

На правах рукописи

**МЕРКУЛОВ**

**Денис Ювиналиевич**

**Исследование структуры и свойств  
эпитаксиальных слоев феррошпинелей  
с S-образной вольтамперной характеристикой**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Астрахань – 2007

Работа выполнена в Астраханском государственном университете.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук  
профессор  
Карпасюк Владимир Корнильевич  
Астраханский государственный университет

Официальные оппоненты:  
доктор технических наук,  
Шефтель Елена Наумовна,  
Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН  
  
кандидат физико-математических наук,  
Перов Николай Сергеевич,  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, Физический факультет

Ведущая организация: ОАО “НПО “Магнетон”, г. Владимир

Защита состоится «15» ноября 2007 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д002.060.01 при Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Автореферат разослан «12» октября 2007 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета  
д.т.н., проф.



Блинов В.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Темпы прогресса многих отраслей науки и техники непосредственно связаны с достижениями в создании новых материалов, в том числе, для перспективных приборов и устройств магнитной и спиновой электроники. Разработки устройств на новых физических принципах функционирования, дальнейшее повышение степени их интеграции и быстродействия требуют наличия материалов с необходимым сочетанием различных свойств (магнитных, электрических, оптических и т.д.), позволяющих создавать элементы электронных схем с характерными размерами микро- и нанометрового диапазонов. Возможность получения пленок оксидных ферромагнетиков, в частности, феррошпинелей, с нелинейными электрическими характеристиками позволяет считать их перспективными для применения в магнитополупроводниковых устройствах.

Монокристаллические феррошпинельные пленки привлекают внимание исследователей не только в связи с перспективами их технического использования, но и как интересные модельные объекты для изучения влияния отклонений от стехиометрии, разупорядочения и микронеоднородностей на магнитные и электрические характеристики твердых тел, воздействия на них процессов окисления, восстановления, термообработки и др.

Хотя природа проводимости феррошпинелей и других оксидов переходных металлов в целом установлена, применительно к эпитаксиальным шпинельным пленкам связь нелинейных эффектов с реальной структурой последних во взаимосвязи с условиями синтеза изучена недостаточно.

Явление электрического переключения, характеризующееся вольт-амперной характеристикой (ВАХ) S- типа, наблюдается в обширной группе материалов: оксидах переходных металлов, ферритах со структурой шпинели и граната и др. Установлен ряд общих закономерностей поведения S-ВАХ оксидов, механизм переключения которых может быть объяснен с помощью комбинации электротермической модели критической температуры и теории электронного фазового перехода. При этом отмечается важная роль способности переходных металлов образовывать оксиды с различной кислородной стехиометрией.

В то же время, систематические данные о связи эффекта переключения с нестехиометрией и структурой эпитаксиальных слоев оксидных ферромагнетиков отсутствуют. Информация о строении пленок на основе никелевого феррита свидетельствует о неоднородности последних по толщине и существовании различных механизмов релаксации внутренних напряжений, связанных с различием периодов решеток и коэффициентов термического расширения пленок и подложек.

Для получения феррошпинельных пленок с заданными электромагнитными свойствами исключительное значение имеет выбор состава и условий

синтеза. Однако практическое решение проблем управления свойствами оксидных материалов сталкивается с определенными трудностями, связанными с неоднозначностью протекания окислительно-восстановительных процессов в технологии изготовления эпитаксиальных пленок, являющихся термодинамически неравновесными.

В связи с вышеизложенным, представляется актуальным дальнейшее изучение условий синтеза феррошпинельных пленок с S-VAX, особенностей их электрических и структурных параметров с целью установления природы эффекта электрического переключения в этих весьма сложных по составу и строению материалах.

Отдельные части работы выполнялась в рамках проекта “Влияние состояния ионов и электронно-ионного разупорядочения на магнитную микроструктуру и нелинейные электрические свойства нестехиометрических оксидных твердых растворов” (2002-2003 гг.) по научной программе “Университеты России” (направление 06 “Фундаментальные исследования новых материалов”), а также представлены в проекте, выполняющемся по аналитической ведомственной целевой программе “Развитие научного потенциала высшей школы” (2006-2008 годы). Содержание работы связано с технологией создания и обработки кристаллических материалов, входящей в перечень критических технологий, утвержденный Президентом РФ 21 мая 2006г. (Пр-842).

### **Цели и задачи работы:**

Целью настоящей работы являлось исследование закономерностей формирования электрических и магнитных свойств эпитаксиальных феррошпинельных пленок с S-образной вольтамперной характеристикой во взаимосвязи с их реальной структурой, формируемой при различных условиях синтеза и последующего окисления. Объектами исследования служили эпитаксиальные пленки железо-никелевого феррита, выращенные на подложке оксида магния (MgO) с ориентацией [100]. Для достижения указанной цели, с учетом проведенного анализа состояния проблемы, в работе решались следующие основные задачи:

— подбор условий и режимов синтеза пленок, обладающих S-образной VAX;

— исследование кристаллографических, электрических и магнитных параметров синтезируемых пленок системы Ni-Fe-Mg-O в зависимости от состава, условий синтеза и обработки в окислительно-восстановительных средах;

— анализ и сопоставление методик определения характеристик эпитаксиальных ферритовых пленок с использованием данных ферромагнитного резонанса (ФМР) и мессбауэровской спектроскопии, разработка программного продукта для обработки спектров ФМР;

— исследование статических и импульсных нелинейных вольтамперных характеристик шпинельных пленок;

— исследование влияния на свойства ферритов шпинелей напряжений несоответствия между пленкой и подложкой;

— изучение зависимости характеристик колебаний, возникающих в экспериментальном генераторе на шпинельной пленке в качестве активного элемента, от параметров ВАХ и элементов схемы.

### **Научная новизна:**

— с помощью комплекса инструментальных методов впервые исследовано влияние условий синтеза и последующего окисления феррошпинельных пленок на их структурные и электромагнитные характеристики, в том числе, на параметры S-образной ВАХ;

— установлено, что в тетраэдрических узлах кристаллической решетки эпитаксиальных пленок на основе никелевого феррита содержится значительная доля ионов  $Ni^{2+}$ , что стимулируется упругими напряжениями несоответствия “пленка-подложка”, реализуется благодаря вакансионному механизму перераспределения катионов и лимитируется величиной отклонения содержания кислорода от стехиометрической, а также избыточной концентрацией железа;

— установлено влияние внутренних напряжений, обусловленных несоответствием параметров кристаллической решетки гетероструктур системы Ni–Fe–Mg–O, на их электромагнитные свойства, выявлены причины несоответствия значения угла отклонения вектора намагниченности от нормали, найденного методом мессбауэровской спектроскопии, значению угла выхода, рассчитанного исходя из данных рассогласования параметров решеток пленки и подложки;

— установлено, что с увеличением степени окисления увеличивается поле переключения в высокопроводящее состояние, выявлены закономерности изменения намагниченности насыщения и константы анизотропии;

— установлены закономерности переключения пленок в импульсных электрических полях;

— установлены корреляции параметров спектров ФМР и ЯГРС феррошпинельных пленок;

— предложена аналитическая модель, объясняющая структурные особенности феррошпинельных пленок и изменения эффективного поля магнитокристаллической и наведенной анизотропии, фактора спектроскопического расщепления, удельной проводимости, порогового поля переключения пленок с S-образной ВАХ в результате окисления.

## **Практическая ценность**

Уточнены и отработаны режимы синтеза и последующей обработки пленок на основе никелевого феррита, обладающих эффектом электрического переключения.

Установленные закономерности влияния физико-химических изменений, происходящих при окислительно-восстановительных процессах в эпитаксиальных феррошпинельных пленках, на их электромагнитные параметры создают основу для улучшения характеристик эпитаксиальных гетероструктур и формирования образцов с заданными свойствами.

Создана и исследована усовершенствованная схема генератора электромагнитных колебаний на ферромагнитном полупроводнике.

Разработаны методика и программный продукт, обеспечивающие расчет магнитных параметров – полей магнитокристаллической и наведенной анизотропии, фактора спектроскопического расщепления эпитаксиальных феррошпинельных пленок по параметрам спектров ФМР

Предложенная аналитическая модель, объясняющая структурные и электромагнитные характеристики феррошпинельных пленок, позволяет при известных (из независимых измерений) значениях намагниченности насыщения и константы наведенной анизотропии определять степень релаксации напряжений и концентрацию дислокаций несоответствия в гетероструктуре.

## **Научные результаты и положения, выносимые на защиту:**

— режимы, условия синтеза и последующих обработок эпитаксиальных пленок на основе никелевого феррита, обладающих эффектом электрического переключения;

— влияние окисления на электронно-ионное разупорядочение и электромагнитные свойства гетероструктур оксидных ферромагнетиков, в том числе на пороговое поле переключения пленок с S-образной ВАХ;

— методики определения магнитных и структурных характеристик эпитаксиальных пленок по комплексу экспериментальных данных, полученных различными методами;

— представления об условиях, причинах и механизмах возникновения в тетраэдрических узлах кристаллической решетки эпитаксиальных пленок на основе никелевого феррита значительной доли ионов  $Ni^{2+}$ ;

— представления о влиянии внутренних напряжений, обусловленных несоответствием параметров кристаллической решетки гетероструктур системы  $Ni-Fe-Mg-O$ , на их электромагнитные свойства, и о причинах несоответствия значения угла отклонения вектора намагниченности от нормали, найденного методом мессбауэровской спектроскопии, значению угла выхода;

— представления о природе S-образной ВАХ, закономерности переключения пленок в импульсных электрических полях и генерации колебаний;

— корреляция параметров спектров ФМР и ЯГРС феррошпинельных пленок никелевого феррита;

— аналитическая модель, объясняющая структурные особенности феррошпинельных пленок и изменения эффективного поля магнитокристаллической и наведенной анизотропии, фактора спектроскопического расщепления, удельной проводимости, порогового поля переключения пленок с S-образной ВАХ в результате окисления.

### **Апробация работы:**

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на Евро-Азиатском симпозиуме “Тенденции в магнетизме”, EASTMAG-2001 (Екатеринбург, Россия, 2001 г.), Объединенном Европейском симпозиуме по магнетизму ЕММА-MRM (JEMS’01), (Гренобль, Франция, 2001 г.), XVIII международной школе-семинаре “Новые магнитные материалы микроэлектроники”, (Москва, МГУ, 2002 г.), IV и VI международном семинаре “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении”, (Астрахань, Россия, 2002 г., 2006г.), 16-й конференции “Магнитомягкие материалы”, (Дюссельдорф, Германия, 2003 г.), V Российско-японском семинаре “Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и нанoeлектроники”, (Саратов, Россия, 2007 г.).

### **Публикации:**

По материалам диссертации опубликовано 14 работ (6 статей, 8 тезисов докладов).

### **Структура и объем работы:**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 125 страницах и включает 42 рисунка, 10 таблиц. Библиографический список содержит 130 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** к диссертации обосновывается актуальность исследования, выбор объектов, формулируются основные цели работы, отмечается новизна и возможность практического использования материалов работы.

**В первой главе** описан анализ современных представлений о структуре, отклонении от стехиометрии и нелинейных электрических свойствах оксидных ферромагнитных материалов.

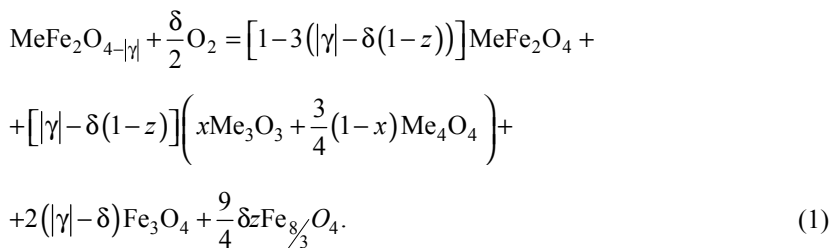
Как известно, равновесные термодинамические условия образования однофазной структуры оксидных ферритмагнетиков характеризуются диаграммами состояния, связывающими их состав, температуру  $T$  и парциальное давление кислорода  $P_{O_2}$  в газовой фазе.

Величина отклонений содержания в ферритах кислорода от стехиометрического (параметр  $\gamma$  в формуле  $Me Fe_2O_{4+\gamma}$ ) определяется соответствующей изоконцентрационной линией диаграммы состояния в координатах  $T^{-1}$ ,  $\lg P_{O_2}$ . При потере кислорода ( $\gamma < 0$ ) в ферритах образуются внедренные катионы или анионные вакансии (возможно также их сосуществование), а в результате окисления ( $\gamma > 0$ ) – катионные вакансии (внедрение в междоузлия крупных анионов кислорода является маловероятным). С величиной  $\gamma$  однозначно связана средняя концентрация точечных дефектов, обусловленных отклонением от стехиометрии, а также количество характеризующих их катионов переменной валентности.

Отклонение содержания кислорода от стехиометрического может рассматриваться как появление в твердых растворах новых компонентов, причем при отсутствии термодинамического равновесия концентрация последних является неоднозначной функцией условий синтеза.

При окислении, возможно образование твердого раствора стехиометрического феррита с  $\gamma$ -оксидом железа и компонентами типа  $Me_3O_4$ .

Учитывая, что область гомогенности магнетита может быть представлена как ограниченный твердый раствор магнетита с изоструктурным ему  $\gamma$ -оксидом железа, в составах, содержащих  $Fe_3O_4$ , при поглощении ими кислорода ожидается существование компонентов типа  $Fe_3O_4$  и  $Fe_{8/3}O_4$ . Поэтому уравнение реакции окисления твердого раствора, образовавшегося в результате диссоциации стехиометрического феррита, может быть записано в следующем виде:



Величина  $z$  определяет соотношение между частями окисленного магнетита, одна из которых взаимодействует с компонентами типа  $Me_3O_3$ ,  $Me_4O_4$ , а другая переходит в  $Fe_{8/3}O_4$ : при  $z = 1$  осуществляется только переход магнетита в  $\gamma$ -оксид железа, а при  $z = 0$  идет только реакция  $Fe_3O_4$  с  $Me_3O_3$ ,  $Me_4O_4$ .

Параметры  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  не задаются априори, а находятся из экспериментальных данных о составе и комплексе свойств твердых растворов.



От концентрации кислорода так же существенно зависит период кристаллической решетки. Для рассматриваемых растворов справедливо правило аддитивности Вегарда. Поэтому параметры кристаллической решетки восстановленного ( $a_B$ ) и окисленного ( $a_o$ ) феррита можно вычислять по формулам:

$$a_g = (0,8340 + 0,0054x - 0,1977\gamma) \frac{4}{4 - \gamma},$$

$$a_o = a_g + (0,1977\delta - 0,0018\delta z) \frac{4}{4 - \gamma + \delta}. \quad (2)$$

В связи с этим, особый интерес представляет изучение воздействия окислительных процессов, на внутренние структурные изменения ферри-магнитных материалов.

Для объяснения электрических свойств ферритов привлекаются: модель прыжковой проводимости Вервея (“обмена валентностями”); теория поляронов малого радиуса; двухзонная модель и др. Вероятно, применимость той или иной трактовки определяется особенностями структуры и составом феррита в каждом конкретном случае, например, концентрацией двух-валентного железа.

Что касается нелинейных свойств, то наибольший интерес представляет явление электрического переключения, заключающееся в скачкообразном значительном изменении проводимости образца под действием приложенного электрического поля, протекающего тока или комбинации поля и освещения. Вольтамперная характеристика (ВАХ) таких образцов содержит участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением, обусловленным внутренней положительной обратной связью по току (S-образная ВАХ) или напряжению (N-ВАХ).

Вид S-ВАХ исследован в образцах в зависимости от их размеров, граничных условий на поверхности и напряженности магнитного поля. В частности, показано, что в тонких образцах наличие поверхностной релаксации энергии приводит к сдвигу и сужению интервала многозначности ВАХ, обусловленной перегревными механизмами, а при большой скорости релаксации S-образность исчезает.

Эффект переключения наблюдается в обширной группе материалов — поляронных керамических полупроводниках, халькогенидных стеклах, халькогенидных хромовых шпинелях, оксидах переходных металлов, ферритах со структурой шпинели и граната. Достаточно ясное понимание механизмов переключения в фазах переменного состава, к которым относятся ферриты, пока что отсутствует. Менее всего это явление изучено в ферритовых пленках, особенно шпинельных.

**Во второй главе** описана методика синтеза феррошпинельных пленок, а также методы экспериментального исследования образцов: рентгено-структурный, ядерная гамма-резонансная спектроскопия, ферромагнитный резонанс, определение электропроводности (ВАХ).

Проблема получения монокристаллических пленок феррошпинелей, обладающих свойствами, сопоставимыми со свойствами объемных кристаллов, была в значительной степени решена с помощью метода химических транспортных реакций.

Самым удачным для выращивания монокристаллических пленок феррошпинелей оказался сэндвич-метод. Отличительной особенностью метода является параллельное расположение пластины подложки и источника вещества друг над другом на расстоянии не менее  $10^{-3}$  м. Он имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами химического транспорта:

— Условия химического транспорта в объеме между источником и подложкой слабо зависят от условий вне его; процесс происходит в замкнутом объеме сэндвича, влияние посторонних воздействий и загрязнений сводится к минимуму;

— Сокращение пути диффузии существенно увеличивает скорость роста с уменьшением общих потерь вещества;

— Метод малого зазора облегчает выращивание многокомпонентных веществ.

Установка для выращивания эпитаксиальных пленок была модернизирована путем замены элементов нагревателя, платиновой проволоки на силитовые стержни, которые также устойчивы к окислительным средам и весьма недороги. В качестве газа-носителя использовался хлористый водород при давлении от 1,33 до 13,3 кПа, давление воздуха изменялось от 0,07 до 5,3 кПа. Температура синтеза варьировалась в диапазоне 1073 – 1523 К. В качестве исходного материала использовался образец стехиометрического никелевого феррита  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  полученный с помощью керамической технологии. При получении пленок, предназначенных для мессбауэровских исследований, исходный продукт обогащался до 10% изотопом  $^{57}\text{Fe}$  для увеличения эффекта резонансного поглощения гамма-квантов в тонких пленках.

Пленки выращивались на подложках из монокристаллов оксида магния  $\text{MgO}$  ориентации (100) (использовались как свежие сколы, так и полированные поверхности).

Исследование структуры эпитаксиальных пленок ферритов-шпинелей производилась на дифрактометре *ДРОН-3*. Подложки с пленкой помещались на приставку и ориентировались так, чтобы направление, перпендикулярное к отражающим плоскостям (100), совмещалось с направлением дифракционного вектора, то есть лежало в плоскости первичного и отраженного лучей и делило пополам угол между ними.

Мёссбауэровская спектроскопия использовалась в настоящей работе для определения ориентации намагниченности в тонких пленках, анализа валентного состояния и распределения ионов железа по неэквивалентным узлам кристаллических решеток ферритов–шпинелей.

Эксперименты осуществлялись на спектрометре МС-1101-Э под управлением ЭВМ с источником  $Co$  в матрице родия. Эти исследования были выполнены **В.С. Русаковым (МГУ)**, которому автор глубоко благодарен за оказанную помощь.

Направление распространения гамма–квантов совпадало с нормалью к образцам. Определение равновесной ориентации намагниченности пленок производилось по отношению площадей второй и первой (или пятой и шестой) линий спектра. Это отношение связано с углом  $\theta$  между вектором внутрикристаллического магнитного поля на ядре железа и направлением распространения  $\gamma$ -квантов выражением:

$$R = \frac{S_{2,5}}{S_{1,6}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta}. \quad (3)$$

Поскольку направление магнитного поля на ядре противоположно локальной намагниченности, угол  $\theta$  равен углу отклонения вектора спонтанной намагниченности пленок от нормали.

Обработка, модельная расшифровка мессбауэровских спектров, определение их параметров производились с учетом априорной информации об объектах исследований с помощью программного комплекса *MSTools* (Москва, физический факультет МГУ).

Метод ферромагнитного резонанса использовался в настоящей работе для исследований магнитных свойств тонких пленок никелевых ферритов. Резонансные поля и ширина линий поглощения измерялись на частоте 10,2 ГГц с помощью спектрометров *ФМР* типа “*Ястреб-10.3*” (разработка АНИИТИВУ).

Намагниченность насыщения феррошпинельных пленок измерялась методом крутильных весов. Исследуемые образцы имели форму диска. Толщина измерялась с помощью растрового электронного микроскопа “Камабакс”.

Измерение ВАХ шпинельных пленок производилось для определения их проводимости в зависимости от тока (напряжения), а также с целью поиска материалов, обладающих эффектом переключения.

При снятии зависимости тока от напряжения контактами служили вольфрамовые зонды, устанавливаемые на поверхность пленки на расстоянии 0,5 – 1,5 мм друг от друга (радиус закругления зондов около 0,1 мм). Усилие прижима зонда к поверхности пленки составляло 0,5 – 1 Н.

Ток к зондам подводился от регулируемого стабилизированного источника питания (Б5-10 или аналогичного) через резистор с достаточно большим сопротивлением, превышающим максимальное значение модуля отрицательного дифференциального сопротивления пленки. Это обеспечивало возможность измерения *S*-образной ВАХ. Ток в цепи измерялся прибором М2018 класса 0,2 или электронным микроамперметром *Ф-195*; напряжение на зондах определялось электронным цифровым вольтметром *В7-38* с погрешностью, не превышающей 0,1%. Существенных различий ВАХ при использовании контактов того или иного вида не было обнаружено, однако положение точки перехода дифференциального сопротивления через ноль зависело от межэлектродного расстояния.

**В третьей главе** приведены результаты исследований магнитных и электрических характеристик и проведен их анализ для образцов – тонких магнитных пленок, выращенных при различных условиях синтеза.

Комплексные исследования эпитаксиальных структур на основе феррита никеля были выполнены с целью установления условий их синтеза и структурных особенностей, приводящих к возникновению *S*-образной ВАХ. Пленки были выращены из исходной ферритизованной шихты стехиометрического состава  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

В таблице 1 указаны условия синтеза пленок (температура выращивания  $T_g$ , давление газа-носителя  $P_{\text{HCl}}$ , остаточное давление воздуха  $P_b$ , скорость роста  $V_g$ ), их толщина  $h$  и основные параметры ВАХ при 300 К (пороговое напряжение  $U_{\text{thr}}$  и сопротивление  $R$  в точке с нулевым дифференциальным сопротивлением для *S*-образной характеристики или минимальное сопротивление при напряжении 300 В для образцов без эффекта переключения).

Таблица 1

Условия синтеза, толщина, пороговое напряжение переключения и сопротивление пленок на основе никелевого феррита

№ образца	$T_g$ , К	$P_{\text{HCl}}$ , кПа	$P_b$ , кПа	$V_g$ , $\frac{\text{мкм}}{\text{мин}}$	$h$ , мкм	$U_{\text{thr}}$ , В	$R$ , кОм	Примечания
НФ-11	1283	8,4	0,67	0,45	6,8	—	$3,0 \cdot 10^4$	
НФ-12	1383	8,3	5,3	0,25	2,5	—	$2,9 \cdot 10^5$	
НФ-14	1383	8,0	0,13	1,0	15	260	260	<i>S</i> -ВАХ
НФ-15	1483	5,3	0,13	2,1	32	74	5,5	<i>S</i> -ВАХ
НФ-16	1483	6,7	0,13	3,8	19	290	145	<i>S</i> -ВАХ
НФ-19	1483	8,0	0,07	6,0	68	55	1,2	<i>S</i> -ВАХ
НФ-21	1483	8,0	2,4	1,6	24	—	$3,3 \cdot 10^5$	
НФ-24	1483	13,3	3,7	2,3	34	—	1430	Медленное натекание <i>HCl</i>

Таблица 2

Характеристики распределения магнитных полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , относительные концентрации ионов железа в подрешетках и периоды кристаллической решетки пленок на основе никелевого феррита

№ образца	$H^A$ , кЭ	$H^B$ , кЭ	$\Gamma^A$ , кЭ	$\Gamma^B$ , кЭ	$C^A$ , %	$C^B$ , %	$a$ , нм	Примечания
НФ-11	490	525	23	24	55	45	0,8344	
НФ-12	489	522	27	31	58	44	0,8349	
НФ-14	495	523	29	19	64	35	0,8377	S-BAX
							0,8359	
							0,8352	
НФ-15	496	520	18	16	57	44	0,8358	S-BAX
НФ-16	493	524	22	18	58	42	0,8359	S-BAX
НФ-19	491	520	21	19	65	35	0,8350	S-BAX
							0,8346	
							0,8340	
НФ-21	486	515	26	24	54	47	0,8363	
							0,8354	
НФ-24	491	515	28	23	67	35	0,8362	

В таблице 2 приведены средние значения магнитных полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в тетраэдрических ( $A$ ) и октаэдрических ( $B$ ) позициях (соответственно,  $H_n^A$  и  $H_n^B$ ), значения ширины распределения полей ( $\Gamma^A$ ,  $\Gamma^B$ ), относительные концентрации  $C^A$  и  $C^B$  ионов железа в подрешетках, а также значения периодов кристаллической решетки  $a$ .

Анализ таблицы 1 показывает, что  $S$ -образной ВАХ обладают образцы, выращенные при давлении воздуха не более 130 Па и температурах 1383 – 1483 К. Давление  $P_{\text{НС1}}$  может при этом составлять 5 – 8 кПа. Пленки, полученные при более высоких давлениях воздуха, не имеют  $S$ -ВАХ независимо от варьирования остальных ростовых параметров в выбранных диапазонах.

Структуры с  $S$ -ВАХ отличаются от пленок, не обладающих эффектом переключения, следующим комплексом особенностей: — сравнительно большой толщиной (15 ÷ 68 мкм); — наличием шпинельной фазы с параметром решетки вдоль нормали 0,8350 ÷ 0,8359 нм; — более высокими значениями полей на ядрах железа ( $H_n^A = 490 \div 496$  кЭ и  $H_n^B = 515 \div 525$  кЭ); — меньшей шириной распределения поля в  $B$ -подрешетке (16 ÷ 19 кЭ); — отношением концентраций ионов железа в подрешетках  $A$  и  $B$  не менее 1,3; — более низкими значениями активации проводимости в линейной области ВАХ (0,12 ÷ 0,24 эВ по сравнению с 0,30 ÷ 0,36 эВ).

Пленки с  $S$ -образной ВАХ обладают малыми значениями  $\Gamma^B$ , приближающимися к величинам  $\Gamma^B$  стехиометрического феррита никеля (по нашим данным, 14,3 ± 0,5 кЭ при 300 К и эффективной толщине образца 0,20 мг  $\text{Fe}^{57}/\text{см}^2$ ).

Поэтому можно предполагать, что в *A*-подрешетке находятся только ионы одного типа — трехвалентное железо, а все другие ионы распределены в *B*-подрешетке.

Изучение спектров образцов №№ НФ-15, НФ-19, НФ-18, НФ-21, НФ-22, НФ-24 показывает, что они представляют собой наложение нескольких “парциальных” спектров, что свидетельствует о неоднородности образцов и определяет необходимость определения параметров этих “парциальных” спектров. Такая задача решена методами разложения сложных спектров на простые, исходя из результатов рентгеноструктурного анализа. Поскольку уширение спектральных линий ФМР и распределений магнитных полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  определяется одними и теми же причинами (степенью неоднородности материала, наличием ионов двухвалентного железа и т.д., то естественно выдвинуть предположение о наличии корреляции между указанными параметрами спектров ФМР и ЯГР. Сопоставление ширины линий ФМР ( $\Gamma_{\text{ФМР}}$ ) (см. табл. 3) и ширины распределения полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в

Таблица 3

Данные ферромагнитного резонанса

№	$\Gamma_{\text{ФМР}}(100)$ , Э	$\Gamma_{\text{ФМР}}(110)$ , Э
НФ-2	200	170
НФ-14	327	251
НФ-15	306	186
НФ-19	852	185
НФ-18	540	491
НФ-21	246	371
НФ-22	480	229
НФ-24	508	317

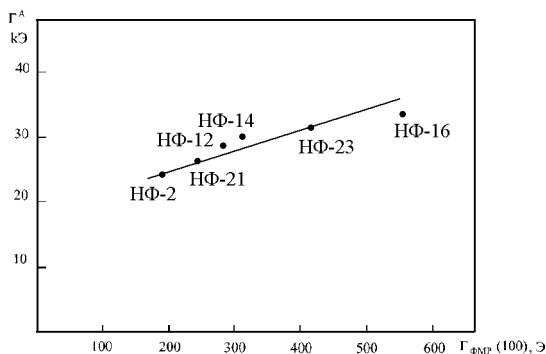


Рис. 1. Корреляция между Мёссбаэровскими и ФМР спектрами пленок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ( $\Gamma^A$  — ширина распределения полей в *A*-подрешетке и  $\Gamma_{\text{ФМР}}$  — ширина резонансной линии при ориентации поля (110))

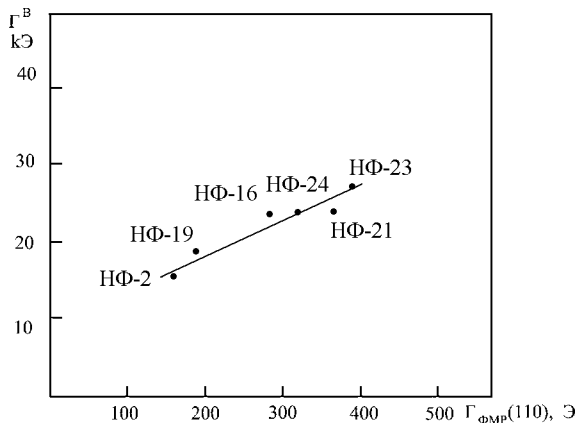


Рис.2. Корреляция между Мёссбауэровскими и ФМР спектрами пленок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ( $\Gamma^B$  — ширина распределения полей в В-подрешетке и  $\Gamma_{\text{ФМР}}$  — ширина резонансной линии при ориентации поля (110))

тетраэдрических и октаэдрических подрешетках ( $\Gamma^A$  и  $\Gamma^B$ ) выявило существование такой корреляции (см. рис. 1, 2).

**В четвертой главе** изучено влияние уровня степени отклонения по кислороду на магнитные и электрические свойства тонких пленок никелевых ферритов под воздействием окислительно-восстановительных процессов.

Образцы перед окислением в растворе  $\text{KMnO}_4$  и после него, проходили предварительную обработку (очистку). Разработан метод обработки в окислительной среде  $\text{KMnO}_4$  тонких ферритовых пленок. Феррошпинельные пленки были обработаны растворами перманганата калия различных концентраций, начиная с 0,03 моль/л с последующим повышением концентрации от 0,02 моль/л до 0,09 моль/л. Окислительный процесс проходил при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течении трех суток.

Следует отметить, что экспериментальные исследования проводились с несколькими видами образцов, которые отличаются друг от друга степенью неоднородности по толщине, размерами.

Спектры ФМР пленок снимались как до, так и после обработки в растворе перманганата калия, при приложении к ним магнитного поля вдоль кристаллографических направлений [100], [110], [001].

Сопоставление спектров, полученных до и после окисления, показало смещение резонансных линий в область более сильных полей для направлений стационарного поля [100], [110] и слабых полей для направления [001] (см. рис. 3 – 5). Сдвиг резонансной кривой, когда поле было направлено вдоль нормали, может свидетельствовать об уменьшении намагниченности насыщения.

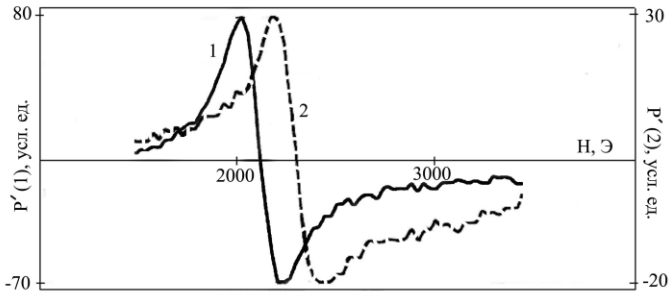


Рис. 3. Спектр ФМР в направлении [100] до (1) и после (2) окисления раствором  $\text{KMnO}_4$ .

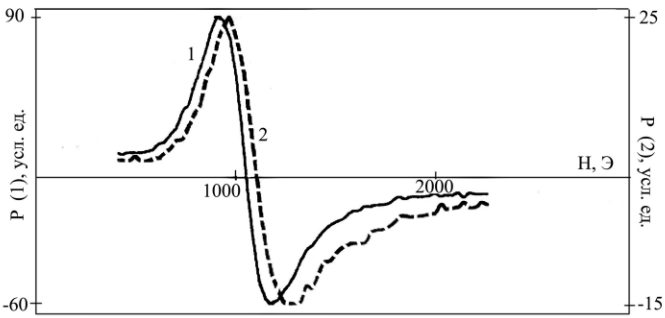


Рис. 4. Спектр ФМР в направлении [110] до (1) и после (2) окисления раствором  $\text{KMnO}_4$ .

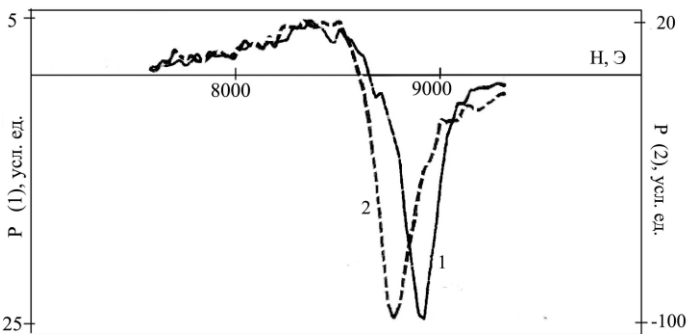


Рис. 5. Спектр ФМР в направлении [001] до (1) и после (2) окисления раствором  $\text{KMnO}_4$ .



Так же было отмечено, что для пленок толщиной  $\sim 15$  мкм, смещение резонансных линий ФМР происходит после окисления раствором  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией 0,05 моль/л.

Пленки, имеющие неоднородную (многослойную) структуру, на ФМР дают сложные спектры, имеющие несколько пиков поглощения.

Таким образом, пленки, имеющие сложный спектр ФМР и толщину  $\sim 60$  мкм, окислялись неоднородно, показав смещение лишь нескольких “парциальных” спектров, то есть окисление происходило послойно (см. рис. 6, 7).

Обработка пленок раствором  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией 0,09 моль/л не привела к смещению линий спектров ФМР, вследствие насыщения эпитаксиальных слоев кислородом.

Измерив значения резонансных полей  $H_{001}$ ,  $H_{100}$ ,  $H_{110}$  при известной величине частоты СВЧ  $\omega$ , можно вычислить поля магнитокристаллической и наведенной анизотропий, а также фактор спектроскопического расщепления согласно формулам

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_{001} + H_{K'} + H_{K_1},$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = (H_{100} - H_{K'} + H_{K_1})(H_{100} + H_{K_1}), \quad (4)$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = (H_{110} - H_{K'} - H_{K_1})\left(H_{110} + \frac{1}{2}H_{K_1}\right).$$

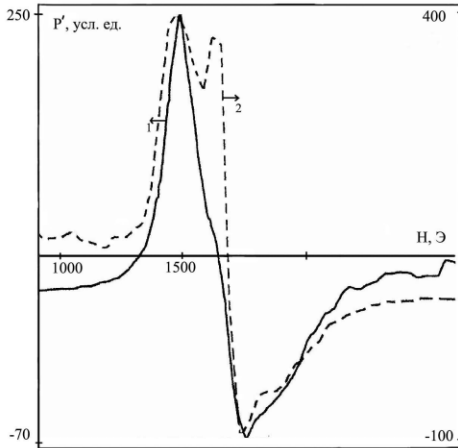


Рис.6. Спектр ФМР в направлении  $[110]$  до (1) и после (2) окисления раствором  $\text{KMnO}_4$ .

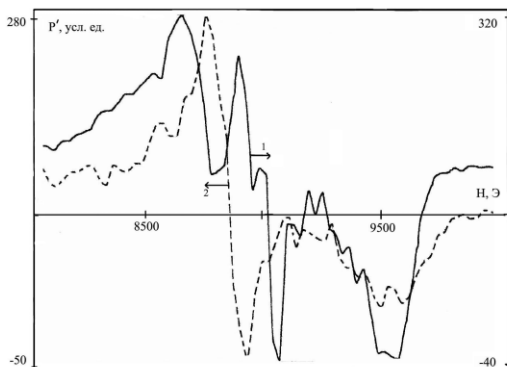


Рис. 7. Спектр ФМР в направлении [001] до (1) и после (2) окисления раствором  $\text{KMnO}_4$ .

С этой целью была разработано программное обеспечение для ЭВМ.

Вычисленное значение поля наведенной анизотропии  $H_{k'}$  после окисления (см. таблицу 4) уменьшилось по абсолютному значению на 500 Э, а значение поля магнитокристаллической анизотропии  $H_{k_1}$  возросло на 400 Э.

Таблица 4

Экспериментальный образец Н – 14	$H_{k'}$ , Э	$H_{k_1}$ , Э	g-фактор
Перед обработкой в $\text{KMnO}_4$	-4945	-637	2,59
После обработки в $\text{KMnO}_4$	-4456	-1015	2,69

Величина поля наведенной анизотропии связана с константой анизотропии  $K_u$  соотношением

$$H_{k'} = \frac{2K_u}{M_s} - 4\pi M_s. \quad (5)$$

Исходя из этого соотношения, можно утверждать, что константа наведенной анизотропии  $K_u$  — величина отрицательная, так как величина намагниченности насыщения  $M_s$  порядка 3000 Э, а поле наведенной анизотропии  $H_{k'}$  — 5000 Э. Величина  $K_u \approx -3 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>

Константа анизотропии определяется уравнением:

$$K_u = -\frac{3}{2} \lambda_{100} \cdot \sigma, \quad (6)$$

где  $\lambda_{100}$  — константа магнитострикции для направления вдоль ребра куба кристалла,  $\sigma$  — напряжение несоответствия параметров между пленкой и подложкой, находится так:

$$\sigma = \left[ (1-\eta) \frac{a_S - a_f}{a_f} + \eta (a_f - a_S) \cdot \Delta T \right] \frac{E}{1-\nu} \quad (7)$$

Для исследуемых образцов  $\lambda_{100} = -32 \cdot 10^{-6}$ ,  $\eta = 1$ ,  $\alpha_f - \alpha_S = -0,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta T = 1180 \text{ K}$ ,  $E = 1,6 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$ ,  $\nu = 0,3$ . Согласно этим данным  $K_u = -3,8 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3$ .

Расчитанная таким образом величина  $K_u$  совпадает с экспериментальными данными по ФМР, как по знаку, так и по порядку величины.

Уменьшение значения модуля константы наведенной анизотропии  $K_u$  свидетельствует об увеличении упругих напряжений между пленкой и подложкой при отрицательном значении константы магнитострикции  $\lambda_{100}$ . Это очевидно, так как после окисления период кристаллической решетки в соответствии с формулой (2) должен уменьшиться.

Следует обратить внимание на завышенную величину фактора спектроскопического расщепления ( $g \approx 2,7$ ). Согласно  $\gamma$ -фактор может быть большим в том случае, если в тетраэдрах кристаллической решетки присутствуют ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , которые вносят положительный вклад в константу магнитокристаллической анизотропии. Размещение катионов  $\text{Ni}^{2+}$  в А-подрешетке определяется величиной напряжений несоответствия “пленка-подложка”, которое, в свою очередь, зависит от содержания кислорода и степени автолегирования пленки магнием за счет диффузии из подложки. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрических позициях дают аналогичный вклад. Таким образом, изменению степени обращенности шпинели может способствовать упругое напряжение несоответствия “пленка-подложка”.

Уменьшение намагниченности говорит об уменьшении взаимодействия магнитных моментов между подрешетками в кристалле. К этому может привести снижение концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрической позиции, образование  $\gamma$ -оксида железа.

Изменения напряжения порога переключения и магнитных параметров (см. рис. 8) при окислении, описанными выше, объясняются  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  преобразованием в октаэдрических позициях и перемещением части ионов никеля от окта- в тетраэдрические позиции.

При исследовании усовершенствованной схемы генератора электромагнитных колебаний определено то, что статические вольтамперные характеристики шпинельной пленки с различным межэлектродным расстоянием, использовавшейся в составе генератора, приведены на рис. 9. Видно, что с увеличением межэлектродного расстояния пороговое напряжение и удерживающее напряжение возрастают. Период и амплитуда колебаний, напряжения на конденсаторе с увеличением межэлектродного расстояния, также возрастают при выбранных параметрах цепи. Расчетные значения периода, вычисленные теоретически, завышены по сравнению с экспе-

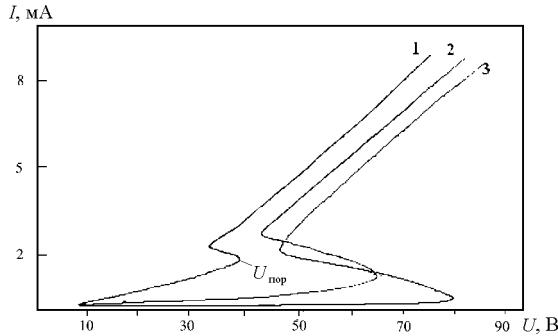


Рис. 8. Вольт-амперная характеристика шпинельной пленки до и после окисления раствором  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией  $C$ : 1 – исходное состояние; 2 –  $C=0,03$  моль/л; 3 –  $C=0,05$  моль/л.

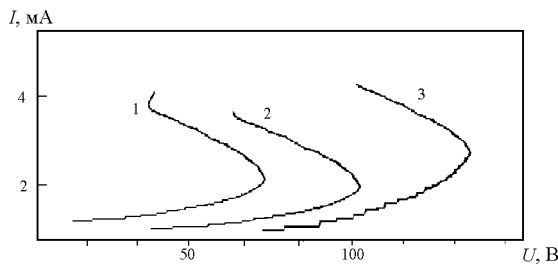


Рис.9. Статистические ВАХ шпинельной пленки при различных значениях расстояния между электродами: 1 –  $d=50$  мкм, 2 –  $d=100$  мкм, 3 –  $d=200$  мкм.

риментальными, что можно объяснить различным влиянием джоулева разогрева на процессы переключения пленки в статическом и динамическом режимах. При повышении температуры окружающей среды частота колебаний возрастала, и при 323+333 К происходил срыв колебаний вследствие уменьшения величины отрицательного дифференциального сопротивления.

## Выводы

1. S-образной вольтамперной характеристикой обладают эпитаксиальные шпинельные пленки железо-никелевого феррита, содержащие достаточно высокую концентрацию донорных центров – ионов двухвалентного железа, что достигается за счет обогащения состава пленок железом (в основном, поверхностного слоя) и обеднения их кислородом. В переходном слое пленка-подложка содержатся акцепторные центры – ионы  $\text{Ni}^{3+}$ , возникающие вследствие обогащения слоя никелем (за счет железа), что приводит к снижению напряжений несоответствия.

2. Формирование пленок с S-ВАХ обеспечивается выращиванием их при достаточно высоких температурах (1383-1483 К), низком парциальном давлении кислорода (менее 27 Па) и скорости роста 1-6 мкм/мин.

3. В тетраэдрических узлах кристаллической решетки пленок содержится значительная доля ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Изменение степени обращенности феррита стимулируется упругими напряжениями несоответствия, реализуется за счет вакансионного механизма перераспределения катионов и лимитируется величиной отклонения концентрации кислорода от стехиометрической, а также избыточной концентрацией железа.

4. Угол отклонения вектора намагниченности от нормали в изученных методом мессбауэровской спектроскопии пленках составляет 60-80°. Расхождение этой величины со значением угла выхода, рассчитанного исходя из данных рассогласования параметров решеток пленки и подложки, объясняется существованием магнитной доменной структуры.

5. С увеличением степени окисления снижается проводимость пленок в слабых полях, увеличиваются энергия активации проводимости и поле переключения в высокопроводящее состояние. Одновременно изменяются намагниченность насыщения и константы анизотропии.

6. При импульсном воздействии электрическим полем переключение пленок в низкоомное состояние происходит при более высоком напряжении, чем в статическом режиме, что можно объяснить различным влиянием джоулева разогрева на процессы переключения пленки в статическом и динамическом режимах. Величина пороговой амплитуды переключающих импульсов с увеличением их длительности от единиц до десятков микросекунд при постоянной частоте следования ( $\sim 10^3$  Гц) уменьшается, стремясь к некоторой постоянной величине. С повышением частоты следования импульсов также имеет место уменьшение их пороговой амплитуды. На фронтах импульсов проявляется индуктивный характер сопротивления пленок.

7. С увеличением межэлектродного расстояния значения порогового напряжения переключения и напряжения удержания возрастают, что приводит к росту периода и амплитуды генерируемых колебаний. При повышении напряжения источника питания период колебаний и их амплитуда уменьшается. Период практически пропорционален емкости конденсатора, однако сложным образом зависит от сопротивления зарядного резистора в связи с изменением положения точек пересечения нагрузочной прямой с ВАХ пленки и рассеиваемой в ней мощности.

8. Разработаны методика и программа, обеспечивающие расчет магнитных параметров – полей магнитокристаллической и наведенной анизотропии, фактора спектроскопического расщепления эпитаксиальных феррошпинельных пленок по параметрам спектров ФМР.

9. Предложена аналитическая модель, объясняющая изменения эффективного поля магнитокристаллической и наведенной анизотропии,

фактора спектроскопического расщепления, удельной проводимости, порогового поля переключения пленок с S-образной ВАХ в результате окисления. В основу интерпретации положены многопараметрическое описание состояния и дефектности нестехиометрических твердых растворов, преобразование валентного состояния ионов железа  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  и перераспределение катионов между окта- и тетраэдрическими позициями в кристаллической решетке. При известных (из независимых измерений) значениях намагниченности насыщения и константы наведенной анизотропии модель позволяет определить степень релаксации напряжений и концентрацию дислокаций несоответствия.

### **Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

1. D.I. Merkulov, M.F. Bulatov, I.M. Garanin, V.K. Karpasyuk. Effect of nonstoichiometry on magnetic and electrical properties of ferrite films having S-type current-voltage characteristic//Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism" (EASTMAG-2001). Abstract Book. - Ekaterinburg, Russia, 2001. - P.290.
2. Д.И. Меркулов Сопоставление методов исследования неоднородных эпитаксиальных слоев оксидных ферритмагнетиков с помощью ФМР и ЯГРС. Тезисы докладов научной конференции АГПУ.- Астрахань, 1999.
3. I.M. Garanin, M.F. Bulatov, V.K. Karpasyuk, D.I. Merkulov. FMR study of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  manganites//Conf. On Advanced Magneto-Resistive Materials. Abstracts. - Ekaterinburg, 2001. - C2-15.
4. M. Bulatov, I. Garanin, V.Karpasyuk, D. Merkulov. Magnetic structure and nonlinear electrical properties of nonstoichiometric spinel layers// Joint European Magnetic Symposia EMMA-MRM (JEMS'01). Abstracts. - Grenoble, France, 2001. - P.124.
5. Д.И. Меркулов, М.Ф. Булатов, В.К. Карпасюк. Модулированная структура эпитаксиальных феррошпинельных пленок с S - образной вольтамперной характеристикой// Новые магнитные материалы микроэлектроники. Сб. трудов XVIII международной школы-семинара. - БЦ-37. - Москва: МГУ, 2002. - С. 306-307.
6. М.Ф. Булатов, В.К. Карпасюк, Д.И. Меркулов. Роль отклонений от стехиометрии в формировании нелинейных электрических свойств эпитаксиальных пленок феррошпинелей//Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении. Тез. докл. Четвертого международного семинара. - АС-14. - Астрахань: изд-во АГПУ, 2002. - С.55 - 56.
7. М.Ф. Булатов, В.К. Карпасюк, Д.И. Меркулов. Электронно-ионное разупорядочение и электромагнитные свойства эпитаксиальных фер-

- римагнитных пленок // Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении. Тез. докл. Четвертого международного семинара. - ДС-5. - Астрахань: изд-во АГПУ, 2002. - С.151 - 152.
8. Д.И. Меркулов, М.Ф. Булатов, И.М. Гаранин, В.К.Карпасюк. Влияние отклонений от стехиометрии на магнитные и электрические свойства феррошпинельных пленок с S-образной вольт-амперной характеристикой // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2003. - № 1. - С. 40-42.
  9. D.I. Merkulov, M.F. Bulatov, I.M. Garanin, V.K. Karpasyuk, V.S. Rusakov. Correlation between FMR and Mossbauer Spectra Parameters of Oxide Magnetic Materials // Soft Magnetic Materials, 16<sup>th</sup> Conference. - Dusseldorf, Germany: September 9-12, 2003. - Abstracts. - T2-26.
  10. M.F. Bulatov, D.I. Merkulov, I.M. Garanin, V.K. Karpasyuk, G.P. Stefanova, V.S. Rusakov. Correlation between FMR and Mossbauer Spectra Parameters of Oxide Magnetic Materials // Естественные науки. Журнал фундаментальных и прикладных исследований. - 2004. - № 3(9). - С. 109-114.
  11. В.К. Карпасюк, Д.И. Меркулов, Г.Г. Поляков. Механические напряжения в неоднородных твердых растворах и гетероструктурах оксидных ферромагнетиков // Естественные науки. Журнал фундаментальных и прикладных исследований. - 2004. - №3 (9). - С. 114-117.
  12. Д.И. Меркулов, В.К. Карпасюк. Катионное распределение, дефектность и магнитная микроструктура эпитаксиальных пленок на основе никелевого феррита // VI Международный семинар “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении”. Тезисы докладов. – Астрахань, 2006. - С. 96.
  13. Д.И. Меркулов, В.К. Карпасюк. Динамические характеристики процессов электрического переключения эпитаксиальных феррошпинельных слоев / Материалы V Российско-японского семинара «Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и нано-электроники»: 18-19 июня 2007, Саратов, Россия. – М.: МИСиС, 2007. – Т.2. С. 918-922.
  14. Д.И. Меркулов. Влияние процессов окисления на катионное распределение и электронно-ионное разупорядочение эпитаксиальных модулированных структур никелевого феррита. // Перспективные материалы – 2007 - №5. С. 29-31.