17 (12) Отзыв -

на правах рукописи

Шумилкин Николай Сергеевич

Взаимодействие в системах Cu-In-Cr-Se(Te) в области существования магнитных фаз с высокими температурами магнитного упорядочения (T_c)

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2002

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова Российской Академии Наук.

Научные руководители: член корреспондент РАН, профессор
Новоторцев Владимир Михайлович

кандидат химических наук
Конешова Татьяна Игоревна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Данилов Вячеслав Петрович

доктор химических наук, профессор
Вишняков Анатолий Васильевич

Ведущая организация: **Московский Педагогический Государственный Университет**

Защита состоится 17 декабря 2002 г. в 11 час. 00 мин. на заседании Диссертационного Совета К002.021.01 при Институте Общей и Неорганической Химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы ИОНХ им.Н.С.Курнакова РАН.

Автореферат разослан "___" ноября 2002 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета
кандидат химических наук Очертянова Л.И.

Общая характеристика работы.

Актуальность работы.

Использование в современной технологии магнитных полупроводников стимулирует исследования в области синтеза новых магнитных материалов, изучения их стабильности и свойств. Для расширения диапазона применения магнитных материалов актуален как поиск новых соединений, так и изучение твердых растворов уже известных соединений. В последнее время было выполнено значительное число исследований, определяющих характер взаимодействия тройных и четверных халькогенидов, зависимость их структуры и свойств от состава, возможности контролирования и управления дефектами кристаллической структуры, влияющими на функциональные свойства. Однако эти систематические исследования проведены в основном для тройных и четверных сульфидов и селенидов. Для теллуридов же такие исследования носят фрагментарный, а не систематический характер и охватывают, главным образом, теллурохромиты меди, имеющие структуру шпинели. Данных о тройных и четверных индотеллуридах меди, которые способны проявлять магнитные и фотомагнитные свойства, в литературе почти нет. В то же время, исследование взаимодействия халькогенидов индия с халькохромитами меди представляет значительный практический интерес, так как известно, что индий существенно изменяет электрические свойства тех соединений, в которых он присутствует в качестве легирующей добавки.

Известные ферромагнетики с T_C выше комнатной образуются в системах Cr – Te; Cu –In- Cr- Se и Cu – Cr – Te. Построение диаграмм состояния, изучение политермических и изотермических

разрезов данных диаграмм позволяет вести поиск областей существования твердых растворов на основе Cr_3Te_4, $Cu_2Cr_4Te_7$, $CuInCr_2Se_5$ и способствует получению материалов на основе таких твердых растворов с плавным изменением полупроводниковых и магнитных свойств от состава, расширяет возможность использования подобных материалов.

Таким образом, систематические исследования, направленные на выявление характера взаимодействия в системах Cu-In-Cr-Te; In-Cr-Te и Cu-In-Cr-Se представляется весьма актуальным

Цель работы. Цель диссертационной работы – изучение взаимодействия в системах Cu-In-Cr-Se(Te) и определение условий получения магнитных материалов на основе Cr_3Te_4; $In_2Cr_6Te_{11}$; $Cu_2Cr_4Te_7$ и $CuInCr_2Se_5$. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- определить условия получения твердых растворов теллуридов индия в Cr_3Te_4 по разрезам InTe - Cr_3Te_4 и In_2Te_3 - Cr_3Te_4 и исследовать магнитные и электрические свойства данных твердых растворов;
- исследовать условия получения тройного теллурида состава $In_2Cr_6Te_{11}$;
- изучить характер взаимодействия по разрезу CuTe - Cr_2Te_3 для определения области гомогенности на основе $Cu_2Cr_4Te_7$ по этому разрезу в тройной системе Cu-Cr-Te;
- исследовать взаимодействие в тройной системе CuTe-In_2Te_3-Cr_2Te_3 по изотермическому разрезу при температуре 573К;
- определить область гомогенности $CuInCr_2Se_5$ в четверной системе Cu-In-Cr-Se по изотермическому разрезу Cu_2Se-In_2Se_3-Cr_2Se_3 при температуре 1123К и исследовать магнитные свойства твердых растворов на основе $CuInCr_2Se_5$.

Научная новизна. В работе впервые:

- уточнена растворимость теллуридов индия в Cr_3Te_4 по разрезам InTe - Cr_3Te_4 и In_2Te_3 - Cr_3Te_4;
- определены магнитные и электрические свойства твердых растворов теллуридов индия в Cr_3Te_4;
- построена схема изотермического разреза диаграммы состояния системы InTe – CrTe – Te при температуре 873К;
- определена область гомогенности твердых растворов на основе $Cu_2Cr_4Te_7$ по разрезу CuTe – Cr_2Te_3;
- построена схема изотермического разреза диаграммы состояния системы CuTe – In_2Te_3 – Cr_2Te_3 при температуре 573К;
- определены граничные составы области гомогенности твердых растворов на основе $CuInCr_2Se_5$ в системе Cu_2Se – In_2Se_3 – Cr_2Se_3 при температуре 1123К.

Практическая значимость работы. Установлены условия синтеза твердых растворов на основе Cr_3Te_4 по разрезам InTe - Cr_3Te_4 и In_2Te_3 - Cr_3Te_4, а также в тройной системе InTe –CrTe- Te. Предложены условия изотермического отжига твердых растворов теллуридов индия в Cr_3Te_4 и $In_2Cr_6Te_{11}$ для стабилизации и воспроизводимости их свойств. Предложены условия изотермического отжига твердых растворов на основе $CuInTe_2$; $In_2Cr_6Te_{11}$ и $Cu_2Cr_4Te_7$. Получены твердые растворы на основе $CuInCr_2Se_5$ с воспроизводимым химическим составом и высокой T_C.

На защиту выносятся следующие положения:

1.Фазовые равновесия в системе In-Cr-Te на политермических разрезах In_2Te_3-Cr_3Te_4 и InTe-Cr_2Te_3, а также на изотермическом разрезе системы InTe-CrTe-Te.

2.Методика получения твердых растворов теллуридов индия в Cr_3Te_4 с T_C=350К.

3.Методика получения и кристаллизации твердых растворов на основе $Cu_2Cr_4Te_7$ с высокой T_C.

4.Методика синтеза твердых растворов на основе $CuInCr_2Se_5$ с высокой T_C.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на международных конференциях "Химия и химическая технология" (г.Бухарест, Румыния, 2001), "Диаграммы состояния в материаловедении" (г.Киев, Украина, 2001) и "Неорганические материалы" (г.Констанц, Германия, 2002).

Публикации: По теме диссертации опубликовано 5 печатных работ.

Объем и структура диссертации: Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 134 наименования.

Работа содержит 32 рисунка, 13 таблиц, всего 120 страниц.

Основное содержание работы.

Во ***введении*** изложена цель работы, обоснована ее актуальность, охарактеризована научная новизна и практическая значимость, определены объекты исследования и приведены основные защищаемые положения.

В ***первой*** главе (литературный обзор) на основании литературных данных проанализированы попытки различных авторов синтезировать магнитные полупроводники с высокой температурой магнитного упорядочения путем получения твердых растворов на основе хромхалькогенидных шпинелей. Наряду с этим рассмотрены описанные в литературе результаты характера взаимодействия в системах Cu-In-Cr-Se(Te). Представлены данные о взаимодействии в двойных и тройных системах, образующих исследуемые четверные системы: Cu-Se; Cr- Se; In-Se; Cu-Te; Cr-Te;

In-Te; Cu-In-Se; Cu-Cr-Se; Cu-In-Te; Cu-Cr- Te. Проанализированы описанные в литературе попытки легирования Cr_3Te_4 с помощью ряда добавок, что приводило в большинстве случаев к снижению температуры Кюри и металлическому характеру проводимости. Рассмотрены условия синтеза твердых растворов на основе медных хромхалькогенидных шпинелей.

Вторая глава (экспериментальная часть) посвящена характеристике исходных веществ, методикам синтеза поликристаллических образцов, анализу их состава, различным физико-химическим методам их исследования, а также методам измерения магнитных свойств синтезированных образцов.

Исходными веществами для синтеза образцов служили элементы высокой чистоты: элементарный хром марки "ЭРХ" с содержанием Cr не менее 99,99 масс.%, индий ИН-000 с содержанием In не менее 99,999 масс.%, медь ОСЧ-II-4 с содержанием Cu не менее 99,9999 масс.%, теллур марки А-2 с содержанием Te не менее 99,99 масс.%, селен марки ОСЧ 22-4 с содержанием Se не менее 99,99 масс.%.

Синтез в интервале температур 293-1473К проводили как из элементов, так и из заранее подготовленных лигатур в откаченных кварцевых ампулах с последующим отжигом после перетирания сплавленных образцов, а в ряде случаев и с закалкой их.

Взаимодействие в системах изучали классическими методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим, рентгенофазовым, микроструктурным и измерения микротвердости. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на образцах, помещенных в кварцевые сосудики Степанова, откаченные затем до 10^{-3}Па и запаянные. Эталоном служил прокаленный оксид алюминия. Сосудики Степанова с исследуемым образцом и Al_2O_3 помещали в массивный стальной блок.

Нагревание осуществляли в вертикальной печи сопротивления. ДТА проводили на пирометрах НТР-73 и НТР- 62 с использованием платина-платинородиевых термопар.

Рентгенофазовый анализ проводили методом Дебая-Шерера с использованием Cu K_{α}- излучения с Ni- фильтром на дифрактометре ДРОН-1,5. Промер дифрактограмм осуществляли с помощью линейки с точностью $2\theta \pm 0{,}02^0$. Расчет параметров элементарных ячеек проводили с помощью программ TREOR.

Анализ микроструктуры образцов осуществляли на металлографическом микроскопе МИМ-7 в отраженном свете при увеличении х400 и на микротвердомере ПМТ-3. Микротвердость измеряли при нагрузках 20- 150 г в зависимости от измеряемого диапазона. Для исследования микроструктуры и измерения микротвердости применяли литые отожженные или закаленные образцы. Травление поверхности шлифа проводили в подкисленном серной кислотой насыщенном растворе бихромата калия или в растворе 10%-ной серной кислоты с добавкой 0,01моль/л соляной кислоты.

Температурные зависимости намагниченности образцов снимали на вибрационном магнитометре фонеровского типа, сконструированном в ИОНХ РАН. Магнитометр обладал чувствительностью по моменту не хуже $5 \cdot 10^{-4}$ Тл/м и позволял устойчиво регистрировать сигналы отличающиеся в 10^5 раз, т.е. динамический диапазон магнитометра перекрывал более пяти порядков. Кроме того, прибор обеспечивал регистрацию магнитного момента в абсолютных единицах как при непрерывной развертке температуры (от 4,2 до 300К) и внешнего поля (от 0 до 10 кЭ), так и в режиме их стабилизации. Температурная зависимость намагниченности образцов исследовалась в слабом магнитном поле

20- 100 Э в интервале температур 77-300К или 77-800К. Измерение магнитной восприимчивости в интервале температур 77-800К осуществляли методом Фарадея на весах, изготовленных в ИОНХ РАН.

Химический анализ образцов, а также содержание микропримесей образцов контролировали методом искровой масс-спектрометрии с использованием прибора JMS-01 BM-2 JEOL.

Третья глава посвящена изучению взаимодействия в тройной системе In-Cr-Te. Исследованы взаимодействия по политермическим разрезам In_2Te_3-Cr_3Te_4 и InTe-Cr_2Te_3 (рис.1,2) и изотермическому разрезу системы InTe-CrTe-Te при температуре 873К.

Установлено, что растворимость InTe в Cr_3Te_4 составляет 20 мол.% , а In_2Te_3 - 10 мол.%. Согласно политермическому разрезу In_2Te_3-Cr_3Te_4 диаграммы состояния In-Cr-Te, при температуре 953К происходит процесс взаимодействия γ-фазы твердых растворов на основе высокотемпературной модификации Cr_3Te_4 и расплава с образованием α -фазы твердых растворов на основе In_2Te_3. γ- фаза при понижении температуры до 833К упорядочивается с образованием твердых растворов на основе Cr_3Te_4 (δ). Ветвь первичной кристаллизации γ-твердых растворов простирается от 1773К до 933К. В результате перитектоидного процесса взаимодействия α и γ-твердых растворов на данном разрезе при соотношении компонентов 1:2 образуется тройной теллурид состава $In_2Cr_6Te_{11}$.

Исследование взаимодействия по разрезу InTe– Cr_2Te_3 (рис.2) показало, что разрез является квазибинарным с одним образующимся на нем тройным теллуридом. Нами показано, что отжиг образцов разреза при температуре 873К в течение 1200 часов приводит к достижению равновесия в данной системе.

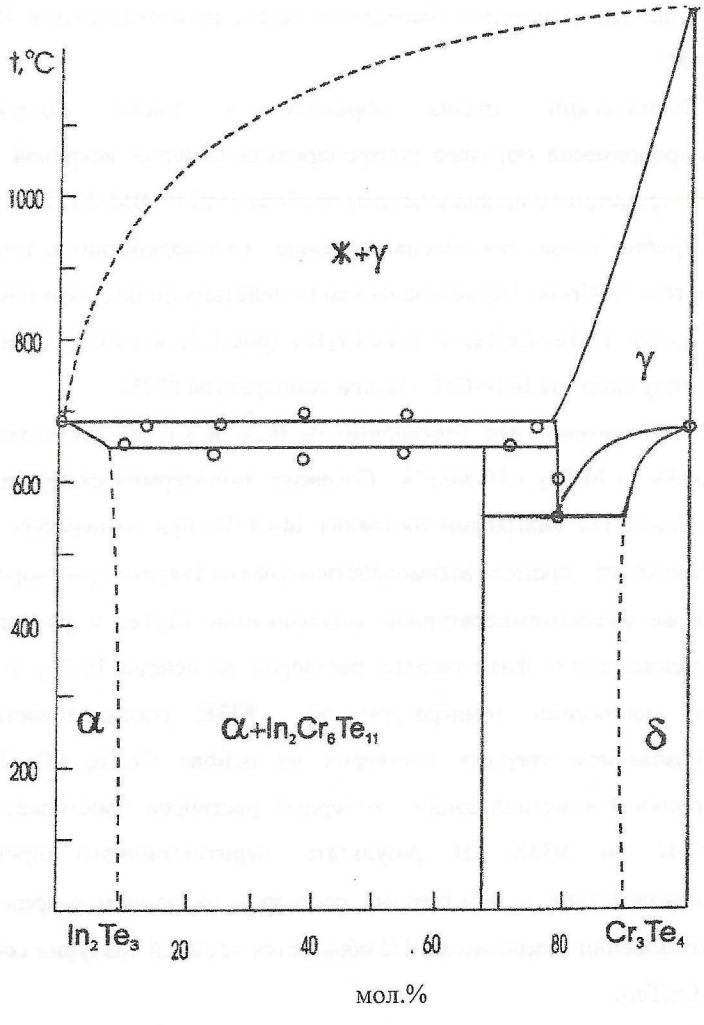

Рис.1 Диаграмма состояния системы In_2Te_3-Cr_3Te_4; α- твердые растворы на основе In_2Te_3; γ, δ -твердые растворы на основе высокотемпературной и низкотемпературной модификаций Cr_3Te_4.

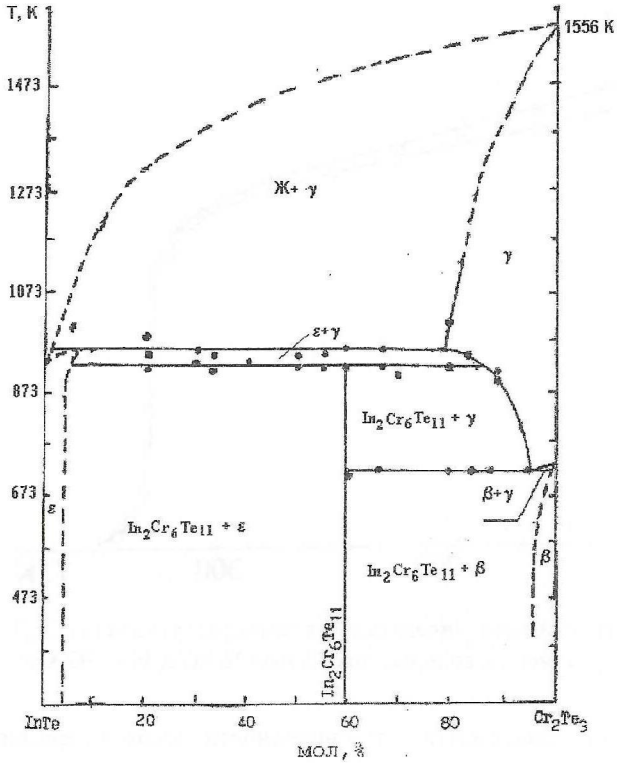

Рис.2 Диаграмма состояния системы InTe- Cr_2Te_3.β- твердые растворы на основе Cr_2Te_3, γ- твердые растворы на основе Cr_5Te_6, ε-твердые растворы на основе InTe

Соединение $In_2Cr_6Te_{11}$ образуется при соотношении компонентов 2:3 в результате перитектоидного взаимодействия при 933К γ- и ε-твердых растворов на основе InTe. Это соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки a = 3,682; b = 12,035; c = 9,10 Å и β = 91,96^0

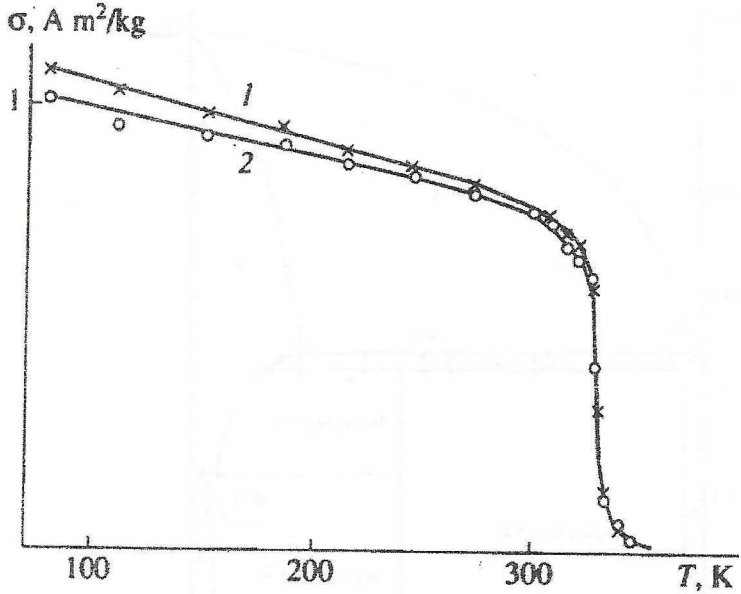

Рис.3. Зависимости намагниченности от температуры для (1) Cr_3Te_4 и (2) твердых растворов, содержащих 15 мол.% InTe; H=1592A/м.

Температурные зависимости намагниченности индийсодержащих твердых растворов в Cr_3Te_4 имеют вид, характерный для ферромагнетиков (рис.3). При этом температура Кюри образцов, определенная на основании этих зависимостей мало меняется с увеличением концентрации индия и составляет 329-330К. Сохранение значения температуры Кюри выше комнатной для индийсодержащих твердых растворов в Cr_3Te_4 является положительным фактором, так как известно, что легирование теллуридов хрома Sb, Se, S, Fe,Ti и Ni приводит к уменьшению T_C и температура Кюри лишь слабо увеличивается при замещении атомов хрома атомами Mn и V.

Значение удельного сопротивления образцов твердых растворов InTe в Cr_3Te_4 мало меняется с температурой и составляет ~ 10^{-2} Ом см.

На рис.4 приведена диаграмма состояния изотермического разреза при температуре 873К, построенная нами на основании данных ДТА, РФА и МСА образцов системы InTe- CrTe- Te. Так как разрез InTe-Cr_3Te_4 является квазибинарным, то с помощью него можно выделить в системе In-Cr-Te квазитройную систему InTe- Cr_3Te_4-Te . Известно, что в системе In-Cr-Te могут образовываться такие тройные теллуриды, как $InCr_2Te_4$ на разрезе InTe- Cr_2Te_3; InCrTe на разрезе InCr-Te и $CrIn_2Te_4$ на разрезе CrTe- In_2Te_3. Нам не удалось обнаружить вышеприведенные теллуриды в системе In-Cr-Te. Все образцы, приготовленные по вышеуказанной методике, содержали не менее двух фаз. На основании данных по политермическим разрезам InTe- Cr_3Te_4; In_2Te_3-Cr_3Te_4 и InTe- Cr_2Te_3, а также данным РФА некоторых экспериментальных точек, имеющих состав внутри треугольника InTe-CrTe-Te, была построена схема изотермического (873К) разреза диаграммы состояния системы InTe-CrTe-Te (рис.4). Согласно этой схеме к соединению $In_2Cr_6Te_{11}$ примыкают три конодных треугольника 1,2,3; 2,4,5 и 6,2,7. При постоянной температуре, согласно правилу фаз Гиббса, эти треугольники отвечают нонвариантному равновесию трех фаз: 1,2,3- α (твердые растворы на основе InTe), $In_2Cr_6Te_{11}$ и γ (твердые растворы на основе Cr_3Te_4); 2,4,5-равновесию фаз γ, β (твердые растворы на основе In_2Te_3) и $In_2Cr_6Te_{11}$. Треугольник 2,6,7 отвечает равновесию фаз α, γ и $In_2Cr_6Te_{11}$.

Соединение $In_2Cr_6Te_{11}$ обладает ферромагнитными свойствами при температуре ниже 219К.

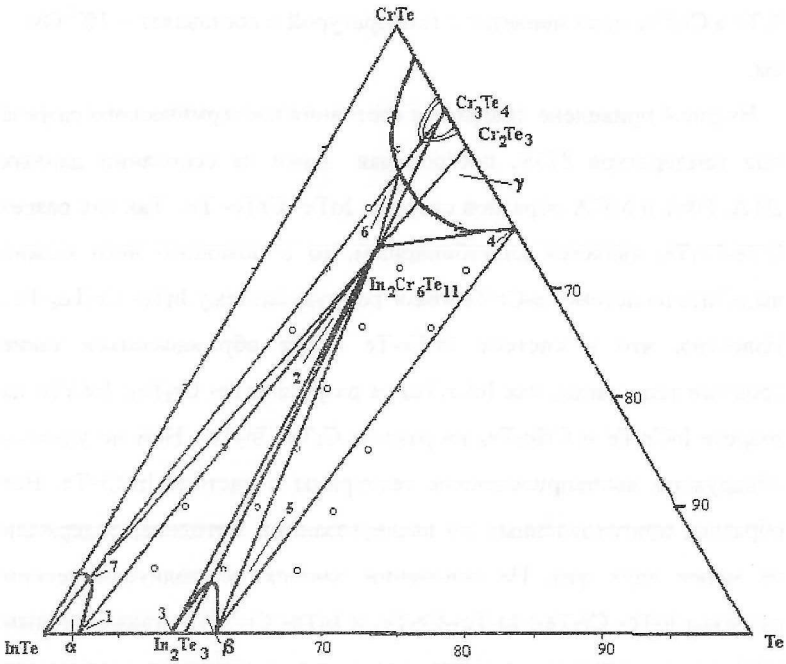

Рис.4. Схема изотермического разреза диаграммы состояния системы InTe-CrTe-Te при температуре 873К.

Четвертая глава посвящена исследованию взаимодействий в четверной системе Cu-In-Cr-Te. На рис.5 приведена схема концентрационного тетраэдра системы Cu-In-Cr-Te с основными двойными и тройными фазами в ней. Исследованию фазовых соотношений в системе Cu-In-Cr-Te в последнее время уделено внимание в связи с тем, что в ней возможна кристаллизация фаз, обладающих уникальным сочетанием полупроводниковых и магнитных свойств, а именно твердых растворов на основе $Cu_2Cr_4Te_7$. Установлено также, что ферромагнитные свойства некоторых из этих твердых растворов могут проявляться при температурах выше комнатных. В концентрационном тетраэдре

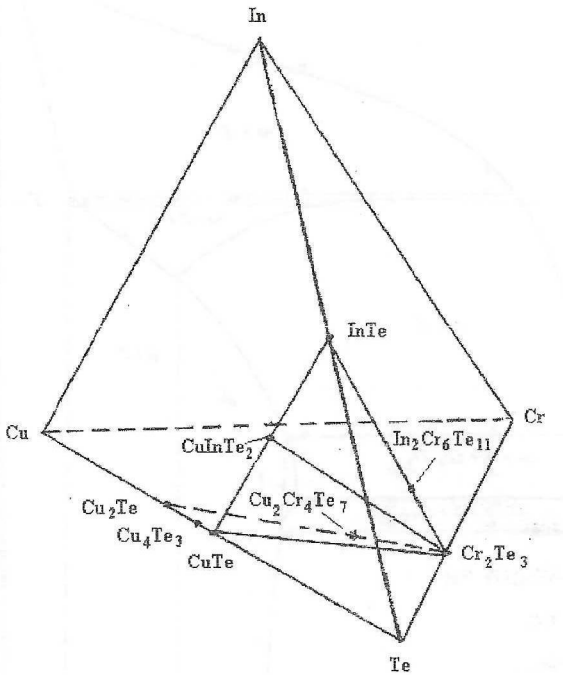

Рис.5. Схема концентрационного тетраэдра четверной системы Cu-In-Cr-Te.

системы Cu-In-Cr-Te нами выделена неквазитройная система CuTe-InTe-Cr_2Te_3, поскольку в ней возможно существование поля кристаллизации твердых растворов на основе тройного соединения $Cu_2Cr_4Te_7$.

При исследовании взаимодействия CuTe с Cr_2Te_3 нами было установлено (рис.6), что на данный разрез заходит поле кристаллизации твердых растворов на основе $Cu_2Cr_4Te_7$, тройного

соединения, образующегося на квазибинарном разрезе Cu_2Te-Cr_2Te_3.

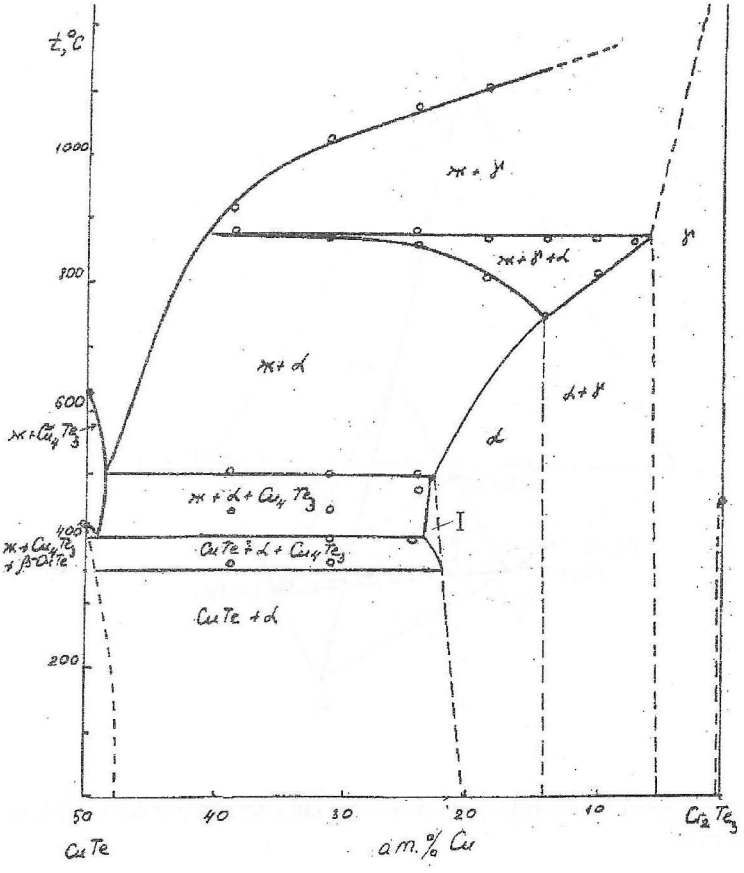

Рис.6. Политермический разрез $CuTe$-Cr_2Te_3 диаграммы состояния тройной системы Cu-In-Te; α- твердые растворы на основе $Cu_2Cr_4Te_7$.

Область гомогенности $Cu_2Cr_4Te_7$ (α) на разрезе $CuTe$-Cr_2Te_3 невелика (59–71 мол.% Cr_2Te_3) и соседствует с двухфазной областью, содержащей фазы Cu_4Te_3 и α (I), и областью, где кристаллизуются α- и γ-фазы.

Область кристаллизации Cu_4Te_3, накрывающая область кристаллизации фазы CuTe, также незначительна по протяженности,

и из нее в результате перитектической реакции при 653К кристаллизуется CuTe. Трехфазная область, содержащая фазы α, CuTe и Cu_4Te_3 располагается в широком интервале составов по разрезу CuTe-Cr_2Te_3.

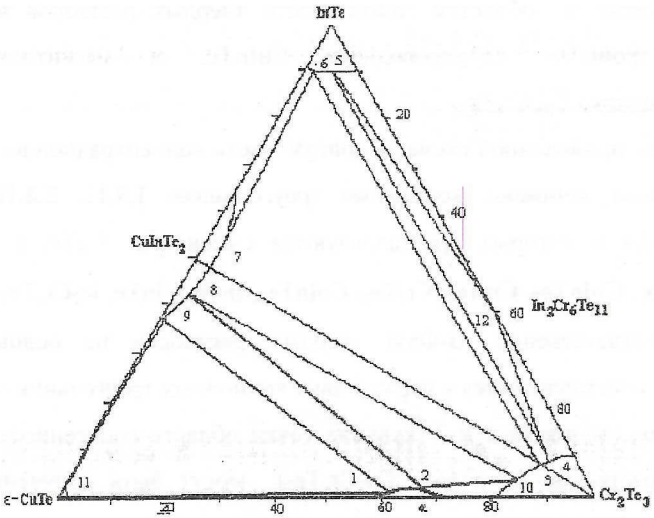

Рис7.Схема изотермического разреза диаграммы состояния системы CuTe-InTe-Cr_2Te_3 при 573К.

По результатам построения диаграммы состояния разрезов CuTe-Cr_2Te_3; представленных ранее в литературе InTe-Cr_2Te_3 и $CuInTe_2$ – Cr_2Te, а также данных РФА образцов с составами внутри треугольника In–Cr–Te мы построили схему изотермического разреза системы CuTe–InTe-Cr_2Te_3 при температуре 573К, представленную на рис.7. По схеме видно, что основные области коннодных треугольников 1,9,11 и 2,8,10 содержат смеси трех фаз: первый - $CuInTe_2$, CuTe и $Cu_2Cr_4Te_7$, а второй - $CuInTe_2$, Cr_2Te_3 и $Cu_2Cr_4Te_7$. Коннодные треугольники 3,6,7 и 5,12,4 вблизи твердых

растворов на основе Cr_2Te_3 содержат фазы Cr_2Te_3, InTe , $CuInTe_2$ и InTe, Cr_2Te_3 и $In_2Cr_6Te_{11}$ соответственно.

Построение данных коннодных треугольников позволило фиксировать состав, отвечающий вершинам треугольников, примыкающих к областям гомогенности твердых растворов на основе тройного полупроводника $CuInTe_2$ и магнитного полупроводника $Cu_2Cr_4Te_7$.

Согласно приведенной схеме, основную часть концентрационного треугольника занимают коннодные треугольники 1,9,11; 2,8,10; 7,3,6; 5,12,4 в которых кристаллизуются смеси фаз :CuTe, α , $CuInTe_2$; α , $CuInTe_2$, Cr_2Te_3; Cr_2Te_3, $CuInTe_2$, InTe и InTe, $In_2Cr_6Te_{11}$, Cr_2Te_3 соответственно. α-Фаза твердых растворов на основе $Cu_2Cr_4Te_7$ кристаллизуется в первых двух коннодных треугольниках. Таким образом, точки 1 и 2 (крайние точки области гомогенности твердых растворов на основе $Cu_2Cr_4Te_7$) могут быть получены прокалкой соответствующих смесей с любыми смесями, входящими по составу в каждый из этих коннодных треугольников. Те же самые рассуждения можно привести для твердых растворов на основе $CuInTe_2$ и треугольников 1,9,11; 2,8,10 и 3,6,7.

Пятая глава посвящена исследованию взаимодействий в тройной системе Cu_2Se- In_2Se_3- Cr_2Se_3.

В четверной системе Cu-In-Cr–Se выделена квазитройная система CuSe-InSe-Cr_2Se_3, в которой кристаллизуются два четверных соединения $CuInCr_2Se_5$ и $Cu_{0,5}In_{0,5}Cr_2Se_4$. Среди магнитных полупроводников $CuInCr_2Se_5$ выделяется тем, что обладает ферромагнитными свойствами вплоть до температуры 108^0C и может быть получен в виде монокристаллов из расплавов системы Cu_2Se-In_2Se_3- Cr_2Se_3.

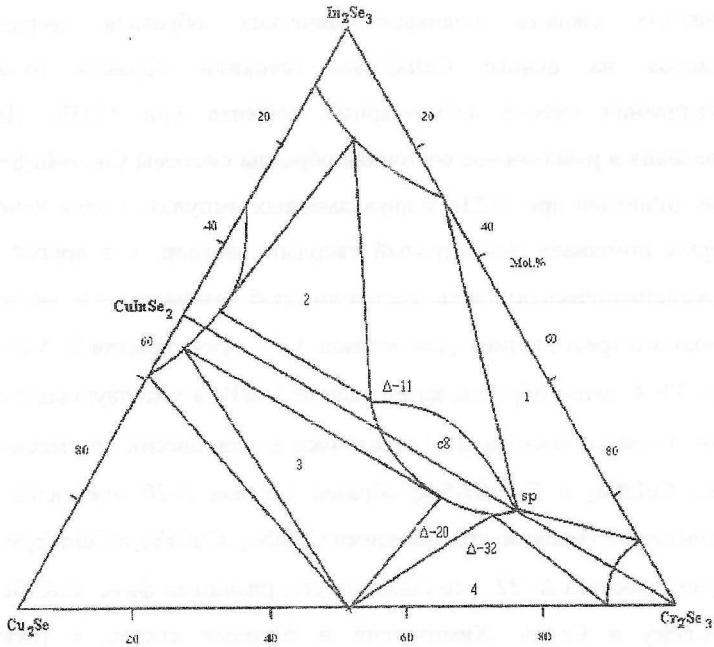

Рис. 8. Изотермический разрез при 1123К диаграммы состояния системы Cu_2Se-In_2Se_3-Cr_2Se_3. Состав точек соответствует данным таблицы 1. 1,2,3,4- коннодные треугольники, содержащие фазы твердых растворов на основе In_2Se_3- Cr_2Se_3- $CuInCr_2Se_5$; In_2Se_3- $CuInCr_2Se_5$- $CuInSe_2$; $CuInSe_2$ -$CuInCr_2Se_5$- $CuCrSe_2$; $CuCrSe_2$- $CuInCr_2Se_5$- Cr_2Se_3 соответственно.

Ранее было установлено, что $CuInCr_2Se_5$ обладает широкой областью гомогенности в системе Cu-In-Cr-Se, и свойства этого магнитного полупроводника должны меняться в широких пределах. Показано, что для фиксации химического состава образцов твердых растворов на основе $CuInCr_2Se_5$ в граничных точках области гомогенности в системе Cu_2Se-In_2Se_3- Cr_2Se_3 необходимо отжигать образцы твердых растворов в условиях нонвариантного равновесия со смесями, состав которых находится внутри одного из коннодных треугольников, обозначенных на рис.8 как 1,2,3,4. Для исследования

магнитных свойств поликристаллических образцов твердых растворов на основе $CuInCr_2Se_5$ готовили образцы путем прокаливания смесей элементарных веществ при 1223К. Для приведения в равновесное состояние образцы системы Cu_2Se-In_2Se_3-Cr_2Se_3 отжигали при 1123К в двухкамерных ампулах, в один конец которых помещали исследуемый твердый раствор, а в другой – поликристаллическую смесь, состав которой отвечает точке внутри коннодного треугольника. Для образца Δ-11- треугольника 2; Δ-20 – 3 и Δ- 32- 4. Затем образцы закаливали от 1123К в холодную воду со льдом. Образец состава Δ-11 отжигался в равновесии со смесями In_2Se_3, $CuInSe_2$ и $CuInCr_2Se_5$; образец состава Δ-20 отжигался в равновесии со смесями, содержащими $CuInSe_2$, $CuCrSe_2$и $CuInCr_2Se_5$, а образец состава Δ- 32 – со смесями, содержащими фазы $CuCrSe_2$, $CuInCr_2Se_5$ и Cr_2Se_3. Химический и фазовый состав, а также содержание микропримесей полученных образцов контролировали методами рентгенофазового анализа и искровой масс-спектрометрии.

Концентрации основных компонентов в образцах твердых растворов на основе $CuInCr_2Se_5$, отожженных с фазами соответствующих смесей из коннодных треугольников, калибровали в ходе каждого измерения по неотожженному образцу состава $CuInCr_2Se_5$ (С8) (рис. 8) На рис. 8 также нанесен состав, отвечающий четверной шпинели, $Cu_{0,5}In_{0,5}$ Cr_2Se_4 (sp), имеющий температуру Кюри 8К.

В интервале температур 77-573К методом Фарадея исследовались температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов твердых растворов на основе $CuInCr_2Se_5$. Температурная

зависимость обратной магнитной восприимчивости для образца состава Δ-11 приведена на рис.9.

Таблица 1. Результаты химического анализа образцов твердых растворов на основе $CuInCr_2Se_5$

Код Образца	Химическая формула	Содержание, мол.% Cu_2Se	In_2Se_3	Cr_2Se_3
Δ-11	$Cu_{0,58}In_{0,7}Cr_{0,72}Se_{3,42}$	29	35±3	36±4
Δ-20	$Cu_{0,52}In_{0,38}Cr_{1,10}Se_{2,48}$	26	19±2	55±4
Δ-32	$Cu_{0,4}In_{0,32}Cr_{1,38}Se_{2,60}$	20	16±2	64±4
C8	$CuInCr_2Se_5$	25	25	50
sp	$Cu_{0,5}In_{0,5}Cr_2Se_4$	12,5	12,5	75±4

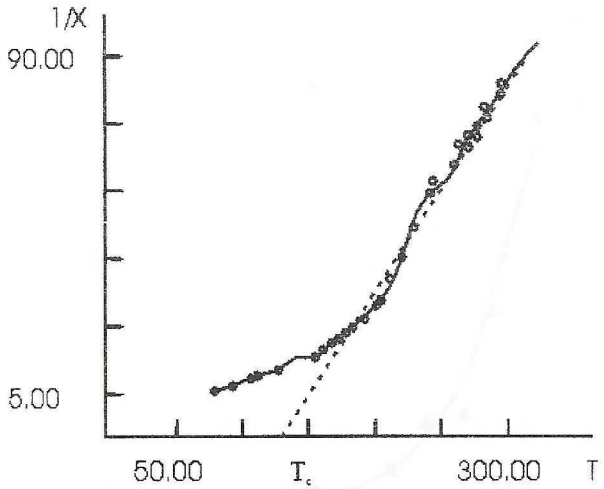

Рис.9. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости образца Δ-11.

На основании этих данных можно утверждать, что в образце присутствует одна ферромагнитная фаза с $T_C \cong 130K$.

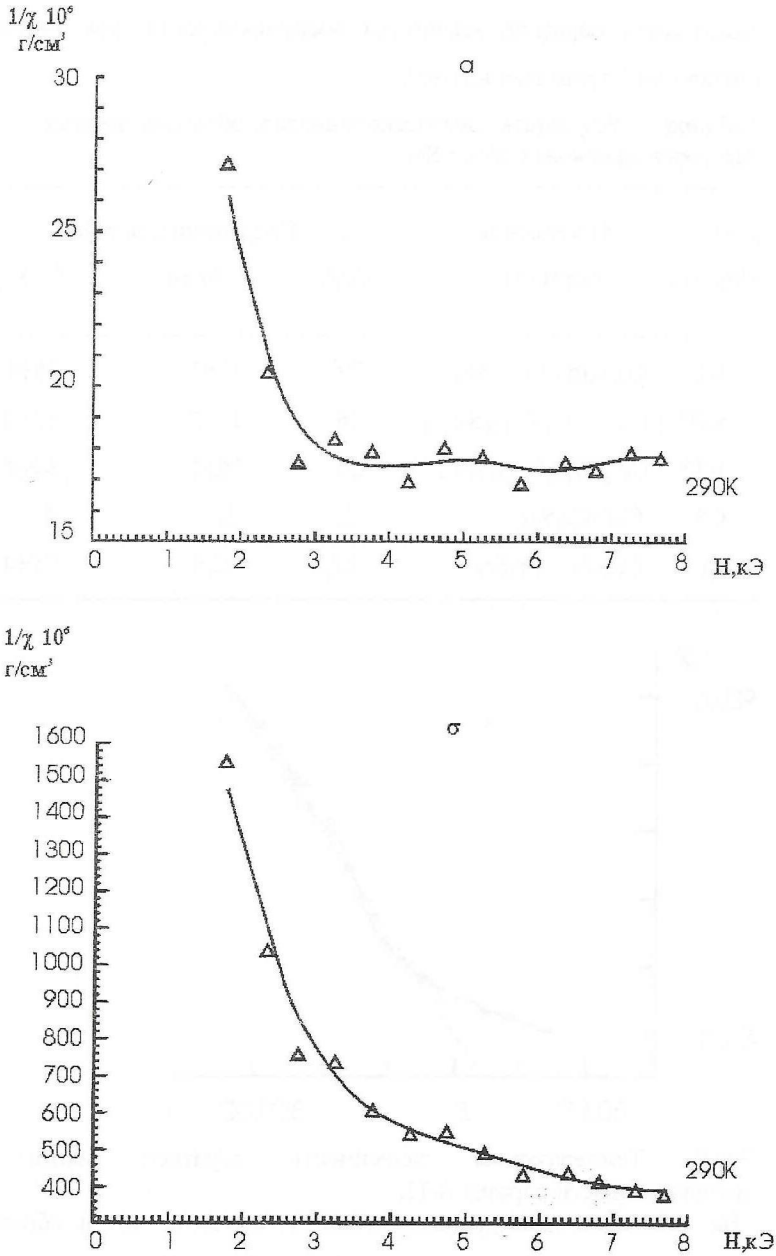

Рис. 10. Зависимости магнитной восприимчивости от поля для образцов состава Δ-11(а) и Δ-32 (б).

Зависимости магнитной восприимчивости от величины магнитного поля для образцов Δ-11 и Δ-32 приведены на рис. 10. Помимо химического состава образец Δ-32 отличается от образца Δ-11 тем, что он сильно магнитен уже при комнатной температуре. Кроме того, в поле 7 кЭ образец состава Δ-11 обладает величиной магнитной восприимчивости $17{,}5 \times 10^{-8}$ $см^3/г$, а образец Δ-32 - $349{,}7 \times 10^{-6}$ $см^3/г$. Величина температуры Кюри образца Δ32, определенная из температурной зависимости намагниченности, составляет 342К. Таким образом, химический состав твердого раствора на основе $CuInCr_2Se_5$, обладающего наибольшей температурой Кюри из исследованных образцов- отвечает формуле $Cu_{0,4}In_{0,32}Cr_{1,38}Se_{2,60}$, что соответствует крайней точке области гомогенности, образующей коннодный треугольник $CuInCr_2Se_5$ – $CuCrSe_2$ – Cr_2Se_3.

Выводы

1. Впервые исследована область существования твердых растворов на основе Cr_3Te_4 в системе In-Cr-Te- и получены образцы перспективных ферромагнитных материалов, обладающих температурой Кюри ~ 350К и металлической проводимостью.

2. Проведена триангуляция тройной системы In-Cr-Te по квазибинарному разрезу InTe- Cr_3Te_4 и построен изотермический разрез диаграммы состояния системы InTe-CrTe-Te при 873К.

3. Предложены условия изотермического отжига полученных нами впервые твердых растворов InTe и In_2Te_3 в Cr_3Te_4 и тройного соединения $In_2Cr_6Te_{11}$ для стабилизации и воспроизводимости электрических и магнитных свойств материалов на их основе.

4. На основании данных исследования политермических сечений диаграммы состояния четверной системы Cu- In-Cr-Te определены условия получения твердых растворов на основе $Cu_2Cr_4Te_7$-ферромагнетика с температурой Кюри превышающей комнатную и имеющего полупроводниковый характер проводимости.

5. В результате построения схемы изотермического разреза диаграммы состояния системы CuTe-InTe-Cr_2Te_3 определены условия получения тройных фаз на основе тройного полупроводника $CuInTe_2$ и магнитного полупроводника $Cu_2Cr_4Te_7$.

6. На основании данных химического анализа и анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости и намагниченности образцов квазитройной системы Cu_2Se-$In_2Se_3Cr_2Se_3$ установлено, что наибольшей температурой Кюри обладают образцы состава $Cu_{0,4}In_{0,32}Cr_{1,38}Se_{2,60}$ соответствующего крайней точке области гомогенности в коннодном треугольнике $CuInCr_2Se_5$-$CuCrSe_2$-Cr_2Te_3.

Основное содержание диссертацонной работы изложено в следующих публикациях:

1.Конешова Т.И., Филатов А.В., Шумилкин Н.С. Намагниченность и электропроводность твердых растворов InTe в Cr_3Te_4.//. Неорган.материалы 1999.Т35.N.3.С.303-304.

2.T.I.Koneshova , A.V.Filatov, N.S.Shumilkin and V.M.Novotortsev The magnetization and electrical conductivity of solid solutions InTe in Cr_3Te_4 // Proc. on 12-th Romanian Int. Conf. on Chemistry and Chem. Engenering RICCCE 12 Romania Sept.13-15. 2001. P.258-261.

3. T.I.Koneshova, A.V.Filatov, N.S.Shumilkin, V.M.Novotortsev Phase diagram of the system In-Cr-Te and magnetization, electrical conductivity of solid solutions InTe in Cr_3Te_4 // Proc. on PDMS-2001. 14-20 oct. Kyiv. Ukraine. 2001. P.147.

4. T.I.Koneshova, N.S.Shumilkin, V.M.Novotortsev The new magnetic materials in the system In-Cr-Te // Proc. on Third Int. Conf. on Inorganic Materials, Konstanz, Germany, 7-10 Sept. 2002.

5. Конешова Т.И., Марушкин К.Н., Шумилкин Н.С., Эллерт О.Г., Новоторцев В.М. Условия получения и магнитные свойства твердых растворов на основе $CuInCr_2Se_5$ // ДАН, 2002, Т.387, №5 (в печати).

Заказ № 121 Тираж 100 экз.
Принято к исполнению: 13/11/2002 г.
Исполнено: 14/11/2002 г.

ООО «НАКРА ПРИНТ»
www.autoreferat.ru
лиц. ИД №04016 от 12.02.2001 ИНН 7727185283
Балаклавский пр-т, 20-2-93 т. 318-40-68