

*Полностью возврату  
в Совет*

Академия наук СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова

---

На правах рукописи  
Для служебного пользования

Экз. № \_\_\_\_\_

000044

УДК 621.315.592:54—165

**КУРБАНКЛЫЧЕВ ИЛЬЯС**

**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ФЕРРОМАГНИТНОГО  
ПОЛУПРОВОДНИКА ТЕТРАСЕЛЕНИДА ДИХРОМА-РТУТИ**

Специальность 02.00.04 — физическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

№ 12204-1-04/ДСП от 16.2.90 г.

Москва — 1990

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР.

Научный руководитель — доктор технических наук, профессор **В. А. Федоров.**

Официальные оппоненты: доктор химических наук **В. М. Новоторцев**; кандидат химических наук **Я. А. Кеслер.**

Ведущая организация — Московский институт электронной техники.

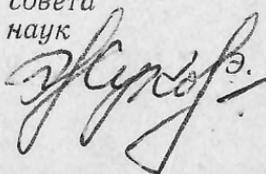
Защита диссертации состоится 5 апреля 1990 г. в 10 часов на заседании специализированного совета К 002.37.02 в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова по адресу: 117907, ГСП-1, г. Москва, В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря специализированного совета ИОНХ АН СССР.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направить в адрес института.

Автореферат разослан 2 марта 1990 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
кандидат химических наук

 Э. Г. ЖУКОВ

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие микроэлектроники, интегральной оптики, лазерной техники требует создания новых материалов с заданными свойствами. Простые вещества и бинарные соединения уже не удовлетворяют возросшим запросам приборостроения, поэтому значительно усилился интерес к тройным и даже четверным соединениям, а также твердым растворам на их основе. Особое внимание уделяется магнитным полупроводникам — тройным халькогенидными соединениям со структурой шпинели с общей формулой  $A^{II}B^{III}X^{VI}_4$ , где  $A$  —  $Cd, Hg, Zn, Cu, Co, Fe, Mg, Ni$ ;  $B$  —  $In, Ga, Cr$ ;  $X$  —  $S, Se$ . В зависимости от природы входящих в состав шпинелей катионов и анионов, их магнитные, электрические и оптические свойства изменяются в широком диапазоне. Наличие у халькогенидных шпинелей таких физических свойств, как большое вращение плоскости поляризации света, фотоферромагнитный эффект, спин-стеклообразное состояние, аномальный характер магнетосопротивления и фотопроводимости вблизи температуры Кюри ( $T_K$ ), сильный сдвиг края поглощения при магнитном упорядочении, позволяет рассматривать их перспективными материалами для использования в электронной технике.

Тетраселенид дихрома-ртуть,  $HgCr_2Se_4$ , выделяется в ряду магнитных полупроводников со структурой шпинели большими значениями подвижности носителей заряда и величины красного сдвига края полосы поглощения ниже  $T_K$ . Известно, что  $HgCr_2Se_4$  может образовывать твердые растворы с кадмием, галлием, индием и медью, свойства которых меняются в зависимости от их состава. Для практического использования этих веществ необходимо создать на

их основе материалы в виде объемных монокристаллов или пленок с воспроизводимыми магнитными и электрическими параметрами. Поэтому проведение систематических физико-химических исследований (изучение фазовых равновесий в системе  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ -растворитель; определение термической устойчивости твердых растворов на основе  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ ; исследование влияния условий кристаллизации на свойства выращиваемых монокристаллов; получение высокоплотных поликристаллических образцов) является чрезвычайно актуальным.

Цель работы заключалась в разработке методов получения объемных образцов тетраселенида дихрома-ртути и твердых растворов на его основе, обеспечивающих воспроизводимость их магнитных, оптических и электрических свойств, а также необходимые геометрические размеры образцов.

Основные задачи исследования.

1. Построить диаграммы плавкости систем  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ -растворитель, чтобы подобрать наиболее подходящий растворитель.

2. Исследовать термическую устойчивость твердых растворов на основе  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  на воздухе и в вакууме.

3. Определить режимы синтеза твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{A}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  и  $\text{HgCr}_{2-x}\text{B}_x\text{Se}_4$  (A - Cd, In, Ga, Cu; B - In, Ga) и изучить влияние условий кристаллизации на размеры, габитус и состав монокристаллов.

4. Исследовать температурные и барические зависимости свойств поликристаллических образцов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  и твердых растворов на его основе и получить высокоплотные образцы со свойствами, близкими к свойствам монокристаллов.

Изучить некоторые физические свойства полученных монокристаллов и высокоплотных поликристаллических образцов.

Научная новизна.

1. Исследовано взаимодействие тетраселенида дихрома-ртути с  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CuCl}_2$ . Определены оптимальные условия и выращены монокристаллы  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  из растворов в расплаве  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  - из растворов в расплаве  $\text{CuCl}_2$ .

2. Изучена термическая устойчивость, получены аналитические уравнения зависимости давления насыщенного пара от температуры для твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Ga}(\text{In})_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  на воздухе и в вакууме. Установлены зависимости дефицита халькогена от температуры и составе твердых растворов.

3. Сделан вывод об образовании двух типов твердых растворов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с Ga: с замещением в А- и В-подрешетках шинельной структуры. Определены условия выращивания монокристаллов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , легированных Ga, методом химических транспортных реакций, содержащих до 4,1 ат. % Ga. Разработан оригинальный метод выращивания монокристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  перекристаллизацией через паровую фазу, защищенный авторским свидетельством.

4. Определены условия получения поликристаллических образцов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  и твердых растворов на его основе методом горячего прессования на воздухе.

5. Измерены электросопротивление, магнетосопротивление и намагниченность, коэффициент поглощения света монокристаллов твердых растворов на основе  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ .

Практическая ценность работы.

Определены условия и разработаны методы выращивания монокристаллов магнитных полупроводников на основе тетраселенида дихрома-ртути и его твердых растворов с кадмием, медью, индием и теллуром. На способ выращивания монокристаллов  $Hg_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$  получено положительное решение о выдаче Авторского свидетельства.

Определены условия получения высокоплотных поликристаллических образцов магнитных полупроводников методом горячего прессования на воздухе.

Результаты исследований электрических, магнитооптических и оптических свойств синтезированных образцов, проведенные совместно с сотрудниками ИОФ АН СССР (г.Москва), Физического факультета МГУ (г.Москва) и Института физики металлов УрО АН СССР (г.Свердловск), указывают на возможность создания новых материалов для электронной техники на их основе.

На защиту выносятся:

1. Результаты экспериментального исследования взаимодействия  $HgCr_2Se_4$  с  $CdCl_2$  и  $CuCl_2$ , параметры химических транспортных реакций при выращивании монокристаллов  $HgCr_2Se_4$  и твердых растворов  $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ ,  $Hg_{1-x}Ga_xCr_2Se_4$ ,  $HgCr_{2-x}Ga_xSe_4$ ,  $Hg_{1-x}In_xCr_2Se_4$ ,  $HgCr_{2-x}In_xSe_4$  и  $Hg_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$ , условия получения высокоплотных поликристаллических образцов  $HgCr_2Se_4$  и твердых растворов на его основе методом горячего прессования.

2. Совокупность новых данных по свойствам изученных материалов, полученных в настоящей работе.

Апробация работы. Об основных положениях диссертации сообщено на I Всесоюзной школе по термодинамике и технологии полупроводниковых кристаллов и пленок (Ивано-Франковск, 1986 г.), УШ Республиканской научной конференции молодых ученых (Ашхабад, 1986 г.), III Всесоюзной конференции "Термодинамика и материаловедение полу-

проводников" (Москва, 1986 г.), II Всесоюзной конференции "Материаловедение халькогенидных и кислородсодержащих полупроводников" (Черновцы, 1986 г.), УП Всесоюзной конференции "Химия, физика и техническое применение халькогенидов" (Ужгород, 1988 г.), У Всесоюзной школе "Физико-химические основы электронного материаловедения" (Иркутск, 1988 г.).

Публикации работы. Основные результаты диссертационной работы отражены в девяти публикациях и двух Авторских свидетельствах.

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, включая 52 рисунка и 28 таблиц. Состоит из введения, 5-ти глав, выводов, списка литературы, содержащего 110 наименований публикаций советских и зарубежных авторов.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, сформулирована цель работы и определены объекты исследования.

Первая глава посвящена обзору и анализу литературы.

Описаны основные известные методы получения поли- и монокристаллического  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , структура, физико-химические и физические свойства тетраселенида дихрома-ртути, его положение в ряду магнитных полупроводников со структурой шпинели.

Рассмотрены способы получения поли- и монокристаллических твердых растворов на основе  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , а также их свойства.

Обсуждены литературные данные и сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены характеристики и способы очистки исходных веществ, методики синтеза поликристаллических образцов, выращивания монокристаллов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  и твердых растворов на его основе, получения высокоплотных образцов методом горячего прессования, а также методы исследования тетраселенида дихрома-ртути и

твердых растворов на его основе.

Исходные вещества высокой степени чистоты Hg, Cd, In, Ga, Cu и Cr дополнительной очистке не подвергали. Селен очищали плавлением при непрерывной откачке с последующей вакуумной дистилляцией при 250°C. Трихлорид хрома обрабатывали концентрированной HCl, фильтровали и сушили, обезвоживали под вакуумом.  $\text{CaCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  обезвоживали в сушильном шкафу при 200°C.

Поликристаллический тетраселенид дихрома-ртути и твердые растворы на его основе синтезировали из ртути, хрома и селена в откачанных и запаянных кварцевых ампулах с двух-трехкратной термической обработкой промежуточных продуктов реакции.

Монокристаллы  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  ( $0,01 \leq x \leq 1,0$ ),  $\text{Hg}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  ( $0,01 \leq x \leq 0,10$ ),  $\text{HgCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Se}_4$  ( $0,01 \leq x \leq 0,10$ ),  $\text{Hg}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  ( $0,01 \leq x \leq 0,10$ ),  $\text{HgCr}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_4$  ( $0,01 \leq x \leq 0,60$ ) и  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  выращивали методом химических транспортных реакций и кристаллизацией из растворов в расплавах неорганических солей. Для получения монокристаллов методом химических транспортных реакций использовали ранее синтезированный тетраселенид дихрома-ртути и в качестве источников транспортирующих агентов  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ . Монокристаллы  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  также выращивали методом кристаллизации из растворов в расплавах  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2 + \text{HCl}$ .

Горячим прессованием на воздухе получали механически прочные образцы  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  и твердых растворов на его основе.

Для исследования использовали дифференциально-термический (пирометр НТР-75), термогравиметрический (дериватограф Q-1500), рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы (ДРОН-1 и ДРОН-2). Определяли плотность образцов пикнометрическим методом. Давление пара измеряли статическим компенсационным методом. Полученные образцы анализировали на атомно-абсорбционном спектрометре, а также на установках Camebax и Cameca MS-46. Электрические свойства ис-

следовали четырехзондовым методом по компенсационной схеме в постоянных электрическом и магнитном полях.

В третьей главе изложены результаты исследования взаимодействия в системах  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4\text{-CdCl}_2$  и  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4\text{-CuCl}_2$ .

Диаграмма плавкости  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4\text{-CdCl}_2$  (рис. I) построена по данным ДТА и РФА. Из рис. I следует, что первичное выделение  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  происходит в интервале температур  $560\text{--}750^\circ\text{C}$  и составов  $84\text{--}97$  мол. %  $\text{CdCl}_2$ , т.е. получены необходимые данные для разработки технологии монокристаллов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  и его твердых растворов с кадмием кристаллизацией из растворов в расплавах  $\text{CdCl}_2$ .

В системе  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4\text{-CuCl}_2$  область существования твердых растворов лежит выше  $820^\circ\text{C}$  в интервале концентрации  $\text{CuCl}_2$  до 30 мол. %.

Условия выращивания из растворов в расплавах, состав и размер монокристаллов твердых растворов приведены в табл. I. Состав монокристаллов определены атомно-абсорбционным и электронно-зондовым методами.

В четвертой главе рассмотрены термическая устойчивость теллурселенида дихрома-ртути и его твердых растворов, а также выращивание монокристаллов методом химических транспортных реакций и их свойства.

Термическую устойчивость на воздухе твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  и  $\text{Hg}_{1-x}\text{Ga(In)}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  исследовали методом термогравиметрии. При нагревании масса образцов монотонно убывает из-за выделения селена в газовую фазу при сохранении шпинельной структуры образцов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_{4-y}$ ,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_{4-y}$  и  $\text{Hg}_{1-x}\text{Ga(In)}_x\text{Cr}_2\text{Se}_{4-y}$ . Получены аналитические уравнения для расчета дефицита селена в поликристаллических образцах при различных температурах.

Давления пара над поликристаллическими порошками  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  и  $\text{Hg}_{1-x}\text{Ga(In)}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  измерены статическим компен-

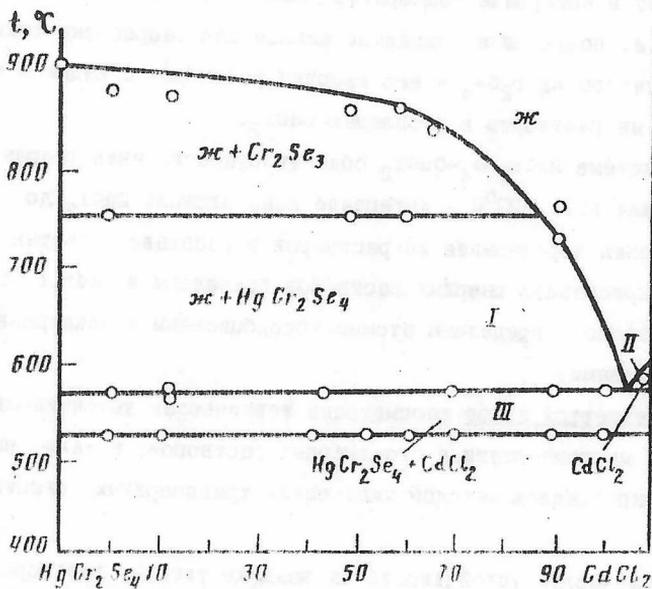


Рис. 1. Диаграмма плоскости  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ - $\text{CdCl}_2$ .

Таблица I.

Условия выращивания монокристаллов  $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$  и  $Hg_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$  из растворов в расплавах  $SrCl_2$  и  $CuCl_2$ , их химических состав и размеры

CdCl <sub>2</sub> , мол.% (исходн.)	P, г	φ, град/сут	t, °C		Состав монокристаллов, масс.%				l <sub>окт</sub> , мм (макс.)
			(мин.)	(макс.)	Hg	Cd	Cr	Se	
70	10	20	440	717	30,0	5,2	16,1	48,0	2
50	50	12	560	735	-	-	-	-	1
23	10	15	485	720	26,1	4,2	19,7	50,0	2,5
30	10	18	480	740	22,5	4,5	18,0	53,0	1,5
CuCl <sub>2</sub> , мол.% (исходн.)									
20	10	15	350	750	29,8	1,6	16,1	51,0	1,5
30	10	15	350	750	30,2	1,4	17,5	49,6	1
40	10	15	350	750	27,9	1,9	16,8	50,1	1

Примечание. P - навеска компонентов, φ - скорость охлаждения, l<sub>окт</sub> - величина ребра октаэдра.

оационным методом. Получены аналитические выражения температурной зависимости давления пара над исследованными поликристаллическими порошками. Для твердого раствора  $\text{Hg}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Cr}_2\text{Se}_4$  рассчитаны термодинамические характеристики процесса испарения селена из твердого раствора при нагревании в интервале температур 500–600 К.

Показано, что твердые растворы на основе тетраселенида дихрома-ртути разлагаются выше 700 К, что необходимо учитывать при разработке методов выращивания монокристаллов.

Для определения оптимальных условий выращивания монокристаллов методом химических транспортных реакций изучен процесс массопереноса с использованием в качестве переносчика  $\text{CrCl}_3$ . Ниже приведен режим выращивания монокристаллов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , который является оптимальным и при выращивании твердых растворов:

$t_2, ^\circ\text{C}$	$t_1, ^\circ\text{C}$	$\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , г	$\text{CrCl}_3$ , мг	Длина ампулы, мм	Диаметр ампулы, мм
760	660	2-3	I-I, 5	200	30

Условия выращивания монокристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  методом ХТР и их химический состав представлены в табл.2. Из табл.2 видно, что за 30 сут. выросли хорошо огранные крупные монокристаллы твердых растворов.

Твердые растворы  $\text{Hg}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{HgCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Se}_4$ ,  $\text{Hg}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  и  $\text{HgCr}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_4$  синтезированы в поликристаллическом виде. Однофазность образцов  $\text{HgCr}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_4$  и  $\text{HgCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Se}_4$  подтверждена РФА. Из дифрактограмм находили параметры элементарной ячейки. По изменению величин параметра элементарной ячейки и плотности некоторых образцов (рис.2-5) можно судить о границах образования твердых растворов на основе  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ . Заметное изменение параметра элементарной ячейки наблюдается только при замещении хрома на индий в  $\text{HgCr}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_4$  (рис.2). В остальных случаях

Таблица 2.

Условия выращивания монокристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  методом ХТР и их химический состав и размеры

Исходный поликристаллический порошок	$t_2, ^\circ\text{C}$	$t_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$\Delta t/l, \text{град./см}$	$l_{\text{эмп}}, \text{см}$	Время $\tau$ , сут	Состав монокристаллов, масс. %				Локт, мм (мекс.)
							Hg	Cd	Cr	Se	
$\text{Hg}_{0,98}\text{Cd}_{0,02}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	703	665	1,85	20,5	20,5	30	23,28	0,98	17,42	58,71	4
$\text{Hg}_{0,97}\text{Cd}_{0,03}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	710	668	2,05	20,5	20,5	29	22,89	0,17	16,63	59,56	4
$\text{Hg}_{0,96}\text{Cd}_{0,04}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	710	668	2,05	20,5	20,5	29	22,62	0,18	17,01	58,25	3,5
$\text{Hg}_{0,95}\text{Cd}_{0,05}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	710	665	2,14	21	21	31	25,89	0,19	16,79	57,10	4
$\text{Hg}_{0,94}\text{Cd}_{0,06}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	715	673	2,1	20	20	30	26,02	1,13	17,76	57,59	3
$\text{Hg}_{0,93}\text{Cd}_{0,07}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	715	675	1,9	21	21	30	-	0,92	-	-	4,5
$\text{Hg}_{0,92}\text{Cd}_{0,08}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	718	675	2,09	20,5	20,5	30	28,70	0,44	16,99	56,34	5
$\text{Hg}_{0,91}\text{Cd}_{0,09}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	720	680	1,95	20,5	20,5	30	25,19	2,75	16,93	57,31	5
$\text{Hg}_{0,90}\text{Cd}_{0,10}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	720	680	1,82	22	22	31	27,99	0,02	16,79	56,82	5,5
$\text{Hg}_{0,70}\text{Cd}_{0,30}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	730	690	1,9	21	21	29	25,20	5,44	17,77	54,56	4
$\text{Hg}_{0,60}\text{Cd}_{0,40}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	740	700	1,82	22	22	30	21,05	6,65	19,33	56,02	4
$\text{Hg}_{0,50}\text{Cd}_{0,50}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	750	710	1,9	21	21	31	16,34	12,11	19,62	55,38	3,5
$\text{Hg}_{0,20}\text{Cd}_{0,80}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	770	730	1,86	21,5	21,5	30	3,84	20,44	19,44	54,38	5

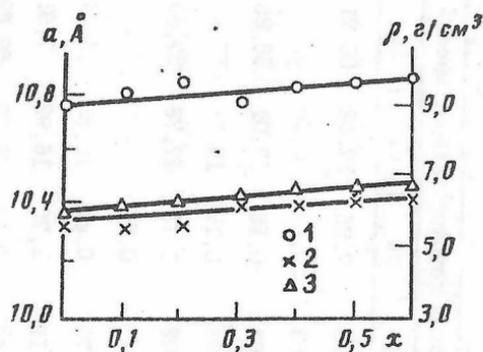


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки (1), плотности, рассчитанной (2) и экспериментальной (3), твердых растворов  $\text{HgCr}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ .

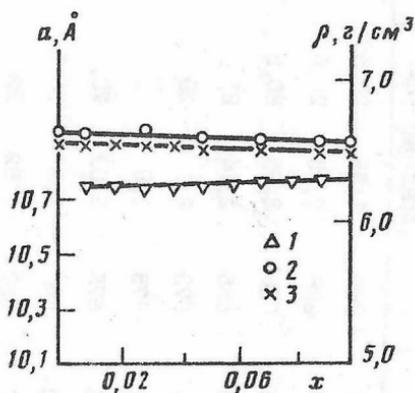


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки (1), плотности, рассчитанной (2) и экспериментальной (3), твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ .

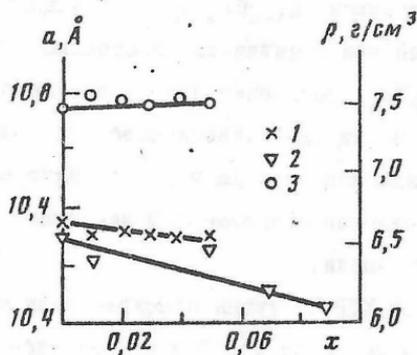


Рис. 4. Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки (3), плотности, рассчитанной (1) и экспериментальной (2), твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ .

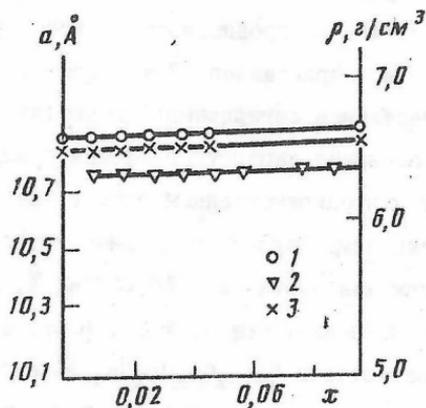


Рис. 5. Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки (2) и плотности, рассчитанной (1) и экспериментальной (3), твердых растворов  $\text{HgCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Se}_4$ .

$\rho$  изменяется мало (рис.3-5). В то же время, плотность образцов твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  уменьшается с увеличением содержания галлия при практически постоянном  $\rho$ . В твердых растворах  $\text{Hg}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  уменьшение плотности еще более резко. Анализ представленных на рис.2-5 зависимостей позволяет утверждать, что при введении катионов Ga и In в состав  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  образуется два типа твердых растворов с замещением катионов в А- и В-подрешетках структуры шпинели.

Методом ХТР получены монокристаллы  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , содержащие In (табл. 3) и Ga (табл.4). Там же приведен состав кристаллов, который определяли атомно-абсорбционным и электронно-зондовым методами.

Для определения катионного распределения в монокристаллах  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с Ga и In предпринято рентгеноструктурное исследование выращенных монокристаллов. Установлено, что во всех образцах происходит частичное легирование, в результате чего наблюдается некоторое изменение параметров элементарных ячеек и появление запрещенных в пространственной группе  $\text{Fd}\bar{3}m$  отражений. Для  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с Ga определяемая пространственная группа оказалась  $\text{Fm}\bar{3}m$ , параметр кубической ячейки  $a = 10,693(4) \text{ \AA}$ , для  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с In — одна из пространственных групп,  $\text{Fm}\bar{3}m$ ,  $\text{F}\bar{4}3m$ ,  $a = 10,718(4) \text{ \AA}$ .

Монокристаллы  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  выращены методом ХТР (табл.5). При увеличении исходной навески Cu повышается содержание меди в монокристаллах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  (до  $x = 0,45$ ).

Методом рентгеноструктурного анализа исследовано замещение атомов Hg на Cu в монокристаллах  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ .

Для кристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  найдена удовлетворительная модель в рамках пространственной группы  $\text{Fd}\bar{3}m$ . При этом 7,8% атомов Hg оказываются замещенными атомами Cu.

Таблица 3.

Условия выращивания монокристаллов  $HgCr_2Se_4$  с In методом ХТР

и их химический состав и размеры

Исходный поликристаллический порошок	$t_2, ^\circ C$	$t_1, ^\circ C$	$\Delta t/l,$ град/см	$\Gamma_{амп},$ мм	$\mathcal{C}$ сут	Состав монокристаллов, масс.%				$L_{окт},$ мм (макс.)
						Hg	Cr	In	Se	
$Hg_{0,99}In_{0,01}Cr_2Se_4$	701	661	1,86	21,5	31	31,2	15,6	2,6	50,6	3,5
$Hg_{0,95}In_{0,05}Cr_2Se_4$	700	660	2	20	29	30,4	16,3	2,3	50,9	2,5
$Hg_{0,90}In_{0,10}Cr_2Se_4$	700	660	1,95	20,5	30	30,3	16,5	2,8	50,4	4
$Hg_{0,80}In_{0,20}Cr_2Se_4$	704	665	1,90	20,5	30	29,9	16,8	2,4	50,1	3,5
$Hg_{0,75}In_{0,25}Cr_2Se_4$	700	662	1,95	19,5	31	30,1	16,7	2,1	50,8	4
$HgCr_{1,98}In_{0,02}Se_4$	690	650	1,86	21,5	29	31,1	15,5	2,8	50,4	3,5
$HgCr_{1,95}In_{0,05}Se_4$	690	652	1,81	21	31	30,6	16,7	2,1	50,9	2,5
$HgCr_{1,90}In_{0,10}Se_4$	695	655	1,95	20,5	30	29,8	16,4	2,6	50,4	2

Таблица 4.

Условия выращивания монокристаллов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с Ga методом ХТР

и их химический состав

Исходный поликристаллический порошок	$t_2, ^\circ\text{C}$	$t_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta t/l,$ град/см	Ламп, см	Время, C, сут	Состав монокристаллов, масс. %					Толщ. мм (макс.)
						Hg	Cr	Ga	Se		
$\text{Hg}_{0,99}\text{Ga}_{0,01}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	705	665	2	20	30	28,7	20,7	0,8	49,5		3,5
$\text{Hg}_{0,98}\text{Ga}_{0,02}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	700	657	2,21	19,5	30	29,2	20,4	0,4	50		4
$\text{Hg}_{0,97}\text{Ga}_{0,03}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	700	659	1,91	21,5	29	29	20	0,5	50		3
$\text{Hg}_{0,96}\text{Ga}_{0,04}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	704	665	1,86	21	31	29,4	20,2	0,6	49,8		4,5
$\text{Hg}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	702	666	1,67	21,5	31	28,4	18,7	0,8	50		3,5
$\text{HgCr}_{1,99}\text{Ga}_{0,01}\text{Se}_4$	701	661	2	20	29	29,1	20,1	0,4	49,6		3,5
$\text{HgCr}_{1,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_4$	700	660	2,05	19,5	31	28,9	20,9	0,6	49,4		4
$\text{HgCr}_{1,93}\text{Ga}_{0,07}\text{Se}_4$	702	664	1,9	20	30	29,4	19,8	0,5	50		3

Таблица 5.

Условия выращивания монокристаллов  $Hg_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$  методом ХТР

$t_2, ^\circ C$	$t_1, ^\circ C$	$\Delta t/l, ^\circ C$	$C, \text{ мг/см}^3$		$\varphi$	L окт. мм (МФРС.)	Состав монокристаллов, МВСС.%						
			$CuCl_2$	$CrCl_3 + Cu$			Hg	Cu	Cr	Se			
700	512	2	I,3		15	I							
663	628	I,6	I		15	I							
663	634	I,4	I		15	I							
645	598	2,35	I		15	2,5							
700	661	2		2	27	2	30,6	1,4	16,9	49,6			
702	660	2		4	29	2,5	30,2	1,7	17,8	49,0			
702	660	2		2	31	3	27,9	4,2	16,4	50,5			
700	660	I,9		2	30	3	29,5	2,1	17,2	49,4			

Примечание. C - концентрация транспортирующего агента

Исследованы некоторые оптические свойства твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  ( $x = 0,01-0,15$ ). Образец с  $x = 0,05$  обладает самым низким коэффициентом поглощения  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ . Рост коэффициента поглощения при увеличении длины волны объясняется взаимодействием света с носителями заряда.

В интервале 4,2–300 К измерены удельное электросопротивление  $\rho$ , магнетосопротивление и намагниченность  $\sigma$  (а также исследована их зависимость от величины магнитного поля  $H$ ) монокристаллов твердых растворов на основе тетраселенида дихрома-ртути с замещением катионов на галлий и индий.

Температурная зависимость сопротивления  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  (2,6 масс.% In) имеет немонотонный характер. Для этого кристалла имеет место большое отрицательное магнетосопротивление с минимумом при  $T \leq T_K$ .

В отличие от кристаллов, содержащих In, у  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  (0,46 масс.% Ga) наблюдается резкий пик  $\rho$  вблизи  $T_K$ , при этом  $\rho$  возрастает на 2,5 порядка.

В монокристаллах  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с Ga, близких к стехиометрии, обладающих высоким удельным электросопротивлением  $\rho \approx 10-10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и резким максимумом  $\rho$  в точке Кюри  $T_K$ , обнаружено большое положительное магнетосопротивление выше  $T_K$ .

В образцах  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с галлием при температурах выше точки Кюри наблюдалось фотоиндуцированное увеличение намагниченности. Максимум спектральной зависимости фотоиндуцированного увеличения намагниченности для  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с Ga лежит вблизи края оптического поглощения.

Исследовано влияние импульсов излучения параметрического генератора света ( $\tau = 15 \text{ нс}$ ,  $\lambda = 0,7-2,5 \text{ мкм}$ ) на намагниченность  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с малыми добавками галлия.

Зависимость  $\rho(T)$  монокристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ , выращенных

методом ХТР, имеет полупроводниковый характер. Из анализа  $M(T)$  в магнитном поле оценена температура магнитного упорядочения исследованного монокристалла, которая оказалась равной  $\sim 170$  К, что значительно выше  $T_K$  тетраселенида дихрома-ртути.

В главе пятой представлены экспериментальные результаты получения высокоплотных поликристаллических образцов  $HgCr_2Se_4$  и его твердых растворов методом горячего прессования.

Методом горячего прессования на воздухе получены высокоплотные поликристаллические образцы  $HgCr_2Se_4$  при 670 К и 1,5–2,5 ГПа с характеристиками, близкими к монокристаллическим.

Высокоплотные поликристаллические образцы твердых растворов  $Hg_{1-x}Ga_xCr_2Se_4$  ( $x = 0,06-0,09$ ),  $HgCr_{2-x}Ga_xSe_4$  ( $x = 0,06-0,10$ ) и  $Hg_{0,5}Cd_{0,5}Cr_2Se_4$  получали из порошков такого же состава методом горячего прессования на воздухе при 670 К и 1,5–2,5 ГПа. По данным рентгенофазового анализа, все образцы имели структуру шпинели. Рассчитаны параметры элементарной ячейки, которые хорошо согласуются с параметрами исходных порошков твердых растворов. Плотность прессованных образцов близка к расчетному значению.

Для всех образцов твердых растворов определены температуры магнитного упорядочения. Температурные зависимости намагниченности высокоплотных поликристаллических образцов и монокристаллов  $HgCr_2Se_4$  совершенно идентичны и имеют форму, характерную для ферромагнетиков.

На прессованных образцах  $HgCr_2Se_4$  измерены электропроводность, коэффициенты термо-э.д.с., холловская подвижность носителей заряда.

Анализируя результаты измерений физических свойств, можно утверждать, что методом горячего прессования на воздухе получены высокоплотные образцы  $HgCr_2Se_4$ , физические свойства которых близки к свойствам образцов, прессованных в вакууме, а также монокристаллов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Методами физико-химического анализа изучено взаимодействие тетраселенида дихрома-ртути с дихлоридами кадмия и меди. В системе  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4\text{-CdCl}_2$  ветви первичной кристаллизации шпинели соответствуют интервал температур  $560\text{--}750^\circ\text{C}$  и составов  $84\text{--}97$  мол. %  $\text{CdCl}_2$ . В случае  $\text{CuCl}_2$  область существования твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  лежит выше  $820^\circ\text{C}$  при концентрации  $\text{CuCl}_2$  до 30 мол. %.

Определены оптимальные условия выращивания и получены монокристаллы твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  и  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  из раствора в расплаве  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{CuCl}_2$ , соответственно.

2. С помощью термогравиметрии исследована термическая устойчивость  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  и твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Ga}(\text{In})_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ . Установлено, что в зависимости от состава (значений  $x$ ) до  $680\text{--}790$  К происходит отщепление селена с образованием дефицитной по халькогену шпинели. Предложены уравнения для расчета дефицита халькогена  $y$  в зависимости от температуры и состава твердых растворов. Выше  $680\text{--}790$  К твердые растворы окисляются, при этом основной конденсированной фазой является оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

3. Методом измерения суммарного давления пара изучена термическая устойчивость твердых растворов  $\text{Hg}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Cr}_2\text{Se}_4$  и  $\text{Hg}_{1-x}\text{Ga}(\text{In})_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  в вакууме. Показано, что термическое разложение твердых растворов в вакууме протекает в две стадии. На первой стадии до  $660\text{--}750$  К давление пара в основном определяется молекулами селена. При этом образуются дефицитные по халькогену шпинели  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}(\text{Ga}, \text{In})_x\text{Cr}_2\text{Se}_{4-y}$ .

Предложены схемы разложения твердых растворов на второй стадии. Получены аналитические зависимости давления насыщенного пара от температуры.

4. Исследовано влияние технологических параметров химического транспорта на состав, размеры и габитус монокристаллов твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ . Определены условия получения этих монокристаллов в широком диапазоне значений  $x$ .

Разработан оригинальный метод выращивания монокристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  перекристаллизацией через паровую фазу. Выращены монокристаллы  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с большим (до 4,1 ат.%) содержанием  $\text{Cu}$ .

5. На основании результатов исследования концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки и плотности поликристаллических образцов сделан вывод об образовании поликристаллических твердых растворов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с  $\text{Ga}(\text{In})$  с замещением в А- и В-подрешетках шпинельной структуры.

Определены условия выращивания монокристаллов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , легированных  $\text{Ga}(\text{In})$ , методом химических транспортных реакций. Монокристаллы  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с  $\text{Ga}$  содержали до 0,8 масс.%  $\text{Ga}$ , а концентрация  $\text{In}$  составляла 2,1–2,8 масс.%.

6. Изучено влияние температуры (670–870 К) и давлений (1,5–5,0 ППа) на состав и свойства тетраселенида дихрома-ртути. Определены условия получения высокоплотных поликристаллических образцов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  и твердых растворов на его основе методом горячего прессования на воздухе. Показано, что свойства полученных высокоплотных образцов близки к свойствам монокристаллов.

7. Измерены электросопротивление, магнетосопротивление и намагниченность, коэффициент поглощения света выращенных монокристаллов твердых растворов на основе  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ . Установлено, что мо-

нокристаллы  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  имеют температуру магнитного упорядочения 170 К с сохранением полупроводникового характера проводимости.

Проведенные исследования указывают на перспективность создания на основе полученных образцов твердых растворов новых материалов для электронной техники.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Левшин В.А., Жуков Э.Г., Федоров В.А., Курбанклячев И. Взаимодействие в системе тетраселенид дихрома-ртути-хлорид кадмия // I Всесоюзная школа по термодинамике и технологии полупроводниковых кристаллов и пленок. Тез. докл. Ивано-Франковск, 1986.
2. Курбанклячев И., Левшин В.А. Физико-химические основы получения монокристаллов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  // В кн.: Научно-технический прогресс и общество. Ашхабад, 1986. С. 359.
3. Жуков Э.Г., Левшин В.А., Полуляк Е.С., Давыдов В.А., Курбанклячев И., Саныгин В.П., Квардаков А.М., Федоров В.А. Физико-химические основы получения магнитных полупроводниковых материалов методом горячего прессования // III Всесоюзная конференция "Термодинамика и материаловедение полупроводников". Тез. докл. М., 1986. С. 133.
4. Левшин В.А., Жуков Э.Г., Полуляк Е.С., Курбанклячев И., Саныгин В.П., Квардаков А.М. Физико-химические основы получения монокристаллов магнитных полупроводников со структурой шинели кристаллизацией из раствора в расплаве // II Всесоюзная конференция "Материаловедение халькогенидных и кислородсодержащих полупроводников". Тез. докл. Черновцы, 1986.
5. Жуков Э.Г., Левшин В.А., Полуляк Е.С., Курбанклячев И., Давыдов В.А., Федоров В.А. Получение  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  методом горячего прессования и его свойства // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.

1987. Т.23. № 5. С.860-861.

6. Левшин В.А., Курбанкльчев И., Жуков Э.Г., Федоров В.А. Синтез и исследование твердых растворов на основе тетраселенида дихрома-ртути // Ш Всесоюзная конференция "Химия, физика и техническое применение халькогенидов". Тез.докл. Ужгород, 1988. С.117.
7. Курбанкльчев И., Склокин А.Л., Левшин В.А., Филатов А.В. Твердые растворы на основе ферромагнитного полупроводника тетраселенида дихрома-ртути // У Всесоюзная школа "Физико-химические основы электронного материаловедения". Тез.докл. Иркутск-Новосибирск, 1988. С.78.
8. Виноградова Г.И., Веселаго В.Г., Левшин В.А., Жуков Э.Г., Гармонов А.А., Кузьминов Ю.С., Курбанкльчев И., Рудов С.Г. Фотоиндуцированное увеличение намагниченности в области фазового перехода в ферромагнитных полупроводниках  $\text{CaCr}_2\text{Se}_4$  и  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , легированных галлием // ФТТ. Препринт. М.: ИОФ АН СССР, 1988.
9. Королева Л.И., Михеев М.Г., Левшин В.А., Курбанкльчев И., Бельский Н.К. Особенности гальваномагнитных и магнитных свойств монокристаллов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с добавками Са и In // ФТТ. 1989. Т.31. № 2.
10. Жуков Э.Г., Подуляк Е.С., Курбанкльчев И., Федоров В.А. Способ выращивания двойных сульфохромитов железа и кобальта. Авторское свидетельство СССР № 1429623. Приоритет от 04.12.86.
11. Левшин В.А., Курбанкльчев И., Жуков Э.Г., Подуляк Е.С., Константинов В.В., Федоров В.А. Способ выращивания монокристаллов магнитного полупроводника - селенохромита ртути и меди. Положительное решение по заявке № 4461672 от 30.01.89 г. с приоритетом от 15.07.89г.

*Мисс*

Подп. в печ. 16.2.90 г.      Зак. 14      Объем 1,5 п. л.      Тираж 100

---

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева