, 332/316, соответствующие фазе халькопирита с группой симметрии I-42d [7]. Высокая интенсивность основного рефлекса 112 указывает на доминирующую ориентацию зерен в данном кристаллографическом направлении, а малая полуширина всех

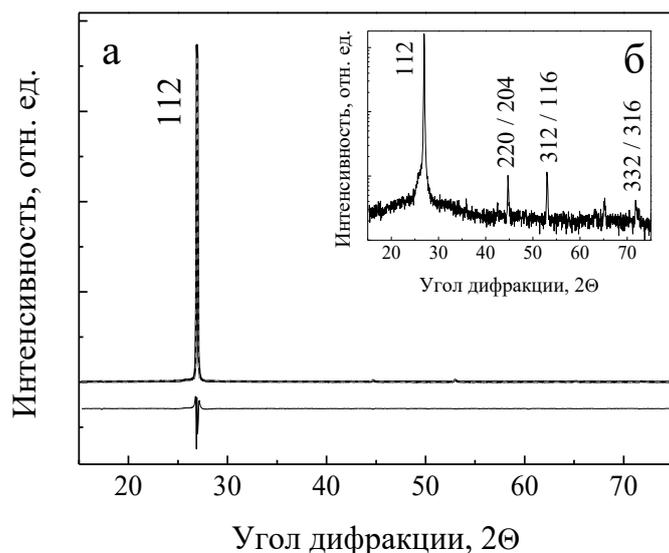


Рисунок 1. Рентгенограмма тонкой пленки CIGSe

рефлексов отражения указывает на относительно высокое качество структуры тонких пленок CIGSe. Для определения параметров элементарной ячейки экспериментально полученный контур рефлексов отражения был аппроксимирован функцией Pseudo-Voigt и обработан методом Ритвельда с применением специального программного обеспечения. Полученная разностная кривая, демонстрирующая высокую степень соответствия эксперимента и расчета, представлена в нижней части рис. 1. Численные значения параметров элементарной ячейки составили $a \sim 5.738 \text{ \AA}$ и $c \sim 11.445 \text{ \AA}$.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ тонких пленок твердых растворов CIGSe, имплантированных ионами водорода H^+ с различной энергией и дозой $\sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, снятые при непосредственном погружении образцов в жидкий гелий $\sim 4.2 \text{ К}$. На рис. 2 видно, что спектры ФЛ тонких пленок CIGSe характеризуются наличием высокоинтенсивной полосы близкраевой люминесценции D-A с максимумом $\sim 1.125 \text{ эВ}$ и полушириной $\sim 60 \text{ мэВ}$, которая

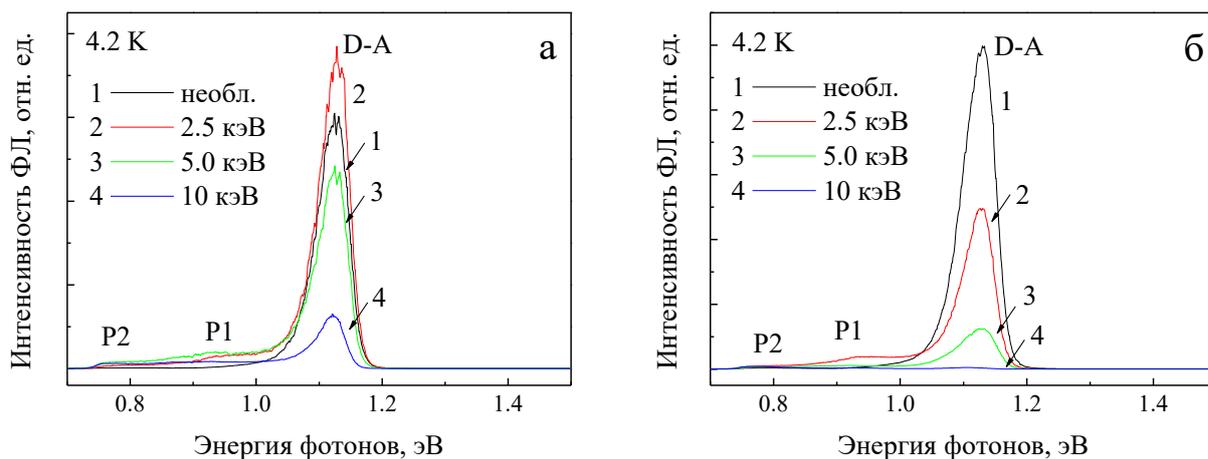


Рисунок 2. Спектры ФЛ тонких пленок CIGSe, имплантированных ионами водорода, снятые при $\sim 4.2 \text{ К}$ при возбуждении излучение лазера с $\lambda \sim 532 \text{ нм}$ (а) и $\lambda \sim 405 \text{ нм}$ (б)

обусловлена излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда на ростовых донорно-акцепторных дефектах [8]. При облучении пленок CIGSe наблюдается незначительное увеличение полуширины полосы D-A и ее смещение в область низких энергий по отношению к краю фундаментального поглощения, что может быть следствием влияния дополнительных флуктуаций потенциала кристаллической решетки на донорно-акцепторные центры излучательной рекомбинации за счет образования ионно-индуцированных дефектов структуры. На рис. 2а, в спектрах ФЛ, снятых с использованием лазера с длиной волны ~ 532 нм, наблюдается заметное увеличение интенсивности основной полосы ближкравой люминесценции D-A при имплантации пленок ионами водорода с энергией ~ 2.5 кэВ. Этот эффект в большей степени является подтверждением пассивации внедренными ионами водорода электронных связей дефектов структуры в зависимости от характера их распределения по глубине пленок, чем пассивации оборванных связей на границах зерен вблизи поверхности тонких пленок [9]. Как видно на рис. 2а, дальнейшее увеличение энергии имплантируемых ионов водорода приводит к значительному уменьшению интенсивности полосы D-A. В спектрах ФЛ, зарегистрированных при возбуждении неравновесных носителей заряда лазером с длиной волны ~ 405 нм, подобный эффект не проявлялся. На рис. 2б видно, что увеличение энергии внедряемых ионов водорода приводит к постепенной деградации интенсивности полосы D-A. Наблюдаемое изменение интенсивности может быть связано с различной глубиной проникновения лазерного излучения с длиной волны ~ 532 нм и ~ 405 нм в тонких пленках CIGSe , по оценкам составляющий ~ 100 нм и ~ 20 нм, соответственно.

Кроме изменения интенсивности полосы D-A видимым эффектом облучения тонких пленок CIGSe является появление в спектрах ФЛ дополнительных полос в низкоэнергетической области. На рис. 2 полосы обозначены как P1 ~ 0.92 эВ и P2 ~ 0.77 эВ. Рост интенсивности данных полос при увеличении энергии облучения дает основания предположить, что они обусловлены излучательной рекомбинацией на радиационно-индуцированных дефектах в CIGSe , рис. 3. Процесс радиационного дефектообразования оказывает непосредственное влияние и на изменение интенсивности полосы ближкравой люминесценции D-A из-за образования новых центров рекомбинации, осуществляя перераспределение каналов рекомбинации. На рис. 4 представлены спектры ФЛ и СВЛ тонкой пленки CIGSe , снятые при температуре ~ 4.2 К. Запись СВЛ осуществлялась при

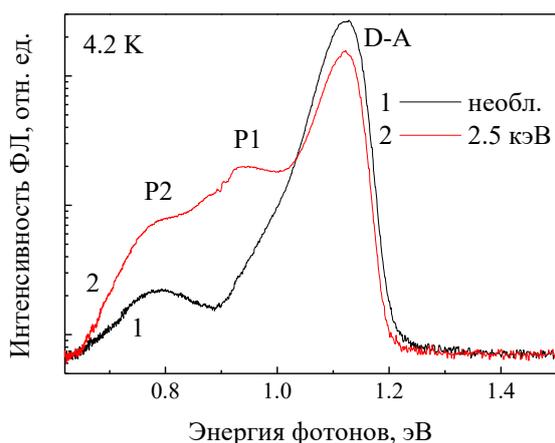


Рисунок 3. Спектры ФЛ тонких пленок CIGSe , снятые при ~ 4.2 К

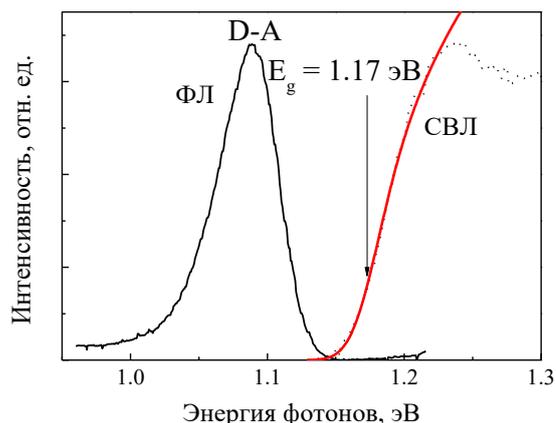


Рисунок 4. Спектры ФЛ и СВЛ тонкой пленки CIGSe , снятые при 4.2 К

соответствии энергии детектирования максимуму полос ФЛ ~ 1.089 эВ. В качестве источника возбуждения использовалась вольфрамовая лампа накаливания мощностью ~ 200 Вт, плотность мощности возбуждения составляла ~ 0.001 Вт/см². Математическая обработка СВЛ была проведена с использованием следующей зависимости [10]:

$$\alpha \propto \int_0^{\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{E_g - E_{g,mean}}{\sigma}\right)^2\right) \left(\frac{\sqrt{h\omega - E_g}}{h\omega}\right) dE_g,$$

где α – коэффициент поглощения, σ – стандартное отклонение, E_g – ширина запрещенной зоны, $E_{g,mean}$ – среднее значение ширины запрещенной зоны, $h\omega$ – энергия фотонов.

Оцененное значение ширины запрещенной зоны E_g для тонких пленок CIGSe (исходной и имплантированных водородом) составило $\sim 1.17 \pm 0.005$ эВ. Зная энергетическое положение полос P1 и P2, можно оценить положение связанных с ними глубоких акцепторных уровней радиационно-индуцированных дефектов в запрещенной зоне твердых растворов CIGSe. Эти значения составили ~ 0.25 эВ и 0.40 эВ для полос ФЛ P1 и P2, соответственно. Сопоставление полученных данных с известными теоретическими расчетами энергетических уровней дефектов в соединении CIGSe [11] позволяет сделать предположение о природе образуемых дефектов в тонких пленках при имплантации водорода. Это могут быть атомы меди, замещающие индий V_{In} , комплексы вакансий меди и селена $V_{Cu}-V_{Se}$ или вакансии индия V_{In} .

Работа выполнена по программе ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии» – 2.56 и проекту БРФФИ Ф18М – 042 и гранта Российского научного фонда №17-12-01500.

- [1] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillite. Prog. Photovolt.: Res. Appl. 26 (1), 3 (2018).
- [2] Q. Cao, O. Gunawan, M. Copel, K.B. Reuter, S.J. Chey, V.R. Deline, D.B. Mitzi. Adv. Energy Mater. 1 (5) 845 (2011).
- [3] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla. Phys. Stat. Sol. RRL. 10 (8), 583 (2016).
- [4] A. Jasenek, U. Rau. J. Appl. Phys. 90 (2) 650 (2001).
- [5] M.V. Yakushev, R.W. Martin, F. Urquhart, A.V. Mudryi, H.W. Schock, J. Krustok, R.D.Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson. Jap. J. Appl. Phys. 39-1, 320 (2000).
- [6] M.V. Yakushev, M.A. Sulimov, J. Marquez-Preieto, I. Forbes, J. Krustok, P.R. Edwards, V.D.Zhivulko, O.M. Borodavchenko, A.V. Mudryi, R.W. Martin. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 168, 69 (2017).
- [7] A.V. Mudryi, V.F. Gremenok, A.V. Karotki, V.B. Zalesski, M.V. Yakushev, F. Luckert, R.W.Martin. J. Appl. Spectroscopy 77 (3), 371 (2010).
- [8] A.V. Karotki, A.V. Mudryi, M.V. Yakushev, F. Luckert, R.W. Martin. J. Appl. Spectroscopy 77 (5), 668 (2010).
- [9] M.V. Yakushev, I.I. Ogorodnikov, V.A. Volkov, A.V. Mudryi. J. Vac. Sci. Technol. A 29 (5), 051201 (2011).
- [10] T. Gokmen, O. Gunawan, T.K. Todorov, D.B. Mitzi. Appl. Phys. Lett. 103 (10), 103506 (2013).
- [11] J. Pohl, K. Albe. Phys. Rev. B. 87 (24), 245203 (2013).

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ ВОДОРОДА С ЭНЕРГИЕЙ 10 КЭВ

¹Бородавченко О.М.*, ¹Живулько В.Д., ¹Мудрый А.В., ^{2,3}Якушев М.В., ²Сулимов М.А.

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь

²Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

* *riayue@yandex.by*

Среди материалов, используемых для создания солнечных элементов, особое место занимают многокомпонентные твердые растворы со структурой халькопирита $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe) [1–3]. Прямозонный характер оптических переходов, возможность подбора химического состава твердых растворов CIGSe со значениями ширины запрещенной зоны $E_g \sim 1.2 - 1.4$ эВ, оптимально приближенной к максимуму спектрального распределения солнечного излучения, и высокий коэффициент поглощения $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ позволяют создавать высокоэффективные тонкопленочные солнечные элементы на основе этого материала. На сегодняшний день максимально достигнутое значение коэффициента полезного действия солнечных элементов на основе CIGSe составляет $\sim 22.6\%$ [4]. По прогнозу специалистов, создающих полупроводниковые фотопреобразователи солнечной энергии, тонкие пленки CIGSe являются одними из наиболее перспективных материалов для дальнейшего практического применения. Облучение высокоэнергетическими частицами (электроны, протоны и др.) солнечных элементов на основе CIGSe позволило установить высокую радиационную стойкость их характеристик по сравнению с аналогичными параметрами солнечных элементов на основе Si, CdTe, GaAs и др. [5,6]. В настоящей работе представлены новые данные по изменению оптических свойств тонких пленок твердых растворов CIGSe, имплантированных ионами водорода.

Поликристаллические тонкие пленки твердых растворов CIGSe осаждались на натрийсодержащие стеклянные подложки методом испарения исходных высокочистых элементов [7,8]. Толщина пленок составляла $\sim 1.4 - 1.5$ мкм. Пленки CIGSe имплантировались ионами водорода с энергией 10 кэВ и дозой $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, температура имплантации составляла 100°C . Исследования проводились с использованием низкотемпературной ($\sim 4.2 \text{ K}$) фотолюминесценции. Возбуждение неравновесных носителей заряда в пленках CIGSe осуществлялось с применением твердотельных лазеров с длиной волны излучения $\sim 532 \text{ нм}$ и $\sim 405 \text{ нм}$ и плотностью мощности в диапазоне $\sim 0.1 - 8.0 \text{ Вт/см}^2$.

На рис. 1 в качестве примера в логарифмическом масштабе представлена зависимость спектров фотолюминесценции (ФЛ) необлученной тонкой пленки CIGSe от плотности мощности лазерного излучения, снятая при непосредственном погружении образца в жидкий гелий с использованием специального криостата. Длина волны возбуждающего лазерного излучения составляла $\sim 405 \text{ нм}$. В спектре ФЛ присутствует интенсивная полоса ближкромой люминесценции с максимумом $\sim 1.125 \text{ эВ}$. С увеличением плотности мощности возбуждения полоса смещается в область высоких энергий с коэффициентом j -shift $\sim 10.2 \text{ мэВ}$ при изменении плотности мощности возбуждения на один порядок. Полоса D-A относится к излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда на ростовых дефектах структуры донорного и акцепторного типов, находящихся под сильным влиянием флуктуаций локального потенциала в кристаллической решетке твердых растворов CIGSe.

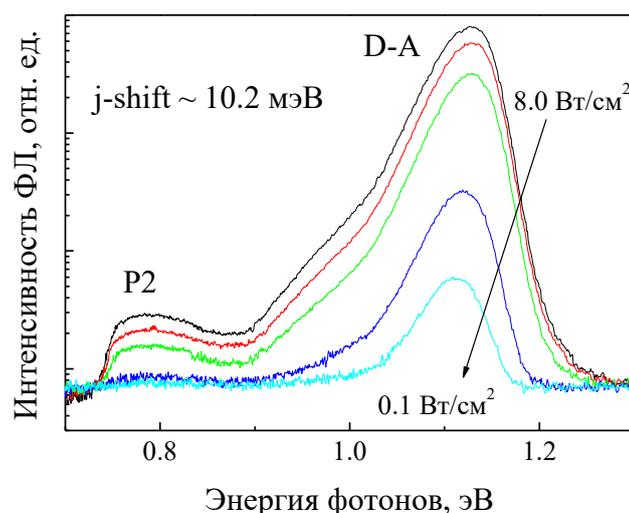


Рисунок 1. Зависимость спектров ФЛ необлученной пленки CIGSe от плотности мощности лазерного возбуждения, снятая при температуре 4.2 К

В низкоэнергетической области спектров ФЛ присутствует слабоинтенсивная полоса P2 с максимумом ~ 0.77 эВ, которая обусловлена оптическими переходами электронов из зоны проводимости на глубокие акцепторные уровни дефектов, образованных из-за отклонения состава от стехиометрии при формировании тонких пленок CIGSe при высоких температурах.

На рис.2 в логарифмическом масштабе приведены спектры ФЛ тонких пленок CIGSe, облученных ионами водорода с энергией 10 кэВ и дозой $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, снятые при возбуждении неравновесных носителей заряда лазерами с длиной волны излучения 405 нм и 532 нм в диапазоне плотности мощности $\sim 0.1 - 8.0 \text{ Вт/см}^2$. Как видно на рис. 2, облучение приводит к значительному увеличению интенсивности низкоэнергетической полосы P2 ~ 0.77 эВ и появлению дополнительной полосы P1 ~ 0.92 эВ, что указывает на образование новых оптически активных дефектов и увеличение концентрации ростовых дефектов, ответственных за появление полосы P2 в спектрах ФЛ при ионной имплантации водорода. Сравнительный анализ относительных интенсивностей полос D-A, P1 и P2, представленных на рис. 1 и рис. 2, указывает на то, что образование радиационно-индуцированных дефектов в пленках CIGSe приводит к перераспределению каналов излучательной рекомбинации. На рис. 2а видно, что при наличии излучательной рекомбинации на ионно-индуцированных дефектах относительная интенсивность D-A полосы ближней ФЛ уменьшается. Кроме этого при одинаковой плотности мощности лазерного возбуждения D-A полоса значительно смещается в область низких энергий по отношению к её спектральному положению для необлученных пленок, рис. 1 и рис. 2а. Спектры ФЛ, полученные с использованием двух лазеров, отличаются заметным перераспределением интенсивностей полос ближней люминесценции D-A и полос, обусловленных рекомбинацией на радиационно-индуцированных дефектах, P1 и P2. На рис. 2 видно, что интенсивность полосы P2 в спектре тонкой пленки CIGSe, снятой при возбуждении неравновесных носителей заряда лазером с длиной волны 405 нм, превосходит интенсивность полосы D-A. Однако подобный эффект не наблюдается в случае использования лазера с длиной волны 532 нм, обладающего большей глубиной проникновения. Этот эффект может быть объяснен различной глубиной проникновения лазерного излучения для длин волн ~ 405 нм и ~ 532 нм и различным характером распределения радиационно-индуцированных

дефектов, ответственных за появление в спектрах ФЛ полос D-A, P1 и P2, по толщине пленок. Эксперименты показали, что при увеличении плотности мощности возбуждения, энергетическое положение полос P1 и P2 не изменяется, что свидетельствует о рекомбинации на глубоких энергетических уровнях радиационно-индуцированных дефектов.

На рис. 3 приведена зависимость энергетического положения полосы D-A в спектрах ФЛ, зарегистрированных с использованием двух типов лазеров. Как видно на рис. 3, спектральное положение D-A полосы, в зависимости от плотности мощности лазерного

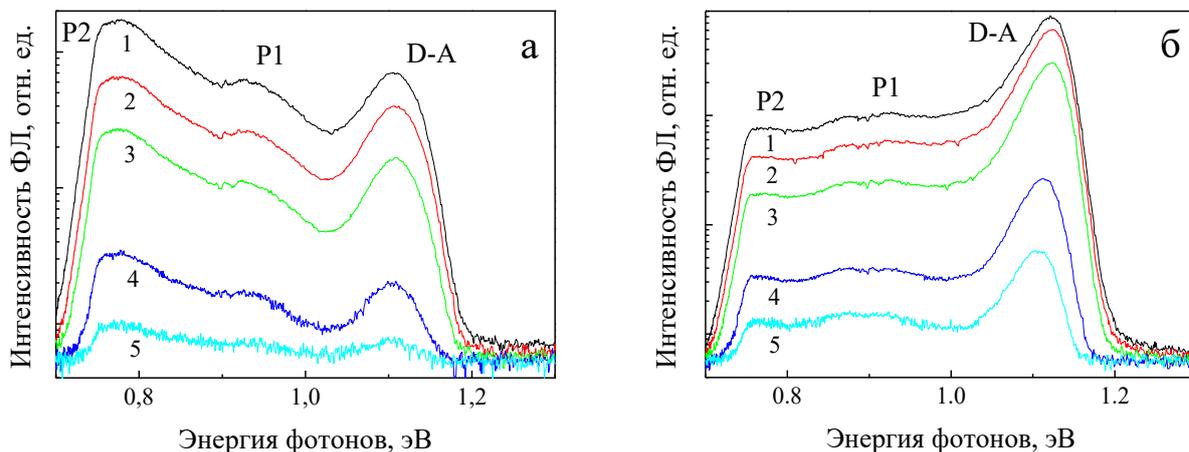


Рисунок 2. Зависимость спектров ФЛ тонких пленок CIGSe, облученных ионами водорода, от плотности мощности лазерного возбуждения с длиной волны а – 405 нм и б – 532 нм: 1 – 8.0 Вт/см², 2 – 4 Вт/см², 3 – 1.7 Вт/см², 4 – 0.6 Вт/см², 5 – 0.1 Вт/см²

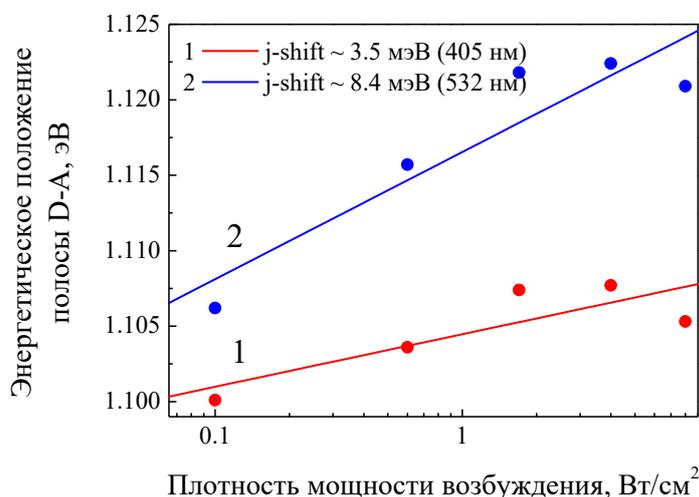


Рисунок 3. Зависимость спектрального положения D-A полос ФЛ от плотности мощности лазерного излучения с длиной волны ~ 405 нм и ~ 532 нм

излучения для длин волн ~ 405 нм и ~ 532 нм, характеризуется различными значениями коэффициента j-shift ~ 3.5 мэВ и 8.4 мэВ, соответственно. Необходимо отметить, что для необлученных тонких пленок CIGSe численное значение коэффициента j-shift составляло ~

10.2 мэВ. Основываясь на этом можно предположить, что радиационно-индуцированные дефекты активно взаимодействуют с ростовыми донорами и акцепторами, энергетические уровни которых локализованы вблизи экстремумом зоны проводимости и валентной зоны, соответственно. Значительное уменьшение коэффициента j -shift указывает на «залечивание» ростовых дефектов радиационно-индуцированными дефектами и уменьшение величины локального кристаллического поля в сильно разупорядоченных твердых растворах CIGSe. Следствием этого является изменение степени компенсации энергетических состояний вблизи разрешенных энергетических зон и улучшение электронных свойств сильно легированных исходных пленок CIGSe.

Работа выполнена по программе ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии» – 2.56 и проекту БРФФИ Ф18М – 042 и гранта Российского научного фонда №17-12-01500.

- [1] A. Polman, M. Knight, E.C. Garnett, B. Ehrler, W.C. Sinke. *Science* 352 (6283), 307 (2016).
- [2] T. Nishimura, S. Toki, H. Sugiura, K. Nakada, A. Yamada. *Prog. Photovol.: Res. Appl.* 26 (4), 291 (2018).
- [3] M.A. Contreras, L.M. Mansfield, B. Egaas, J. Li, M. Romero, R. Noufi, E. Rudiger-Voigt, W.Mannstadt. *Prog. Photovol.: Res. Appl.* 20 (7), 843 (2012).
- [4] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla. *Phys. Stat. Sol. RRL*. 10 (8), 583 (2016).
- [5] M. Imaizumi, T. Sumita, S. Kawakita, K. Aoyama, O. Anzawa, T. Aburaya, T. Hisamatsu, S.Matsuda. *Prog. Photovol.: Res. Appl.* 13, 93 (2005).
- [6] K. Weinert, A. Jasenek, U. Rau. *Thin Solid Films* 431–432, 453 (2003).
- [7] M.V. Yakushev, R.W. Martin, J. Krustok, A.V. Mudryi, D. Holman, H.W. Schock, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson. *Thin Solid Films* 387 (1), 201 (2001).
- [8] B. Dimmler, M. Powalla, H.W. Schock. *Prog. Photovol.: Res. Appl.* 10, 149 (2002).

ROASTING OF CERAMIC MATERIALS WITH THE NEGATIVE TEMPERATURE RESISTANCE COEFFICIENT OF RECOVERY ATMOSPHERE

Bokhan Yu.I., Varnava A.A.*

Vitebsk branch Educational Establishment "The Belarus State Academy of communication",
Belarus, Vitebsk, 210604, street Ilinsky, 45.

**anastasya.varnava@gmail.com*

Increase of thermoelectric quality factor in nanomaterial's is connected with two physical phenomena [1]:

- The reduction of grid thermal conductivity is caused by occurrence of numerous borders of partition, that are effective centers of dispersion for phonons, but make small impact on electronic transport;
- Augmentation of width of the forbidden region with simultaneous augmentation of density of states near the Fermi level; although, in this case, electric conductivity decreases, but thermal e.m.f. increases that under certain conditions it can lead to increase of the vigor factor.

However for creating of semi-conductor properties in nanocrystalline ceramic materials of we can use the method of roasting in the recovery atmosphere [2-3]. Such method, together with usage of the materials with NTRC allows to raise efficiency of the thermal cells, especially in the field of high temperatures where ceramic materials, are the steadiest. It is possible to create both n - and p - phylum type of conductivity by selection of composition of gas atmosphere.

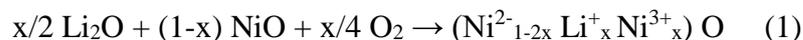
In thermoelectric nanocomposites the size of grain does not exceed several tens nanometers. It is obvious that for increasing of thermoelectric performance efficiency, the following condition is necessary: the size of grain should be less, than the average length of free run of phonons, but more than the average length of free run of charge carriers (electrons or holes). In this case phonons on intercrystalline borders, disperse more effectively and it leads to stronger reduction of thermal conductivity (at the expense of reduction of grid contribution), in comparison with electric conductivity reduction, providing total increase of thermoelectric quality factor.

It is obvious that in nanocomposites the lobe of intercrystalline borders will increase with the reduction of aggregate size, it will lead to consecutive depressing of thermal conductivity of the material. It is natural that dispersion of electrons on intercrystalline borders will take place leading to the reduction of their motility. However the thermal conductivity reduction in volume nanocomposites can be more essential, than electric conductivity reduction. Thus, volume nanocomposites, consisting from nano the grains of the thermoelectric material that are divided by intercrystalline borders, can potentially possess high thermoelectric efficiency. They will have electric conductivity high and low thermal conductivity simultaneously.

Oxides ceramic materials may be transferred into semiconductor state by means of process of operated valence. For this purpose, different methods are used, such as, a restoration method, i.e. ceramics furnacing in the regenerative medium [3-4], univalent substitution are routinely used. In this case it is possible to receive comprehensible conductivity, at conservation of low thermal conductivity.

So, for example, some series of spinels, at isomorphs substitution are transferred in to a state of the semi-conductor conductivity, possessing conductivity with NTRC [5]. Oxide doping of nickel by lithium leads to sharp augmentation of conductivity at the expense of changing lithium ions into

nickel ions in octahedral positions. The formation of the solid solution with uncompensated charge allows to create different types of conductivity by the variation of lithium concentration.



Similar reaction takes place when CO is replaced. If it is possible to omit superfluous oxygen, the solution of oxides receives the additional uncompensated charge in octahedrons spinel, and that process leads to conductivity augmentation. It follows that having combined doping with roasting in the recovery medium, it is possible to receive ceramic materials with adjustable conductivity. You should mind that thermal ceramic conductivity is defined by the phonon mechanism with characteristic wave length ~ 5-10 microns and creating necessary grain frame of ceramics it is possible to achieve substantial increase of quality factor of the material. In the capacity of the model can observe the multilayered thermocouple consisting of ceramic materials: perovskite in the capacity of dielectric such as solid solutions based on families of titanates of barium, strontium and lead and oxides manganese, nickel and cobalt in the capacity of electrodes of thermo branches allows creating multilayered frames [1].

Let's consider as model of spinels recovery NiMn_2O_4 and CoMn_2O_4 in a gaseous medium received by conversion CO_2 and H_2O over Carboneum. The calculation shows that such reactions happen in some stages. It is difficult to analysis all reactions, we will illustrate calculation on the reactions defining composition of a gaseous environment.

Let us observe reaction of partial restoration of nickel from oxide for replacement oxide lithium in octahedral positions a rule. For this purpose, we count change of potential of Gibb's and, on its basis, demanded concentration CO. Such reaction it is representable in an aspect:



Whether in this case Ni^+ substitutes Li^+ and introduces additional distortion in a lattice because of difference in ionic radiuses ($\text{Li}^+ \sim 0,68\text{\AA}$; $\text{Ni}^+ \sim 0,70\text{\AA}$) [6]. The calculation of conditions of a leakage of reaction (2) shows that over the range temperatures 700 – 900K reaction is allowed thermodynamically, and from temperature 800K and kinetically [7]. It matches to experimental results known from the literature on nickel restoration by various gases [8-9].

Thus, kinetically, recovery reactions take place in demanded atmosphere and there is no necessity of a pre-treatment of medium. Using diagrams of Ellingem-Richardson-Dzheffez, we see that at the yielded temperatures cobalt and nickel recovery descends simultaneously. It allows to create simple adjustment of temperature necessary degree of restoration in spinels.

The joint analysis of the received expressions shows that thermodynamically reactions are resolved with $T \approx 500\text{K}$, and kinetically proceed with sufficient speed with $T \approx 700\text{K}$. The recovery of nickel oxides and cobalt thermodynamically is possible with $T \approx 700\text{K}$. Reaction $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ takes place with $\Delta G_0 = 43462 + 6,121T \lg T - 62,746T$ – is potential change of Gibbs at temperature T and $\lg K_p = -9500T^{-1} - 1,338 \lg T + 13,715$ – an equilibrium constant. Reaction $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ has with $\Delta Z_0 = 35730 + 6,121T \lg T - 55,403T$ and $\lg K_p = -7811T^{-1} - 1,338 \lg T + 12,170$ accordingly [9-10].

For reaction (2) condition performance is required:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (1/P_{\text{CO}}) \quad (3)$$

where ΔG^0 -standard energy of Gibb's for reaction (2), R - a universal gas constant, P_{CO} - a partial pressure CO. The equation (3) is necessary for solving together with (2) and the equations of a leakage of gas reactions.

To define necessary concentration CO it is required to consider following moments. Nickel restoration on reaction (2) is full. However according to the equation (1) restoration is necessary partial, according to a stoichiometry. It is necessary not to destroy structure of spinel's. Thus, the

system of the equations becomes complicated in view of emersion of extents in composed, defining calculation of change of potential of Gibb's.

It is necessary to notice that at such temperatures there is a restoration to manganese metal. Calculation shows that manganese is reduced to the bivalent state and does not variate the position in a grid. At the same time nickel and cobalt, are restored to a monovalent state and provide **n** and **p** conductivity accordingly.

Calculation of concentration with was spent on cumulative system of the equations in which in the capacity of the initial standard potentials of Gibb's have been chosen. Changes of thermal capacities and temperature dependences of factors in limits before certain temperatures it was neglected. Calculation showed that for value maintenance $x=0.1$ in the equation (1) in case of replacement with lithium nickel it is necessary to create in the reactor a relationship of partial pressures CO_2 and H_2O concerning 7,8/2,2. Naturally, such calculation the confidant also depends on temperature in the reactor. Calculation is executed in program MATLAB 8.0.

As a result of calculation, it is gained that the interval of temperatures at which the necessary relationship a component is provided is necessary on a range 850-940K. That a little above than on the diagramme of Ellingem-Richardson-Dzheffez. In too time calculation confirmed basic conformity of the gained result known [11].

The researches made it possible to construct the model of ceramic semi-conductor branches from the materials with NTRC for the thermal cells. The calculation has shown that roasting in complex regenerative medium on the basis of carbonic gas and water conversion over Carboneum is represented perspective for production of thermobatteries of the big size. Besides, the offered technology allows realizing various designs of thermal cells in multilayered frame simple methods of silk-screen printing: from the elementary to spiral ones.

- [1] L.I. Anatyshuk. Journal of Thermoelectricity №2. P.7-20 (2007).
- [2] D.R. Clarke. Oxide Thermoelectric Devices: A Major Opportunity for the Global Ceramics Community. / 5th International Congress on Ceramics, Beijing, August (2014).
- [3] I. J. Terasaki Appl. Phys. 110. 053705. (2011).
- [4] A.. J. Feteira Am. Ceram. Soc. vol.92. №5. p.967-983. (2009)
- [5] Li Guanchen, Eric Tea, Jianqiu Huang First principle thermodynamic study of oxygen vacancy at metal/oxide interface. - arXiv:1611.03411v1 [cond-mat.mtrl-sci] 10 Nov (2016)
- [6] H. Gamsjäger, J. Bugajski, T. Gajda, R. J. Lemire, W.Preis. Chemical thermodynamics of Nickel, Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Co-operation and Development, Ed., vol. 6, Chemical Thermodynamics, Amsterdam, The Netherlands, p 623 (2005)
- [7] Khachatur V. Manukyan, Arpi G. Avetisyan, Christopher E. Shuck, Hakob A. Chatilyan, Sergei Rouvimov, Suren L. Kharatyan. J. Phys. Chem. C.119 (28). p16131–16138 (2015)
- [8] Song CHEN, Shu-qiang GUO, Lan JIANG, Yu-ling XU, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. p. 25. 3133–3138. – 2015
- [9] B. I. Bondarenko. Restoration of oxides of metals in complex gas systems. - Kiev. "Navukova Dumka". p. 387 (in Rus.) (1980)
- [10] M. Hamdani, R.N. Singh, P. Chartier. Int. J. Electrochem. Sci. 5. p. 556 – 577 (2010)
- [11] Tobias Binniger, Rhiyaad Mohamed, Kay Waltar, Emiliana Fabbri, Pieter Levecque, Rüdiger Kötz, Thomas J. Schmidt,. Scientific Reports. p. 1-7. (16 July. 2015).

ПЛЕНКИ СУЛЬФИДА ОЛОВА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В УСТРОЙСТВАХ ФОТОЭЛЕКТРОНИКИ

¹Буданов А.В., ¹Власов Ю.Н.*, ¹Котов Г.И., ²Рембеза Е.С., ²Руднев Е.В.

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Россия, г. Воронеж, пр-т Революции, 19

²Воронежский государственный университет,
Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1

* *youramail@mail.ru*

Сульфиды олова как прямозонные полупроводники имеют ширину запрещённой зоны от 1 эВ до 3 эВ в зависимости от соотношения элементов в соединении и кристаллизуются в виде устойчивых фаз α -SnS, α -SnS₂ и α -Sn₂S₃ [1]. Тип проводимости сульфидов олова определяется наличием вакансий в катионной или анионной подрешётке, что не требует дополнительного легирования [2]. Привлекательность этих материалов для разработки тонкоплёночных солнечных элементов (СЭ) обусловлена их нетоксичностью и высокой поглотительной способностью в диапазоне длин волн солнечного света. Наибольший достигнутый коэффициент полезного действия (КПД) однопереходных тонкоплёночных СЭ на основе SnS составляет всего 5 %, что далеко до теоретического предела в 32 % [3]. Малое время жизни, низкая подвижность и рекомбинация фотоактивированных носителей заряда на границах зерен приводит к существенному снижению КПД фотоэлемента. Известные методы получения тонких плёнок сульфида олова, такие как спрей-пиролиз, жидкофазная и парогазовая эпитаксии, электронно-лучевое испарение, термическое испарение, осаждение атомарных слоев не позволяют получить крупноблочные кристаллические фазы без дополнительного отжига [3]. Дополнительный отжиг с одной стороны приводит к укрупнению кристаллитов, но с другой стороны вызывает увеличение концентрации дефектов кристаллической структуры пленки и способствует прохождению химических реакций на гетерограницах изготавливаемых СЭ из-за высокой реакционной способности Sn и S. Таким образом, необходимо для создания СЭ формирование слоёв SnS необходимой толщины и достаточного размера зёрен без дополнительных технологических процессов типа отжига.

В данной работе тонкие (толщиной до 1 мкм) пленки SnS на подложках Si(111) и стекле получены методом термического отжига металлического слоя олова в парах серы. В качестве реактора использовался квазизамкнутый объем из графита, размещенный в вакууме. Температура подложки и источника серы контролировались и управлялись независимо друг от друга. Найдены достаточные технологические условия для обеспечения сульфидирования металлического слоя: температура подложки (от 320°C до 350°C), время обработки (от 10 до 30 минут) и парциальное давление паров серы (0,5 Па).

Из исследования спектральных характеристик поглощения тонких плёнок сульфида олова различной толщины на стеклянной подложке определена зависимость показателя поглощения от длины волны падающего света (рисунок 1). В исследованных спектрах можно выделить четыре участка, на которых поглощение обусловлено прямозонными переходами (линеаризуются в масштабе $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$, где α – показатель поглощения) и один участок (линеаризуется в масштабе $(\alpha)^{1/2}$ от $h\nu$), соответствующий непрямозонным переходам. По соответствующим участкам спектров определены значения энергий ширины запрещённой зоны, диапазоны длин волн и величины энергий представлены на рисунке 1. Энергия 2,97 эВ соответствует прямозонным переходам в нанокристаллических плёнках SnS₂, для которых

ширина запрещённой зоны оптическими методами определена как 3,05 эВ [4]. Энергия 1,87 эВ соответствует переходам в соединении Sn₂S₃. Для полученных спреи-пиролизом плёнок Sn₂S₃ ширина запрещённой зоны определена как 2,0 эВ авторами [5]. Энергии 1,60 эВ и 1,19 эВ соответствуют оптическим переходам в SnS. Переходы с энергиями 1,600 эВ и 1,296 эВ происходят при поглощении поляризованного света для E||[001] и E||[010] соответственно [6]. Наиболее интенсивное поглощение света наблюдается в диапазоне длин волн 390÷470 нм при непрямозонных переходах в SnS, что по-нашему мнению свидетельствует о преимущественном содержании в плёнке именно фазы SnS. Это подтверждается рентгенофазовым анализом синтезированных плёнок (рисунок 2).

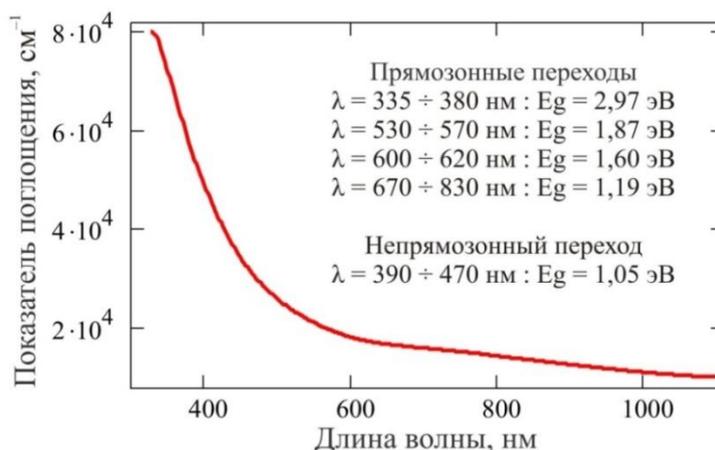


Рисунок 1. Зависимость показателя поглощения пленки сульфида олова от длины волны падающего света. Толщина слоя сульфида олова 0,3 мкм

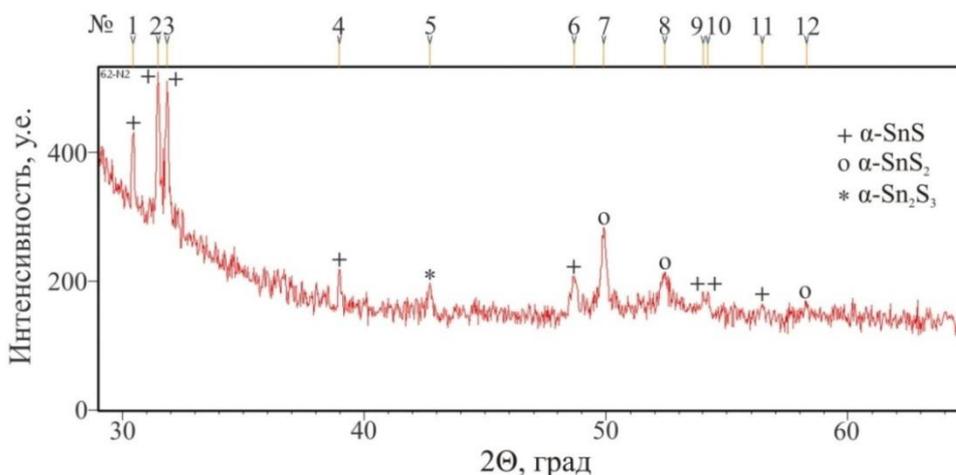


Рисунок 2. Дифрактограмма пленки сульфида олова, полученной на подложке Si(111) при температуре 350°C. Измерение проведено на длине волны рентгеновского излучения 15,406 нм (Cu K-α1). Толщина плёнки 0,5 мкм

На дифрактограмме (рисунок 2) 8 пиков (отмечены знаком +) соответствуют орторомбической фазе SnS пространственной группы симметрии Pnma, 3 пика (отмечены o) соответствуют гексагональной фазе SnS₂ (P-3m1) и 1 пик (отмечен *) – орторомбической фазе Sn₂S₃ (Pnma). Наибольшую интенсивность имеют пики, отвечающие отражениям от кристаллографических плоскостей (111) и (101), что является следствием ориентирующего

действия кристаллической подложки Si(111), которое не проявляется на стеклянных подложках.

Для перехода к технологии изготовления СЭ на основе гетероперехода n-ZnS/p-SnS как наиболее перспективного за счет высокого напряжения холостого хода СЭ (до 0,9 В) [7] проведён расчет оптимальных толщин фоточувствительных слоев SnS. Такая задача решена путем моделирования вольт-амперных характеристик СЭ. В модели для оценки доли фотонов, проникающих на определенную глубину фотоактивного материала, использовались спектральная зависимость коэффициента поглощения от длины волны $\alpha(\lambda)$ (рисунок 1) и спектральное распределение интенсивности солнечного света. Число поглощённых фотонов на определённой глубине поглотителя задавало число фотогенерированных электронно-дырочных пар. Рассеяние неосновных носителей заряда в n-ZnS и p-SnS определялось через диффузионные длины, значение L_p для n-ZnS бралось из литературных данных [7], а L_n для p-SnS – варьировалось. Установлено, что оптимальная толщина слоя SnS не превышает 1 мкм (рисунок 3).

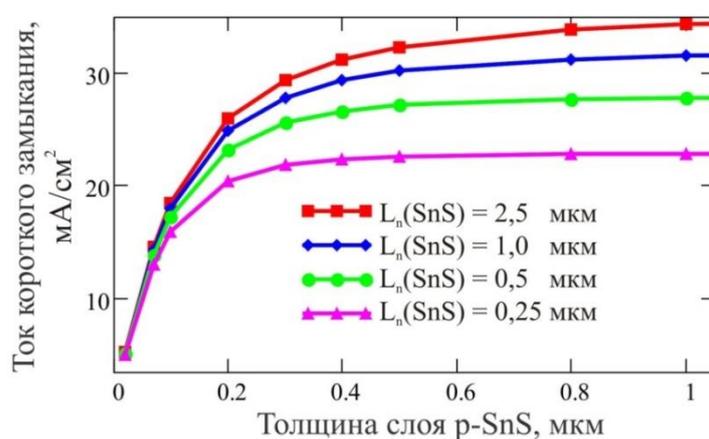


Рисунок 3. Зависимости силы тока короткого замыкания от толщины слоя p-SnS для гетероперехода n-ZnS/p-SnS, при различных значениях диффузионной длины неосновных носителей заряда в пленке p-SnS

Таким образом показано, что приемлемых значений тока короткого замыкания можно достичь уже при диффузионной длине $L_n \sim 0,5$ мкм. Это соответствует вполне достижимым значениям подвижности электронов в слое p-SnS от 10 до $100 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и времени жизни от 10 до 1 нс, соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-32-00971\18 – мол_а.

- [1] Lee A. Burton, D. Colombara. Chem. Mater. 25, 4908 (2013).
- [2] W. Albers, C. Haas, H. J. Vink, J. D. Wasscher. J. Appl. Phys. 32, 2220 (1961).
- [3] R. Chakraborty, V. Steinmann, N. M. Mangan. Appl. Phys. Lett. 106, 203901 (2015).
- [4] S.K. Panda, A. Antonakos, E. Liarokapis, S. Bhattacharya, S. Chaudhuri. Mater. Res. Bull. 42, 576 (2007).
- [5] M. Khadraoui, N. Benramdane, C. Mathieu, A. Bouzidi, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, R. Desfeux. Solid State Commun. 150, 297 (2010).
- [6] M. Parenteau, C. Carlone. Phys. Rev. B 41, 5227 (1990).
- [7] Jiaxiong Xu, Yuanzheng Yang. Energy Conversion and Management 78, 260 (2014).

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СТРУКТУРАХ a-Ge/Si и c-Ge/Si

¹Гацкевич Е.И. *, ²Ивлев Г.Д., ²Прокопьев С.Л., ³Баязитов Р. М., ³Баталов Р.И.

¹Белорусский государственный университет, 220030, РБ, г. Минск,
пр. Независимости, 4

²Белорусский национальный технический университет, 220030, РБ,
г. Минск, пр. Независимости, 65

³Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, 420029, Россия,
г. Казань, Сибирский тракт, 10/7

*gatskevich@bntu.by

В технологии создания излучателей и фотоприёмников на основе германия эффективным методом может быть импульсная лазерная обработка (ИЛО) [1]. В настоящей работе исследованы лазерно - индуцированные процессы в тонких плёнках Ge на кремниевых подложках. Использовались плёнки двух типов. Первые плёнки были выращены методом молекулярно - пучковой эпитаксии, то есть на кристаллической подложке выращивалась плёнка кристаллического Ge (c-Ge/Si). Во втором случае тонкие плёнки Ge формировались методом ионно-лучевого распыления мишени [2], в результате получалась структура аморфная пленка Ge на полупроводниковой подложке (a-Ge /Si). Толщина плёнок составляла 200 нм.

Исследуемые образцы облучались пучком рубинового лазера (длительность импульса 70 – 80 нс по уровню 0,5) с заданными плотностями энергии W при неоднородности её распределения по облучаемой зоне не выше $\pm 5\%$. Одновременно проводилось оптическое зондирование зоны ИЛО путём детектирования отражённых от неё потоков зондирующего излучения с $\lambda_1 = 1,06$ и $\lambda_2 = 0,53$ мкм. Источником зондирующего излучения являлся лазер на стекле, активированном неодимом, работающий в режиме свободной генерации - генерации «гладкого» импульса длительностью 0,5 мс. Оба лазера работали в режиме взаимно синхронизированных одиночных вспышек.

Для одновременной регистрации выходного сигнала пирометрического датчика, детектирующего тепловое излучение зоны ИЛО в узкополосном спектральном интервале (с эффективной длиной волны $\lambda_e = 0,53$ мкм аналогично [3]), и сигнала фотоприёмника (фотоэлектронный умножитель ЭЛУ-ФТК), воспринимающего отражённое от указанной зоны зондирующее излучение ($\lambda = 1,06$ мкм), использовался двухканальный цифровой осциллограф В-424, связанный с компьютером. В экспериментах менялся как энергетический режим ИЛО образцов (т.е. плотность энергии W в лазерном пятне), так и кратность моноимпульсного облучения того или иного участка поверхности исследуемых объектов.

Для каждого типа образцов по данным оптического зондирования *in situ* зон ИЛО при последовательном повышении W установлены пороги W_{m1} и W_{m2} лазерно-индуцированного плавления плёнок a-Ge и c-Ge, которые составляют $\sim 0,2$ и $0,4$ Дж/см², соответственно. Значительное различие величин W_{m1} и W_{m2} связано с меньшей теплопроводностью аморфной фазы, бóльшим показателем поглощения на длине волны ИЛО и, вероятно, с не идеальностью теплового контакта плёнки a-Ge с подложкой. Этим объясняется также значительное различие энергетических порогов разрушения/абляции плёнок.

Получены экспериментальные зависимости пиковой яркостной температуры T_{pb} и времени существования расплава τ_m от плотности энергии облучения W , исследованы также многократные воздействия на один образец (рисунок 1). Из сравнения зависимостей $\tau_m(W)$,

относящихся к образцу a-Ge/Si, в частности, следует, что в исследованном интервале изменения W повторная ИЛО одной и той же области пластины приводит к заметно меньшей длительности существования расплавленного слоя. Это связано с переходом плёнки в поликристаллическое состояние, т.е. с кристаллизацией германия вследствие фазовых превращений, инициированных исходной ИЛО, и соответствующим изменением его оптических и теплофизических свойств. Кристаллическое состояние Ge в аналогичной ситуации при ИЛО образца c-Ge/Si не претерпевает существенного изменения и длительность лазерно-индуцированных фазовых переходов при повторной ИЛО остаётся практически той же (рис. 1,б). Величина τ_m при ИЛО того и другого образца линейно зависит W .

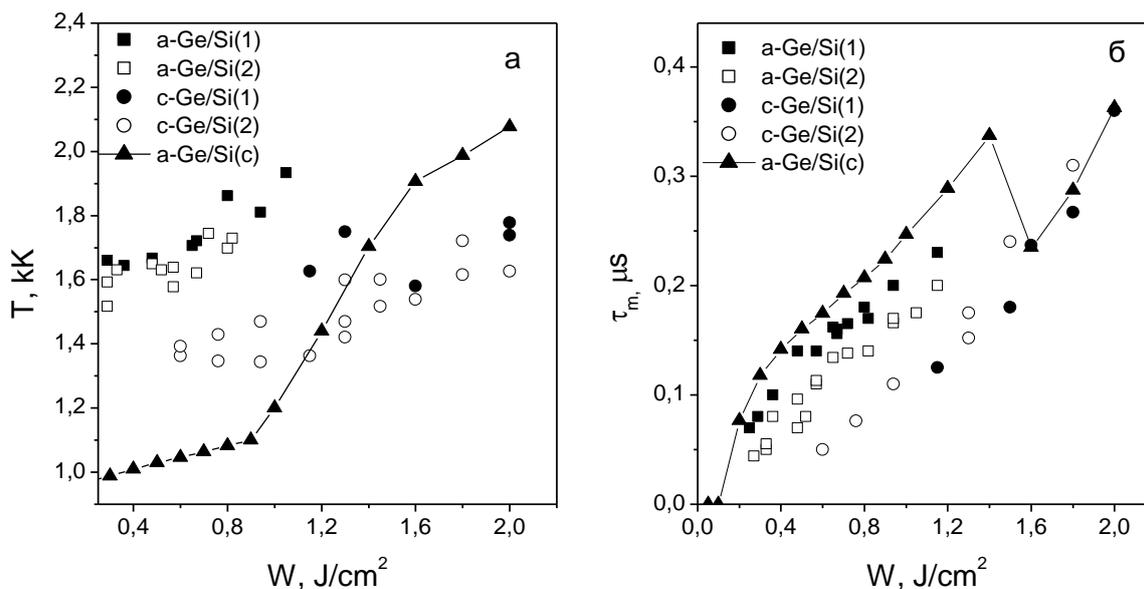


Рисунок 1. Пиковая яркостная температура поверхности зоны ИЛО (а) образцов a-Ge/Si и c-Ge/Si и длительность инициируемых в них фазовых превращений(б). 1 соответствует начальному ИЛО, 2 – повторному ИЛО, с- результаты вычислений

Относительно пирометрических измерений отметим, что значения температуры $T_{br}(W)$ при энергиях облучения $W < 0,6$ Дж/см² образца a-Ge /Si и менее $\sim 1,5$ Дж/см² - c-Ge /Si представляются явно завышенными из-за избыточной яркости свечения (зоны ИЛО), которая может быть связана с лазерной очисткой поверхности [4]. При плотностях энергии ИЛО выше указанных пиковая яркостная температура поверхности расплава Ge возрастает по мере увеличения W , следуя линейной зависимости.

Для более детальной интерпретации результатов экспериментов было проведено численное моделирование эффектов ИЛО. Моделирование лазерно-индуцированных процессов в структурах a-Ge/Si и c-Ge/Si выполнялось на основе решения задачи Стефана в одномерном приближении. При вычислениях учитывались температурные зависимости теплофизических и оптических параметров, а также их зависимость от фазового состояния вещества.

Свойства аморфного Ge существенно отличаются от свойств кристаллического Ge. В частности, его температура плавления (965 K) почти на 250 K ниже температуры плавления c-Ge (1210K), а скрытая теплота плавления в 1,5 раза меньше. Кроме того, аморфный Ge

обладает, как и все аморфные материалы, низкой теплопроводностью, что влияет на кинетику фазовых переходов. В зависимости от способа получения аморфного Ge его коэффициенты теплопроводности могут существенно различаться.

Расчитанные зависимости пиковой температуры поверхности и времени существования расплава от плотности энергии облучения приведены на рисунке 1. Видно, что при малых энергиях облучения расчёт даёт более низкие значения температур. При больших энергиях облучения - наоборот. Различие расчётных и экспериментальных данных по температуре поверхности объясняется следующими причинами. При измерениях фиксируется яркостная температура, а она, как известно, ниже истинной. Кроме того при малых энергиях облучения на экспериментальные данные оказывает влияние свечение поверхности при её лазерной очистке. Различие при больших энергиях возможно связано с изменением свойств переохлажденного расплава аморфного Ge и с изменением свойств Ge при отвердевании, то есть, вероятно, появляются вкрапления с поликристаллической фазой, в результате чего происходит изменение теплопроводности в сторону её увеличения, что приводит к более быстрому отводу тепла в подложку и, следовательно, более низким температурам. Данное явление в моделировании не учитывалось, то есть необходимо уточнение модели для данного диапазона плотностей энергий. При плотностях энергий, в которых вся расплавленная пленка находится при температуре выше или равной равновесной температуре плавления, при отвердевании образуется поликристаллический Ge (pc-Ge), свойства которого близки к свойствам кристаллического Ge. Как видно из графика при $W > 1,6 \text{ Дж/см}^2$ расчётные значения времени существования расплава для a-Ge/Si совпадают с экспериментальными значениями для c-Ge/Si.

Полученные температурные зависимости можно объяснить различными (в зависимости от плотности энергии облучения) последовательностями фазовых превращений. При W недостаточных для плавления всей плёнки и достижения в ней равновесной температуры плавления (1210 К) имеет место последовательность фазовых переходов $a\text{-Ge} \Rightarrow ol\text{-Ge} \Rightarrow a\text{-Ge}$ где ol-Ge соответствует переохлаждённому расплаву Ge. При W достаточных для достижения равновесной температуры плавления последовательность фазовых превращений меняется на $a\text{-Ge} \Rightarrow l\text{-Ge} \Rightarrow c\text{-Ge}$, где l-Ge обозначает равновесный расплав Ge. Изменение последовательности фазовых переходов приводит к тому, что в некотором диапазоне плотностей энергий облучения с ростом W наблюдается уменьшение τ_m . При повторном облучении имеет место последовательность $pc\text{-Ge} \Rightarrow l\text{-Ge} \Rightarrow c\text{-Ge}$, что и приводит к уменьшению времени существования расплава.

Таким образом, выяснено влияние плотности энергии и кратности воздействия наносекундного лазерного излучения на длительность и температурный режим фазовых превращений, инициируемых в тонкоплёночной германии на кремнии – происходящих в условиях ИЛО гетеросистем Ge/Si двух типов с разным структурным состоянием плёнки.

[1] Г.А. Новиков, Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, И.А. Файзрахманов, Г.Д. Ивлев, С.Л. Прокопьев. ЖТФ 85, № 3, 89 (2015).

[2] Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, И.А. Файзрахманов, Г.Д. Ивлев. Наноматериалы и наноструктуры XXI век, Изд. Радиотехника, Т.7, №4, 32 (2016).

[3] Г.Д. Ивлев, Е.И. Гацкевич. ЖТФ 82, №6, 69 (2012).

[4] Е.И. Гацкевич, Г.Д. Ивлев, А.М. Чапланов. Квантовая электроника 22, №8, 805 (1995).

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В ДИСКЕ КОРБИНО С МАГНИТНЫМ УПОРЯДОЧЕНИЕМ

Головчук В.И., Лукашевич М.Г.*

Белорусский государственный университет, Беларусь

* *Lukashevich@bsu.by*

В последние десятилетия не ослабевает интерес к изучению корреляции магнитных и гальваномагнитных характеристик твердотельных сред с магнитным упорядочением и разными механизмами переноса заряда при проявлении классических и квантовых размерных эффектов. В первую очередь это обусловлено возможностью быстрого и эффективного их применения при разработке гальваномагнитных датчиков широкого спектра применения в миниатюрном исполнении. Экспериментальные исследования в основном фокусируются на изучении этих явлений в тонко- и многослойных структурах, нанопроволоках и ансамблях магнитных наночастиц [1-2] и изучении влияния доменных стенок на протекание процессов переноса при перемагничивании таких сред [3-6]. В настоящее время в различных средах наблюдалось как увеличение, так и уменьшение сопротивления таких сред при наличии доменных стенок. Одним из эффективных способов выделения влияния доменных стенок на величину МС и вид его магнитолевой зависимости может быть изучение МС в диске Корбино с магнитным упорядочением. Целью работы явилось изучение особенностей гистерезиса МС при перемагничивании диска Корбино малой толщины с магнитным упорядочением при разных углах между плоскостью диска и направлением поля.

Тонкие магнитоупорядоченные пленки пермаллоя ($\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$) были получены методом ионно-лучевого распыления мишени на ситалловую подложку во внешнем магнитном поле $B = 0,01$ Тл. Толщина пленок варьировались в пределах $d = (80 - 280)$ нм. Образцы в виде диска диаметром 5 мм изготавливались методом фотолитографии и травления. Омические контакты в центре диска и по периферической окружности формировались нанесением на поверхность пленки легкоплавкого припоя, к которому припаивались медные проволочки. Магниторезистивный эффект измерялся при комнатной температуре и сканировании магнитного поля двух направлениях и разных углах φ между направлением поля и плоскостью диска в катушке Гельмгольца и электромагните с индукцией до 15 мТл и 1,5 Тл соответственно. Погрешность измерения индукции магнитного поля не превышала 1,5%, установки угла ± 30 , а разброс экспериментальных точек МС в худшем случае не превышал 10%.

На рис. 1 показаны петли гистерезиса МС диска Корбино толщиной $d = 120$ нм, измеренные при параллельной ($\varphi = 0^\circ$, кривая 1) и перпендикулярной ($\varphi = 90^\circ$, кривая 2) ориентации поле - плоскости диска. Стрелками указано направление изменения поля. В обоих случаях знак эффекта отрицателен. В слабом поле при этих φ величина МС не сильно отличается, в то время как при $B > 1$ Тл и $\varphi = 90^\circ$ оно почти в три раза больше.

Характерной особенностью протекания тока в диске Корбино является его растекание от центрального электрода к периферическому, при котором в магнитном поле выделение продольного МС в "чистом" виде невозможно при любом φ . При этом, когда $\varphi = 0^\circ$, только одна компонента протекающего в плоскости диска тока перпендикулярна намагниченности, в то время как при $\varphi = 90^\circ$ все компоненты тока перпендикулярны намагниченности насыщения, что и приводит к значительно большей величине измеряемого при $\varphi = 90^\circ$ отрицательного МС. Изменение наклона магнитолевой зависимости при $B > 0,75$ Тл (кривая 2 на рис. 1)

вызывается дополнительным вкладом появляющейся в сильном поле компоненты положительного лоренцевского МС, величина которой в такой геометрии измерений является наибольшей [7].

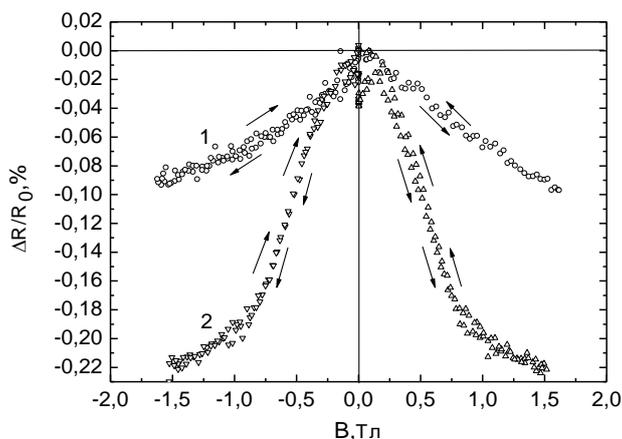


Рисунок 1. Гистерезис магнитосопротивления пермаллового диска Корбино при параллельной (1) и перпендикулярной (2) ориентации поле - плоскость диска

На рис. 1 также виден резкий и узкий пик отрицательного МС в области слабых ($B \sim 1$ мТл) полей, достигающий по величине до 0,5% и показанный на рис. 2 а, б и в при разных ϕ . Положение пика, его амплитуда и полуширина зависят от ϕ , а при $\phi = 90^\circ$ наблюдается инверсия знака МС на положительный (рис. 2 в). Подчеркнем, что при уменьшении магнитного поля до нуля, и повторном его увеличении в том же направлении пик МС не наблюдается. Следовательно, этот пик обусловлен рассеянием электронов движущимися при переманчивании доменными стенками.

Как и следовало ожидать из-за анизотропии формы, переманчивание диска в направлении перпендикулярном его плоскости происходит в значительно большем поле, а резкая перестройка доменной структуры при этом приводит к изменению знака МС на положительный (рис. 2 в) и колебательному характеру его величины. Такое изменение знака МС наблюдалось ранее в бислойных структурах сверхпроводник-ферромагнетик при смене типа магнитной структуры в ферромагнетике [8].

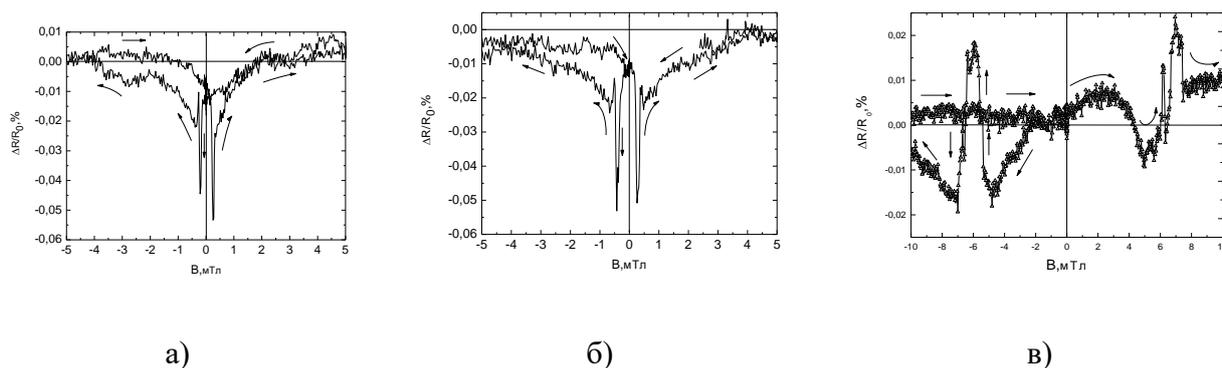


Рисунок 2. Петля гистерезиса МС в пермаллоевом диске Корбино при разных углах между направлением магнитного поля и плоскостью диска (а) – 0; (б) – 45 ; (в) – 90.

Известно, что в магнитных пленках толщиной меньше 20 – 30 нм устойчивой является граница Нееля, а при больших – Блоха [9]. Вместе с тем в пленках промежуточной толщины в интервале 30 -120 нм часто наблюдается чередование элементов блоховских и неелевских границ, так называемые границы с перевязками. Анализ показывает, что только при наличии

стенок Блоха, в которых изменение направления намагниченности в стенке перпендикулярно плоскости намагниченных доменов, $\varphi = 90^\circ$ возможно состояние, когда это направление параллельно протекающему току, что и приводит к смене знака МС. Более того, такое состояние не устойчиво и проявляется в виде колебаний, так как при дальнейшем увеличении поля намагниченность насыщения ориентируется перпендикулярно плоскости диска, т.е. перпендикулярно протекающему току.

Наличие магнитного упорядочения в диске Корбино из тонкой пленки пермаллоя приводит к отрицательному магниторезистивному эффекту независимо от ориентации направление магнитного поля – плоскость диска, и наблюдению колебаний величины МС в виде резкого пика в интервале полей $B = 0,2 - 8$ мТл только при перемагничивании диска. Установлено, что отрицательное МС, обусловленное анизотропией сопротивления магнитоупорядоченной среды, больше при взаимно перпендикулярной ориентации магнитное поле-плоскость диска, так как в этом случае все компоненты тока в плоскости диска перпендикулярны намагниченности насыщения. В области технического насыщения намагниченности анизотропное МС при $\varphi = 90^\circ$ показывает тенденцию к насыщению из-за дополнительного вклада положительной лоренцевской компоненты. При взаимно перпендикулярной ориентации магнитное поле-плоскость диска обнаружена инверсия знака магниторезистивного эффекта в пике с отрицательного на положительный, обусловленная перестройкой доменных стенок блоховского типа.

Список литературы:

- [1] T. R. McGuire, R. I. Potter. IEEE Trans. on Magnetics. – 1975. – Vol. 11, № 4. – P. 1018 – 1034.
- [2] X. Battle, A. Labarta. J. Phys. D: Appl. Phys. – 2002. – Vol. 35. – P. R15 – R42.
- [3] Lyadov N.M, Bazarov V.V, Vagizov F.G. Applied Surface Science. – 2016. – Vol.378, Is.. – p.114– 119.
- [4] U. Ruediger, J.Yu., S. Sung, A.D. Kent. Physical Review.– 1999. – Vol.59. – p.11914– 11918.
- [5] D.Ravelosona, A. Cebollada, F. Briones [et. al]. Physical Review.– 1999. – Vol.59. – p.4322– 4326.
- [6] J.F. Gregg W. Allen, k. Ounadjela [et. al]. Physical Review Letters.– 1996. – Vol.77.. – №8. – p.1580– 1583.
- [7] H. J. Lippman, F. Kurt. Zs. Naturforsch. – 1958. – Vol. 13 a, № 6. – p. 462 – 474.
- [8] А. Ю. Русанов, Т. Е. Голикова, С. В. Егоров. Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т.87, N3. – С. 204.
- [9] В.Г. Казаков. Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №1. – С. 107 – 114.

ИМПЕДАНС СТРУКТУР Al/SiO₂/n-Si,
ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА С ЭНЕРГИЕЙ 166 МэВ

¹Поклонский Н.А.*, ¹Горбачук Н.И., ²Шпаковский С.В., ³Скуратов В.А., ⁴Wiesck A.

¹Белорусский государственный университет,
220030, пр. Независимости 4, Минск, Республика Беларусь

²ОАО «Интеграл» 220064, ул. Корженевского 108, Минск, Республика Беларусь

³Объединенный институт ядерных исследований,
141980, ул. Жолио-Кюри 6, Дубна, Россия

⁴Ruhr-Universitaet Bochum,
D-44780, Universitaetsstrasse 150, Bochum, Germany

**poklonski@bsu.by*,

1. Регистрация вольт-фарадных характеристик (ВФХ) — традиционный метод контроля параметров облученных ионизирующим излучением приборных структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) [1, 2]. Однако, в вызванное облучением изменение емкости могут вносить вклад не только поверхностные состояния на границе раздела диэлектрик/полупроводник, но и радиационные дефекты в самом полупроводнике [3, 4], что осложняет анализ радиационных повреждений. Эффективным методом исследования МДП-структур в данном случае представляется метод импедансной спектроскопии, используемый при изучении гетерогенных систем [5]. Варьирование частоты измерительного сигнала f и постоянного напряжения смещения U предоставляет возможность для выделения вкладов в интегральные параметры МДП-структур, вносимых различного рода несовершенствами кристаллической решетки и границы раздела диэлектрик/полупроводник. Дополнительные возможности для изучения последствий воздействия радиации появляются при использовании графоаналитических методов анализа экспериментальных данных, базирующихся на представлении результатов измерений в форме графиков и годографов различных иммитансных параметров [5, 6]. Например, годографов комплексного электрического модуля.

Цель работы — изучение влияния радиационных дефектов на комплексный электрический модуль структур Al/SiO₂/n-Si, облученных ионами ксенона с энергией 166 МэВ.

2. Структуры Al/SiO₂/n-Si изготавливались на пластинах (100) монокристаллического кремния, выращенного методом Чохральского, с удельным сопротивлением 4,5 Ом·см. Слой SiO₂ толщиной $d = 420$ нм формировался термическим окислением. Площадь алюминиевой металлизации, наносимой на диоксид кремния термическим напылением, составляла 1,85×1,85 мм². Толщина слоя алюминия — 0,7 мкм. Для создания омического контакта к непланарной стороне кремниевой пластины проводилась диффузия фосфора. Удельное поверхностное сопротивление кремния после диффузии составляло 4,55 Ом/□. Контакты к непланарной стороне формировались напылением Al с последующим вжиганием при температуре 400 °С. Толщина слоя алюминия на омическом контакте составляла 0,7 мкм. Пластины кремния механическим скрайбированием разделялись на чипы площадью 2,5×2,5 мм².

Со стороны Al/SiO₂ структуры облучались ионами ксенона с энергией 166 МэВ. Облучение проводилось при комнатной температуре на ускорителе ОИЯИ (г. Дубна). Флюенс облучения Φ варьировался от $5 \cdot 10^7$ до 10^{12} см⁻². Энергия ионов ксенона позволяла сформировать радиационно-нарушенный слой в глубине n-Si.

Измерения действительной и мнимой части импеданса $Z = Z' + iZ''$ выполнялись в диапазоне частот $f = \omega/2\pi$ от 20 Гц до 2 МГц на измерителе LCR E4980A. Амплитуда синусоидального измерительного сигнала составляла 40 мВ. Значения электрической емкости структур C рассчитывались по стандартной методике [5]. Вольт-фарадные характеристики $C(U)$ регистрировались в интервале от -40 до $+40$ В, с шагом 0,1 В. Все измерения выполнялись при комнатной температуре, в темноте. Погрешность измерений не превышала 3%.

3. На рисунке 1а показаны ВФХ исходных (vir) и облученных ионами ксенона структур. Характеристики нормированы на емкость C_{SiO_2} слоя SiO_2 . Видно, что облучение даже незначительными флюенсами ($\Phi \approx 10^9$ см $^{-2}$, т. е. около 10 ионов на мкм 2) высокоэнергетических ионов может приводить к существенным изменениям зависимости емкости структур C от напряжения смещения U .

Для уточнения факторов, определяющих изменения емкости структур $Al/SiO_2/n-Si$ после их облучения ионами ксенона, проводились измерения частотных зависимостей импеданса при различных значениях постоянного напряжения смещения U . Результаты измерений по известной методике [5, 6] пересчитывались в величину M^* , пропорциональную комплексному электрическому модулю $M^* = M/C_0 = \omega(-Z'' + iZ')$, где C_0 — емкость вакуумного конденсатора, имеющего геометрию, идентичную геометрии исследуемого образца, ω — угловая частота. По физическому смыслу M^* является величиной обратной комплексной емкости [5]. Для упрощения, будем называть далее комплексным электрическим модулем саму величину $M^* = M/C_0$.

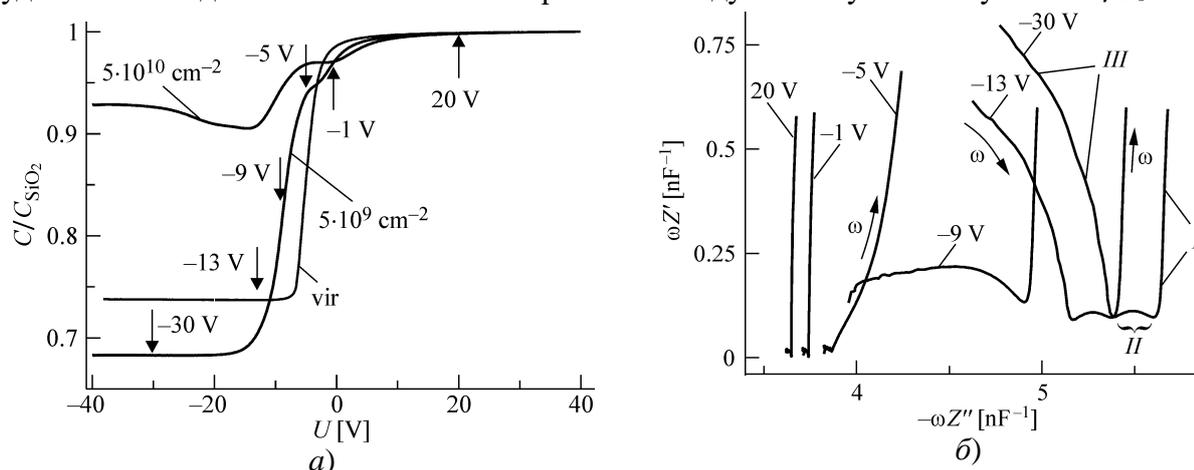


Рисунок 1. а) вольт-фарадные характеристики исходных и облученных ионами ксенона с энергией 166 МэВ структур $Al/SiO_2/n-Si$, флюенсы облучения указаны на рисунке; б) годографы комплексного электрического модуля M/C_0 и значения напряжения постоянного смещения U указаны на рисунке; флюенс облучения $\Phi = 5 \cdot 10^9$ см $^{-2}$.

На рис. 1б показаны годографы комплексного электрического модуля M/C_0 , полученные по результатам измерений при различных значениях напряжения смещения структур, облученных ионами ксенона флюенсом $\Phi = 5 \cdot 10^9$ см $^{-2}$. Видно, что для структур, находящихся в режиме инверсии, годограф M/C_0 включает три «дуги», что согласно [5, 6], может свидетельствовать о наличии четырех механизмов релаксации заряда, которые отличаются друг от друга постоянными времени. Данный результат подтверждает предположение о том, что на величину емкости МДП-структур в режиме инверсии оказывают влияние не только процессы, связанные с перезарядкой поверхностных состояний, мелких доноров и инверсного слоя, но и процессы перезарядки радиационных дефектов в слое $n-Si$, непосредственно прилегающем к SiO_2 . Причем, по аналогии с данными работ [3, 7], перезарядке радиационных дефектов в слое $n-Si$ отвечает дуга II.

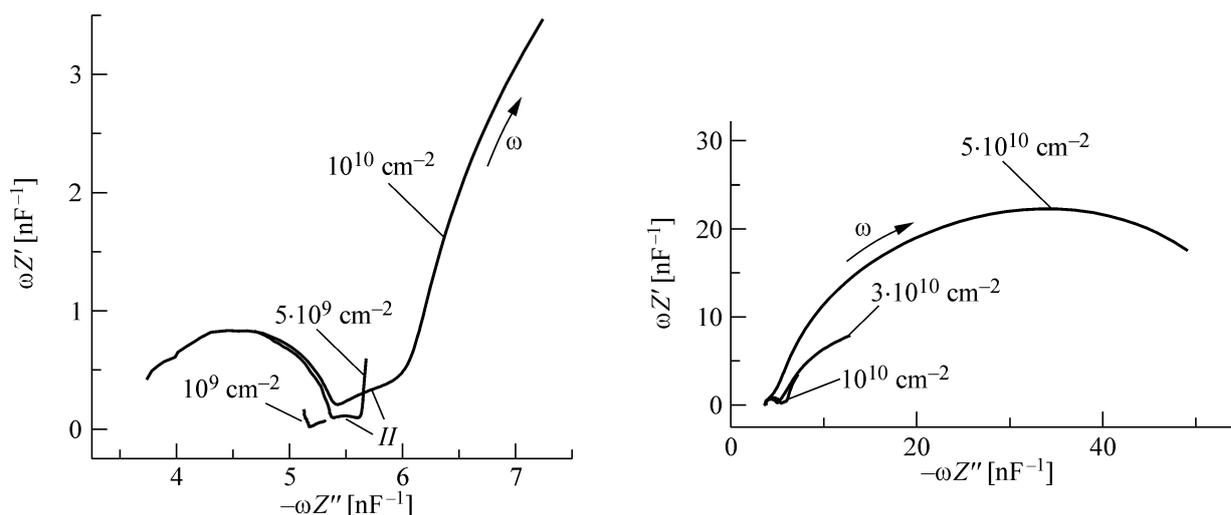


Рисунок. 2. Годографы (в двух масштабах) комплексного электрического модуля M/C_0 структур, облученных ионами ксенона с энергией 166 МэВ. Флюенсы облучения указаны на рисунке. Напряжение смещения $U = -30$ В.

На рис. 2 показаны годографы комплексного электрического модуля M/C_0 облученных структур, находящихся в режиме инверсии ($U = -30$ В). [Для исходных структур годограф M/C_0 представляет собой вертикальную линию, параллельную оси ординат (при $-\omega Z'' \approx 5,3$ нФ $^{-1}$), и не показан.] В целом, на рис. 2 прослеживается закономерное изменение вида годографов по мере увеличения флюенса облучения. Характерным является появление дуги II и смещение точек сопряжения дуг в сторону больших значений $\omega Z'$, что связано с влиянием накопления в процессе облучения радиационных дефектов внутри кремния.

4. Таким образом, продемонстрирована возможность использования методов импедансной спектроскопии для разделения вкладов, вносимых в релаксационные процессы перезарядкой радиационных дефектов с глубокими уровнями в n -Si и перезарядкой поверхностных состояний на границе раздела SiO_2/n -Si. Полученные результаты представляют интерес для дальнейшего развития диагностики радиационных повреждений барьерных приборных структур методами импедансной спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке программ «Маттех» и «Электроника и фотоника».

Список литературы:

- [1] С.М. Зи. Физика полупроводниковых приборов (в двух частях). Мир, М (1984). Ч1 – 455 с. Ч2 – 455 с.
- [2] E.H. Nicollian, A. Goetzberger. The Bell System Technical Journal. XLVI, 1055 (1967).
- [3] N.A. Poklonski, N.I. Gorbachuk, S.V. Shpakovski, V.A. Filipenia, S.B. Lastovskii, V.A. Skuratov, A. Wieck, V.P. Markevich. Microelectronics Reliab. 50, 813 (2010).
- [4] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук, С.В. Шпаковский, Н.С. Кирилкин, М.К. Кирикович, А. Wieck // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ-2017): матер. 12-й Междунар. конф. Изд. центр БГУ, Мн. (2017) С. 172.
- [5] Impedance spectroscopy: Theory experiment and applications. Ed. by E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Wiley, New York (2005). 595 p.
- [6] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций. БГУ, Мн. (2005). 130 с.
- [7] N.A. Poklonski, N.I. Gorbachuk, A.V. Ermakova, M.I. Tarasik, S.V. Shpakovski, V.A. Filipenia, V.A. Skuratov, A. Wieck, T.N. Kołtunowicz. Electrical Review. R.88, 312 (2012).

СДВИГ ОДНОФОНОННОГО ПИКА В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КРЕМНИЙ - ГЕРМАНИЙ

¹Покотило Ю.М.*, ¹Петух А.Н., ¹Смирнова О.Ю., ¹Гайдук П.И., ²Гременок В.Ф.,
³Маркевич В.П., ¹Королик О.В., ¹Мазаник А.В., ¹Злоцкий С.В.

¹Белорусский государственный университет, 220030, г. Минск, пр. Независимости, 4

²Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
220072, г. Минск, П. Бровка, 19

³Centre for Electronic Materials, University of Manchester M60 1QD, United Kingdom

* pokotilo@bsu.by

В работе приводятся результаты исследования корреляции между параметром решетки в монокристаллах и пленках твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ ($0,006 \leq x \leq 0,3$) и положением однофононного пика в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС).

Спектры КРС записывались при комнатной температуре с помощью микроамановского спектрометра Nanofinder HE (Lotis ТП). Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния, разрешение спектрометра составляло $0,8 \text{ см}^{-1}$. Подводимая к образцу мощность составляла 2 мВт, а диаметр возбуждающего пучка – около 1 мкм. Использовалось возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 532 нм.

Постоянная решетки определялась методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ULTIMA-IV с медным источником.

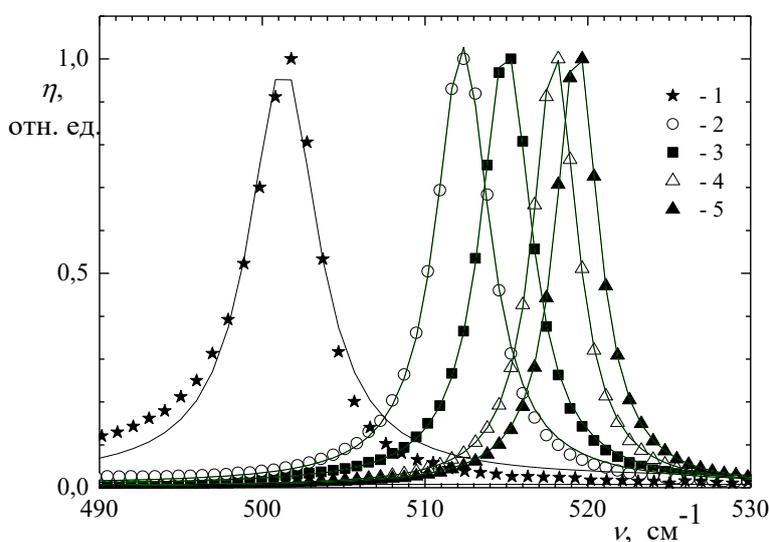


Рисунок 1. Спектры КРС твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$,
 x : 1 – 0,3; 2 – 0,12; 3 – 0,08; 4 – 0,029; 5 – 0,006.

Сплошные линии – аппроксимация функцией Лоренца

На рисунке 1 представлены спектры, демонстрирующие положение пика КРС твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ в зависимости от содержания германия. Зависимость частоты наблюдаемого пика, обусловленного колебаниями связи $Si-Si$, от содержания германия x может быть объяснена в модели ангармонического кристалла за счет изменения длины связи между атомами при релаксации решетки в процессе образования твердого раствора. Действительно,

в ангармоническом приближении возвращающая сила не подчиняется закону Гука, а нелинейно зависит от смещения [1]. Тогда для расчета параметра решетки из полученных данных можно использовать соотношение Грюнайзена $(v_{Si-Si}^0/v_{Si-Si}) = (V/V_0)^{\gamma_{Si}}$ [2], где V_0 – объем недеформированной элементарной ячейки, V – объем элементарной ячейки в твердом растворе, γ_{Si} – параметр Грюнайзена. Для кремния эти параметры имеют следующие значения: постоянная решетки $a_{Si} = 5,43 \text{ \AA}$ [3], параметр Грюнайзена для связи Si-Si в диапазоне $0,0 < x < 0,3$ $\gamma_{Si} = (1,05 - 1,2)$ [4], $v_0 = 520 \text{ см}^{-1}$. Результаты расчета приведены на рисунке 2.

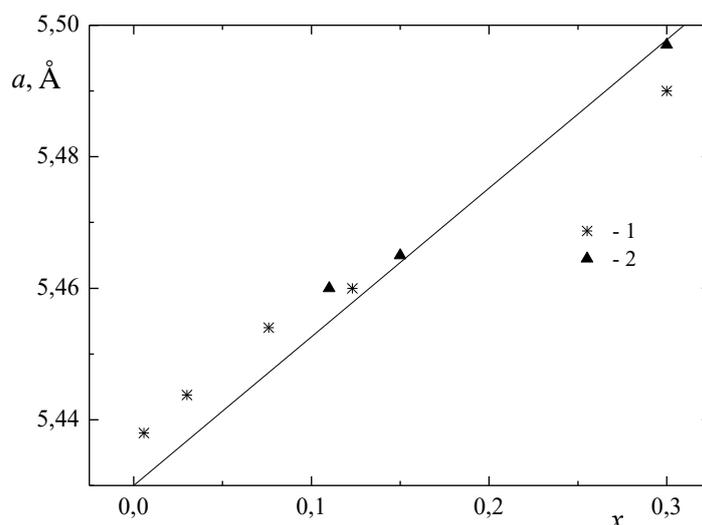


Рисунок 2. Зависимость постоянной решетки (a) в $Si_{1-x}Ge_x$ от содержания германия (x).

1 – расчетные данные, 2 – результаты рентгенофазового анализа.

Сплошная линия – зависимость Вегарда [5].

Рассчитанные величины достаточно хорошо коррелируют со значениями параметров решетки, найденными прямым методом рентгеновской дифракции. На рисунке 2 сплошной линией приведена зависимость, рассчитанная по закону Вегарда $a(x) = a_{Si} - (a_{Ge} - a_{Si})x$ [5], недостаточно хорошо описывающая экспериментальные данные.

Известно [6], что релаксированный твердый раствор $Si_{1-x}Ge_x$ является термодинамически стабильным случайным раствором. Полученные результаты означают, что релаксация упругих напряжений в нашем случае происходит как за счет изменения длины связи Si-Si (предел Вегарда), так и угла между ними (предел Паулинга) [7].

Список литературы:

- [1] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука, М. (1978). 618 с.
- [2] В.А. Гайслер, О.А. Кузнецов, И.Г. Неизвестный, Л.К. Орлов, М.П. Синюков, А.Б. Талочкин. ФТТ 31, 392 (1989).
- [3] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Мир, М. т.2. (1984). 455 с.
- [4] Z. Sui, H.H. Burke, I.P. Herman. Phys. Rev. B 48, 2162 (1993).
- [5] L.Vegard. Zeitschrift fur Physic №5, 17 (1921).
- [6] А.С.Васин. Вестн. Нижегородского университета. №5, 371 (2010).
- [7] I.Yonenaga, M.Sakurai. Phys. Rev. B, 64, 113206 (2001).

EFFECT OF SULFURIZATION TIME ON THE STRUCTURAL PROPERTIES OF Cu_2SnS_3 FILMS DEPOSITED BY TWO-STAGE PROCESS

¹Phaneendra Reddy G., ¹Ramakrishna Reddy K.T.*, ²Venhlinkaya E.E.,
²Tivanov M.S., ³Gremenok V.F.

¹Department of Physics, Sri Venkateswara University, Tirupati - 517 502, India

²Belarusian State University, Nezavisimosti 4 av., 220030 Minsk, Belarus

³Scientific and Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences,
220072 Minsk, Belarus

* *trkrreddy@gmail.com*

Cu_2SnS_3 (CTS) is a suitable material for various optoelectronic and thermoelectric device applications [1-3]. In this study CTS thin films were grown on soda lime glass substrates by a two-stage process. In the first stage, Cu/Sn/Cu stacked metallic precursors were grown by using DC magnetron sputtering. In the second stage, the metallic precursors were annealed in sulfur atmosphere in a two-zone tubular furnace at different sulfurization times that vary in the range of 30 – 180 min., by keeping a constant sulfurization temperature of 450 °C and (N_2+S_2) vapor pressure of 0.6 mbar. The X-ray diffraction with high-intensity monochromatic Cu $K\alpha$ radiation was used to analyze the crystallographic structure. A comprehensive structural analysis was carried out by using Rietveld refinement analysis of X-ray diffraction patterns, CTS films are found to be in monoclinic structure with C1c1 space group. The variation of various structural parameters as a function of sulfurization time was studied and reported.

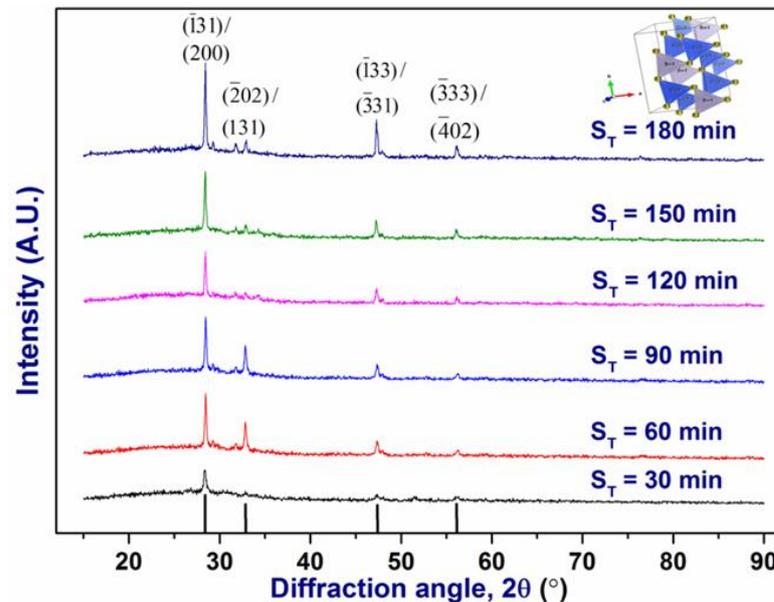


Figure 1. X-ray diffraction patterns of Cu_2SnS_3 films as a function of sulfurization time (inset: atomic bonding between Cu-Sn-S atoms).

The X-ray diffraction patterns of sulfurized CTS films are shown in Figure 1. It revealed that all the grown films were polycrystalline in nature. Films exhibited an intense peak at 28.43° and low intensity peaks at 32.87° , 47.40° , and 56.34° that correspond to CTS phase (JCPDS card no.: 01-010-5719/89-2877). The observed 2θ value at 28.43° in the sulfurized films is close to the cubic (JCPDS

card no.: 89-2877) and monoclinic (JCPDS card no.: 01-010-5719) structures of CTS phase. Berg et al. reported that cubic CTS phase could exist in the films at high temperatures, $>775^{\circ}\text{C}$ [4]. Thus, the observed diffraction peak in the present work at 28.43° could be attributed to monoclinic phase.

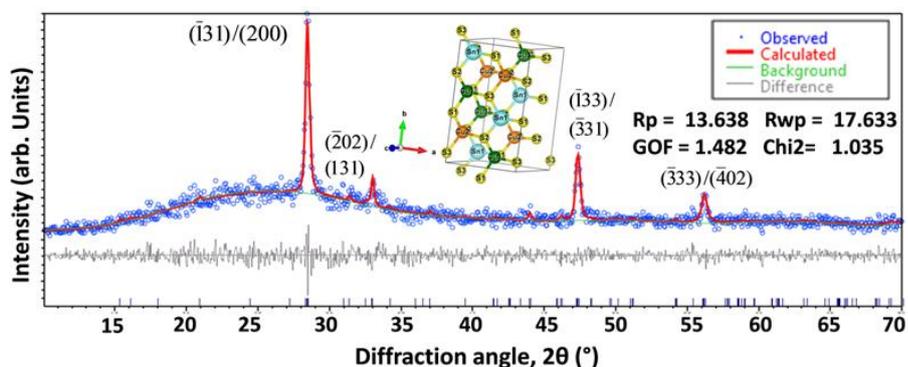


Figure 2. Rietveld refinement pattern of monoclinic Cu_2SnS_3 prepared at sulfurization time of 180 min.

Various structural parameters are calculated from quantitative Rietveld refinement of XRD data using EXPO software. The goodness of fit (GOF) and R weighted profile (R_{WP}) values for fitting are 1.482 and 13.638%, respectively. The site occupancies of various ions along with their fractional coordinates are shown in Table 1. A unit cell structure depicting the atomic coordination in the CTS is shown as an inset in Figure 2.

Table 1. Structural parameters of Cu_2SnS_3 obtained after Rietveld refinement.

Element	X	Y	Z	Site	Occupancy
Cu2	0.4867	0.2437	-0.0016	4a	1.000
Cu1	0.9747	0.4125	-0.0181	4a	1.000
S3	1.3545	0.4222	0.1123	4a	1.000
S2	0.8589	0.2621	0.1179	4a	1.000
S1	0.3779	0.0905	0.1185	4a	1.000
Sn1	0.0000	0.0898	0.0000	4a	1.000

CTS contain two inequivalent Cu sites (Cu1 and Cu2), one Sn site, and three inequivalent S sites (S1, S2, S3). In monoclinic structure, all the atoms (Cu, Sn, and S) occupy 4a [5-7] Wyckoff positions $[(x, y, z), (x+0.5, y+0.5, z), (x, -y, z+0.5), \text{ and } (x+0.5, -y+0.5, z+0.5)]$. From Figure 1 it can be noted that the orientation of S-Sn molecular bond is stronger than S-Cu bonds. Cu and Sn atoms are tetrahedral coordinated by four S atoms. There is no direct S-S bond present in the structure.

The refined lattice parameters of the monoclinic CTS are $a = 6.65 \text{ \AA}$, $b = 11.53 \text{ \AA}$, $c = 6.64 \text{ \AA}$, and $\beta = 109.40^{\circ}$, which are in good agreement with the reported values: $a = 6.65 \text{ \AA}$, $b = 11.53 \text{ \AA}$, $c = 6.66 \text{ \AA}$, and $\beta = 109.39^{\circ}$ of monoclinic CTS (ICSD card no.: #91-762). The calculated lattice parameters of CTS films, prepared at various sulfurization times were listed in Table 2. The result of quantitative structure refinement has been found to agree with the previous study of Nomura et al. [8].

The size of coherent scattering region was calculated using the Debye-Scherrer formula [9], what is listed in Table 2. The size of coherent scattering region was varied in the range of 23-48 nm with the increase of sulfurization time. The dislocation density was estimated using relation from [10]. It is observed that dislocation density value decreased with an increase of sulfurization time, which indicates that the good quality CTS films with less defects was achieved at sulfurization time

of 180 min. The lattice mismatch occurred between the polycrystalline film and glass substrate is mostly due to the variation of internal lattice strain, which is obtained by using the relation from [11].

Table 2. Calculated structural parameters of Cu_2SnS_3 .

Sulfurization time (min.)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Coherent scattering region (nm)	Dislocation density (lines/m ²)	Internal lattice strain	Stacking faults
30	6.63	11.51	6.67	23.7	17.8×10^{14}	6.2×10^{-3}	3.2×10^{-3}
60	6.63	11.53	6.66	42.4	5.6×10^{14}	3.5×10^{-3}	1.8×10^{-3}
90	6.62	11.53	6.65	43.8	5.2×10^{14}	3.3×10^{-3}	1.7×10^{-3}
120	6.54	11.50	6.65	44.0	5.2×10^{14}	3.3×10^{-3}	1.7×10^{-3}
150	6.64	11.53	6.66	45.7	4.8×10^{14}	3.2×10^{-3}	1.6×10^{-3}
180	6.65	11.53	6.64	48.2	4.3×10^{14}	3.1×10^{-3}	1.5×10^{-3}

It can be observed that the internal lattice strain decreases with the increase of the sulfurization time, which indicates fewer defects between the substrate and the as-deposited polycrystalline CTS films because of the change in nucleation mechanism and growth rate with increase of sulfurization time.

The stacking faults, which are planar defects that characterize the disordering of crystallographic planes, were also determined for the films by using the relation given in [12]. The evaluated values of stacking faults are listed in Table 2. It can be noticed that value of stacking faults decreases with the increase of the sulfurization time.

In this way, Cu_2SnS_3 films were successfully prepared by sulfurization of sputtered Cu/Sn/Cu stacked layers at various sulfurization times.

References:

- [1] M. He, J. Kim, M.P. Suryawanshi, A.C. Lokhande, M. Gang, U.V. Ghorpade, D.G. Lee, J.J.H. Kim, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells* 174 (2018) 94–101.
- [2] D. Tiwari, T.K. Chaudhuri, T. Shripathi, U. Deshpande, R. Rawat, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 113 (2013) 165–170.
- [3] D. Tiwari, T.K. Chaudhuri, T. Shripathi, *Appl. Surf. Sci.* 297 (2014) 158–166.
- [4] D. M. Berg, R. Djemour, L. Gutay, G. Zoppi, S. Siebentritt, and P. J. Dale, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6291.
- [5] Z. Ying-Teng, C. Shiyou, Y. Ji-Hui, X. Hong-Jun, G. Xin-Gao, W. Aron, K. Joongoo, W. Su-Huai, *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* 84 (2011) 75213.
- [6] L. Xi, Y.B. Zhang, X.Y. Shi, J. Yang, X. Shi, L.D. Chen, W. Zhang, J. Yang, D.J. Singh, *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 155201.
- [7] T. Nomura, T. Maeda, T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 04CR08.
- [8] T. Nomura, T. Maeda, K. Takei, M. Morihama, Takahiro Wada, *Phys. Status Solidi C* 10 (2013) No. 7–8, 1093–1097.
- [9] H. Dahman, S. Rabaoui, A. Alyamani, L.E. Mir, *Vacuum* 101 (2014) 208–211.
- [10] G.B. Williamson, R.C. Smallman, *Phil. Mag.* 1 (1956) 34–46.
- [11] A. Purohit, S. Chander, S.P. Nehra, M.S. Dhaka, *Physica E* 69 (2015) 342.
- [12] M. Jothibasa, C. Manoharanb, S. Johnson Jeyakumara, P. Praveenc, I. Kartharinal Punithavathya, J. Prince Richarda, *Sol. Energy* 159 (2018) 434–443.

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПЛЕНОК Cu_2SnS_3 , ПОЛУЧЕННЫХ СУЛЬФУРИЗАЦИЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРА

¹Венглинская Е.Э., ¹Тиванов М.С.*, ²Phaneendra Reddy G.,
²Ramakrishna Reddy K.T., ³Гременок В.Ф.

¹Белорусский государственный университет, 220030 Минск, пр-т Независимости 4

²Department of Physics, Sri Venkateswara University, Tirupati - 517 502, India

³«Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», 220072 Минск, П. Бровки 19

* *tivanov@bsu.by*

Cu_2SnS_3 (CTS) – перспективный фотоактивный материал [1]. Представляет собой прямозонный полупроводник р-типа, способный кристаллизоваться в кубической, тетрагональной, моноклинной сингонии [2,3]. Имеет запрещенную зону величиной 0,90 – 1,77 эВ в зависимости от способа и условий синтеза [4]. Существует несколько путей получения пленок данного состава: сульфуризация [4] металлических прекурсоров, пиролиз спрея [5], химическое осаждение [6], метод SILAR [7], спин-коутинг [8]. В данной работе приведены результаты исследования структуры пленок Cu_2SnS_3 , полученных сульфуризацией металлического прекурсора (Cu-Sn) при 450°C в течение 30-180 минут. Сульфуризация металлических прекурсоров является простым и доступным методом получения пленок, однако актуальна проблема подбора конкретных условий синтеза пленок CTS с приемлемыми свойствами для использования в качестве фотоактивного материала.

На рис.1 (а) изображены рентгенограммы полученных CTS пленок.

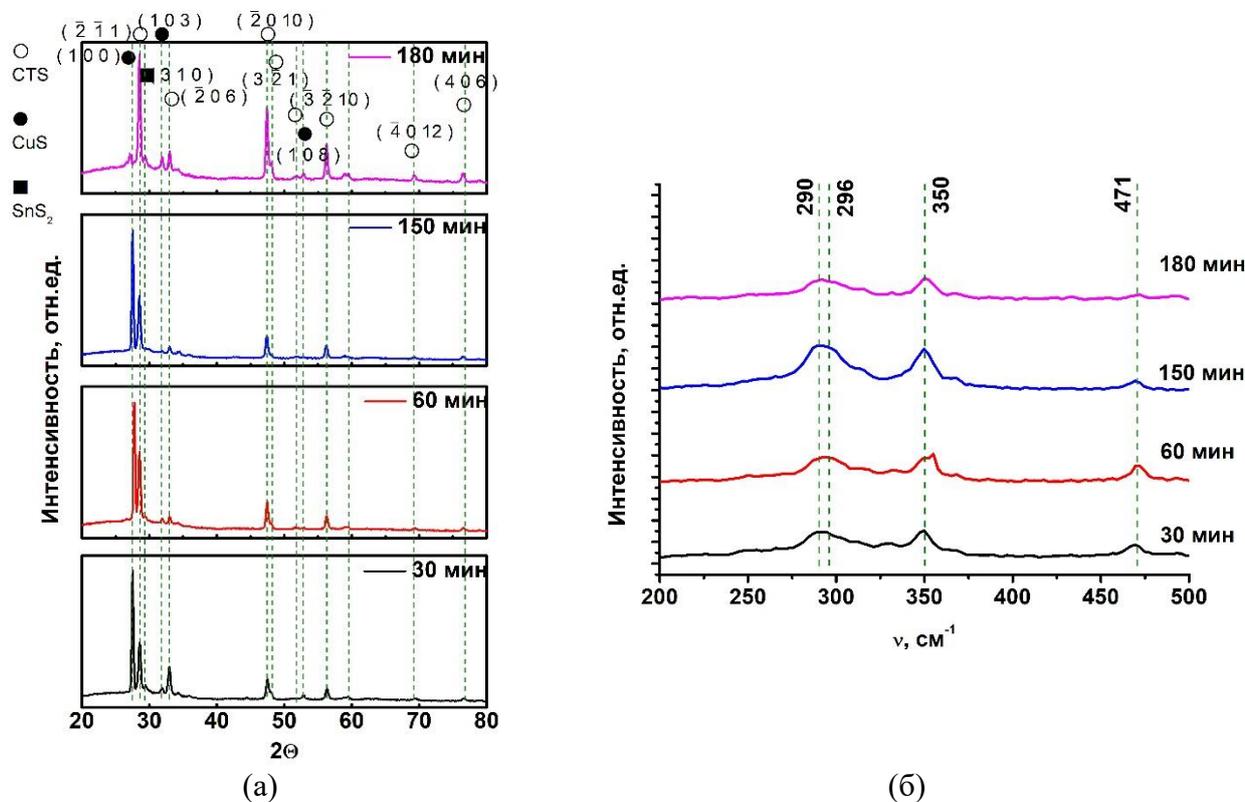


Рисунок 1. Рентгенограммы (а) и КРС-спектры (б) пленок CTS.

Рентгенограммы пленок CTS свидетельствуют об их поликристаллической природе. Рефлексы наблюдаются при $2\theta=28,5^\circ, 33,0^\circ, 47,4^\circ, 48,1^\circ, 56,3^\circ, 69,2^\circ$ и $76,5^\circ$ с соответствующими индексами Миллера $(\bar{2} \bar{1} 1)$, $(\bar{2} 0 6)$, $(\bar{2} 0 10)$, $(3 \bar{2} 1)$, $(\bar{3} \bar{2} 10)$, $(\bar{4} 0 12)$ и $(4 0 6)$ (JCPDF 27-0198), что свидетельствует о кристаллизации CTS в моноклинной сингонии с преимущественной ориентацией $(\bar{2} \bar{1} 1)$. Дифракционные максимумы при $2\theta=27,5^\circ, 31,9^\circ, 52,9^\circ$ соответствуют фазам CuS ($27,5^\circ, 52,9^\circ$) и SnS₂ ($31,9^\circ$).

Структурные параметры (межплоскостное расстояние (d), параметры ячейки (a, b, c, β), область когерентного рассеяния (L), плотность дислокаций (δ), внутренняя деформация решетки (ϵ)) были рассчитаны по известным формулам, приведенным в [9,10,11]. Полученные значения, приведенные в таблице 1, хорошо согласуются с параметрами ячейки, приведенными в JCPDF 27-0198.

Таблица 1. Структурные параметры пленок CTS.

Время (мин)	2θ ($^\circ$)	(hkl)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β ($^\circ$)	L (нм)	δ (линий/м ²)	$\epsilon \times 10^{-2}$
30	28,56	$(\bar{2} \bar{1} 1)$	6,64	11,03	19,79	110,45	19,31	$2,68 \times 10^{15}$	0,76
	32,95	$(\bar{2} 0 6)$					20,05	$2,49 \times 10^{15}$	0,64
	47,50	$(\bar{2} 0 10)$					17,56	$3,24 \times 10^{15}$	0,51
	56,31	$(\bar{3} \bar{2} 10)$					18,31	$2,98 \times 10^{15}$	0,42
60	28,54	$(\bar{2} \bar{1} 1)$	6,62	11,23	19,86	110,01	20,30	$2,43 \times 10^{15}$	0,72
	33,03	$(\bar{2} 0 6)$					18,88	$2,80 \times 10^{15}$	0,68
	47,47	$(\bar{2} 0 10)$					20,08	$2,48 \times 10^{15}$	0,45
	56,29	$(\bar{3} \bar{2} 10)$					18,96	$2,78 \times 10^{15}$	0,41
150	28,52	$(\bar{2} \bar{1} 1)$	6,63	11,30	19,88	109,98	19,93	$2,52 \times 10^{15}$	0,74
	33,00	$(\bar{2} 0 6)$					22,09	$2,05 \times 10^{15}$	0,58
	47,42	$(\bar{2} 0 10)$					20,24	$2,44 \times 10^{15}$	0,45
	56,24	$(\bar{3} \bar{2} 10)$					20,17	$2,46 \times 10^{15}$	0,38
180	28,53	$(\bar{2} \bar{1} 1)$	6,63	11,25	19,89	109,91	20,90	$2,29 \times 10^{15}$	0,70
	33,01	$(\bar{2} 0 6)$					22,22	$2,03 \times 10^{15}$	0,57
	47,43	$(\bar{2} 0 10)$					21,25	$2,21 \times 10^{15}$	0,42
	56,25	$(\bar{3} \bar{2} 10)$					19,96	$2,51 \times 10^{15}$	0,39

Параметры ячейки b и c увеличиваются, а угол β уменьшается с увеличением времени сульфуризации, т.к. происходит уширение элементарной ячейки за счет обогащения пленки серой. Кроме того, наблюдается уменьшение деформации ячейки и постепенное приближение значений a, b, c, β к предложенным в JCPDF 27-0198 (6,64Å, 11,51 Å, 19,93 Å, 109,75° соответственно).

На рисунке 1(б) представлены КРС-спектры пленок CTS, записанные в диапазоне 200–500 см^{-1} . В данных спектрах доминируют 4 пика: 290, 296, 350 и 471 см^{-1} . Пик при 471 см^{-1} соответствует бинарной фазе Cu_{2-x}S [12]. С увеличением времени сульфурзации наблюдается уменьшение интенсивности данного пика, а значит, обеднение полученных пленок бинарной фазой Cu_{2-x}S . Пики при 290 см^{-1} и 350 см^{-1} соответствуют моноклинной фазе CTS [13], 296 см^{-1} – Cu_3SnS_4 .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (проект Ф18ТЮБ-006).

Список литературы:

- [1] V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *J. Alloys Compd.* 642 (2015) 40–44.
- [2] T. Srinivasa Reddy, R. Amiruddin, M.C. Santhosh Kumar, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 143 (2015) 128–134.
- [3] Y. Cui, Z. Zhang, X. Du, et. al., *J. Alloys Compd.* 658 (2016) 1020-1024.
- [4] N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, et.al., *Phys. Stat. Solidi C* 10 (2013) 1086–1092.
- [5] M. Bouaziz, M. Amlouk, S. Belgacem, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2527–2530.
- [6] M.T.S. Nair, C. López-Mata, O. GomezDaza, et. al., *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 755–759.
- [7] H. Dahman, S. Rabaoui, A. Alyamani, et.al, *Vacuum* 101 (2014) 208–211.
- [8] H. Guan, H. Shen, C. Gao, et. al., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2013) 1490–1494.
- [9] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Dover, New York, 1990, pp. 253.
- [10] G.K. Williamson and R.E. Smallman, III, *Philos. Mag.*, 1 (1956) 34.
- [11] A. Purohit, S. Chander, S.P. Nehra, et. al., *Physica E* 69 (2015) 342
- [12] P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. da Cunha, *Thin Solid Films* 517, 2519 (2009)
- [13] N.R. Mathews, M. Pal, F. Paraguay-Delgado, L. Huerta, *J Mater Sci: Mater Electron* (2013) 24:4060–4067.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК SnSSe

¹Тикото С.Э., ¹Тиванов М.С. *, ²Saritha K., ²Ramakrishna Reddy K.T., ³Гременок В.Ф.

¹Белорусский государственный университет, 220030 Минск, пр-т Независимости 4

²Department of Physics, Sri Venkateswara University, Tirupati - 517 502, India

³«Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», 220072 Минск,
ул. П. Бровки 19

* *tivanov@bsu.by*

Среди полупроводниковых соединений IV-VI халькогениды олова, в частности SnS и SnSe, привлекают особое внимание благодаря их оптоэлектронным свойствам, подходящим для применения в фотовольтаике в качестве поглощающего материала [1-3]. SnSSe кристаллизуется в орторомбическую кристаллическую структуру [4] и, в зависимости от условий синтеза, может быть либо p- либо n-типа проводимости. Изменяя соотношение компонентов, можно также добиваться различных значений ширины запрещенной зоны SnSSe. Несмотря на то, что имеется много работ о синтезе и свойствах тонких пленок SnS и SnSe, работы, посвященные тонким пленкам SnSSe, встречаются не часто [5-8]. На данный момент солнечные элементы на основе тонких пленок SnSSe обладают низкой эффективностью. Решение этой проблемы возможно путем исследования влияния условий синтеза различными методами на характеристики итоговых пленок. В данной работе тонкие пленки SnSSe были получены методом термического испарения, было исследовано влияние температуры осаждения на их структурные свойства с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Тонкие пленки сульфид селенид олова были осаждены на очищенные ультразвуком подложки натриевого известкового стекла методом термического испарения. Для осаждения тонких пленок SnSSe прекурсоры (SnS и Se) одновременно испарялись в условиях вакуума 5×10^{-5} мбар при различных температурах подложки (T_s), которая варьировалась от 200°C до 350°C с интервалом в 50°C.

На Рисунке 1 приведены фотографии сканирующей электронной микроскопии пленок SnSSe, осажденных при различных температурах подложки. Приведенные фотографии демонстрируют изменения в форме и размерах зерен с ростом температуры подложки. Также они свидетельствуют о равномерном распределении зерен на поверхности подложки. При температуре подложки $T_s=200^\circ\text{C}$ зерна имели фрактальную структуру. Несмотря на то, что размеры зерен оказались большими, они содержали большое количество более мелких зерен, которые с увеличением температуры подложки до 250°C уменьшались и сливались с более крупными образованиями. При дальнейшем увеличении температуры подложки до 300°C, зерна приобретали овальную форму, и их размер увеличивался при температуре подложки $T_s=350^\circ\text{C}$. Толщина пленок была оценена по фотографиям сколов и составила 0,5-0,7 мкм.

Как видно из Рисунка 2, пики рентгенограмм пленок SnSSe имеют заметную ширину у основания, что свидетельствует о поликристаллической структуре осажденного материала. Рефлексы наблюдаются при углах $2\theta= 26,2^\circ, 30,7^\circ, 31,7^\circ, 39,2^\circ, 22,3^\circ, 27,5^\circ, 42,8^\circ, 45,4^\circ, 48,9^\circ, 51,3^\circ, 53,2^\circ, 54,4^\circ$ и $56,6^\circ$. Этим углам соответствуют индексы Миллера: (110), (120), (021), (101), (111), (131), (200), (210), (002), (211), (151), (122), (231), (042) (PDFCardNo.: 01-072-8499), что свидетельствует о кристаллизации в орторомбической сингонии с преимущественной ориентацией (111).

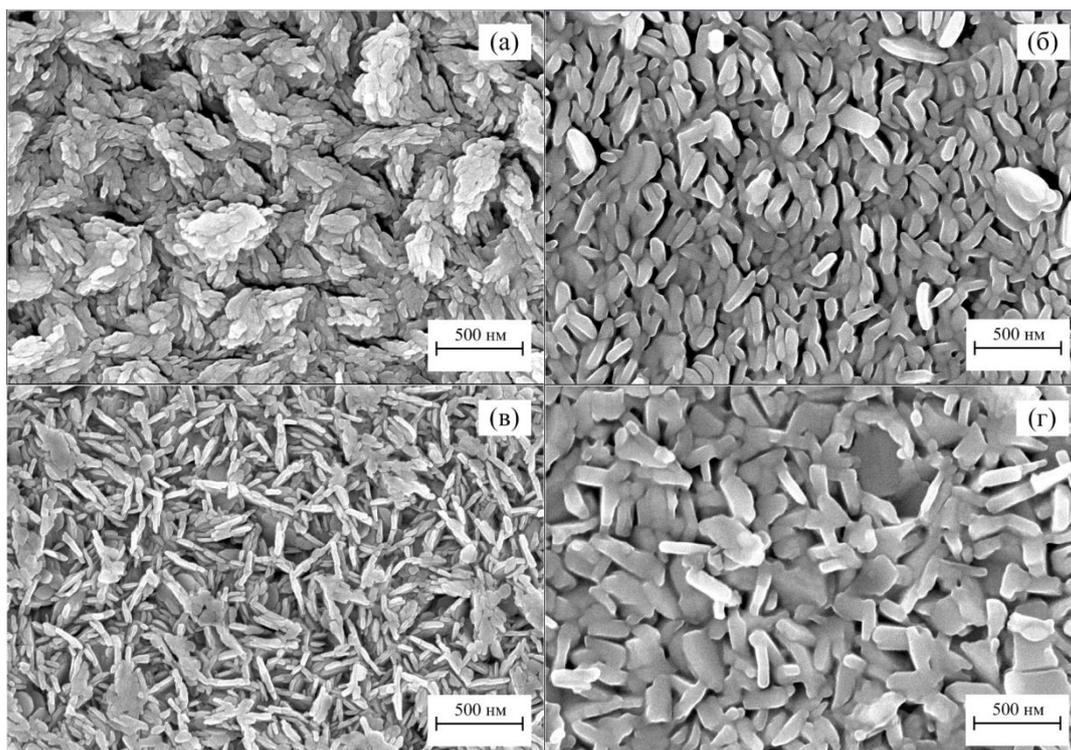


Рисунок 1. Фотографии сканирующей электронной микроскопии пленок SnSSe, выращенных при температуре подложки (а) 200°C, (б) 250°C, (в) 300°C, (г) 350°C.

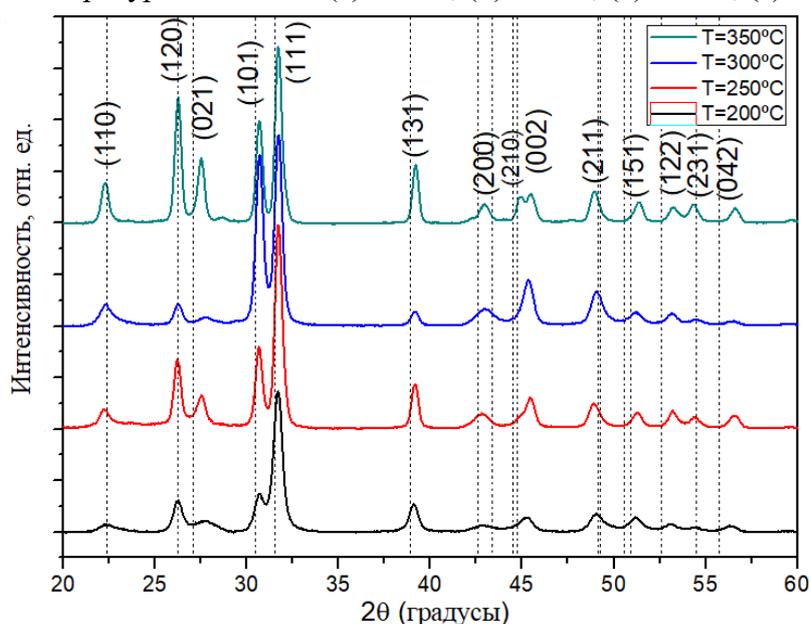


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы пленок SnSSe.

Относительная интенсивность и острота пиков (110), (120), (021), (101), (111), (131) с увеличением температуры подложки возрастает, а пик, соответствующий кристаллографической ориентации (210) проявляется только для самой высокой температуры осаждения.

Структурные параметры (межплоскостное расстояние (d), параметры ячейки (a , b , c), область когерентного рассеяния (L), плотность дислокаций (δ), внутренняя деформация решетки (ϵ)) были рассчитаны по известным формулам, приведенным в [9,10,11]. Полученные

значения, приведенные в таблице, хорошо согласуются с параметрами ячейки, приведенными в PDFCardNo.: 01-072-8499. Средний размер областей когерентного рассеяния увеличивается по мере роста температуры подложки от 13,6 нм до 17,9 нм, а плотность дислокаций и величина относительной деформации падают. Таким образом можно сделать заключение об улучшении качества пленок при увеличении температуры синтеза от 200°C до 350°C.

Таблица 1. Структурные характеристики пленок SnSSe

Температура подложки (°C)	2θ (°)	(hkl)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	L (нм)	δ (м ⁻²)	ε×10 ⁻²
200	26,25	(120)	4,28	11,18	3,98	13,4	5,60 × 10 ¹⁵	1,95
	30,65	(101)				11,1	8,07 × 10 ¹⁵	1,23
	31,7	(111)				13,6	5,42 × 10 ¹⁵	0,98
250	26,2	(120)	4,33	10,92	3,94	16,1	3,86 × 10 ¹⁵	0,99
	30,65	(101)				16,2	3,80 × 10 ¹⁵	0,84
	31,75	(111)				16,3	3,78 × 10 ¹⁵	0,82
300	26,25	(120)	4,24	11,31	4,00	16,6	3,63 × 10 ¹⁵	0,96
	30,7	(101)				16,0	3,91 × 10 ¹⁵	0,86
	31,73	(111)				15,9	3,94 × 10 ¹⁵	0,83
350	26,25	(120)	4,21	11,46	4,03	19,1	2,75 × 10 ¹⁵	0,84
	30,7	(101)				18,9	2,79 × 10 ¹⁵	0,72
	31,7	(111)				17,9	3,11 × 10 ¹⁵	0,74

Список литературы:

- [1] S.S. Hedge, A.G. Kunjomana, P. Murahari, B.K. Prasad and K. Ramesh, Surfaces and Interfaces, 10 (2018) 78-84.
- [2] G.G. Ninan, C.S. Kartha and K.P. Vijayakumar, J. Analy. Appl. Pyrolysis, 120 (2016) 121-125.
- [3] N.E. Makori, I.A. Amatalo, P.M. Karimi and W.K. Njoroge, American J. Cond. Mat. Phys., 4(5) (2014) 87-90.
- [4] T.H. Patel, R. Vidhya and S.G. Patel, Bull. Mater. Sci., 26 (2003) 569-574.
- [5] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja and M. Jayachandran, Mater. Res. Bull., 38 (2003) 899-908.
- [6] T. Mahalingam, V. Dhanasekaran, G. Ravi, R. Chandramohan, A. Kathalingam and J.K. Rhee, ECS Trans., 35 (37) (2011) 1-10.
- [7] M. Bouska, L. Strizik, L. Dostal, A. Ruzicka, A. Lycka, L. Benes, M. Vlcek, J. Prikryl, P. Knotek, T. Wagner and R. Jambor, Chem. Eur. J., 19 (2013) 1877-1881.
- [8] V. Dhanasekaran, K. Sundaram, J. Jung and T. Mahalingam, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 26 (2015) 1641-1648.
- [9] B.E. Warren, "X-ray Diffraction", Dover, New York, 1990, pp. 253.
- [10] G.K. Williamson and R.E. Smallman, Philos. Mag., 1 (1956), 34.
- [11] Nanda Shakti and P.S. Gupta, Applied Physics Research, 2 (2010) 19.

NONSTATIONARY SPECTROSCOPY OF NANOCOMPOSITES

¹Khasanov O.* , ²Smirnova T., ¹Fedotova O., ¹Rusetsky G., ³Gayvoronsky V., ⁴Pokutnyi S.

¹Scientific-Practical Material Research Centre NASB, 19 Brovki str., Minsk, 220072 Belarus;

²International Sakharov Environmental University, 23, Dolgobrodskaya str., Minsk 220070, Belarus

³Physics Institute NAS Ukraine, 46 Nauky Ave., Kyiv 03680, Ukraine

⁴Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS Ukraine, Kyiv 03164, Ukraine

**khasanov@physics.by*

As it is well known, nanocomposites attract attention of scientists due to their unique properties. So, nanocrystals TiO₂ incorporated into potassium dihydrogen phosphate crystals are shown [1] to provide enhancement of the second harmonic generation efficiency at higher than 60 % in comparison with pure KH₂PO₄. Macroscopic and microscopic features of such nanocomposite is actively discussed but the origin of observed effect is still under question. Bearing in mind high potential for frequency up- and down-conversion of nanocomposites composed of semiconductor metal-oxide quantum dots (QD) incorporated into a dielectric matrix we study exciton states in these materials and elaborate characterization methods accounting for large permanent dipole moment (PDM) of quantum dots (QD).

We dwell on the nanocomposite model proposed by [2], which consist of semiconductor spherical QD with the permittivity ε_2 surrounding insulating matrix with the permittivity ε_1 , and suppose, that $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$. In such a nanosystem a hole with the effective mass m_h moves inside the QD and electron with effective mass m_e is localized in matrix. The lowest electron level is in the matrix and the highest hole level is in the QD volume. In this case the large shift of valence band results in localization of holes within the QD. The large shift of the conduction band forms a potential barrier to electrons not allowing them to penetrate into the QD. The Coulomb interaction of the electron with the QD-matrix interface leads to localization of the electron in the potential well near the QD surface. With increasing QD radius a , so that $a \gg a_b$, where a_b is the exciton Bohr radius, the spherical QD-matrix interface transforms into a planar interface between the semiconductor and the matrix. The exciton formed from the spatially separated electron and hole becomes two-dimensional (2D).

Calculations of total energy and the binding energy E_{ex} of the exciton ground state, which is formed by spatially separated electron and hole, show that this state becomes stable starting from the critical radius of nanoparticle for larger QDs. In other words beginning with the QD critical radius the exciton ground state energy and the electron-hole binding energy asymptotically approach the maximal binding energy of corresponding 2D exciton, namely the exciton in nanocomposite considered becomes two-dimensional. Another dielectric enhancement effect is originated from the field produced by the nanoparticles in matrix, when $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$. Under these conditions, rich structure of exciton levels is formed with a multitude of possible transitions. It should be noted that in such a nanosystem the PDM and transition dipole moment can exceed the same parameters for volume samples by two orders of magnitude. As a sequence, methods of time resolved laser spectroscopy should be modified accounting PDM impact. Thus, our task reduces to the elaboration of characterization technique of noncentrosymmetric multilevel system by femtosecond pulses. Below we more specifically consider features of time resolved four wave mixing and photon echo methods for nanoparticles embedded in noncentrosymmetric matrices with quadratic nonlinearity.

For simplicity, we consider three-level system, which is in resonance with pump pulses at the lowest transition between exciton states. Due to the PDM interaction with the light pulses the

Hamiltonian of the light-matter interaction contains fast oscillating diagonal elements that makes impossible traditional theoretical technique application to calculate responses of medium on pulse excitation. After unitary transformation

$$\hat{L} = \begin{pmatrix} \exp(i\lambda) & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-i\lambda) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

where $\lambda = \frac{p_{11}}{\hbar} \int E_i dt = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{p_{11} E_i}{\hbar \omega} \sin \varphi(z, t)$, $\varphi(z, t) = (\omega t - \vec{k}_i \vec{r})$, we arrive at Hamiltonian describing QD interaction with a number of fields at multiple frequencies. Here p_{11} is the PDM, E_i , ω and \vec{k}_i are the envelope, carrier frequency and wave vector of i -th pulse, correspondingly. Applying successively a number of unitary transformations, we obtain Hamiltonian for generalized two-level system in rotating reference framework. This Hamiltonian does not contain fast oscillating terms and describes one- and two-quantum transitions. While one-quantum transitions occur in the field of excitation pulse E_i two-quantum transitions are induced by its components $E_i J_s(a)$ and $E_i J_{s-1}(a)$ at multiple frequencies $(s+1)\omega$ and $s\omega$ due to the PDM contribution. Elaborated approach allows us to deduce the Bloch equations for the QD with PDM in slowly varying envelope approximation and to solve them by means of well-known computational procedures. According to our solutions besides resonant component macroscopic photoinduced polarization contains multiple harmonic, which can be sources of responses at corresponding frequencies in the nanocomposite.

We have calculated time resolved four wave mixing (TRFWM) and photon echo (PE) signals in nanocomposite considered under noncollinear excitation taking into account excitation induced shift of absorption frequency, the QD spatial dispersion and distribution function of the transition dipole moments in QDs. In addition to signals at resonant frequency under well-known spatial synchronism conditions we predict observation of responses on two pulse excitation of nanocomposite at multiple frequencies and terahertz one. While the observation time of all signals is the same spatial synchronism conditions of new responses will differ from signal in $(2\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ direction. So, for example, the response at double frequency, which is proportional to p_{11} , will be observed in $(3\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ direction, the signal at triple frequency and proportional to p_{11}^2 will be emitted in $(4\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ direction. At last, terahertz response will be emitted under $(\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ spatial synchronism condition. The signals at multiple frequencies and terahertz responses are originated from the PDM impact. It should be noted that for short time delay between pulses the nonresonant nonlinear matrix will contribute to the TRFWM signals.

ДИНАМИКА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ УЛЬТРАКОРОТКОГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА ГАУССОВОЙ И ТРУБЧАТОЙ ФОРМЫ В МЕТАЛЛАХ

Федотов А.С.*, Окрут Я.А., Титовец Я.Д.

Белорусский государственный университет (БГУ),
пр-т Независимости, 4, Минск 220030 Беларусь

**fedotov.alexandro@gmail.com*

Моделирование теплопередачи – один из наиболее полезных инструментов для исследования переходной проводимости тепла в проблемах взаимодействия лазерного излучения с веществом. В данной работе мы исследуем распространение теплового поля, вызванного ультракоротким лазерным импульсом с различными пространственными формами- гауссовой и трубчатой [1-2], воздействующего на образцы микропленок золота, на основе двухтемпературной (2-T) модели [3-4].

Компьютерное моделирование проводилось для (3D+1)-мерного случая на основе методов конечных разностей (МКР) и конечных элементов (МКЭ) с помощью программных средств (сред) Delphi, Wolfram Mathematica и COMSOL Multiphysics. Установлено, что COMSOL Multiphysics позволяет осуществить быстрые вычисления с точки зрения 2Т-модели, показывая расхождение приблизительно 4 % по сравнению с конечно-разностной схемой Кранка-Николсона в момент максимальной температуры электронной подсистемы. Такая же точность, как и в COMSOL Multiphysics, может быть достигнута со схемой конечных разностей Дюфорта-Франкеля с трехкратным ускорением.

Выявлено, что тепловая энергия, осаждаемая от одиночного импульсного пучка трубчатой формы (или «бублика») в золоте (Au) с длительностью импульса $\tau_p=100$ фс, радиусом пучка $R=10$ мкм, не распространяется внутри объема под центром осевой симметрии импульса, за время, сопоставимое с $10\tau_p$. Температура под центром симметрии падающего импульса изменяется слабо, при этом установлено, что на глубине 20 нм ниже поверхности существует разрушающаяся тепловая область. Такая особенность распространения температурного поля представляет интерес для исследований наноструктурированных поверхностей и других актуальных приложений.

- [1] E. Stankevicius, M. Garliauskas, M. Gedvilas, N. Tarasenko, and G. Raciukaitis. Ann. Phys. (Berlin), 1700174 1-5 (2017)
- [2] V.P. Zhukov, A. M. Rubenchik, M. P. Fedoruk, and N. M. Bulgakova. Journal of the Optical Society of America B Vol. 34, 020463-09 (2017)
- [3] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, and G. Simon. Phys. Rev. B, 65, 214303 (2002)
- [4] I.M. Burakov, N.M. Bulgakova, R. Stoian, et.al. Appl. Phys. A 81, 1639–1645 (2005)

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ В РАЗБАВЛЕННЫХ СПЛАВАХ ВИСМУТА С ОЛОВОМ

¹Федотов А.С.*, ¹Свито И.А., ¹Шепелевич В.Г., ²Сиваков В.А.

¹Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, Минск 220030 Беларусь

²The Leibniz Institute of Photonic Technology, Albert Einstein Str. 9, D-07745 Jena, Germany

**fedotov.alexandro@gmail.com*

Полуметаллы и узкощелевые полупроводники сочетают высокую подвижность носителей заряда и низкую энергию электронных переходов, что позволило им найти многочисленные применения в различных отраслях электроники. Недавние успехи в разработке термоэлектрических устройств, терагерцовых излучателей и ИК-сенсоров обосновали необходимость лучшего понимания влияния различных факторов (температуры, легирования и др.) на электронные состояния в этом классе материалов.

В настоящей работе исследуются экспериментально, теоретически и численно особенности изменения зонной структуры в разбавленных сплавах $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.08$ ат. %) вблизи T- и L- точек зоны Бриллюэна, вызванные изменением температуры и легированием образцов. Измерения коэффициента Холла и магнетосопротивления (при магнитных полях до 8 Т) позволили вычислить компоненты тензора магнетопроводимости [1]. Из магнитолевых зависимостей проводимости при помощи комбинации методов количественного анализа спектров подвижности (QMSA, или quantitative mobility spectrum analysis) [2] и приближения изотропных зон удалось отследить положение уровня Ферми в диапазоне температур 10 – 300 К, ранее известное только для температур ниже 20 К.

Выявлено, что легирование оловом приводит к сдвигу уровня Ферми вниз по энергетической шкале вблизи L-точки (во всем температурном диапазоне) и вблизи T-точки (только при низких температурах).

В результате, нами количественно установлено, что перекрытие зон E_0 уменьшается с увеличением концентрации олова x . Продемонстрировано, что в образцах с концентрацией олова $x \geq 0.02$ ат. % E_0 уменьшается с повышением температуры и концентрации (достигая почти нулевого значения для $x = 0.08$ ат. % при $T = 300$ К). Предложена интерпретация установленных изменений в электронной структуре как переход $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ от полуметалла к узкозонному полупроводнику [1].

Показано, что при низких температурах температурные зависимости уровня Ферми для образцов с $x \geq 0.02$ ат. % могут быть качественно описаны при помощи разложения в ряд по Зоммерфельду [3].

[1] A. S. Fedotov, V. G. Shepelevich, I. A. Svito, and V. A. Sivakov. Phys Rev B 97, 075204 (2018)

[2] W. A. Beck and J. R. Anderson. J. Appl. Phys. 62, 541 (1987).

[3] N. D. Mermin and N. W. Ashcroft. Solid State Physics (Thomson, India, 2003).

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МНОГОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН

^{1,3}Федотова О.М. *, ²Ковачевич А.Г., ¹Хасанов О.Х.,
³Федотов А.С., ³Окрут Я.А., ⁴Смирнова Т.В.

¹НПЦ НАНБ по материаловедению, ул. П.Бровки, 19, Минск 220072, Беларусь

²Институт физики Белградского университета,
Прегревица 118, 11080 Земун, Белград, Сербия

³Белорусский государственный университет (БГУ),
пр-т Независимости, 4., Минск 220030 Беларусь

⁴Международный экологический университет им. Сахарова БГУ,
ул. Долгобродская 23, Минск 220070

**olfe@physics.by*

Однослойный и многослойный графен известен как уникальный новый материал с выдающимися электронными, оптическими и механическими свойствами с высоким потенциалом для фундаментальных исследований и многочисленных приложений. Его способность формировать контролируемые паттерны важна для гибкой электроники и энергетических устройств. Высокая прозрачность и возможность структурирования с помощью импульсного лазера в фемтосекундном режиме делают этот материал перспективным для формирования наноструктур, известных как лазерно-индуцированные периодические поверхностные структуры (ЛИППС) [1].

Нами изучено формирование ЛИППС на образцах многослойного графена (от 3 до 15 слоев) на подложках из различных материалов (кварцевое стекло, силикон и др.), вызванное воздействием фемтосекундного лазера с длиной волны 840 нм, длительностью импульса 150 фс, частотой повторения 76 МГц и флюенсом 4.3 – 4.4 мДж/см², описанное в экспериментальной работе [1]. Ориентация полученных ЛИППС связана с состоянием поляризации лазерного излучения, а их пространственный период зависит от длины волны возбуждения и числа доставленных импульсов.

Результаты эксперимента, такие, как период ЛИППС и другие структурные особенности можно частично объяснить путем привлечения плазмон-поляритонного механизма [2]. Ряд вопросов, однако, остается открытым, в частности, непосредственное прохождение процесса формирования ЛИППС, а также соотношение ролей окружающей среды, материала подложки и числа слоев графена. Для объяснения результатов эксперимента мы предлагаем объединенную модель, основанную на уравнениях, описывающих нелинейное взаимодействие ультракороткого импульса с образцом графена и подложкой, изменение электронной плотности, теплопроводность и термоупругую деформацию. Альтернативный подход для анализа может быть основан на комбинации методов молекулярной динамики (МД) для исследования графена и уравнений теплопроводности (двухтемпературной, или 2Т моделью) для подложки.

[1] Angela Beltaos, Aleksander G. Kovačević, Aleksandar Matković, et.al. Journ. Appl. Phys., 116, 204306 (2014)

[2] Y.V. Bludov, A. Ferreira, N.M.R. Peres, and M.I. Vasilevskiy. Int. J.Mod. Phys. B 27(10), 1341001 (2013)

[3] A.L. Kolesnikova, M.A. Rozhkov, L.V. Zhigilei, et. al. Rev. Adv. Mater. Sci. 52, 92 (2017)

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Abdullaev N.A.	236	Sukalin Kirill.....	186
Aliguliyeva Kh. V.	236	Svito I.A.....	46
Basov N.A.....	46	Tivanov M.S.	267
Bliznyuk L.A.....	46	Varnava A.A.	250
Bokhan Yu.I.	250	Varzaneh A.G.	57
Chubenko Eugene	186	Venhlinskaya E.E.....	267
Constantin V.	85	Wieck A.	262
Demidenko O.	85	Yakushev M.V.	12
Dendi Sreenivas Reddy	186	Yanushkevich K.....	85
Donath C.	85	Yu S.-C.	57
Drobishevskaya N.E.....	46	Zhivulko A.....	85
Faugeras C.....	12	Zhivulko Vadim.....	186
Fedotov A.K.....	46	Абдинов А.Ш.	179
Fedotov A.S.	46	Абдулкадирова Н.З.	174
Fedotova O.	276	Абросимов Н.В.....	18
Galyas A.	85	Аванесян В.Т.	228
Gaponenko Nikolai	186	Авилов Е.С.	231
Gayvoronsky V.	276	Агаева У.М.	233
Gebara P.....	174	Алексеенко И.А.....	205
Giancarlo Jug	49	Алиев А.М.	22, 57, 160, 174
Gremenok V.F.....	267	Алиев И.И.	79
Kakara Srinivasa Rao.....	186	Алиев О.М.	79
Kalididndi Ramachandra Soma Raju	186	Алиев Ф.Ф.	233
Kameli P.....	57	Алисултанов З.З.....	182
Karnilava Yuliana	186	Аль Мандалави В.М.	203
Kasyuk J.V.....	46	Амиров А.А.	22
Khasanov O.....	276	Аплевич А.В.	76, 118, 122
Kholov Payrav.....	186	Аплеснин С.С.....	19, 70, 216
Khoroshko Liudmila	186	Араслы Д.Г.	63
Mironova-Ulmane N.....	15	Артюх Е.А.	88
Mudryi A.V.....	12	Асадов М.М.	79
Neaçu E.I.....	85	Афанасьев М.С.....	198
Pashkevich A.V.....	46	Афиногенов Е.А.....	118, 122
Phaneendra Reddy G.....	267, 270	Бабаева Р.Ф.....	179
Poddenezny E.N.....	46	Бабкина И.В.....	237
Pokutnyi S.....	276	Балагуров А.М.....	150
Popescu A.M.....	85	Балтрунас Д.	171
Poplavnoi A. S.	211	Барайшук С.М.	183, 219
Ramakrishna Reddy K.T.....	267, 270, 273	Барбашов В.И.	239
Ronassi A.	46	Баталов Р.И.....	256
Rusetsky G.	276	Батдалов А.Б.....	22
Rysiakiewicz-Pasek E.	201	Бахарев С.М.....	141
Saritha K.	273	Башкиров Л.А.....	205
Sarsari I.	57	Баязитов Р. М.	256
Smirnova T.....	276	Бережная Л.В.....	147
Subasri Raghavan.....	186	Бобрович О.Г.....	183, 219

Богатырёв Ю.В.	208	Довженко Г.Д.	43
Богуш А.К.	76	Емельянов Н.А.	203
Болтушкин А.В.	162	Емцев В.В.	18
Бондаренко В.П.	222	Желудкевич А.Л.	92
Бородавченко О.М.	242, 246	Живулько А.М.	95
Буданов А.В.	253	Живулько В.Д.	242, 246
Будзински М.	129	Жилова О.В.	237
Будзинский М.	219	Запорожец В.Д.	135
Будзинский П.	76	Зарбалиев М. М.	233
Будько Т.О.	73	Заяц Г.М.	208
Букжелёва Т.А.	73	Злоцкий С.В.	265
Бумай Ю.А.	192	Золотарев М.Л.	195
Бурховецкий В.В.	142	Ивлев Г.Д.	256
Бушинский М.В.	115, 126, 138, 155, 175	Игнатенко О.В.	92
Валеев В.Ф.	192	Исмаилов М.Г.	233
Вальков В.И.	129, 132, 142	Ишибаши Т.	19
Венглинская Е.Э.	270	Кадыржанов К.К.	26
Вертель М.	219	Каланда Н.А.	88, 98, 153, 171
Власов Ю.Н.	253	Калинин Ю.Е.	33
Войтович А.П.	23	Каманцев А.П.	160
Гайдук П.И.	265	Каменев В.И.	142
Галяс А.И.	22, 51, 54, 63, 66, 95, 118, 122, 216	Каменев К.В.	135
Гамзатов А.Г.	22, 57	Карпинский Д.В.	101
Гапоненко Н.В.	189	Касюк Ю.В.	156
Гарамус В.М.	98	Каширин М.А.	203
Гацкевич Е.И.	256	Кенжина И.	26
Герасименко И.И.	222	Кецко В.А.	29
Герасимчук В.С.	82	Киселев Д.А.	198
Герасимчук И.В.	82	Клищенко Л.Д.	135
Говор Г.А.	22	Ковалев А.В.	60
Головчан А.В.	132, 135	Ковачевич А.Г.	280
Головчук В.И.	192, 259	Козловский А.	26
Гончаров В.С.	51	Козловский В.В.	18
Горбачук Н.И.	262	Коледов В.В.	132, 160
Горобец Ю.И.	82	Колесенко В.М.	104
Грановский А.Б.	145	Комаров А.Ф.	208
Гременок В.Ф.	265, 270, 273	Комаров Ф.Ф.	208
Грибанов И.Ф.	135	Кондусов В.А.	30, 33
Гумаров А.И.	192	Кондусов В.В.	33
Гурский Л.И.	171	Кононихина В.В.	43
Данилюк А.Л.	109	Константин В.	76
Дворецкий С.А.	213	Коржуев М.А.	231
Демиденко О.Ф.	76, 95, 216	Королик О.В.	265
Демьянов С.Е.	88	Короновский В.Е.	107
Дереча Д.А.	82	Коротков Л.Н.	201, 203
Дмитриева А.Э.	162	Короткова Т.Н.	201
Добрянский В.М.	175	Котов Г.И.	253
		Кравченко З.Ф.	142

Кретинин В.В.....	70, 216	Нуждин В.И.....	192
Кретьова М.А.	231	Оганесян Г.А.	18
Кривченя Д.А.....	54, 92, 118, 122, 171	Оджаев В.Б.	192
Криштопенко С.С.....	213	Окрут Я.А.	278, 280
Крупа Н.Н.	36, 82	Ошканов Д.А.	30
Купреева О.В.....	156	Пастернак Ю.Г.	145
Кухарев А.В.....	109	Пастушонок С.Н.	126, 175
Лазарук С.К.....	156	Першукевич П.П.	205
Лалетин В.М.	112, 168	Петров А.В.....	98
Лановский Р.А.	115	Петух А.Н.	265
Лапотко П.Ю.	63, 118, 122	Подгорных С.М.....	213
Ластовский С.Б.....	208	Поддубная Н.Н.	112
Латушко С.И.....	101	Поклонский Н.А.....	262
Линник А.И.....	142	Покотило Ю.М.....	265
Лукашевич М.Г.	192, 259	Полоскин Д.С.	18
Лукин Е.В.....	153	Поляков П.И.	39
Магаммедрагимова Р.С.	79	Попеску А.М.	76
Мажейка К.	171	Поплавной А.С.....	195
Мазаник А.В.	265	Попов М.Р.....	213
Мазаник Т.Ч.....	51, 54, 63, 95	Прищепа С.Л.	109
Мазур А.С.	142	Прокопьев С.Л.....	256
Макагонов В.А.	237	Просветов Р.Е.....	41
Макмак И. М.....	147	Рагимов Р.Н.	63
Маковецкий Г.И.	118, 122	Радюш Ю.В.....	189
Мамедов И.Х.	63	Ракина А.В.....	228
Маничева И.Н.....	112	Рембеза Е.С.....	41, 253
Мантыцкая О.С.	126, 175	Рембеза С.И.	41
Маренкин С.Ф.	92	Ремизова О.И.....	237
Маркевич В.П.	265	Риль А.И.	92
Масюгин А.А.....	70	Римский Г.С.....	66
Масюгин А.Н.....	19	Риттер К.	115
Маширов А.В.....	160	Розанов К.Н.	145
Медведева Ю.В.	168	Романова О.Б.	216
Мирзегасанова Н.А.	182	Руденко М.В.	189
Миронова-Улмане Н.А.	205	Руднев Е.В.	253
Мискевич С.А.....	208	Русецкий Г.А.	104
Митюк В.И.....	51, 63, 66, 76, 129, 132, 135	Рыбина У. И.....	70
Михайлов Н.Н.	213	Савченко С.П.....	141
Михалкович О.М.....	183	Свито И.А.	279
Мишин А.Д.	145	Серокурова А.И.....	225
Мозжаров С.Е.	112	Сиваков В.А.....	279
Молочков И.А.	195	Сиколенко В.В.	115
Мудрый А.В.....	242, 246	Силибин М.В.	101
Наумов Н.Г.	118, 122	Ситников А.В.	41, 145, 237
Нгуен А. Т.Н.....	156	Ситников М.Н.	70
Неверов В.Н.....	213	Скирта Ю.Б.....	82
Никитин А.В.	138	Скринников Д.И.....	76
Новицкий Н.Н.....	73, 225	Скуратов В.А.....	262

Смирнова М.Н.	29	Филиппов Д.А.	112
Смирнова О.Ю.	265	Фисенко О.Н.	19
Смирнова Т.В.	280	Хайбуллин Р.И.	192
Соболев Н.А.	88	Халилова А.А.	63
Соколов А.Е.	43	Ханов Л.Н.	22, 160
Степихова М.В.	189	Харченко А.А.	192
Стогний А.И.	29, 73	Харьков А.М.	70, 216
Сукалин К.С.	189	Хасанов О.Х.	280
Сулимов М.А.	242, 246	Хизриев М.С.	182
Суровец З.	76, 129	Хомченко В. А.	101
Сырцов С.Р.	168	Хорошко Л.С.	189
Сычев М.М.	228	Чайка Э.В.	239
Танкеев А.П.	141	Чобот А.Н.	175
Тарасенко Т.Н.	142	Чобот Г.М.	138, 175
Тарасова О.С.	145	Чубенко Е.Б.	222
Тарнавич В.В.	201	Чугуевский В.И.	145
Терехов С.А.	147	Чучева Г.В.	198
Терешко Н.В.	126, 175	Шадров В.Г.	162
Тиванов М.С.	270, 273	Шамбалев В.Н.	76
Тикото С.Э.	273	Шаповалов В. А.	165
Титовец Я.Д.	278	Шарай И.В.	82
Ткаченко Т.М.	129	Шараковский А.Г.	205
Тодрис Б.М.	132	Шарко С.А.	225
Троянчук И.О.	101, 115, 138, 175	Шелковая Т. В.	92
Трубловский В.Л.	168	Шепелевич В.Г.	279
Труханов А.В.	73, 150	Шишлянников О.В.	30
Труханов С.В.	150	Шпаковский С.В.	262
Туравец А.И.	183, 219	Шут В.Н.	168
Турченко В.А.	150, 153	Ювченко В.Н.	208
Тютюнников С.И.	98	Юхно Е.К.	205
У Вэньбинь	156	Яблонский А.Н.	189
Федорченко И.В.	92	Якунин М.В.	213
Федотов А.С.	278, 279, 280	Якушев М.В.	242, 246
Федотова О.М.	280	Янушкевич К.И.	22, 51, 54, 63, 66, 76, 92, 95, 216
Федотова Ю.А.	156, 203	Ярмолич М.В.	88, 98, 153, 171
Филатов В.С.	203		
Филимонов Г.Г.	147		