

УДК 621.318.134 : 537.226.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

И. И. Зятыков, В. П. Мирошкин, Я. И. Панова

В работе исследовалась проводимость марганец-цинковых ферритов составов $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0.34 \dots 1$) и $Mn_yZn_{0.5-y}Fe_{2.5-y}O_4$ ($y=0.5 \dots 0.9$) в диапазоне частот от 0.5 кГц до 100 МГц и температур от -196 до $+120$ °С. Показано, что электропроводность обусловлена прыжками электронов по случайно распределенным центрам локализации. При этом статическая составляющая удельной проводимости определяется мультишлетными надбарьерными прыжками по донорным центрам, а высокочастотная составляющая — прыжками внутри пар центров локализации.

Марганецсодержащие ферриты представляют собой электронные полупроводники [1] с низкой подвижностью носителей заряда (сотые, десятые доли $см^2/В \cdot с$) [2-4]. В зависимости от состава феррита роль донорных центров в октаэдрических позициях решетки играют либо двухвалентные ионы железа $[Fe^{2+}]$, либо при отсутствии их комплексы $[Mn^{2+} + Fe^{3+}]$ [5].

Ряд исследователей [2, 3] считают, что в ферритах, содержащих $[Fe^{2+}]$, электроны движутся по сравнительно узкой зоне и удельная проводимость определяется как

$$\sigma = q\mu N \exp(-E_n/kT), \quad (1)$$

где N — концентрация донорных центров $[Fe^{2+}]$; E_n — энергия их активации.

Другие авторы [1, 5, 6] полагают, что электропроводность ферритов обусловлена прыжками электронов по уровням локализации за счет электрон-фононного взаимодействия и удельная проводимость описывается выражением [5]

$$\sigma = qN \frac{qR^2}{kT} \nu \exp(-E_\mu/kT), \quad (2)$$

где R — длина прыжка, которая обычно принимается равной 0.3 нм — расстоянию между октаэдрическими позициями; $\nu=5 \cdot 10^{12} с^{-1}$ — характеристическая частота; E_μ — энергия активации подвижности.

На рис. 1 показаны результаты расчета σ в зависимости от концентрации N ионов $[Fe^{2+}]$ по зонной модели (прямая 1) при $\mu=0.2 см^2/В \cdot с$ [4] и по прыжковой модели (прямая 2). Энергия активации в обоих случаях считалась равной 0.05 эВ, что соответствует экспериментальным данным многих авторов [2, 5 и др.] для ферритов, содержащих ионы $[Fe^{2+}]$. Видно, что прямые 1 и 2 практически не различаются, а экспериментальные значения σ , приведенные в [7, 8], хорошо ложатся на них. Вероятно, такие совпадения являются одной из причин дискуссии об истинном механизме электропроводности ферритов.

В настоящей работе измерялась проводимость поликристаллических марганец-цинковых ферритов двух систем $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0.34 \dots 1.0$) и $Mn_yZn_{0.5-y}Fe_{2.5-y}O_4$ ($y=0.5 \dots 0.9$). Все образцы были изготовлены по стандартной керамической технологии и синтезированы в одинаковых условиях. Химическим анализом наличие ионов Fe^{2+} в образцах не установ-

лено, поэтому можно считать [5, 9, 10], что электропроводность исследованных ферритов связана с наличием донорных центров, концентрация которых определяется количеством двухвалентных ионов марганца в октапозициях. Сведения о валентности ионов марганца и их распределении по кристаллографическим позициям, рассчитанные на основании данных химического анализа по методике [10], представлены в [9]. Исследования проводились в диапазоне частот от 0.5 кГц до 100 МГц при различных температурах от -196 до $+120$ °С.

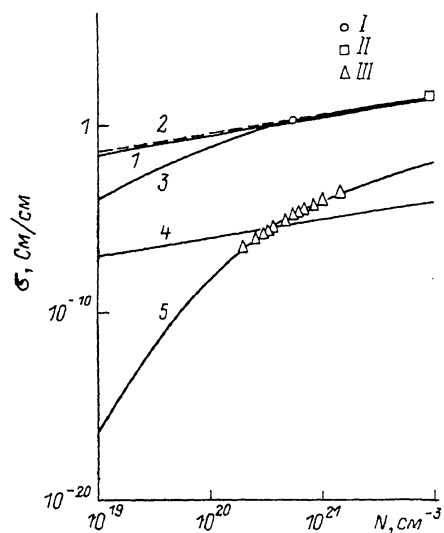


Рис. 1. Удельная проводимость ферритов в зависимости от концентрации доноров.

1, 2, 3 — доноры $[Fe^{2+}]$; 4, 5 — $[Mn^{2+}]$. Эксперимент: I — [7], II — [8], III — наши исследования. Расчет: 1, 4 — по (1); 2 — по (2); 3, 5 — по (3).

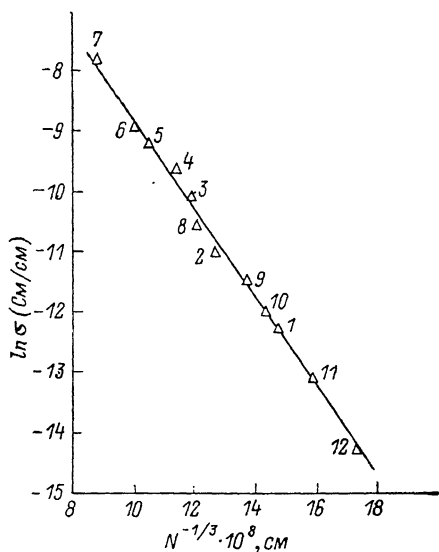


Рис. 2. Удельная проводимость ферритов в зависимости от среднего расстояния между донорами.

Номера соответствуют составам ферритов работы [9].

Известно [10], что для поликристаллических марганец-цинковых ферритов хорошую корреляцию величины удельной проводимости с составом материала можно получить на частотах, соответствующих участку «насыщения» кривой $\sigma_{\sim}(\omega)$, где, согласно [11], сопротивление переокисленных слоев на поверхности кристаллитов шунтировано их емкостью. Удельная проводимость поликристаллического материала на этих частотах должна быть практически равна удельной проводимости на постоянном токе монокристалла аналогичного состава. Будем называть такую проводимость σ статической проводимостью. При низких температурах на кривой $\sigma_{\sim}(\omega)$ удается наблюдать участок дальнейшего роста удельной проводимости относительно величины σ . Величину σ_{ω} , равную $(\sigma_{\sim} - \sigma)$, где σ_{\sim} — удельная проводимость на данной частоте ω , будем называть высокочастотной проводимостью.

1. Статическая проводимость

Анализ экспериментальных данных показал, что зависимость проводимости σ от концентрации двухвалентных ионов марганца в октапозициях нелинейна. Следовательно, статическая удельная проводимость исследованных ферритов не может быть описана ни одним из выражений (1) или (2). Это подтверждается, например, сопоставлением результатов эксперимента, приведенных на рис. 1, с кривой 4, рассчитанной по (1) при $\mu = 0.02$ см²/В·с (данные [4] для марганец-цинковых ферритов, не содержащих ионов Fe^{2+}) и $E_n = 0.3$ эВ (экспериментальное значение энергии акти-

зации статической проводимости исследованных в данной работе образцов).

Как видно из рис. 2, линейный характер имеет зависимость $\ln \sigma$ от $N^{-1/2}$, что аналогично результатам, полученным в [12] для примесной проводимости ковалентных полупроводников при низких температурах. Такую зависимость можно интерпретировать в рамках модели Мотта [13], рассматривающей прыжки электронов по случайно распределенным центрам локализации, согласно которой

$$\sigma = qN_c \frac{qR^2}{kT} \nu \exp(-2\alpha R) \exp(-E_p/kT), \quad (3)$$

где N_c — плотность локализованных состояний; $1/\alpha$ — боровский радиус центра локализации; R — средняя длина прыжка. Полагая $N_c = N$ (т. е. концентрации ионов $[\text{Mn}^{2+}]$), $R = N^{-1/2}$, $E_p = 0.3$ эВ и рассматривая ν как подгоночный параметр в (3), мы аппроксимировали экспериментальные данные кривой 5 рис. 1 при $1/\alpha = 2.7 \cdot 10^{-8}$ см (определенного из наклона прямой рис. 2) и $\nu = 5 \cdot 10^{14}$ с $^{-1}$. Это дает основание считать, что электропроводность марганец-цинковых ферритов, в которых отсутствуют ионы Fe^{2+} , осуществляется мультиплетными надбарьерными прыжками электронов [14] по случайно распределенным центрам.

Применение модели Мотта к исследованным ранее [7] монокристаллическим ферритам, в которых донорами являются ионы $[\text{Fe}^{2+}]$, позволило определить их боровский радиус ($1/\alpha = 8.5 \cdot 10^{-8}$ см) и рассчитать зависимость $\sigma(N)$, представленную на рис. 1 кривой 3. Видно, что для ферритов, в которых концентрация ионов $[\text{Fe}^{2+}]$ превышает 10^{20} см $^{-3}$, все три обсуждаемые модели электропроводности дают близкие результаты, хорошо совпадающие с экспериментом. Однако модель Мотта можно считать наиболее общей для описания статической проводимости марганец-цинковых ферритов независимо от сорта донорных центров.

2. Высокочастотная проводимость

На рис. 3 точками показаны результаты измерения температурной зависимости удельной проводимости одного из исследованных ферритов на высоких частотах. При температуре ниже -70 °C энергия активации проводимости E_{\sim} составляет в среднем 0.07 эВ, что значительно меньше энергии активации статической проводимости, которая равна 0.3 эВ.

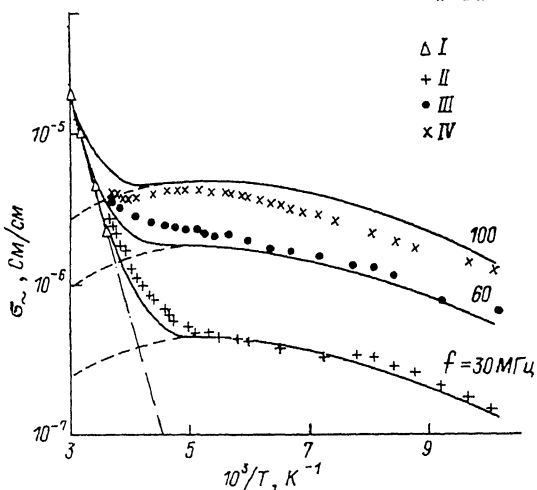


Рис. 3. Проводимость феррита состава $\text{Zn}_{0.54}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{1.71}\text{O}_4$ в зависимости от температуры при различных частотах.

Эксперимент — I—IV; расчет: штрихпунктирная — по (3), штриховые — по (5), сплошные кривые — по (4).

Удовлетворительное описание экспериментальных данных удалось получить (рис. 3), представив проводимость σ_{\sim} как

$$\sigma_{\sim} = \sigma + \sigma_{\omega}, \quad (4)$$

где σ описывается выражением (3), а

$$\sigma_{\omega} = qn \frac{qR^2}{kT} \left(\frac{T_0}{T}\right)^b \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (5)$$

В основу выражения (5) положена модель прыжков электронов внутри пары центров локализации [15]. Множитель $(T_0/T)^b$, где $T_0=273$ К, введен для описания переходной области температур, где, как видно из рис. 3, σ_ω уменьшается при увеличении T . Концентрацию носителей заряда мы считали равной $n=N \exp(-E_-/kT)$, где N — концентрация ионов $[\text{Mn}^{2+}]$. Время жизни локализованного состояния τ описывали выражением $\tau=\nu^{-1} \exp 2\alpha R$ [16]. Кривые, представленные на рис. 3, получены при $E_- = 0.07$ эВ, $1/\alpha = 2.7 \cdot 10^{-8}$ см, $\nu = 5 \cdot 10^{14}$ с $^{-1}$, $b = 3.35$, $R (= 11.5 \cdot 10^{-8}$ см) $< < N^{-1/3}$ ($= 15.9 \cdot 10^{-8}$ см), что свидетельствует о наличии других центров локализации, кроме донорных.

Таким образом, анализ экспериментальных данных позволяет считать, что высокочастотная электропроводность исследованных ферритов, так же как и статическая, носит прыжковый характер. Однако при высоких частотах перескоки электронов осуществляются лишь между ближайшими центрами локализации (внутри пар), роль которых играют не только доноры, но также вакансии и другие дефекты решетки.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Simša Z.* Czech. J. Phys., 1966, vol. B16, N 12, p. 919—928.
- [2] *Сеурина Е. П.* Изв. АН СССР, сер. физич., 1970, т. 34, № 6, с. 1162—1175.
- [3] *Башкиров Ш. Ш., Либерман А. Б., Парфенов В. В., Синяевский В. И.* Изв. АН СССР, с. Неорган. матер., 1979, т. 15, № 3, с. 516—520.
- [4] *Белов К. П., Сеурина Е. П., Маликова О. А.* ФТТ, 1962, т. 4, № 10, с. 2829—2831.
- [5] *Lotgering F. K. J.* Phys. Chem. Sol., 1964, vol. 25, N 1, p. 95—103.
- [6] *Самозвалов А. А., Рустамов Л. Г.* ФТТ, 1965, т. 7, № 4, с. 1198—1205.
- [7] *Зятыков И. И., Мирошкин В. П., Панова Я. И.* Изв. АН СССР, с. Неорган. матер., 1985, т. 21, № 2, с. 2096—2098.
- [8] *Kawai Y., Tanabe M., Ogawa T.* Phys. St. Sol. (a), 1979, vol. 55, N 1, p. K119—K121.
- [9] *Zyatkov I. I., Miroshkin V. P., Panova Ya. I.* Phys. St. Sol. (a), 1984, vol. 84, N 2, p. 645—650.
- [10] *Miroshkin V. P., Panova Ya. I., Stakhieva T. V.* Phys. St. Sol. (a), 1981, vol. 66, N 2, p. 503—507.
- [11] *Koops C. G.* Phys. Rev., 1951, vol. 83, N 1, p. 121—124.
- [12] *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [13] *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 664 с.
- [14] *Зятыков И. П.* Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: Изд-во МГУ, 1984. 192 с.
- [15] *Полярны / Под ред. Ю. А. Фирсова.* М.: Наука, 1975. 424 с.
- [16] *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* ЖЭТФ, 1981, т. 87, № 5 (11), с. 1793—1803.

Ленинградский электротехнический
институт им. В. И. Ульянова (Ленина)
Ленинград

Поступило в Редакцию
20 октября 1987 г.