

Энергия активации, определенная из температурной зависимости характеристического времени релаксации люминесценции и поглощения, равна 0.06 эВ и близка к энергии активации, определенной по температурной зависимости характеристических времен АЭ в других ШГК [6, 7].

Отметим, что в отличие от других ШГК в LiF свечение АЭ имеет очень низкий энергетический выход ($\leq 10^{-5}$), что может быть связано с сильным перекрыванием полосы поглощения АЭ с полосой собственной люминесценции, а также с F-полосой и, как следствие, с благоприятными условиями для безызлучательной аннигиляции АЭ вследствие резонансной передачи энергии или реабсорбции излучения.

Авторы благодарны В. М. Лисицыну и В. Ю. Яковлеву за обсуждение полученных результатов.

Список литературы

- [1] Непомнящих А. И., Раджабов Е. А., Егранов А. В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. Новосибирск, 1984. 111 с.
- [2] Агранович А. В., Головин А. В., Рейтеров В. М., Родный П. А. // Исследования по химии, технологии и применению радиоактивных веществ. Л., 1987. С. 50—55.
- [3] Плеханов В. Г., Емельяненко А. В. // Тез. докл. VIII Всес. конф. по физике вакуумного ультрафиолета и его взаимодействию с веществом. Иркутск, 1989. С. 36—37.
- [4] Шпак В. Г. // ПТЭ. 1980. № 3. С. 165—167.
- [5] Алувер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галлоидных кристаллов. Рига, 1979. 251 с.
- [6] Кравченко В. А., Лисицын В. М., Яковлев В. Ю. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 11. С. 3473—3477.
- [7] Eshita T., Tanimura K., Itoh N., Nishimura H. // J. Phys. Soc. Jap. 1985. V. 54. N 11. P. 4418—4430.

Томский инженерно-строительный институт

Поступило в Редакцию
28 декабря 1989 г.

УДК 541.67, 669.26

© Физика твердого тела, том 32, № 8, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 8, 1990

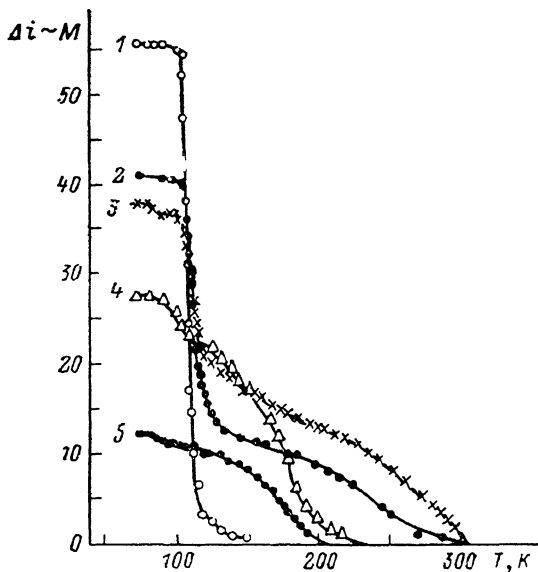
ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ В ПРИКОНТАКТНОМ СЛОЕ СТРУКТУРЫ ФЕРРОМАГНИТНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК—МЕТАЛЛ

Н. М. Чеботаев, Т. И. Арбузова, А. А. Самохвалов

Магнитные полупроводники (МП) благодаря взаимодействию магнитной и электронной подсистем перспективны для многих практических применений. Однако относительно низкие температуры Кюри T_c являются их существенным недостатком, поэтому любое возможное повышение T_c представляет не только научный, но и практический интерес. Известно, что в МП повышение T_c можно достичь увеличением концентрации свободных носителей заряда n за счет легирования (например, в $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$). В халькогенидных хромовых шпинелях, имеющих более высокие по сравнению с EuO значения T_c , предел растворимости контролируемых примесей не позволяет значительно увеличить n . При контакте полупроводника с металлом концентрация n в пограничном слое может сильно превышать равновесную внутри полупроводника [1]. Если полупроводник магнитный, то увеличение n может привести к усилению косвенного обмена между спинами ионов и повышению T_c в приконтактном слое. Концентрация свободных электронов в слое по мере удаления от поверхности изменяется, поэтому $\Delta T_c \sim n^\alpha$ (α — параметр) [2] также будет меняться. Экспериментально это должно проявиться в появлении хвостов на кривых температурной зависимости намагниченности M .

В работе исследован указанный эффект для образцов смеси ферромагнитного полупроводника HgCr_2Se_4 и (In, Hg) -амальгамы. HgCr_2Se_4 имеет рекордно большой «красный сдвиг» края оптического поглощения, что указывает на сильное s - d -обменное взаимодействие. Увеличение n до 10^{24} м^{-3} в кристаллах HgCr_2Se_4 приводит к повышению T_c на 15 К [3]. В качестве металла выбрана $(0.6\text{In}+0.4\text{Hg})$ -амальгама, которая хорошо смачивает HgCr_2Se_4 . Из устойчивых на воздухе металлов In имеет относительно малую величину работы выхода — 3.8 эВ. Кроме того, при нагревании In как химически более активный элемент связывается с Se , частично освобождая Hg из HgCr_2Se_4 . Этот процесс, по-видимому, играет важную роль для обеспечения электрического контакта между шпинестью и металлом.

Смесь состава $0.3\text{HgCr}_2\text{Se}_4+0.7(\text{In}, \text{Hg})$ перемалывалась в шаровой мельнице в течение 2 ч. Размер зерен HgCr_2Se_4 после этого составлял 1 мкм. Далее смесь отжигалась в течение 20 мин в атмосфере очищенного He при разных T . Смесь представляла собой густую пасту, из которой легко скатывались шарики для измерений намагниченности $M(T)$ и восприимчивости $\chi(T)$. Магнитные измерения проводились на весах Фарадея, а рентгенографические — на спектрометре ДРОН-2. На ри-



Температурная зависимость намагниченности образцов $0.3\text{HgCr}_2\text{Se}_4+0.7(\text{In}, \text{Hg})$ в магнитном поле $H=2500 \text{ А/м}$, подвергнутых разной термообработке. T , К: 1 — 300, 2 — 410, 3 — 440, 4 — 520, 5 — 600.

сунке представлены температурные зависимости намагниченности (в относительных единицах) образцов $0.3\text{HgCr}_2\text{Se}_4+0.7(\text{In}, \text{Hg})$, подвергнутых разной термообработке. Для магнитно-однородных образцов $M(T)$ в слабом магнитном поле имеет ступенчатый характер, а положение ступеньки соответствует значению T_c образца [4]. Из этого рисунка видно, что образец 1, не подвергнутый термообработке, представляет собой однородную магнитную фазу HgCr_2Se_4 с $T_c=110 \text{ К}$. Его восприимчивость равна $0.3\chi(\text{HgCr}_2\text{Se}_4)$, что свидетельствует об обычном механическом смешивании HgCr_2Se_4 с диамагнитной фазой. При нагревании смеси начинается химическая реакция с образованием второй твердой фазы со структурой шпинели и электрический контакт между магнитной и металлической фазами улучшается. Рентгенографический анализ показал, что в образце 2 наблюдаются очень слабые линии шпинели, отличной от HgCr_2Se_4 , т. е. этот образец фактически является однофазным. С ростом температуры отжига количество фазы HgCr_2Se_4 уменьшается, а другой шпинели растет. Эта шпинель, присутствующая в образцах 3—5, имеет параметр решетки $a=1.0656\pm 0.0014 \text{ нм}$, размер зерна $L=(5\pm 2)\cdot 10^{-8} \text{ м}$ и величину напряжений II рода $\Delta a/a=0.005\pm 0.002$. Ее предположительный состав можно выразить формулой $\text{In}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$. На кривых 2—5 появляются «хвосты», указывающие на наличие в образцах неоднородных ферромагнитных фаз с повышенной T_c . Фазой $\text{In}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, даже предполагая ее неоднородность по составу, нельзя объяснить магнитные свойства всех образцов. Так, в образцах 4, 5 из ферромагнитных фаз присутствует только $\text{In}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ и их максимальная тем-

пература Кюри $T_c \approx 200$ К. Образцы 2, 3, кроме $\text{In}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ и (In, Hg)-амальгамы, содержат еще HgCr_2Se_4 с $T_c=110$ К, однако их максимальная $T_c \approx 300$ К.

Полученные результаты можно объяснить образованием контактных, магнитно-неоднородных слоев двух сортов. Слои в HgCr_2Se_4 имеют максимальную $T_c \approx 300$ К, а слои в $\text{In}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ — $T_c \approx 200$ К. Высота «хвоста» намагниченности определяется относительной массой контактных слоев, а длина — максимальной T_c в слое. Важное значение имеет соотношение между размером зерна шпинели и эффективной толщиной приконтактного слоя. Размер зерен HgCr_2Se_4 больше эффективной толщины контактного слоя ($d=10^{-8}$ м при $n=10^{24}$ м⁻³, $\epsilon=25$, $T=200$ К), и на кривых $M(T)$ имеется резкий спад, соответствующий T_c HgCr_2Se_4 . Размер частиц $\text{In}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, по-видимому, сравним с d , т. е. вся эта фаза находится в магнитно-неоднородном состоянии (кривые 4, 5), и определить T_c чистой шпинели $\text{In}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ из наших измерений нельзя. При нагревании смеси изменяется соотношение между массами шпинельных фаз. Пропорционально фазам изменяются и массы контактных слоев с повышенной T_c , которые увеличивают χ . Удельная восприимчивость (кг⁻¹·м³) образцов 1—5 при $T=300$ К имеет значения $15 \cdot 10^{-9}$, $52 \cdot 10^{-9}$, $105 \cdot 10^{-9}$, $30 \cdot 10^{-9}$, $11 \cdot 10^{-9}$ соответственно. Поскольку T_c слоев HgCr_2Se_4 выше T_c слоев $\text{In}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, начиная с образца 4 величина χ уменьшается.

О сильно влиянии контактов на магнитные свойства образцов свидетельствуют и такие факты. После полугодового хранения на воздухе при комнатной температуре χ образца 2 уменьшилась в ~ 2.5 раза, причем на рентгенограммах никаких изменений не замечено. Опыт показывает, что контакт между HgCr_2Se_4 и (In, Hg)-амальгамой со временем ухудшается и связано это с коагуляцией амальгамы. Уменьшение χ объясняется уменьшением массы контактных слоев в МП. Подобного эффекта ухудшения контактов в смеси можно достичь удалением из нее металла, например выдавливанием (In, Hg)-жидкости при прессовании в обычной цилиндрической прессформе. Если смесь механическая, то магнитная восприимчивость образца определяется соотношением

$$\chi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2,$$

где c_1 , c_2 — концентрации обогащенного твердыми фазами образца и (In, Hg)-жидкости. Выдавливаемая жидкость всегда была диамагнитной, т. е. все ферромагнитные фазы оставались в образце. Для исследованных образцов данное соотношение не выполняется. Измеренная величина χ_1 примерно на 40 % меньше вычисленной, что связано с уменьшением контактных слоев в образце, из которого выдавлена большая часть металла. Для образца 3, обогащенного твердыми фазами, измерялась зависимость $M(T)$. Относительная высота «хвоста» намагниченности уменьшилась также на ~ 40 %, но T_c не изменилась.

Подобные «хвосты» наблюдались в температурных зависимостях фарадеевского вращения, пропорционального M , в пленках EuO , напыленных совместно с металлами Eu, Fe, Cu и Ag, причем независимо от типа металла $T_c \approx 180$ К [5-7]. На наш взгляд, в указанных пленках повышение T_c (для монокристаллов EuO $T_c=70$ К) обусловлено увеличением концентрации носителей заряда вследствие контакта EuO с металлом.

Таким образом, увеличение концентрации свободных носителей заряда в приконтактных слоях структуры МП—металл приводит к повышению T_c ферромагнитного полупроводника HgCr_2Se_4 до комнатной температуры.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.
- [2] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 431 с.
- [3] Арбузова Т. И., Самохвалов А. А., Показаньева Г. К., Гижевский Б. А., Симюнова М. И., Чеботаев Н. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 1. С. 256—258.
- [4] Камилов И. К., Алиев Х. К. // УФН. 1983. Т. 140. № 4. С. 639—670.

- [5] Ahn K. J., Tu K. N., Renter W. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 4. P. 1769—1771.
 [6] Самохвалов А. А., Гуничев А. Ф., Гижевский Б. А., Лошкарева Н. Н., Чебо-
 таев Н. М., Виглин Н. А. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 3. С. 897—900.
 [7] Lee Kenueth, Alto Palo // United States patents, 1972. 3, 681, 245.

Институт физики металлов
 УрО АН СССР
 Свердловск

Поступило в Редакцию
 28 декабря 1989 г.

УДК 539.219.3

© Физика твердого тела, том 32, № 8, 1990
 Solid State Physics, vol. 32, N 8, 1990

ДИАГРАММА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЕФЕКТОВ И СООТВЕТСТВУЮЩИХ ТЕРМОРЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

М. А. Ризаханов

На основе данных теоретических и экспериментальных исследований терморелаксационных явлений (ТРЯ) — внутреннее трение, емкость и др. — обосновано существование общей для всего многообразия дефектов в твердых телах диаграммы характеристических параметров этих дефектов и соответствующих терморелаксационных спектров. Диаграмма как в безразмерных полулогарифмических координатах $[\lg(\nu_b/\nu), (E_b/kT_m)]$ из параметров атомных ТРЯ (энергия E_b , частота ν_b , пространственного перераспределения дефектов, температура максимума спектра T_m , частота упругого поля на кристалле при измерении трения ν), так и в такого же рода координатах $[\lg(s_b/s_0), (E_b/kT_m)]$, но из параметров электронных ТРЯ (энергия ионизации E_b , сечение захвата носителя заряда s_b) — прямая с наклоном к оси E_b/kT_m , равным $\lg e$, и началом в точке $[1, 0]$. Кинетический фактор $s_0 = (\nu N_{\text{эфф}} \tau)^{-1}$, где $N_{\text{эфф}}$ — эффективная плотность состояний в зоне захвата носителей заряда, ν — тепловая скорость последних, $\tau = (t_2 - t_1) [\ln(t_2/t_1)]^{-1}$ — время, зависящее от выбора точек t_1, t_2 на кривой релаксации емкости при записи соответствующего терморелаксационного спектра.

Наряду с эффектами последовательного возбуждения, традиционно известными как термостимулированная люминесценция, ток и др., в практику исследования дефектов в твердых телах широко внедрены и методы, основанные на исследовании как атомных, так и электронных ТРЯ одновременного возбуждения кристалла упругим полем, теплом (внутреннее трение) [1], электрическим полем, теплом (терморелаксационная емкость) [2], светом и теплом (терморелаксационная фотопроводность) [3] и др.¹

Геометрия атомного термоспектра внутреннего трения описывается выражением

$$Q^{-1}(T)/Q_m^{-1} = 2\nu\nu_D^{-1} \exp(E_b/kT) [1 + \nu^2\nu_D^{-2} \exp(2E_b/kT)]^{-1}. \quad (1)$$

В максимуме полосы (1), где $T = T_m$, $Q^{-1} = Q_m^{-1}$, $dQ^{-1}/dT = 0$, наблюдается соотношение, определяющее температурное положение полосы (1) от комплекса параметров E_b, ν_b, ν . Оно может быть представлено как

¹ В литературе методы [2, 3] получили не вполне однозначные названия «нестационарная спектроскопия глубоких уровней», «фотонестационарная спектроскопия глубоких уровней».