

ОХУ

Российская академия наук
Институт общей и неорганической химии
имени Н.С.Курнакова

На правах рукописи
УДК 546.56.86.76.22

БУШЕВА ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ФАЗ
В СИСТЕМЕ Cu-Cr-Sb-S.**

Специальность 02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 1997

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор В. М. Новоторцев
кандидат химических наук Т. Г. Аминов.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор В. С. Первов
доктор химических наук С. Ф. Маренкин

Ведущая организация:

Московская Государственная Академия тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Защита состоится 26 июня 1997 г. в 10 часов на заседании
Специализированного совета К 002.37.02 по присуждению ученой
степени кандидата химических наук в Институте общей и неоргани-
ческой химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (117907,
Москва, ГСП-1, В-71, Ленинский проспект, 31, конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и
неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Автореферат разослан 23 мая 1997 г.

Ученый секретарь Специализированного
совета, кандидат химических наук



Э. Г. Жуков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы.

Развитие микроэлектроники и современной электронной техники стимулирует целенаправленный поиск новых материалов, обладающих комплексом заданных физико-химических свойств. К числу особенно интересных объектов относятся магнитные полупроводники - вещества, характеризующиеся сильным взаимодействием электрической и магнитной подсистем, что приводит к появлению уникальных физических эффектов, представляющих большой интерес как с точки зрения теории, так и для создания новых полупроводниковых устройств. Большое внимание уделяется магнитным полупроводникам на основе халькогенидных шпинелей ACr_2X_4 , где $A=Cu, Cd, Hg, Zn, Fe, Co$; $X=S, Se$, в которых при варьировании катионов и анионов, определяющих состав шпинелей, их магнитные, электрические и оптические свойства изменяются в широком диапазоне.

Сульфохромит меди $CuCr_2S_4$ выделяется среди халькогенидных шпинелей высокой температурой ферромагнитного упорядочения, сочетающейся с металлической проводимостью. Это соединение образует широкие области твердых растворов при замещении как катионами, так и анионами, причем легирование часто приводит к появлению полупроводниковой проводимости, а также необычному изменению свойств в зависимости от состава. Так, в некоторых материалах на основе сульфохромита меди реализуется состояние спинового стекла, исследование которого является одной из актуальных проблем физики твердого тела. Для ряда случаев практического применения материалов на основе $CuCr_2S_4$ необходимо получение их в виде монокристаллов.

Чрезвычайно интересной с научной точки зрения является также задача получения так называемых низкоразмерных магнитных полупроводников, магнитные взаимодействия в которых ограничены двумя (как в $CrSiTe_3$, $CrCeTe_3$) или одной осями. Последний случай, разрабатываемый современной теорией низкоразмерного магнетизма, к настоящему времени не был реализован на практике.

Цель работы заключается в поиске и детальном изучении новых магнитных полупроводниковых фаз в системе $Cu-Cr-Sb-S$; изучении влияния ионов сурьмы на структуру и свойства сульфохромита меди, а также разработке условий выращивания монокристаллов $CuCr_2S_4$ и твердых растворов на его основе.

Научная новизна.

1. Впервые изучена возможность получения твердых растворов на ос-

нове CuCr_2S_4 при замещении сурьмой как в катионных, так и в анионной подрешетках, разработаны оптимальные условия их синтеза.

2. Изучены магнитные и электрические свойства полученных твердых растворов. Найдены составы, сочетающие полупроводниковую проводимость и температуру ферромагнитного упорядочения выше 300 К. Определена область существования кластерного спинового стекла в твердых растворах $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$.

3. Впервые изучены фазовые взаимодействия на разрезе Sb_2S_3 - Cr_2S_3 , где обнаружено новое соединение CrSbS_3 , изучены его структура и свойства. Показано, что это соединение, обладающее ромбической кристаллической структурой, сочетает полупроводниковую проводимость с цепочечным ферромагнитным взаимодействием, то есть является квазиодномерным ферромагнетиком.

4. Впервые исследованы диаграммы плавкости CuCr_2S_4 - Sb_2S_3 , CuCr_2S_4 - CaCl_2 и на их основе методом кристаллизации из раствора в расплаве получены монокристаллы шпинели. Определены условия выращивания объемных кристаллов сульфохромита меди из раствора в расплаве, получающегося при взаимодействии сульфидов меди и хрома с хлорным хромом.

Практическая ценность.

Наблюдающаяся в фазах на основе CuCr_2S_4 связь между электронной и магнитной подсистемами обуславливает возможность создания технических устройств, в которых электрическими и оптическими свойствами материала можно управлять путем изменения его магнитных характеристик, и наоборот. Высокие точки Кюри полученных твердых растворов позволяют использовать их в приборах, не требующих применения криогенных температур. Определены условия и разработаны методы выращивания монокристаллов магнитных полупроводников на основе сульфохромита меди.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на XII школе-семинаре "Новые магнитные материалы микроэлектроники" (Новгород, 1990), Всесоюзной конференции "Прикладная мессбауэровская спектроскопия" (Казань, 1990), VIII совещании по физико-химическому анализу, (Саратов, 1991), IV Совещании по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий (Ужгород, 1991), XIX Конференции по физике магнитных явлений (Ташкент, 1991), на 5-м Международном совещании по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий (NSI-NFI-5) (Дубна, 1993), на 27-м Конгрессе по магнитному резонансу (Казань, 1994), на I Объединенной Конференции по магнитоэлектронике (Москва, 1995), на

Конференции "Оксиды: физико-химические свойства и технология" (Екатеринбург, 1995), на Международной конференции по применению эффекта Мессбауэра (Римини, 1995), на 10-й Международной Конференции по сверхтонким взаимодействиям (Leuven, Belgium, 1995). Публикации. По материалам диссертации опубликована 21 печатная работа.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы. Диссертация изложена на 137 страницах и содержит 37 рисунков, 12 таблиц, 169 наименований цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

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

Первая глава посвящена обзору и анализу литературных данных.

Описаны основные свойства сульфохромита меди, его кристаллическая и электронная структуры, условия получения поли- и монокристаллов CuCr_2S_4 . Рассмотрены основные методы выращивания монокристаллов халькошпинелей. Приведены данные по получению и свойствам твердых растворов на основе CuCr_2S_4 при замещениях как в катионной, так и в анионной подрешетках. Рассмотрена возможность вхождения элементов V группы в кристаллическую решетку шпинели. Обсуждены литературные данные и сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены характеристики исходных веществ, методики синтеза поликристаллических образцов, выращивания монокристаллов CuCr_2S_4 кристаллизацией из раствора в расплаве, а также методы исследования тетрасульфида дихрома-меди, твердых растворов на его основе и полученных фаз.

Поликристаллический сульфохромит меди и твердые растворы на его основе синтезировали из элементарных меди, хрома, серы и сурьмы в откачанных запаянных кварцевых ампулах с дополнительным отжигом после перетирания промежуточных продуктов реакции.

Монокристаллы CuCr_2S_4 выращивали кристаллизацией из растворов в расплавах неорганических солей. В качестве исходных использовали предварительно синтезированный поликристаллический сульфохромит меди, а также CuS , Cu_2S , CrCl_3 и растворители CaCl_2 , Sb_2S_3 .

Взаимодействие в системах изучали классическими методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим и рентгено-

фазовым.

Дифференциально-термический анализ проводили в эвакуированных кварцевых сосудиках Степанова на пирометре НТР-72 с применением комбинированной платина-платинородиевой термопары. Точность определения температуры тепловых эффектов составляла $\pm 5^\circ\text{C}$.

Рентгенофазовый анализ проводили, сравнивая дифрактограммы образцов с эталонными в системах Cu-Cr-Sb-S. Дифрактограммы снимали на установках ДРОН-1 и Rigaku (Cu K_α -излучение, Ni-фильтр) в интервале от 10° до 100° . Уточнение параметра решетки проводили методом наименьших квадратов с точностью $\pm 0,005 \text{ \AA}$.

Плотность образцов определяли пикнометрическим методом.

При проведении химического анализа полученных монокристаллов основные компоненты (Cu, Cr, S) определяли методом атомной абсорбции на спектрофотометре Перкин-Эльмер-303.

Микронзондовый элементный анализ проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL GSM-T 220 A, оборудованного системой EDX KEVEX.

Электронно-микроскопические снимки высокого разрешения получали на приборе JEOL 4000 EX с рабочим напряжением 400 кВ. Для высокоточного измерения параметров решетки использовали рентгеновский дифрактометр PW 3710 (Philips Co). Структурные исследования проводили в Антверпенском университете, Бельгия (В.В.Волков).

Гамма-резонансные спектры синтезированных образцов снимали в Казанском Техническом Университете (Р.К.Губайдуллин) в интервале температур 4,2 - 400 К с источником ^{57}Co в матрице Cr.

Исследование образцов методом ЯМР на ядрах ^{53}Cr проводили на автоматическом спектрометре спинового эха в Донецком физико-техническом институте. Линии спектров идентифицировали по измерению гиромагнитных отношений.

Температурную зависимость парамагнитной восприимчивости образцов измеряли в интервале температур 77-600 К на магнитных весах с электромагнитной компенсацией. Точку Кюри T_C определяли кинк-методом по резкому изменению начальной восприимчивости в слабых магнитных полях. Температурные и полевые зависимости намагниченности снимали на вибрационном магнитометре в интервале температур 77-350 К и в магнитных полях $0 < H < 20$ кЭ. Температурную зависимость сопротивления измеряли на образцах прямоугольной формы с помощью тераомметра в интервале температур от 295 до 500 К. Измерения проведены в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, на физических факультетах Московского и Сим-

Феропольского Государственных Университетов, а также в Институте физики металлов УрО РАН (Т.И.Арбузова).

В третьей главе приведены экспериментальные данные по получению твердых растворов на основе CuCr_2S_4 , исследованию взаимодействий на разрезах Sb_2S_3 - Cr_2S_3 , CuCr_2S_4 - Sb_2S_3 , CuCr_2S_4 - CdCl_2 и выращиванию монокристаллов сульфохромита меди.

Показана возможность получения твердых растворов на основе CuCr_2S_4 при замещениях сурьмой как в катионных, так и в анионной подрешетках. По построенным зависимостям параметра от концентрации сурьмы (рис.1) найдены границы области существования твердых растворов на основе CuCr_2S_4 . При замещении сурьмой в А-подрешетке она составляет $x=0,22$, при замещении в В-подрешетке - 0,50. Для твердых растворов $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$ образцы являются однофазными вплоть до $x=0,10$.

Для уточнения фазовых соотношений в системе Cu-Cr-Sb-S изучено химическое взаимодействие в тройной системе Cr-Sb-S по разрезу Sb_2S_3 - Cr_2S_3 (рис.2). Установлено, что разрез Sb_2S_3 - Cr_2S_3 - квазибинарный. На нем обнаружено новое тройное соединение CrSbS_3 , состав которого уточнен построением треугольника Таммана и подтвержден данными РФА. CrSbS_3 образуется по перитектической реакции $\text{ж} + \text{Cr}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{CrSbS}_3$ при $790 \pm 5^\circ\text{C}$. Для соединения Cr_2S_3 обнаружен полиморфный переход при $1065 \pm 5^\circ\text{C}$. Рентгеновские отражения CrSbS_3 проиндексированы в ромбической сингонии.

Предложена структурная модель CrSbS_3 на основе данных, полученных с помощью электронной микроскопии высокого разрешения с последующим уточнением при применении прецизионной порошковой дифракции.

Структура CrSbS_3 образована бесконечными двойными цепями октаэдров CrS_6 с общими ребрами, выстроенными вдоль оси \bar{b} и разделенными столбиками из атомов Sb , которые располагаются в пятиугольных пустотах из атомов S . Атомы Sb сдвинуты в них таким образом, что они образуют лишь три короткие связи - с двумя ближайшими атомами S_1 и одним атомом S_3 , обнаруживая валентность Sb , равную 3+, и координационное число 6. Это хорошо согласуется с ожидаемым формально зарядом Sb в стехиометрическом составе $\text{Cr}^{3+}\text{Sb}^{3+}\text{S}_3^{2-}$, поскольку валентность хрома $\text{Cr}(3+)$ в координации CrS_6 надежно установлена.

В плоскости (010) проекция цепи двойной цепи октаэдров соответствует формуле $\text{Cr}_2\text{Sb}_2\text{S}_6$ (рис.3). В элементарную ячейку упакованы две молекулы $\text{Cr}_2\text{Sb}_2\text{S}_6$. Общее число атомов в ячейке таким обра-

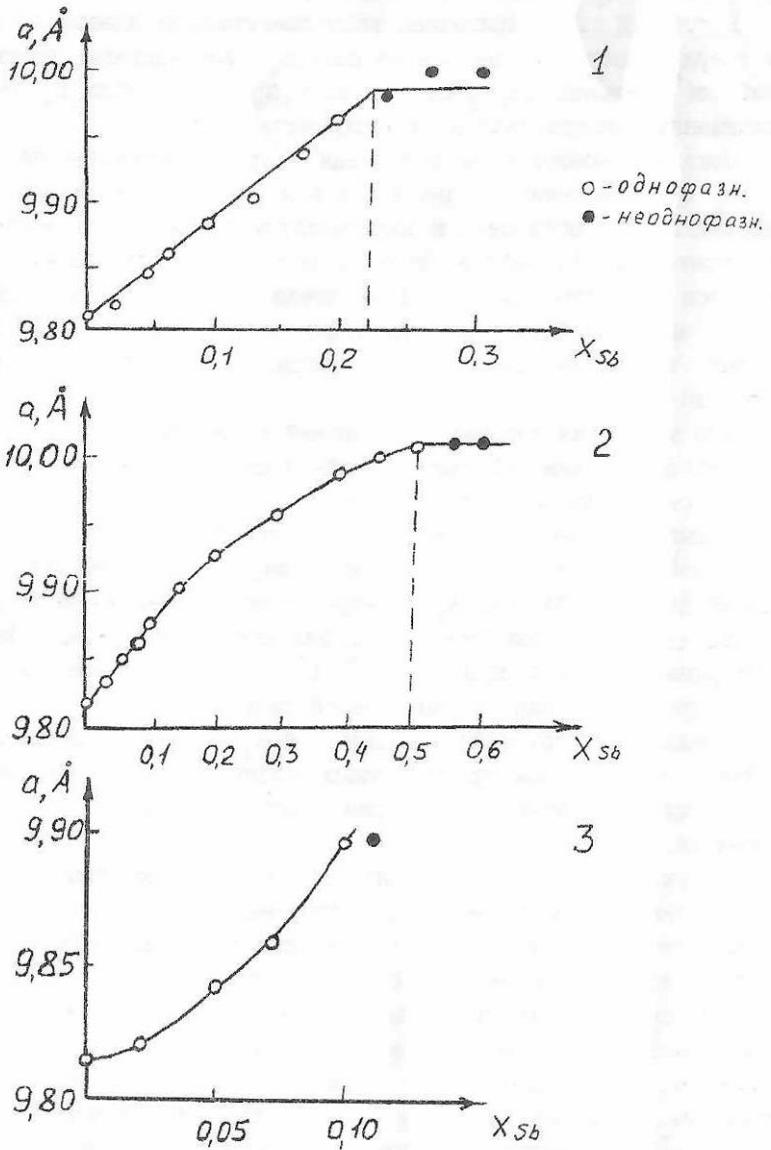


Рис. 1. Зависимость параметра элементарной ячейки от содержания сурьмы для твердых растворов :
1- $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, 2- $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$, 3- $\text{CuCr}_2\text{S}_4-x\text{Sb}_x$.

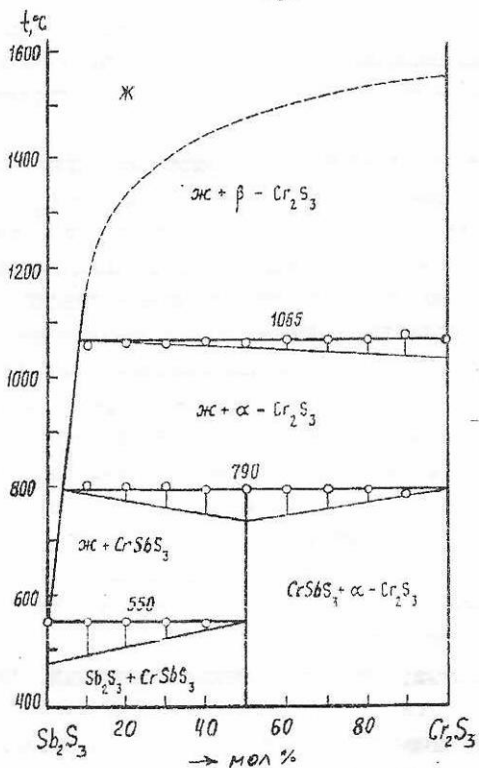


Рис.2. Диаграмма плавкости разреза $Sb_2S_3 - Cr_2S_3$.

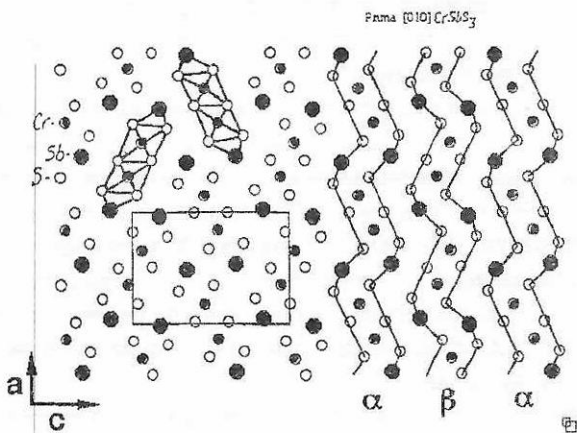


Рис.3. Проекция структуры $CrSbS_3$ на плоскость (010) .

зом составляет $(\text{CrSbS}_3)_4 = \text{Cr}_4\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ - 20 атомов и 5 кристаллографически независимых позиций: Cr, Sb, S(1), S(2), S(3). Уточненные параметры решетки: $a=12,878$; $b=8,678$ и $c=3,621$ Å, пространственная группа Pnma.

В качестве растворителей для выращивания кристаллов шпинели CuCr_2S_4 нами опробованы NaCl, KCl, CaCl_2 , CuI, BiI_3 , Sb_2S_3 . Среди них после проведения пробных опытов по росту кристаллов как наиболее перспективные были отобраны Sb_2S_3 и CaCl_2 , взаимодействие которых с CuCr_2S_4 мы исследовали до концентраций 60-80 моль% CuCr_2S_4 , то есть в области первичного выделения шпинели.

Разрез Sb_2S_3 - CuCr_2S_4 - неквазибинарный (рис.4а). Ликвидус состоит из ветвей Sb_2S_3 (вырожденная), фазы α (на основе $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_4$) со шпинельной структурой и Cr_2S_3 . Ветвь первичного выделения фазы α довольно узкая, и находится в концентрационном интервале до 5 моль% CuCr_2S_4 и температурном интервале до 1070°C . При температуре 1070°C начинается совместная кристаллизация твердого раствора α и Cr_2S_3 , а при 790°C - совместное выделение α и CrSbS_3 . По данным РФА, ниже линии солидуса кристаллизуются фазы Sb_2S_3 , CrSbS_3 и α .

Разрез CaCl_2 - CuCr_2S_4 (рис.4б) - неквазибинарный. Ликвидус состоит из ветвей CaCl_2 , CaS, твердого раствора на основе CuCr_2S_4 (β) и Cr_2S_3 . Ветвь первичного выделения CaCl_2 вырождена, поле CaS заходит на разрез в очень узком интервале и практически прилегает к стороне CaCl_2 . Ветвь первичного выделения твердого раствора β лежит в достаточно широком интервале концентраций и температур: до 17 моль% CuCr_2S_4 и от 565 до 1145°C .

Рост кристаллов шпинели из раствора в расплаве Sb_2S_3 и CaCl_2 проводили, используя данные предварительно исследованных диаграмм состояния "шпинель-растворитель".

Рост кристаллов α из раствора в расплаве Sb_2S_3 осуществляли как из области первичного выделения, так и из областей, где происходит совместная кристаллизация α с Cr_2S_3 и CrSbS_3 (3-45 моль% CuCr_2S_4). Рост проводили путем нагрева смеси Sb_2S_3 и CuCr_2S_4 до температур 850 - 890°C с выдержкой в течение 2-3 суток и медленным охлаждением со скоростью 0,7-1,5 град/час до температур 540 - 560°C , далее вели охлаждение в режиме выключенной печи. Помимо кристаллов шпинели, при росте были получены также игольчатые кристаллы CrSbS_3 .

Преимуществом Sb_2S_3 в качестве растворителя является возможность выращивания объемных кристаллов шпинели. Кристаллы шпинели

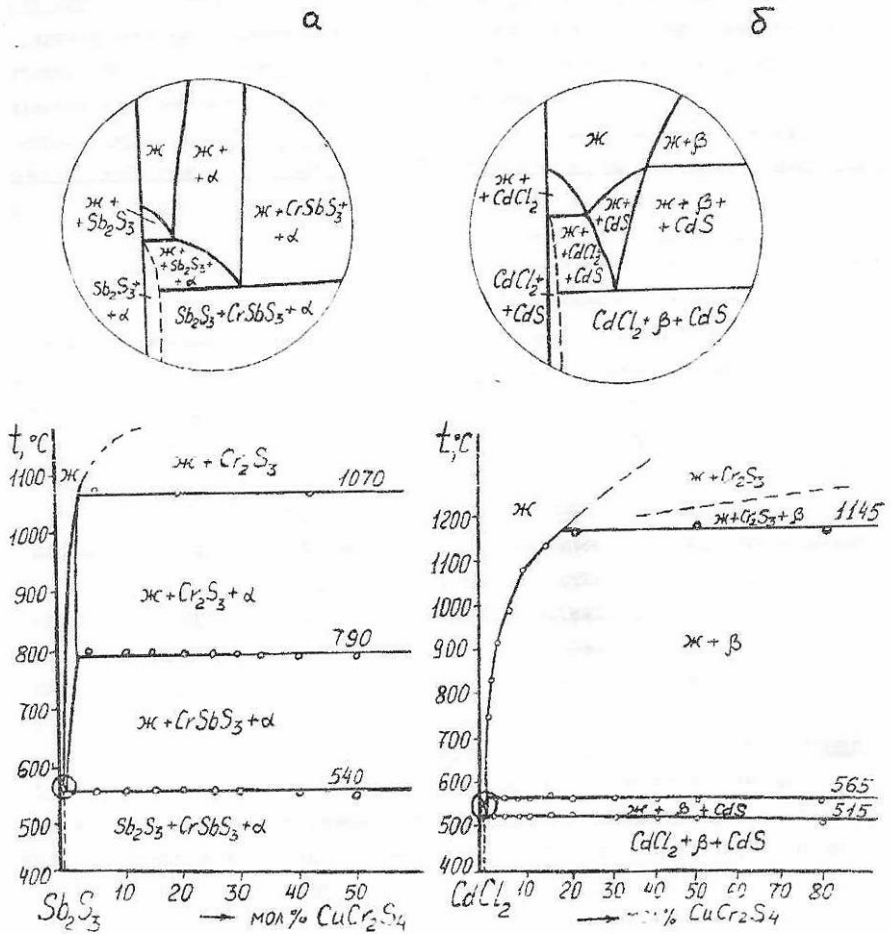


Рис. 4. Схемы диаграмм плавкости разрезов "шпинель-растворитель": а- $Sb_2S_3 - CuCr_2S_4$; б- $CdCl_2 - CuCr_2S_4$.

α растут в виде октаэдров с длиной ребра 0,5–1,5 мм. При хранении на воздухе устойчивы. Дифрактограммы полученных монокристаллов содержали линии, принадлежащие только шпинели, с параметром решетки $10,000 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

Допустимо также использование в шихте вместо соединения Sb_2S_3 элементарных Sb и S, взятых в стехиометрическом отношении.

По результатам атомно-абсорбционного анализа (Cu–21,67 масс%, Cr– 29,33 масс%, Sb– 5,83 масс%, S– 42,5 масс%) состав полученных кристаллов определен как $\text{Cu}_{1,34}\text{Cr}_{1,59}\text{Sb}_{0,42}\text{S}_4$. Позже было проведено рентгеновское исследование этих кристаллов с использованием 4-х канального спектрометра со сцинтилляционным счетом, при этом состав полученных кристаллов установлен как $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_4$, с R-фактором, лежащим в пределах 5,09–6,2 % для разных партий, и параметром решетки $a=9,999(3) \text{ \AA}$.

С учетом данных, полученных из диаграммы плавкости CuCr_2S_4 – SrCl_2 проведены опыты по выращиванию кристаллов CuCr_2S_4 в области первичной кристаллизации этого соединения. Достоинством этого разреза является широкая концентрационная (до 17 моль% CuCr_2S_4) и температурная (565–1145°C) область первичного выделения шпинели. Наилучшие результаты получены при росте из области первичной кристаллизации при концентрации CuCr_2S_4 , равной 5 моль%. В этом случае выросли монокристаллы в виде пластин размером до 5 мм.

Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллы имеют шпинельную структуру и являются твердым раствором на основе шпинели CuCr_2S_4 с параметром решетки $9,831 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Некоторое увеличение параметра по сравнению с нелегированной шпинелью ($a=9,812 \text{ \AA}$) свидетельствует о вхождении в решетку хлора.

Нами исследована возможность получения объемных монокристаллов CuCr_2S_4 из двойных соединений и элементов методом кристаллизации из раствора в расплаве. В качестве источника растворителя был выбран SrCl_2 , дающий хорошие результаты при выращивании других халькогенидных шпинелей.

Исходными компонентами служили как предварительно синтезированные CuS и Cr_2S_3 , так и приобретенные $\text{CuS}(ч)$, $\text{Cu}_2\text{S}(ч)$, $\text{CrCl}_3(ч)$, а также элементарные порошкообразные медь и сера. Их смесь нагревали до температур 850–870°C с выдержкой 2–3 суток и охлаждали со скоростью 1,5–3 град/час до температуры 300–400°C.

При использовании смесей, содержащих Cu, S, CuS , CrCl_3 и Cr_2S_3 в различных соотношениях, получены монокристаллы в виде шестиугольных пластин до 3 мм в поперечнике и мелких объемных окта-

эдров размером $\sim 0,1-0,5$ мм. Наилучшие результаты дало использование смеси Cu_2S с CrCl_3 в соотношении 3:2 и 4:3. В этих случаях вырастали объемные монокристаллы октаэдрической формы с длиной ребра до 2 мм.

Проведено обсуждение полученных результатов и их сравнение с имеющимися в литературе данными по аналогичным системам.

В четвертой главе рассмотрены катионное распределение и физические свойства полученных фаз.

Изучение распределения катионов и валентного состояния в твердых растворах $\text{CuCr}_2\text{S}_4:\text{Sb}$ с привлечением метода гамма-резонансной спектроскопии проводили в два этапа: 1-й этап - выяснение характера локализации ионов Fe по позициям кристаллической решетки шпинели; 2-й этап - определение распределения катионов в твердых растворах $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}^{57}\text{Cr}_2\text{S}_4:\text{Sb}$.

На первом этапе работы были сняты спектры образцов $\text{CuCr}_2\text{S}_4:^{57}\text{Fe}$ с различной степенью легирования изотопом ^{57}Fe как в А-, так и в В-подрешетках.

Рассмотрение спектров показало, что примесные ^{57}Fe -ионы могут одновременно занимать как А-, так и В-узлы в решетке CuCr_2S_4 , однако более предпочтительны тетраэдрические А-позиции структуры шпинели. В случае $\text{CuCr}_{2-x}^{57}\text{Fe}_x\text{S}_4$ увеличение концентрации ионов ^{57}Fe , вводимых для замещения ионов Cr(В), сопровождается возрастанием доли ионов ^{57}Fe , локализуемых в А-позициях. При этом максимально возможное содержание вводимого железа составляет $x=0,1$. Таким образом, для сульфохромита меди доля ионов ^{57}Fe , находящихся в В-позициях, $L_B=0,05$, является предельной. В случае же замещения железом ионов Cu(А), где существует непрерывный ряд твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, доля ионов ^{57}Fe , локализуемых в В-узлах, не превышает 0,02 на формульную единицу.

Из спектров $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4:^{57}\text{Fe}$ следует, что в процессе замещения ионов Cr в октаэдрических позициях ионами Sb происходит изменение электронного состояния $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ примесных ионов ^{57}Fe , локализуемых преимущественно в А-узлах структуры шпинели. Переход ионов железа из трехвалентного в двухвалентное состояние указывает на пятивалентное состояние ионов Sb, входящих в кристаллическую решетку. Однако при гетеровалентном замещении ионов Cr ионами Sb в CuCr_2S_4 изменения валентности примесных ионов ^{57}Fe , доля которых составляет 0,05, явно недостаточно для сохранения общей электронейтральности шпинели. Согласно нашей модели $(\text{Cu}^{+1}\text{Cr}_{1+x}^{+3}\text{Cr}_{1-2x}^{+4}\text{Sb}_x^{+5}\text{S}_4^{-2})$, в процессе замещения изменяется также

валентное состояние ионов хрома от (+4) до (+3), тогда как валентность меди (+1) остается неизменной.

Методом гамма-спектроскопии изучено также распределение катионов в решетке CuCr_2S_4 при вхождении Sb в другие кристаллографически неэквивалентные позиции структуры шпинели. Эксперименты показали, что замещение ионами сурьмы ионов меди и серы в А- и X-положениях уменьшает долю ионов ^{57}Fe , локализуемых в В-позициях, которая минимальна в случае вхождения ионов Sb в анионную подрешетку.

Отличительной чертой γ -спектров всех Sb -замещенных образцов CuCr_2S_4 с добавкой ^{57}Fe является заниженное значение эффективного магнитного поля на ядрах ионов ^{57}Fe по сравнению с величиной этого поля в нелегированной шпинели. Такая особенность спектров является результатом того, что в кристаллической решетке CuCr_2S_4 имеется значительное количество диамагнитных ионов Sb . Нарушение дальнего магнитного порядка вследствие ослабления ферромагнитного обменного взаимодействия между ионами хрома, по-видимому, приводит к образованию суперпарамагнитных кластеров различных размеров, имеющих соответственно различные времена релаксации. Так, в образцах $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ при 4,2 К возникает состояние кластерного спинового стекла или смешанное состояние, в котором наряду с областями фазы спинового стекла присутствуют кластеры с суперпарамагнитными свойствами.

Для подтверждения высказанного предположения об изменении валентности Cr в сульфохромите меди при замещении ионов хрома ионами сурьмы были сняты спектры ядерного магнитного резонанса поликристаллических образцов $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ при 4,2 К (рис.5).

ЯМР-спектр на ядрах ^{53}Cr в CuCr_2S_4 ($x=0$) представляет собой одну квадрупольно расщепленную линию в диапазоне частот 35-42 МГц. В CuCr_2S_4 половина ионов хрома находится в четырехвалентном, а другая половина в трехвалентном состоянии $-\text{Cu}^{+1}\text{Cr}_1^{+3}\text{Cr}_1^{+4}\text{S}_4^{-2}$, между которыми происходит электронный обмен. Частота обмена электроном значительно выше частоты ЯМР и спиновые плотности на ядрах разновалентных ионов хрома становятся неразличимыми - усредняются и соответствуют значению $2^{1/2}/2 \mu_B$, если исходить из чисто спиновых магнитных моментов ионов. При частичном замещении ионов хрома ионами сурьмы в спектре ^{53}Cr появляются дополнительные линии на более высоких частотах (рис.5), что однозначно свидетельствует о появлении ионов с большими спиновыми плотностями. Образование таких ионов возможно, когда ионы Cr^{4+} замещаются ионами сурьмы

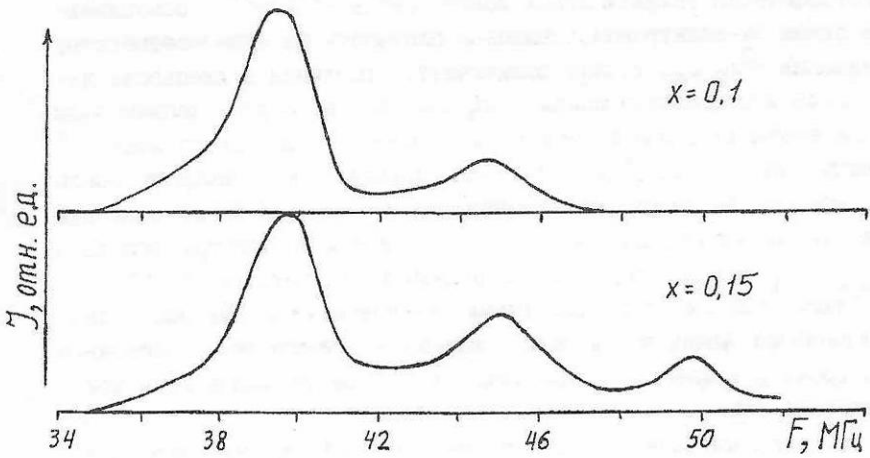


Рис.5. Спектры ЯМР ^{53}Cr в $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ при 4,2 К.

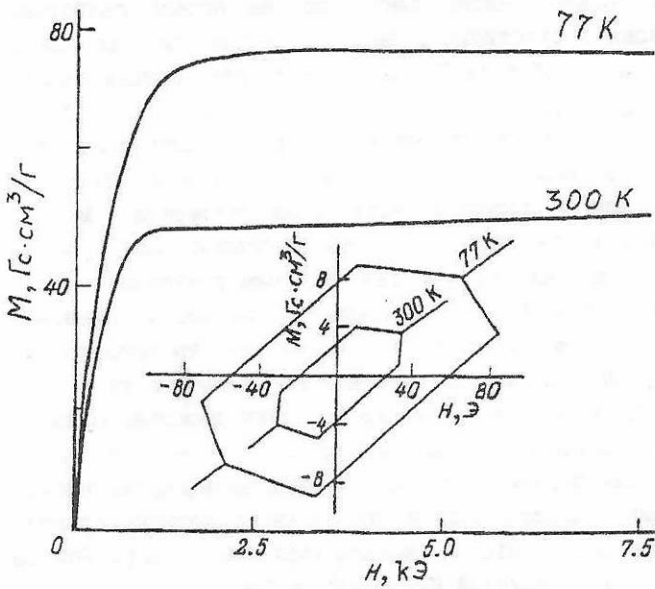


Рис.6. Кривые намагничивания шпинели CuCr_2S_4 .
(Вставка- часть петель гистерезиса в области малых полей).

большей валентности (Sb^{5+}). В этом случае возникают комплексы, состоящие из двух ионов Cr^{3+} и одного Cr^{4+} , между которыми происходит электронный обмен. Поскольку спиновая плотность на ядре хрома определяется числом неспаренных d-электронов, то для трех кристаллографически эквивалентных ионов ($\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{4+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$), обменивающихся одним 3d-электроном, спиновая плотность на ядре соответствует значению $2^2/3 \mu_B$. Расчет показывает, что линия в диапазоне частот 42-48 МГц отвечает ионам этих комплексов. С увеличением величины легирования сурьмой происходит замещение еще одного иона Cr^{4+} в комплексах ($\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{4+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$), что приводит к появлению ионов Cr^{3+} , которые не участвуют в электронном обмене и имеют спиновую плотность на ядрах, равную $3 \mu_B$. Этим ионам в спектре образцов $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ соответствует линия в диапазоне частот 48-52 МГц.

Таким образом, согласно гамма-резонансному и ЯМР-исследованию изменение валентности ионов железа и электронного состояния ионов хрома указывают на пятивалентное состояние ионов Sb в кристаллической решетке шпинелей $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$.

Изучение магнитных и электрических свойств синтезированных твердых растворов и чистой шпинели CuCr_2S_4 позволило выявить влияние замещения сурьмой на эти свойства.

Несмотря на большое число работ по магнитным свойствам CuCr_2S_4 , практически отсутствуют данные по петлям гистерезиса и кривым намагничивания в области $T > 4,2$ К. Нами сняты кривые намагничивания для CuCr_2S_4 при $T = 77$ К и $T = 300$ К (рис.6), из которых видно, что намагниченность достигает насыщения в полях $H > 2,5$ кЭ. Магнитный момент насыщения при 77 К $\mu_s = 4,07 \mu_B$, а при 300 К $\mu_s = 2,73 \mu_B$. На вставке рис.4 показана часть петли гистерезиса $M(H)$ в малых полях при тех же температурах. Коэрцитивная сила $H_c = 57$ Э при 77 К и $H_c = 24$ Э при 300 К, а остаточная намагниченность $M_{oc} = 7,37$ Гс*см³/г при 77 К и $M_{oc} = 3,24$ Гс*см³/г при 300 К; следовательно, шпинель CuCr_2S_4 можно отнести к магнитомягким материалам.

Из температурной зависимости обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ для CuCr_2S_4 в полях от $H = 30$ Э до $H = 9$ кЭ получены довольно близкие значения ферро- и парамагнитной температур Кюри $T_c = 368$ К и $\theta = 384$ К, что характерно для ферромагнетиков с малыми антиферромагнитными взаимодействиями. Область сохранения ближнего порядка сравнительно мала и уже при $T > 410$ К выполняется закон Кюри-Вейсса $\chi = C/(T - \theta)$ с $\theta = 384$ К и постоянной Кюри-Вейсса $C = 2.11$.

В однофазных образцах $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ температура Кюри и намагниченность насыщения уменьшаются с увеличением концентрации Sb .

Таблица. Магнитные свойства CuCr_2S_4 и твердых растворов.

Соединение	x	T_c, K	θ, K	C_{0-w}	$\mu_{\text{эфф}}^*$ μ_B	M , $\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$
CuCr_2S_4	0	368	384	2.11	4.11	77
$\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$	0.02	341	360	2.23	4.22	-
	0.09	Переход размыт	325	1.88	3.88	55.5
	0.22	Переход размыт	100	2.27	4.26	25
$\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$	0.05	322	350	2.06	4.06	-
	0.1	298	325	2.26	4.25	60.1
	0.3	Переход размыт	225	1.67	3.65	37.5
	0.4	Переход размыт	125	1.62	3.60	-
	0.5	Переход размыт	-180	3.21	5.07	0.2
$\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$	0.05	276	304	2.12	4.12	-
	0.07	300	317	3.1	5.0	-
	0.1	350	390	2.42	4.40	75

Температурные зависимости намагниченности в слабых полях с увеличением x размываются, то есть фазовый переход в парамагнитное состояние становится растянутым по температуре.

Изучение температурных зависимостей обратной восприимчивости для $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ показывает, что при малых концентрациях $x < 0.1$ выполняется закон Кюри-Вейсса. В области $0.1 < x < 0.4$ зависимость $\chi^{-1}(T)$ имеет вид гиперболы с положительным значением θ , что характерно для коллинеарных ферримагнетиков. Парамагнитная температура Кюри θ и восприимчивость выше 300 К уменьшаются с ростом x .

Наиболее резкое изменение магнитных свойств наблюдается для состава $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$. Зависимость $\chi^{-1}(T)$ опять становится линейной, но с отрицательным значением $\theta = -180$ К, что указывает на антиферромагнетизм. Эффективный магнитный момент сильно возрастает для этого состава и равен $\mu_{\text{эфф}}^* = 5.07 \mu_B$. Температура Нееля равна 23,8 К. Наши результаты согласуются с данными работы [Неорг. материалы, 1993, т.29, № 1, с.115-116], согласно которой $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 23.7$ К и асимптотической температурой Кюри $\theta = -156$ К.

Из измерений величины электросопротивления прессованных образцов твердых растворов $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ в интервале температур от 295 до 500 К следует, что для составов с $x < 0.10$ сохраняется металлический характер проводимости, свойственный нелегированной шпинели. Затем, с увеличением концентрации Sb до $x = 0.10$ и выше, ха-

характер проводимости меняется на полупроводниковый при значениях T_c в районе комнатных температур. Во всем интервале концентраций сурьмы сохраняется p-тип проводимости шпинели.

Замещение ионов меди сурьмой в $Cu_{1-x}Sb_xCr_2S_4$ приводит к изменениям магнитных свойств, подобным при замещении хрома. Для состава $Cu_{0.98}Sb_{0.02}Cr_2S_4$ наблюдается резкий переход в ферромагнитное состояние. При увеличении x переход размывается, температура Кюри уменьшается. Полевые зависимости намагниченности в области $77\text{ К} < T < 290\text{ К}$ указывают на наличие спонтанного момента. Температурные зависимости обратной восприимчивости имеют вид гиперболы, кривизна которой с ростом x увеличивается, что, как указывалось, характерно для коллинеарных ферримагнетиков.

При анионном замещении в $CuCr_2S_{4-x}Sb_x$ для сохранения общей электронейтральности должна возрастать концентрация ионов Cr^{4+} . Нами исследованы твердые растворы с $x=0,05$; $0,07$ и $0,1$. Во всех образцах наблюдается резкий переход вблизи T_c . Кривые намагничивания в области $T < 300\text{ К}$ имеют типичный для ферромагнетиков нелинейный вид, а восприимчивость выше 300 К следует закону Кюри-Вейсса. В отличие от А- и В-замещений поведение температур Кюри T_c и θ в $CuCr_2S_{4-x}Sb_x$ немонотонно. Для $x=0,05$ как T_c , так и θ уменьшаются, но эффективный магнитный момент остается неизменным. При дальнейшем увеличении x в $CuCr_2S_{4-x}Sb_x$ происходит рост T_c , θ и $\mu_{\text{эфф}}$. В $CuCr_2S_{3.9}Sb_{0.1}$ значения T_c , θ и намагниченности насыщения M близки к характеристикам чистой шпинели $CuCr_2S_4$, причем высокие магнитные параметры сочетаются с полупроводниковым типом проводимости с удельным электросопротивлением $0,42\text{ Ом}\cdot\text{см}$ при комнатной температуре. Таким образом, получен новый высокотемпературный магнитный полупроводник. Состав с $x=0,07$ обладает смешанным характером проводимости: до 160 К наблюдается полупроводниковый, а в интервале $160\text{--}350\text{ К}$ — металлический тип проводимости.

Для более глубокого понимания магнитных свойств твердых растворов $CuCr_{2-x}Sb_xS_4$ были проведены измерения их динамической магнитной восприимчивости на установке, дающей возможность независимо изучать действительную и мнимую составляющие магнитной восприимчивости. Это позволяет исследовать такие объекты, как спиновые стекла, существование которых предполагалось в $CuCr_{2-x}Sb_xS_4$, исходя из данных, полученных методом ЯГР.

Температурная зависимость действительной составляющей магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ для $x=0,1$ и $x=0,2$ напоминает типичное ферромагнитное поведение, хотя и при существенно более низких

температурах, чем в случае CuCr_2S_4 . Для больших значений x переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное очень сильно размывается. Однако исследование температурной зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ все же показывает наличие на ней максимума, характерного для ферромагнитного перехода.

Поведение $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ при более низких температурах (ниже 90 К) является типичным для систем, в которых реализуется состояние спинового стекла или микромагнетизм. Температуры перехода из ферромагнитного состояния в состояние спинового стекла T_f , определенные по максимумам $\chi''(T)$, лежат в области 58–85 К.

Катионное замещение сурьмой в CuCr_2S_4 позволяет получить более широкие ряды твердых растворов, поэтому в них можно проследить динамику изменения магнитного порядка. В области малых концентраций Sb ($x < 0.1$) твердые растворы $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ и $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ остаются нормальными ферромагнетиками и при T_C испытывают резкий переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное. Независимо от типа узла замещения (А- или В-подрешетка) температуры T_C и θ линейно уменьшаются, как при обычном диамагнитном разбавлении.

При дальнейшем увеличении x магнитные свойства показывают ряд особенностей. Переход в магнитоупорядоченное состояние становится размытым, а зависимость $\chi^{-1}(T)$ имеет выпуклую форму с положительной температурой θ , характерную для ферримагнетиков. Размытие перехода не связано с простым диамагнитным разбавлением.

Магнитные свойства твердых растворов в области средних концентраций Sb ($0.1 < x < 0.4$) можно объяснить микромагнетизмом. При диамагнитном разбавлении ослабевает ферромагнитный обмен между ближайшими соседями. Конкуренция ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействий приводит к образованию ферромагнитных кластеров, которые связаны между собой антиферромагнитно. Устанавливается сложная магнитная структура с замороженным магнитным моментом. Фиксированное в пространстве направление спина кластера может изменяться от точки к точке и быть случайным. Уменьшение концентрации магнитных ионов приводит к дроблению кластеров. Подтверждением наличия кластеров и уменьшения их размеров с ростом x в системе $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ могут служить гамма-резонансные спектры. При определенном значении x твердые растворы становятся антиферромагнитными, что и наблюдается для $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$.

Резкое уменьшение χ' в области низких температур также свидетельствует в пользу микромагнетизма, поскольку измерения прово-

дились в полях, близких к $H=0$. Переход в состояние микромагнетизма в этих твердых растворах, по-видимому, существует реально, на что указывает максимум χ . Размытие статической восприимчивости в области перехода для $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ и $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ может быть связано с неоднородным магнитным состоянием соединения из-за образования кластеров.

Проведенные измерения магнитных и других параметров твердых растворов $\text{CuCr}_2\text{S}_4:\text{Sb}$ позволили точнее интерпретировать физические свойства выращенных монокристаллов.

Измерения парамагнитной восприимчивости на монокристаллах $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_4$ показали, что выше 300 К зависимость $\chi^{-1}(T)$ подчиняется закону Кюри-Вейсса с асимптотической температурой $\theta = -88$ К. Эффективный магнитный момент, вычисленный из постоянной Кюри, равен $4,2 \mu_B$ на молекулу. Удельное сопротивление увеличивается от $6 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (при 300 К) до $6 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (при 77 К) с уменьшением температуры. То есть, выращенные монокристаллы $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_4$ являются антиферромагнетиками и обладают полупроводниковой проводимостью, что согласуется с данными, полученными на поликристаллах.

В случае монокристаллов, выращенных из раствора в расплаве CaS_2 , измерения парамагнитной восприимчивости в области температур 77-300 К показали, что полученные кристаллы являются ферромагнетиками с точкой перехода в ферромагнитное состояние ниже 77 К.

При выращивании монокристаллов из смесей с хлорным хромом ферромагнитная температура Кюри полученных кристаллов варьировала от 130 К до 250 К в зависимости от состава шихты.

Выше упоминалось, что в системах $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cr}_2\text{S}_3$ и $\text{CuCr}_2\text{S}_4\text{-Sb}_2\text{S}_3$ наряду с CuCr_2S_4 существует соединение CrSbS_3 , обладающее низкоразмерной структурой. Наши измерения показали, что CrSbS_3 является магнитным полупроводником с удельным электросопротивлением $7,9 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при комнатной температуре. Энергия активации проводимости равна 0,3 эВ в интервале температур 295-345 К и 0,55 эВ при 350-500 К, парамагнитная температура Кюри $\theta = 106$ К, постоянная Кюри-Вейсса $c = 1,54$, эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}} = 3,51 \mu_B$.

Кривые зависимости намагниченности $M(H)$ от магнитного поля H для CrSbS_3 имеют нелинейный вид и далеки от насыщения вплоть до максимального приложенного поля $H = 47,5 \text{ кЭ}$ с магнитным моментом $0,72 \mu_B/\text{мол}$ при $T = 4,2 \text{ К}$. Измерена также температурная зависимость намагниченности $M(T)$ в разных магнитных полях, в том числе и малом ($H = 50 \text{ Э}$). В этом поле зависимость $M(T)$ измеряли двумя способами: 1) нагревали образец от 4,2 до 15 К без магнитного поля и

вводили поле только при определенных значениях температуры и 2) процесс охлаждения от 15 до 4,2 К протекал при наличии магнитного поля. В обоих случаях экспериментальные точки лежат на одной монотонной кривой. Это указывает на то, что при $T > 4,2$ К соединение CrSbS_3 не является спиновым стеклом. Попытки снять петлю гистерезиса показали, что вещество не обладает остаточным намагничиванием, и, поскольку коэрцитивная сила равна нулю, невозможно объяснить отсутствие насыщения намагниченности большой магнитной анизотропией.

Магнитное поведение CrSbS_3 носит двойственный характер, так как, с одной стороны, выполняется закон Кюри-Вейсса и парамагнитная температура Кюри положительна (как у ферромагнетика); с другой - отсутствует насыщение кривых $M(T)$ даже в больших полях и вид кривых $M(H)$ не характерен для ферромагнитных образцов.

Такое поведение может быть объяснено с учетом предложенной структурной модели, согласно которой в соединении CrSbS_3 октаэдры CrS_6 , объединяясь друг с другом через общие ребра, формируют бесконечные двойные цепочки, изолированные от аналогичных соседних цепочек колонками из атомов сурьмы. В этом случае возможны два типа магнитных взаимодействий между атомами хрома: прямой антиферромагнитный обмен между орбиталями $d_{2g} - d_{2g}$ через ребро двух смежных октаэдров и ферромагнитный Cr-Cr-сверхобмен через p-орбитали атомов серы. При повышенных температурах доминирует ферромагнитный тип взаимодействия и соединение имеет свойства квазиодномерного ферромагнетика, тогда как ниже 100 К вследствие преобладания прямого обмена наблюдается антиферромагнетизм.

ВЫВОДЫ.

1. Синтезированы твердые растворы на основе сульфохромита меди $\text{CuCr}_2\text{S}_4:\text{Sb}$ при замещении сурьмой как в катионных, так и в анионной подрешетках. Границы областей существования твердых растворов определены по концентрационным зависимостям параметра решетки и равны для А-позиции: $x=0,22$, для В-позиции: $x=0,50$, для анионной подрешетки: $x=0,10$.
2. Изучено химическое взаимодействие на разрезе $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cr}_2\text{S}_3$. Установлено, что разрез является квазибинарным. Обнаружено новое соединение CrSbS_3 с инконгруэнтным характером плавления. Для Cr_2S_3 выявлен полиморфный переход при 1065°C . Предложена структурная модель для CrSbS_3 , основанная на существовании бесконечных двойных цепей октаэдров CrS_6 , имеющих общие ребра. Измерены электрические и необычные магнитные свойства нового соединения,

сочетающего полупроводниковую проводимость и магнитное поведение с преобладающим внутрицепочечным обменом (квази-одномерный ферромагнетизм).

3. Изучены диаграммы состояния типа " CuCr_2S_4 -растворитель", где растворитель - Sb_2S_3 и CaCl_2 . Выявлены области первичной кристаллизации шпинелей, определены условия кристаллизации CuCr_2S_4 и $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_4$ из растворов-расплавов.
4. Методом кристаллизации из раствора в расплаве Sb_2S_3 впервые получены объемные монокристаллы $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_4$ в виде октаэдров размером около 1,5 мм. Установлено, что подобно поликристаллам они обладают полупроводниковыми и антиферромагнитными свойствами. Использование в качестве растворителя CaCl_2 позволяет вырастить пластинчатые кристаллы сульфохромита меди размером до 5 мм. Показана возможность получения октаэдрических кристаллов CuCr_2S_4 размером до 2 мм при выращивании из раствора в расплаве сульфидов меди, хрома и хлорного хрома. Кристаллы являются ферромагнетиками с температурами Кюри от 130 до 250 К в зависимости от их состава, определяемого соотношением исходных компонентов в загрузке.
5. С помощью методов гамма-резонансной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса изучены валентное и катионное распределение в твердых растворах на основе CuCr_2S_4 . Показано, что примесные ионы Fe могут одновременно занимать как А-, так и В-положения в решетке CuCr_2S_4 при большем предпочтении к тетраэдрическим А-позициям структуры шпинели. Доля ионов Fe, локализующихся в В-позициях, равная 0,05, является предельной. Показано, что сурьма при замещении в В-подрешетке имеет валентность 5+. Согласно предложенной модели, в процессе замещения ионами сурьмы изменяется валентное состояние ионов хрома от (+4) до (+3), тогда как валентность меди (+1) остается неизменной. Установлено, что замещение части катионов хрома диамагнитными ионами сурьмы приводит к нарушению дальнего магнитного порядка и образованию суперпарамагнитных кластеров.
6. Изучены магнитные и электрические свойства как чистого сульфохромита меди, так и твердых растворов на его основе $\text{CuCr}_2\text{S}_4:\text{Sb}$. Установлено, что вхождение ионов сурьмы в кристаллическую решетку шпинели оказывает значительное влияние на магнитные и электрические свойства CuCr_2S_4 . Выявлен ряд составов твердых растворов $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ и $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$, являющихся магнитными полупроводниками с температурой ферромагнитного упорядочения выше

300 К. Для $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ в интервале $0 < x < 0.5$ происходит переход ферромагнетик - антиферромагнетик через промежуточную область кластерного спинового стекла.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Америкова Е.В., Шабунина Г.Г., Аминов Т.Г. Система Sb_2S_3 - Cr_2S_3 . // Журнал Неорганической Химии, 1990, 34, № 6, 1613-1616.
2. Губайдуллин Р.К., Сафин Ш.Р., Садыков Р.А., Аминов Т.Г., Америкова Е.В. Сверхтонкие взаимодействия в замещенных сульфопшине-лях $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$: ^{57}Fe . // Тез. докл. Всесоюзн. конф. "Прикладная мессбауэровская спектроскопия", 11-15 июня 1990 г., Казань, 1990, с.20.
3. Вировец Т.В., Королева Л.И., Пислякова Н.П., Америкова Е.В., Аминов Т.Г., Кеслер Я.А., Шабунина Г.Г. Новые магнитные полупроводники. // Тез. докл. XII Всесоюзн. школы-семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники", 30 сент.- 6 окт. 1990 г., Новгород, 1990, ч.11, с.34-35.
4. Аминов Т.Г., Америкова Е.В., Губайдуллин Р.К., Шабунина Г.Г., Садыков Р.А. Синтез твердых растворов $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ и влияние ионов сурьмы на их магнитную структуру. // Тез. докл. XII Всесоюзн. школы-семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники", 30 сент.-6 окт. 1990 г., Новгород, 1990, ч.11, с.36.
5. Белов К.П., Королева Л.И., Пислякова Н.П., Америкова Е.В., Шабунина Г.Г., Аминов Т.Г. Новый магнитный полупроводник SbCrS_3 . // Изв. АН СССР. Неорган. материалы., 1991, 27, № 10, с.2199-2200.
6. Губайдуллин Р.К., Садыков Р.А., Аминов Т.Г., Америкова Е.В. Локализация ионов Fe и сверхтонкие взаимодействия в халькохромитах со структурой шпинели. // Тез. докл. IV Совещания по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий, Ужгород, 26-28 июня 1991 г., Изд. Моск. ун-та, 1991, с.114.
7. Губайдуллин Р.К., Аминов Т.Г., Америкова Е.В. Катионное распределение и обменные взаимодействия в CuCr_2S_4 : ^{57}Fe . // Известия вузов, сер. Физика, № 10, 1992, с.71-74.
8. Губайдуллин Р.К., Садыков Р.А., Аминов Т.Г., Америкова Е.В. Синтез, магнитная структура и сверхтонкие взаимодействия в $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ с добавкой ^{57}Fe . // Неорган. материалы, 1992, 28, № 7, с.1377-1382.
9. Абеяшев Г.Н., Бержанский В.Н., Евстафьев И.И., Лагунов И.М., Америкова Е.В., Шабунина Г.Г. Магнитные и электрические свойства замещенных медных халькогенидных шпинелей хрома. // Тез. докл.

- ХІХ Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений. Ташкент, 1991, часть 11, с.147.
10. Губайдуллин Р.К., Аминов Т.Г., Садыков Р.А., Америкова Е.В. Катионное распределение и магнитная структура в $\text{CuCr}_2\text{S}_4: {}^{57}\text{Fe}$, легированной сурьмой. // Программа и тезисы докладов 5-го международного совещания по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий (NSI-NFI-5), г.Дубна, 22-24 сентября 1993 г., Моск. Ун-т, изд. "Принт", 1993, с.125.
 11. Марук С.В., Садыков В.А., Аминов Т.Г., Америкова Е.В., Руднев А.В. Влияние ионов Sb на магнитные свойства шпинели CuCr_2S_4 . // Фотоманетизм. (Тр. ИОФАН, т.44), М., "Наука", 1993, с.173-176.
 12. Губайдуллин Р.К., Башкиров Ш.Ш., Аминов Т.Г., Америкова Е.В. Влияние легирования сурьмой на катионное распределение и магнитную структуру CuCr_2S_4 с добавкой ${}^{57}\text{Fe}$. // Неорган. материалы, 1994, т.30, № 1, с.36-38.
 13. Gubaidullin R.K., Aminov T.G., Prokopenko V.K., Chemyakov A.A., Amerikova E.V. Electron configurations of ions and magnetic structure in $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4: {}^{57}\text{Fe}$. // Proc. 27-th Congress AMPERE on magnetic resonance. Kazan. 1994, p.354-355.
 14. Арбузова Т.И., Смоляк И.Б., Аминов Т.Г., Киреева Е.В. Обменное взаимодействие в ферромагнитной шпинели CuCr_2S_4 при катионном и анионном замещениях сурьмой. // Тез. докл. I Объедин. конф. по магнитоэлектронике, Москва, 19-21 сент. 1995 г., с.115-116.
 15. Губайдуллин Р.К., Аминов Т.Г., Башкиров Ш.Ш., Америкова Е.В. Синтез и магнитная структура шпинелей системы $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ с добавкой ${}^{57}\text{Fe}$. // Тез. докл. Всерос. конф. "Оксиды: физико-химические свойства и технология", Екатеринбург, 1995.
 16. R.K.Gubaidullin, T.G.Aminov, G.G.Shabunina, E.V.Amerikova. Mossbauer studies of the spinel solid solutions based on CuCr_2S_4 . // Proc.Int.Conf. on the Application of the Mossbauer effect. Rimini (Italy), 1995, 3-D.8.
 17. R.K.Gubaidullin, T.G.Aminov, G.G.Shabunina, E.V.Amerikova. Hyperfine interactions and magnetic structure in the dilute chromium sulphospinels. // Proc.10-th Int. Conf. on Hyperfine Interactions. Leuven (Belgium), 1995, P.12.
 18. Губайдуллин Р.К., Башкиров Ш.Ш., Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В. Влияние диамагнитного замещения на магнитную структуру в хромовых сульфшпинелях. // Тез. докл. XV Всерос. школы-семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники", Москва, 18-21 июня 1996 г., стр.479-480.

19. Арбузова Т.И., Смоляк И.В., Аминов Т.Г., Киреева Е.В. Магнитная структура шпинелей CuCr_2S_4 , легированных сурьмой. // ФТТ, 1996, т.38, № 4, с.1195-1207.
20. Шабунина Г.Г., Бушева Е.В., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М. Физико-химические основы выращивания кристаллов высокотемпературного соединения CuCr_2S_4 . // Сб. докл. Всеросс. конф. "Химия твердого тела и новые материалы", Екатеринбург, 1996, т.1, с.251.
21. Volkov V.V., Van Landuyt J., Van Tendeloo G., Busheva E.V., Shabunina G.G., Novotortsev V.M. High-resolution image analysis up to structure determination of SbCrSe_3 . // Proceedings of the Joint Meeting BVM/NVvM, Gent, 1996, p.181-183.

Бушева

Бушева Елена Владимировна
Синтез и свойства новых фаз в системе Cu-Cr-Sb-S
(Автореферат)

ЛР № 020407 от 12.02.1997 г.

Подписано в печать 20.05.97.

Сдано в производство 21.05.97.

Формат бумаги 60×90/16

Бум. множ.

Усл. печ. л. 1,75

Уч.- изд. л. 1,5

Тираж 115

Заказ № 148

Ротапринт МГИУ. 109280. Москва, Автозаводская, 16