

Несколько меньшие порядки пероксидной связи получены для пероксидов III, IV и VII, у которых в состав пероксидной цепочки входят как углерод, так и кремний (C—O—O—Si). Причем наименьший в этой группе порядок O—O связи наблюдается у хлорзамещенного пероксида IV.

Группа органических пероксидов I, II и VII обладает наименьшими порядками связей O—O.

Максимальный порядок Si—O связи наблюдается для хлорзамещенного пероксида IV (для него же длина Si—O связи минимальна). Для других пероксидов такой обратной зависимости не наблюдается.

Порядок связи C—C для изученного ряда пероксидов не меняется, за исключением пероксида VI. В этом случае для связи C—CH₃ он меньше обычной величины, а для связи C—C≡ несколько больше обычного. Порядок связи C≡C составил 2,918.

Из вышесказанного видно, что пероксид IV по ряду параметров выделяется в общем ряду. Для него возможно образование конформеров в зависимости от положения атома Cl по отношению к Si—O связи. Для уточнения строения возможных конформеров был проведен *MNDO* расчет для случая вращения группировки (CH₃)₂Cl вокруг связи Si—O. Расчет проводился при фиксированном угле при Si—O связи с шагом 30° (в области экстремумов проводились уточняющие расчеты с меньшим шагом) с оптимизацией остальных параметров. Кривая зависимости энергии связи молекулы от угла вращения представлена на рисунке. Наличие двух минимумов указывает на возможность образования двух конформеров (углы при Si—O связи 30° и 195°). Оба положения минимумов соответствуют гош-конформерам.

Как известно, порядок связи служит показателем прочности соответствующей связи. Таким образом, проведенные нами расчеты порядков пероксидных связей свидетельствуют об усилении прочности O—O связи при переходе от органических пероксидов к кремнийорганическим, т. е. подтверждают известную из практики более высокую стабильность кремнийорганических пероксидов.

Список литературы

1. Dewar M. J. S., McKee M. L., Rzepa H. S. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 11. P. 3607.
2. Haas B., Oberhammer H. // Ibid. 1984. V. 106. № 21. P. 6146.
3. Slovochkotov Y. L., Timofeeva T. V., Antipin M. Y., Struchkov Y. T. // Journ. Mol. Struct. 1984. V. 112. P. 127.
4. Haas D., Oberhammer H., Brandes D., Blaschette A. // Ibid. 1977. V. 40. P. 65.
5. Кокорев В. И., Вышнийский Н. Н., Масленников В. П. и др. // Журн. структ. химии. 1981. Т. 22. № 4. С. 9.
6. Gase W., Boggs J. E. // Journ. Mol. Struct. 1984. V. 116. P. 207.
7. Лебедев В. А., Дроздов Ю. Н., Кузьмин Э. А. и др. // Кристаллография. 1981. Т. 26. Вып. 1. С. 192.
8. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. // Колебания молекул. М., 1972. С. 165.

Поступила в редакцию 17.10.91.

УДК 669.15:546.72

С. В. СУХВАЛО, Л. И. КОНИУШКО

СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ GdFe₂ И ErFe₂

Интерметаллические соединения на основе редкоземельных и переходных металлов привлекают особое внимание как материалы с уникальными свойствами, представляющими интерес для широкого практического применения. Такие представители этого класса материалов, как соединения гадолиния и эрбия с железом, могут найти применение

в устройствах памяти в качестве носителя информации [1]. Однако полученные к настоящему времени сведения о соединениях подобного типа недостаточны для объяснения природы их свойств. В связи с этим их применение сталкивается с рядом проблем научного и практического характера.

В настоящей работе для объяснения особенностей свойств соединений $GdFe_2$ и $ErFe_2$ в аморфном и кристаллическом состояниях привлекается явление магнитных фазовых превращений. С этой целью проведен комплекс экспериментов по их выявлению в рассматриваемых материалах. Нами были изучены свойства поликристаллических массивных образцов $GdFe_2$ и аморфных пленок $GdFe_2$ и $ErFe_2$.

Массивные образцы выплавляли дуговым методом. Пленки толщиной 100 нм изготавливали высокочастотным ионно-плазменным распылением. В дополнение к стандартной методике очистки подложек применяли очистку в плазме в течение 15 мин. Предварительное разрежение в камере составляло $4 \cdot 10^{-5}$ Па, давление аргона высшей очистки во время осаждения пленок было $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па. Пленки напыляли на охлаждаемые водой подложки. Смещающее напряжение при напылении не использовали. Состав пленок определяли с помощью химического анализа с относительной погрешностью $2 \div 4$ % для каждого компонента [2]. Наличие аморфного или поликристаллического состояния пленок выявляли электронографическим методом. Было найдено, что при нагреве пленок их аморфность сохранялась до 600 К. Температурных изменений структуры поликристаллических пленок обнаружено не было.

Удельное электросопротивление определяли потенциометрическим методом с погрешностью не более 1 %. Намагниченность пленок — с помощью магнитометра, константу эффективной магнитной анизотропии — на анизометре по методике, предложенной в работе [3]. Намагниченность массивных образцов измеряли на вибрационном магнитометре, теплофизические эффекты наблюдали термографическим методом. Погрешность измерений механических моментов на анизометре составляла $2 \div 3$ %, намагниченности на вибрационном магнитометре — не более 5 %. Определение константы эффективной анизотропии на анизометре может быть выполнено лишь с достаточно высокой погрешностью — около 40 %.

Обнаружение фазовых магнитных превращений в образцах соединений и исследование их особенностей проводили методом изучения зависимостей свойств от напряженности магнитного поля H в диапазоне $0 \div 6 \cdot 10^5$ А/М и температуры нагревания и охлаждения в области 150—500 К для аморфных и 100—800 К для кристаллических образцов.

Частой особенностью зависимости намагниченности массивных поликристаллических образцов $GdFe_2$ от напряженности возрастающего магнитного поля является наличие при определенных значениях H переходов от насыщения к изменению величины намагниченности. Как известно [4], такие аномалии могут иметь место при нарушении под влиянием магнитного поля коллинеарности антипараллельно ориентированных подрешеточных векторов намагниченности либо при реализации спин-переориентационных переходов, вызванных изменением H .

Характер температурной зависимости намагниченности (рис. 1, а) не соответствует бриллюэновскому: на кривой зависимости при определенных значениях T имеются участки немонотонного изменения намагниченности. Вблизи температурных точек с аномальным изменением намагниченности наблюдается температурный гистерезис. В этих же областях наблюдаются особенности температурной зависимости и других свойств $GdFe_2$, в частности электро- и магнитосопротивления. На основании данных об аномальном изменении намагниченности и других свойств в определенных интервалах температур можно сделать заключение о протекании в этих условиях фазовых превращений неструктурного типа. Такой вывод подтверждается термографическими и dilatометрическими измерениями. Полученные термограммы (рис. 1, б) показывают, что в темпе-

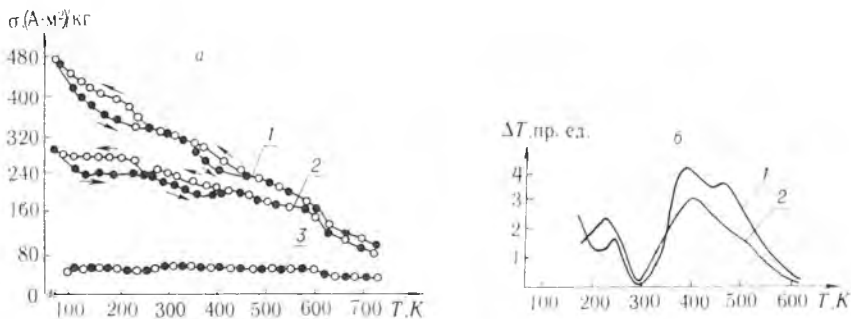


Рис. 1. Температурная зависимость удельной намагниченности (отнесенной к единице массы) и ДТА — сигнала поликристаллических массивных образцов $GdFe_2$ во внешнем магнитном поле:

а) $5,2 \cdot 10^6$ (1); $1,4 \cdot 10^6$ (2); $4 \cdot 10^6$ (3) А/м; б) 0 (1) и $1,2 \cdot 10^6$ (2) А/м

ратурных интервалах с аномальным изменением намагниченности и других свойств наблюдаются тепловые эффекты. В этой же области температур, как свидетельствуют dilatометрические исследования, имеет место также резкое изменение линейных размеров массивных образцов $GdFe_2$. Характерно, что эффекты, подобные указанным выше, развиваются в несколько этапов в достаточно широком температурном интервале. Их особенности и температурная область проявления зависят от напряженности магнитного поля. При отсутствии внешнего магнитного поля эти области расположены приблизительно в следующих интервалах температур: 110—120 и 360—480 К.

Аномальные изменения магнитных свойств аморфных и поликристаллических пленок $GdFe_2$ обнаружены приблизительно в тех же областях температур, которые были установлены для массивных образцов $GdFe_2$.

Как и в случае массивных образцов, в пленках происходят фазовые превращения, вызванные изменением напряженности магнитного поля (рис. 2). При низких температурах в области фазовых превращений магнитный гистерезис отсутствует. Начиная с температуры 270 К аномалии в виде резкого изменения намагниченности сопровождаются значительным гистерезисом по полю: форма гистерезисной петли близка к прямоугольной. В диапазоне 360÷400 К гистерезис по полю изменяет знак, причем имеет место возникновение двойной или более сложной петли гистерезиса.

Аномальное поведение температурной зависимости свойств, прежде всего магнитных, наблюдается в пленках $ErFe_2$. Как и в случае $GdFe_2$, оно вызвано развитием фазовых неструктурных превращений. Пример температурных зависимостей свойств, на которых ярко проявляется развитие подобных превращений, показан на рис. 3. Можно видеть, что температурные диапазоны с аномалиями $I_s = f(T)$ и $K_{эф} = f(T)$ в пленках $ErFe_2$ имеют другое местоположение на температурной шкале, чем в пленках $GdFe_2$. Так, при температурах $T < 300$ К какие-либо аномалии I_s и $K_{эф}$ в пленках $ErFe_2$ полностью отсутствуют. Первая аномалия параметра $K_{эф}$ возникает лишь при $T \approx 300$ К. Явно заметная аномалия лишь при $T > 400$ К. Затем происходит чередование диапазонов температур с аномалиями и без аномалии — I_s и $K_{эф}$. Выявленные температурные аномалии, как правило, имеют вид осцилляций величин I_s и $K_{эф}$.

Таким образом, несмотря на то, что аномалии свойств в образцах $GdFe_2$ и $ErFe_2$ проявляются в различных температурных диапазонах, в общем плане они схожи и часто имеют вид осцилляций. В диапазонах температуры с аномалиями свойств для обоих соединений наблюдается температурный гистерезис.

Сочетание в определенных диапазонах T резких аномалий свойств, температурного гистерезиса, термоэффектов свидетельствует о том, что как в массивных, так и в пленочных образцах обоих соединений реали-

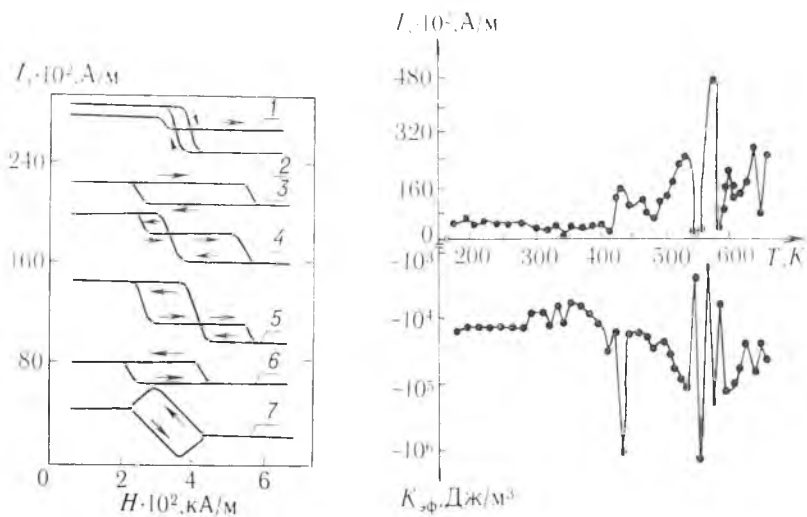


Рис. 2. Зависимость удельной намагниченности (отнесенной к единице объема) железо-гадолиниевых пленок от напряженности магнитного поля, измеренных при температурах 220 (1); 270 (2); 320 (3); 360 (4); 370 (5); 400 (6) и 440 (7) К

Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности и константы эффективной анизотропии в пленках ErFe_2 при напряженности магнитного поля $4 \cdot 10^5 \text{ A/м}$

зуются температурные фазовые превращения с характерной спецификой протекания.

Поскольку, по данным эксперимента, проявление таких превращений в наибольшей степени отражается на магнитных свойствах, можно считать, что их механизм связан с измерениями в спиновой системе, обуславливающими изменение магнитного состояния материала, в частности ориентации спинов. Такое заключение подтверждается рассмотрением температурного поведения равновесной ориентации вектора намагниченности в пространственных координатах. В случае пленочных образцов равновесная ориентация вектора намагниченности (РОВН) была охарактеризована углом Θ между выбранным направлением в плоскости пленки, совмещенной с направлением магнитного поля, и пространственной равновесной ориентацией вектора намагниченности, реализующейся при последовательном изменении температуры. Экспериментальное определение РОВН и нахождение величины угла Θ осуществлялось с помощью одновременного измерения на вибрационном магнитометре трех равновесных проекций вектора намагниченности (J_s^X, J_s^Y, J). Величина Θ оценивалась также из анализа кривых механических вращающих моментов.

Оказалось, что в области температур, где отсутствуют аномалии магнитных свойств, величина Θ либо остается неизменной, либо плавно изменяется. В температурных областях с осцилляциями магнитных свойств зависимость $\Theta = f(T)$ также имеет вид осцилляций. Период и амплитуда колебаний величины $\Theta = f(T)$ в различных диапазонах температур различны. Начало колебаний Θ и их период в каждой серии осцилляций зависят от намагниченности насыщения, констант магнитной анизотропии и других фундаментальных свойств материала, технологической предистории образцов, скорости нарастания T .

Обнаруженные осцилляционные эффекты можно интерпретировать в рамках представлений о динамических нелинейных возбуждениях спиновой системы. Впервые полный теоретический анализ возбужденных состояний одномерного ферромагнетика выполнен в работе Бете [6], который показал, что они представляют собой неоднородности поля на-

магнитности, вызванные взаимодействием спиновых волн. Представления Бете получили затем дальнейшее развитие в теории спиновых волн (напр., [7]). Прямое экспериментальное обнаружение эффекта динамических нелинейных возбуждений в магнитных материалах до настоящего времени не проводилось.

Экспериментальное изучение явления температурной спиновой переориентации, смыкающейся с явлением спиновых осцилляций, впервые было проведено в работах [8, 9] на примере пленок интерметаллических соединений системы Gd—Co. В работе [10] приведены экспериментальные данные о температурной осцилляции равновесного направления вектора намагнитности в сплавах системы Fe—Ni—Co.

Список литературы

1. Глазер А. А., Тагиров Р. И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. № 8. С. 1600.
2. Аллиповская Л. А., Ганаго Л. И., Фоменко Р. С., Демченко А. И. // Электронная техника. Сер. материалы. 1979. Т. 1. С. 97.
3. Chikazumi S. // Journ. Appl. Phys. 1961. V. 32. S. 81.
4. Белов К. П. Ферриты в сильных магнитных полях. М., 1972.
5. Брюхатов Н. Л., Киреевский Л. В. // ЖЭТФ. 1938. Т. 8. С. 198.
6. Bethe H. I. // Z. Phys. 1931. V. 71. № 2. 4. S. 205.
7. Ахнезер И. А., Боровин А. Е. // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. Вып. 2. С. 508.
8. Сухвало С. В., Демченко А. И., Шифрин А. Б. // Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук. 1979. С. 131.
9. Сухвало С. В., Демченко А. И., Шифрин А. Б., Пашковский О. И. // Новые магнитные материалы для микроэлектроники. VII Всесоюз. школа-семинар. Ашхабад, 1982. С. 44.
10. Сухвало С. В., Макутин Г. В., Козич П. Н., Макутина Л. П. // XVIII Всесоюз. конф. по физике магнитных явлений. Калинин, 1988. Т. 3. С. 645.

Поступила в редакцию 15.07.91.

УДК 546.28:621.315.592

В. В. БОРЩЕПСКИЙ, Д. И. БРНИКЕВИЧ,
Ф. МЕРАЛИ (САР), В. В. ПЕТРОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗОЛОТА И КИСЛОРОДА В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

Обычно легирование золотом используется для снижения времени жизни носителей заряда в монокристаллическом кремнии. Это обстоятельство определяет необходимость исследования влияния Au на процессы дефектообразования в Si. Учитывая, что базовым материалом современной электроники является кремний, полученный по методу Чохральского [1], следует отметить, что особенности поведения примеси золота в Si: О практически не изучались, в частности, остается открытым вопрос о влиянии кислорода на диффузию Au в кремнии.

В экспериментах использовались пластины бездислокационного *n*-кремния с удельным сопротивлением (ρ) 20 Ом · см, легированного фосфором в процессе выращивания по методу Чохральского. Данные о концентрации кислорода (N_O) в междоузельном положении, измеренные методом ИК поглощения [2] на спектрофотометре «Specord-75 IR», приведены в табл. 1. Содержание Au (N_{Au}) определялось методом нейтронно-активационного анализа (НАА). Измерения эффекта Холла и проводимости выполнялись в температурном интервале 78—300 К по стандартной методике в режиме постоянного электрического и магнитного полей [3].

Диффузия Au осуществлялась из пленки, полученной химическим осаждением из раствора на основе дицианаурата калия, в атмосфере водорода при 1150—1250 К в течение 5—24 ч. После ее проведения нарушенный приповерхностный слой толщиной ~ 100 мкм, обогащенный золотом, сошлифовывался. С целью исследования влияния преципитатов