ИЗ ФОНДОВ РОССИЙСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННОЙ БИБЛИОТЕКИ

Жуков Эдуард Григорьевич

Физико-химические основы получения магнитных полупроводников - халькогенидных шпинелей типа A1-xBxCr2X4 (A, B-Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Sn, Hg; X-S, Se) автореф. дис. на соиск. учен. степ. д.х.н.

Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.х.н.

Специальность 02.00.04

Москва

Российская государственная библиотека

diss.rsl.ru

2006

Жуков, Эдуард Григорьевич

Физико-химические основы получения магнитных полупроводников - халькогенидных шпинелей типа A1-xBxCr2X4 (A, B-Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Sn, Hg; X-S, Se) [Электронный ресурс]: автореф. дис. на соиск. учен. степ. д.х.н.: спец. 02.00.04 / Жуков Эдуард Григорьевич; [Ин-т общ. и неорган. химии им. Н. С. Курнакова РАН]. - М.: РГБ, 2005. - Из фондов Российской Государственной Библиотеки.

Текст воспроизводится по экземпляру, находящемуся в фонде РГБ:

Жуков Эдуард Григорьевич

Физико-химические основы получения магнитных полупроводников - халькогенидных шпинелей типа A1-xBxCr2X4 (A, B-Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Sn, Hg; X-S, Se) автореф. дис. на соиск. учен. степ. д.х.н.

Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.х.н.

Специальность 02.00.04

Москва - 2004

Российская государственная библиотека, 2006
(электронный текст)

На правахрукописи

Жуков Эдуард Григорьевич

«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ - ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ШПИНЕЛЕЙ ТИПА $A_{1-x}B_xCr_2X_4$ (A, B = Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Sn, Hg; X = S, Se)»

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва - 2004

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

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Бамбуров Виталий Григорьевич
ИХТТ Уро РАН, Екатеринбург

доктор химических наук, профессор
Пашинкин Андрей Сергеевич
МИЭТ (ТУ), Москва

доктор химических наук, профессор
Скориков Виталий Михайлович
ИОНХ РАН, Москва

Ведущая организация: Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова. Химический факультет.

Защита состоится " 8 " декабря 2004 г. в И часов на заседании Диссертационного совета Д 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31.

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

Автореферат разослан "20" октября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук Н.Б. Генералова

2005-4
21614

923736

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие современной электронной техники в значительной мере определяется уровнем научных исследований по химии и химической технологии полупроводниковых материалов. Простые вещества и бинарные соединения уже не в полной мере удовлетворяют возросшим потребностям приборостроения, поэтому представляет большой интерес исследование тройных и даже четверных соединений, а также твердых растворов на их основе.

Соединения, состав которых описывается общей формулой $A_{1-x}B_xCr_2X_4$(A,B = Cu, Zn, Cd, Fe, Co,; X = S, Se) объединяет общее строение кристаллической решетки, а именно структура природного минерала шпинели $MgAl_2O_4$. Отсюда их общее название - халькогенидные шпинели. Поскольку эти халькогенидные шпинели представляют собой смешанные сульфиды (селениды) хрома и двухвалентных металлов, в дальнейшем будем называть их тетрахалькогенидами дихрома - металла. Кроме кристаллической структуры соединения $A_{1-x}B_xCr_2X_4$ объединяет наличие в них магнитного порядка в определенном температурном интервале. В зависимости от природы входящих в состав шпинелей катионов и анионов, их магнитные, электрические и оптические свойства изменяются в широком диапазоне. Для $CdCr_2Se_4$ и $HgCr_2Se_4$ характерен ферромагнитный порядок при температурах ниже 126 и 106 К соответственно, а $FeCr_2S_4$ и $CoCr_2S_4$ являются ферримагнетиками с температурами магнитного упорядочения 177 и 220 К. Ферромагнетик $CuCr_2Se_4$ имеет температуру магнитного упорядочения T_c= 420 К. Соединение $ZnCr_2Se_4$ является антиферромагнентиком.

Также разнообразны и электрофизические свойства шпинелей. $ZnCr_2Se_4$, $CdCr_2Se_4$, $HgCr_2Se_4$, $FeCr_2S_4$, и $CoCr_2S_4$ являются полупроводниками. Соединения, обладающие высокими температурами Кюри ($CuCr_2S_4$ и $CuCr_2Se_4$), проявляют металлический характер проводимости. Задачу создания магнитного полупроводника с температурой магнитного упорядочения выше комнатной можно решить, используя изоструктурные свойства халькогенидных шпинелей

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 100 908

и близость периодов их элементарных ячеек, что дает возможность получать твердые растворы $A_{1-x}B_xCr_2X_4$ в широком диапазоне концентраций.

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, сильный сдвиг края поглощения при магнитном упорядочении, позволяет рассматривать их перспективными материалами для использования в электронной технике.

Интенсивные исследования в области физики и химии халькогенидных шпинелей проводятся с 1964 г. Среди отечественных исследовании в области физики и химии магнитных полупроводников - халькогенидных шпинелей следует отметить работы, проводимые в Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова под руководством Ю.Д.Третьякова (химический факультет) и К.П Белова и Л.И.Королевой (физический факультет), в институте общей физики РАН под руководством В.Г.Веселагр, в институте физики металлов УрО РАН под руководством А.А.Самохвалова, институте физики им. Л.В.Киренского СО РАН под руководством С.Г.Овчинникова. В ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН под руководством В.Т.Калинникова выполнен большой цикл работ по исследованию диаграмм состояния систем, содержащих магнитные полупроводниковые фазы, и разработке физико-химических основ выращивания монокристаллов халькогенидных шпинелей кристаллизацией из раствора в расплаве.

Имеющийся к началу проведения данной работы по синтезу и исследованию магнитным полупроводникам - халькогенидным шпинелям носила отрывочный и противоречивый характер. В первую очередь это связано с тем, что разные авторы изучали лишь отдельные частные аспекты проблемы получения материалов и исследования их физико-химических свойств.

В связи с этим задача разработки физико-химических основ получения получения магнитных полупроводников - халькогенидных шпинелей является весьма актуальной.

С точки зрения материаловедения проблема магнитных полупроводников включает следующие основные задачи:

- Синтез высокотемпературных магнитных полупроводников (с температурой упорядочения выше комнатной), а также исходных и вспомогательных веществ необходимой степени чистоты.

- Получение монокристаллического материала (объемного или планарного) необходимых размеров и с заданнми и воспроизводимыми физико-химическими свойствами.

- Получение высокоплотных поликристаллических (керамических) материалов высокой оптической добротности.

Решение этих задач требует разработки физико-химических основ получения магнитных полупроводниковых материалов на основе халькогенидных шпинелей, а также методов контроля их качества.

Данная работа выполнялась в соответствии с Государственной научно - технической программой "Перспективные материалы" (постановление ГКНТ №518 от 09.04.91 г.), совместных комплексных программ АН СССР и Минэлектронпрома СССР, планами научно-исследовательских работ ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН на 1981 - 2004 гг. (номера Государственной регистрации №№ 81052465, 01.86.0043310, 01.09.10.011948), координировавшихся Научными советами АН СССР и РАН по проблемам "Химия ысокочистых веществ" и «Физико-химические основы полупроводникового материаловедения».

Пель работы. Цель данной работы состояла в разработке физико-химических основ получения поли- и монокристаллов, пленок и высокоплотных (керамических) образцов халькогенидных шпинелей типа $A_{1-x}B_xCr_2X_4$ (A, B = Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Sn, Hg; X = S, Se) как магнитных полупроводниковых материалов для электронной техники.

Достижение этой цели связано с решением следующих **основных** задач:

- исследовать условия образования поликристаллических соединений и твердых растворов и разработать методы их направленного синтеза;

- изучить диаграммы состояния систем, содержащих полупроводниковые фазы и определить области первичной кристаллизации халькогенидных шпинелей;

- изучить взаимодействие в системах шпинель - растворитель и найти условия кристаллизации соединений и твердых растворов из раствора в расплаве;

- исследовать термическую стабильность халькогенидных шпинелей в различных средах;

- исследовать влияние технологических режимов на скорость массопереноса в процессе химического транспорта;

- изучить влияние технологических условий процессов химического транспорта и кристаллизации из раствора в расплаве на состав, свойства, размеры и габитус монокристаллов халькогенидных шпинелей и определить оптимальные условия их выращивания;

- определить условия получения пленок халькогенидных шпинелей;

- изучить влияние высоких давлений и температур на структуру и свойства керамических образцов халькогенидных шпинелей, получаемых методом горячего прессования;

исследовать физические свойства образцов магнитных полупроводников - халькогенидных шпинелей, полученных различными методами, изучить влияние чистоты исходных веществ и отжига монокристаллов в различных средах на физические свойства магнитных полупроводников и сформулировать перспективные направления по использованию магнитных полупроводниковых материалов.

Научная новизна. В работе впервые:

1. Разработаны физико-химические основы получения магнитных полупроводниковых фаз типа $A_{1-x}B_xCr_2X_4$ (A, B = Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Sn, Hg; X = S, Se). Проведены систематические исследования физико-химических свойств халькогенидных шпинелей и их твердых растворов, необходимых для определения условий получения поли- и монокристаллов.

2. Изучены условия образования поликристаллических халькогенидных шпинелей состава $A_{1-x}B_xCr_2X_4$ (A, B=Cu, Zn, Fe, Co, Sn; X=S, Se) в диапазоне концентраций $0 \geq x \geq 1$ из элементов и бинарных соединений и определены оптимальные режимы их направленного синтеза.

3. Методом термогравиметрии исследована термическая стабильность шпинелей $A_{1-x}B_xCr_2X_4$ ($0 \geq x \geq 1$), где A,B = Cu, Zn, Cd, Hg, Fe, Co, Sn. Определены интервалы температур, при которых происходит отщепление халькогена и окисление шпинели.

4. Статическим компенсационным методом изучена термическая устойчивость в вакууме $CoCr_2S_4$, $FeCr_2S_4$, $Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$, $Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4$, $Hg_{0,5}Cd_{0,5}Cr_2Se_4$, $Hg_{0,98}Ga_{0,08}Cr_2Se_4$, $Hg_{0,9}In_{0,1}Cr_2Se_4$. Получены уравнения температурной зависимости давления пара и предложены схемы диссоциации соединений и твердых растворов.

5. С целью определения условий выращивания монокристаллов тетрасульфида дихрома-кобальта кристаллизацией из раствора в расплаве частично построены диаграммы плавкости систем $CoCr_2S_4$ - $CoCl_2$ и $CoCr_2S_4$ - P (40,5 мол.% $CoCl_2$ + 59,5 мол.% $SrCl_2$). Определены интервалы температур и концентраций первичного выделения $CoCr_2S_4$.

6. Изучено влияние давления и температуры на структуру и свойства $FeCr_2S_4$, $CoCr_2S_4$, $HgCr_2Se_4$ и твердых растворов на их основе. Построены p-T-диаграммы и определены области температур и давлений существования соединений как в структуре шпинели, так и в моноклинной структуре типа NiAs.

7. Исследована кинетика массопереноса тетраселенидов дихрома -ртути. и меди. Найдены области концентрации переносчика, в которой массоперенос определяется диффузией. Изучено влияние технологических условий роста (кристаллизация из раствора в расплаве, химические транспортные реакции) на состав, свойства, размеры и габитус монокристаллов халькогенидных шпинелей и их твердых растворов.

8. Исследовано влияние чистоты исходных веществ при выращивании монокристаллов $CdCr_2Se_4$ методом кристаллизации из раствора в расплаве на

величину фотоферромагнитного эффекта. Изучено влияние отжига в различных средах на физические свойства $CdCr_2S_4$ и $HgCr_2Se_4$.

Приведенные в диссертационной работе данные неоднократно цитировались в справочной литературе и научных монографиях.

Перечисленные выше результаты диссертационной работы выносятся на защиту.

Практическая ценность работы. Практическая значимость результатов, полученных в диссертационной работе, заключается в следующем:

Результаты комплексных физико-химических исследований явились основой разработки ряда оригинальных методов получения магнитных полупроводников - халькогенидных шпинелей в поли- и монокристаллическом виде. Определены оптимальные условия направленного синтеза из элементов и из бинарных соединений поликристаллических халькогенидных шпинелей $A_{1-x}B_xCr_2X_4$ в широком диапазоне составов с температурами магнитного упорядочения выше комнатной.

Разработаны способы получения ряда монокристаллов $A_{1-x}B_xCr_2X_4$ (A,B = Fe, Co, Cu, Zn; X = S, Se) кристаллизацией из раствора в расплаве и методом химических транспортных реакций. Оптимизированы параметры химического транспорта для $HgCr_2Se_4$ и его твердых растворов. Впервые выращены монокристаллы магнитных полупроводников $Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$ и $Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2s_4$ с температурами магнитного упорядочения выше комнатной.

Определены условия получения однофазных поликристаллических пленок $CdCr_2Se_4$, $CoCr_2S_4$ и $FeCr_2S_4$ изучено влияние термообработки на их физические свойства.

Методом горячего прессования получены керамические образцы магнитных полупроводников, физические свойства которых близки к свойствам соответствующих монокристаллов..

Результаты исследований электрических, магнитных и оптических свойств полученных образцов магнитных полупроводников, проведенных совместно с сотрудниками Института общей физики РАН (г. Москва), физического факультета Московского государственного университета им.

МВ.Ломоносова, Института физики металлов Уро РАН (г. Екатеринбург), Института физики твердого тела и полупроводников АН БССР и НИИ физико-химических проблем Белорусского госуниверситета (г. Минск) свидетельствуют о возможности создания на их основе перспективных устройств электронной техники (модуляторы ИК излучения, элементы запоминающих устройств, электробарические преобразователи и др.).

В процессе выполнения настоящей диссертационной работы решена важная научная проблема, которая заключается в разработке физико-химических основ получения поли- и монокристаллов, пленок и керамических образцов магнитных полупроводников - халькогенидных шпинелей - перспективных материалов электронной техники.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались на УЩ (Москва-Куйбышев, 1982 г.) DC (Ужгород, 1985 г.) Всесоюзных конференциях по термическому анализу; П, III Всесоюзных и V международной конференциях "Термодинамика материаловедение полупроводников" (Москва, 1983, 1986 и 1997 гг.); VI (Пасанаури, 1983 г.) и VII (Ужгород, 1988 г.) Всесоюзных конференциях по химии, физике и техническому применению халькогенидов; IV Всесоюзном совещании по химии твердого тела (Свердловск, 1985); Всесоюзной конференции «Химия и технология редких, цветных металлов и солей» (Фрунзе, 1986 г.); Ш Всесоюзной конференции по химии и технологии халькогенов и халькогенидов (Караганда, 1986 г.); П, Ш и IV Всесоюзных конференциях «Материаловедение халькогенидных и кислородсодержащих полупроводников» (Черновцы, 1986, 1991, 1994 гг.); I Всесоюзной школе по термодинамике и технологии полупроводниковых кристаллов и пленок (Ивано-Франковск, 1986 г.); V Всесоюзной конференции «Тройные полупроводники и их применение» (Кишинев, 1987 г.); Белорусском научно-техническом совещании «Применение термического анализа» (Минск, 1988 г.); V Всесоюзной школе «Физико-химические основы электронного материаловедения» (Иркутск, 1988 г.); XIV (Москва, 1989 г.) и XVI (Санкт Петербург, 1988 г.) Менделеевских съездах по общей и прикладной химии; ХП

всесоюзном школе-семинаре «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Новгород, 1990 г.); VIII международной конференции по тройным и многокомпонентным соединениям (Кишинев, 1990 г.); VIII Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Ужгород, 1991 г.); DC, X, XI и XП конференциях по химии высокочистых веществ (Нижний Новгород, 1992,1995,2000 и 2004 гг.); XI всероссийском и XП международном школе-семинаре «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва, 1996 и 1998 гг.); XI международной конференции по тройным и сложным полупроводникам (Salford, 1997 г.); конференции «Высокочистые вещества и материалы для ИК оптики» (Нижний Новгород, 1997 г.); II международной конференции по магнитоэлектронике (Екатеринбург, 2000 г.), ICSS'2002 (Zacopane. Poland. 2002 г).Фрагменты работы демонстрировались на Выставке достижений народного хозяйства (1986 г.) и Международной выставке "Связь-80".

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 105 работ, в том числе монография "Термодинамика и материаловедение полупроводников (Москва: Металлургия, 1992), подписная серия "Химия" (новое в жизни науки и техники, 1991, №10) и 7 авторских свидетельствах. Перечень основных публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в общей постановке цели и задач исследования, анализе, интерпретации и обобщении экспериментальных результатов, формулировке выводов, вытекающих из экспериментальных исследований. Автором разработаны оригинальные методы выращивания монокристаллов халькогенидных шпинелей и их твердых растворов. Препаративная часть работы выполнена автором совместно с сотрудниками и аспирантами лаборатории химии полупроводников и лаборатории высокочистых веществ ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН.

Организации, где проводились измерения свойств образцов магнитных полупроводников, указаны в главе, посвященной методикам эксперимента.

Объем и структура **работы.** Диссертациясостоит из введения, восьми глав, выводов и списка цитируемой литературы. Она изложена на 242 страницах машинописного текста, содержит 44 таблицы и 61 рисунок. Список цитируемой литературы состоит из 304 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во **введении** обоснованы актуальность работы и выбор объектов, сформулированы цели и задачи исследования. Показаны научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава (литературный обзор) посвящена анализу физико-химических проблем получения магнитных полупроводников на основе халькогенидных шпинелей, которые определяются особенностями кристаллической структуры, инконгруэнтным характером плавления и испарения соединений и их нестехиометрией. Рассмотрены известные методы получения магнитных полупроводников в виде поли-, монокристаллов и пленок, а также их магнитные, электрические и оптические свойства.

Практическое использование магнитных полупроводников связано с решением, по крайней мере, двух проблем. Во-первых, соединения ACr_2X_4, с полупроводниковыми свойствами, как правило, имеют низкие температуры магнитного упорядочения. В то же время соединения, обладающие высокими температурами Кюри, проявляют металлические свойства. Задачу создания магнитного полупроводника с температурой магнитного упорядочения (T_c) выше комнатной можно решить, используя изоструктурные свойства соединений ACr_2X_4 и близость периодов их элементарных ячеек, что позволяет получать твердые растворы в широком диапазоне концентраций. Естественно, повышение количества компонентов в магнитных полупроводниках до 4 и 5 приводит к усложнению способов их получения.

Вторая проблема - технологическая, связанная с физико-химическими особенностями халькогенидных шпинелей. Инконгруэнтный характер их плавления и испарения соединений предопределяет использование методов синтеза и выращивания монокристаллов, позволяющих осуществлять процессы при температурах ниже предела стабильности вещества.

Выращивание монокристаллов халькогенидных шпинелей с воспроизводимыми свойствами методом химических транспортных реакций связано с решением задачи их нестехиометрии. Халькогенидные шпинели имеют довольно широкие области гомогенности, наличие которых объясняется высокой устойчивостью шпинельной решетки и значительной ее вакансионностью. Поскольку степень отклонения от стехиометрии существенно влияет на физические характеристики кристаллов, возникает проблема контроля состава и степени дефектности выращенных кристаллов. Эту проблему можно решить, с одной стороны, использованием исходных компонентов высокой степени чистоты и точным воспроизведением технологических режимов процесса (температурный градиент, концентрация транспортирующего агента, продолжительность). Другой путь дополнительный отжиг выращенных кристаллов в различных средах (вакуум, халькогены, летучие металлы, халькогениды металлов).

Основываясь на анализе физико-химических особенностей магнитных полупроводников - халькогенидных шпинелей нами обоснован комплексный подход к исследованию магнитных полупроводниковых фаз на основе халькогенидных шпинелей.

Во **второй главе** приведены экспериментальные методы синтеза халькогенидных шпинелей: синтез поликристаллических соединений, выращивание монокристаллов, получение пленок. Представлены также используемые в работе методики физико-химического анализа, методики определения состава магнитных полупроводниковых фаз и методики исследования физических свойств.

Широкий спектр задач обусловил разнообразие аппаратурного оформления исследуемых процессов и применение большого числа различных экспериментальных методов. Очистку исходных веществ осуществляли дистилляцией. Получение поликристаллических халькогенидных шпинелей осуществляли твердофазным синтезом из элементарных веществ или бинарных соединений. Монокристаллы выращивали двумя методами: кристаллизацией из раствора в расплаве и методом химических транспортных реакций.

Поликристаллические пленки получали методами вакуумного испарения из независимых источников и «взрывной» вакуумной конденсации. Диаграммы состояния систем исследовали методами физико-химического анализа (дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, измерение плотности). Термическую устойчивость халькогенидных шпинелей в вакууме изучали статическим компенсационным методом, на воздухе - методом термогравиметрии.

Высокоплотные поликристаллические образцы получали горячим прессованием совместно с ИФВД им. ЛФ.Верещагина (В.А.Давыдов) и кафедрой химии и физики высоких давлений МГУ (К.П.Бурдина).

Образцы поли- и монокристаллов анализировали с использованием рентгеноструктурного, рентгенофазового, химико-спектрального, атомно-абсорбционного, электронно-зондового и рентгеноэлектронного анализов (работа выполнялась совместно с сотрудниками ИОНХ РАН Ю.Н.Михайловым, В.Э.Мистрюковым, Н.К.Бельским, Л.И.Очертяновой, В.П.Саныгиным, А.М Квардаковым, М.А.Плоткиным)

На монокристаллах, прессованных образцах и пленках проводили измерения электрических, магнитных и оптических свойств совместно с Институтом общей физики РАН (В.Г.Веселаго, Г.И.Виноградова, К.М.Голант), физическим факультетом МГУ (Л.И.Королева, А.М.Пирогова, М.Г.Михеев), Институтом физики металлов УрО РАН (Н.Н.Лошкарева, Ю.ПСухоруков), Институтом физики твердого тела и полупроводников АН БССР (СВ.Сухвало, Е.М.Зуб), НИИ физико-химических проблем Белорусского госуниверситета (А.А.Вечер, А.С.Скоропанов).

Третья глава посвящена физико-химическому исследованию взаимодействия в системах **FeS – Cr_2S_3 и CoS – Cr_2S_3** и синтезу поликристаллических соединений.

Методами ДГА и РФА построена диаграмма состояния системы FeS - **Cr_2S_3,** которая представлена на рис. 1. Диаграмма состояния состоит из трех ветвей первичной кристаллизации фаз: **FeS, $FeCr_2S_4$ и Cr_2S_3.** Тетрасульфид дихрома-железа и моносульфид железа образуют эвтектику при температуре

1090 ± 5°C. $FeCr_2S_4$ разлагается по перитектической реакции при 1440±5°C и имеет область первичной кристаллизации в интервале концентраций ~33-40 мол.% Cr_2S_3. Температура плавления моносульфида железа составляет 1195± 5°C. На термограммах образцов $FeCr_2S_4$ имеются эффекты при температуре 1060°C, которые, по-видимому, относятся к фазовому превращению α- $FeCr_2S_4$ со структурой шпинели в β- $FeCr_2S_4$ с гексагональной структурой типа NiAs.

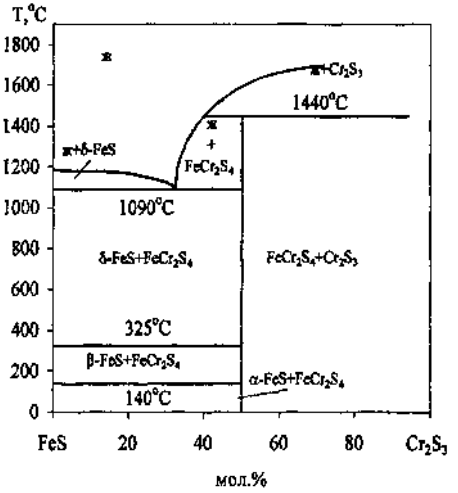


Рис. 1. Диаграмма состояния системы FeS - Cr_2S_3.

Методами ДТА и РФА частично построена диаграмма состояния системы **CoS – Cr_2S_3** (рис. 2). Тетрасульфид дихрома-кобальта и моносульфид кобальта образуют эвтектику при температуре 1105± 5°C. Разложение $CoCr_2S_4$ происходит при температуре 1390± 5°C по перитектической реакции. Область первичной кристаллизации $CoCr_2S_4$ расположена в интервале концентраций ~34 -40 мол.% Cr_2S_3.

Основным способом получения поликристаллических халькогенидных шпинелей стал метод их твердофазного синтеза из элементарных веществ или бинарных соединений, который основан на взаимодействии гомогенизированной механической смеси при высоких температурах в

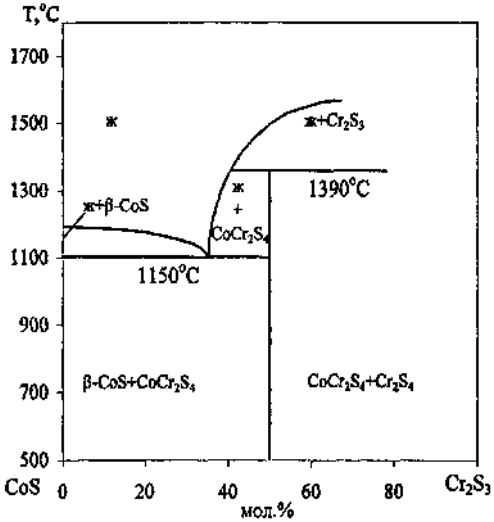


Рис. 2. Диаграмма состояния системы **CoS - Cr_2S_3**

вакуумированных кварцевых контейнерах. Подбирая условия твердофазного синтеза (температуру, время, давление) получали поликристаллический материал требуемого стехиометрического состава. Преимущество такого подхода заключается в том, что при подборе условий можно синтезировать практически любые химические композиции. Этим методом можно получали сложные твердые растворы шпинелей с гомо - и гетеровалентным замещением в катионной и анионной подрешетках. К недостаткам метода можно отнести отсутствие сведений о механизме твердофазных реакций. Влияние давления в условиях синтеза приводило при высоких (700 - 900°С) температурах к образованию фаз с недостатком халькогена. Кроме того, процесс синтеза весьма длителен (до месяца) и, как правило, включает несколько стадий термообработки с тщательной гомогенизацией образующихся продуктов реакции после каждой стадии.

Диаграммы состояния позволяют грамотно выбрать оптимальные режимы твердофазного синтеза. Их отсутствие предопределяет другой путь - проведение экспериментов по отжигу элементарных веществ или бинарных

соединений смесей при различных соотношениях компонентов, температурах и времени, с последующим фазовым анализом продуктов взаимодействия. Нами определены оптимальные режимы синтеза поликристаллических $FeCr_2S_4$, $CoCr_2S_4$ и твердых растворов на основе $CuCr_2S_4$ и $CuCr_2Se_4$ (табл. 1).

Таблица!.

Режимы синтеза поликристаллических халькогенидных шпинелей.

Соединение	Температура, К; время, сут					
	770	870	970	1020	1070	1170
$FeCr_2S_4$	4			7		
$CoCr_2S_4$	4			7		
$Cu_{1-x}Co_xCr_2S_4$	6	8		10		
$Cu_{1-x}Fe_xCr_2S_4$	8	10		14		
$Cu_{1-x}Zn_xCr_2Se_4$	2		8		6	6
$Cu_{1-x}Sn_xCr_2Se_4$	2		8		8	

Следует отметить, что согласно известным диаграммам состояния все халькогенидные шпинели образуются или по перитектоидной ($CdCr_2Se_4$), или по перитектической реакциям ($HgCr_2Se_4$, $CuCr_2Se_4$, $CoCr_2Se_4$, $FeCr_2Se_4$). Термическая неустойчивость халькогенидных шпинелей, разлагающихся ниже температуры плавления, исключает возможность получения монокристаллов этих соединений из расплава стехиометрического состава. Предпочтение следует отдать методам, позволяющим проводить кристаллизацию халькогенидных шпинелей при температурах ниже предела их стабильности: кристаллизации из раствора в расплаве и химическим транспортным реакциям.

В четвертой главе изучено взаимодействие в системах шпинель - растворитель и рассмотрены результаты выращивания монокристаллов соединений и твердых растворов кристаллизацией из раствора в расплаве.

Метод кристаллизации из раствора в расплаве заключается в спонтанной или управляемой кристаллизации соединений из солевых или металлических расплавов. Исходным веществом для выращивания монокристаллов в большинстве случае является поликристаллические соединения и твердые растворы.

Проблемы, возникающие выращивании монокристаллов методом кристаллизации из раствора в расплаве, прежде всего, касаются выбора растворителя и определение оптимальных условий процесса. К растворителям предъявляются следующие требования: высокая растворимость кристаллизуемого вещества при температурах, значительно более низких, чем температура его плавления; низкое давление пара растворителя. Решение этих вопросов связано с физико-химическим исследованием взаимодействия в системах шпинель-растворитель.

Система $CoCr_2S_4$ – $CoCl_2$. По результатам дифференциального термического анализа построена схема взаимодействия в системе $CoCr_2S_4$ — $CoCl_2$, представленная на рис. 3. Система $CoCr_2S_4$ – $CoCl_2$ не является квазибинарной. Ветвь кристаллизации чистого соединения лежит в температурном интервале 950-720°С при содержании $CoCr_2S_4$ от15 до 50 мол. %. Результаты рентгенофазового анализа подтверждают данные ДТА. Рентгенограммы образцов тетрасульфида дихрома-кобальта, перекристаллизованных из раствора в расплаве $CoCl_2$ в указанном диапазоне температур и концентраций, имели линии, индицируемые только в решетке шпинели с параметром элементарной ячейки а = 9,923 А, что хорошо согласуется с литературными данными. Так как на воздухе дихлорид кобальта взаимодействует с водой, образуя кристаллогидрат, то требуются дополнительные предосторожности при работе с ним. Тем не менее, учитывая, что $CoCl_2$ не взаимодействует с кварцевым контейнером и легко отделяется от кристаллов $CoCr_2S_4$ при кипячении в дистиллированной воде, он является хорошим растворителем для выращивания монокристаллов тетрасульфида дихрома-кобальта методом кристаллизации из раствора в расплаве.

Система $CoCr_2S_4$ - растворитель. Взаимодействие в системе $CoCr_2S_4$ растворитель изучали методами ДТА и РФ А. Растворитель представляет собой эвтектическую смесь, содержащую 40,5 мол. % $CoCl_2$ и 59,5 мол. % $SrCl_2$, имеет температуру плавления 564°С. Эвтектическую смесь синтезировали из

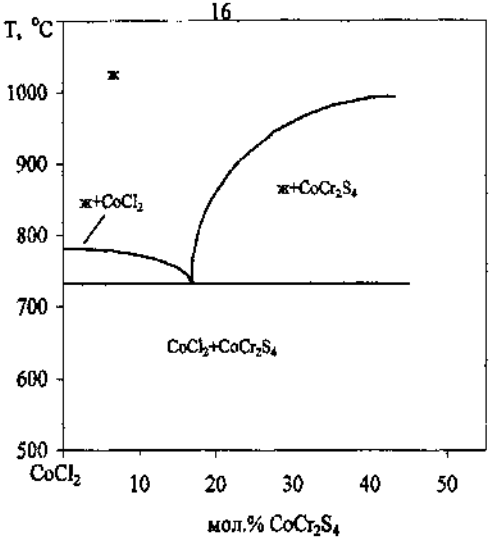
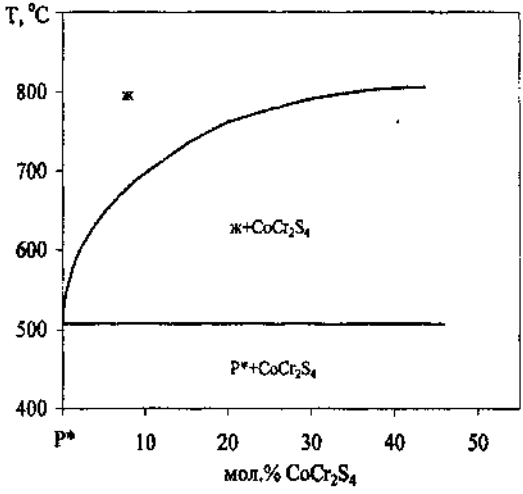


Рис. 3. Схема взаимодействия в системе $CoCl_2$ - $CoCr_2S_4$



Примечание: * - P=59,5мол %$SrCl_2$+40,5мол.%$CoCl_2$

Рис. 4. Схема взаимодействия в системе
P (40,5 мол.% $CoCl_2$ + 59,5 мол.% $SrCl_2$) - $CoCr_2S_4$

безводных хлоридов в вакууме при 900°С. Для достижения равновесия в системе шпинель - растворитель исходные навески отжигали при температуре ниже температуры плавления растворителя. На рис. 4 представлена схема взаимодействия в системе $CoCr_2S_4$ - растворитель, построенной по данным ДТА. Ветвь кристаллизации шпинели лежит в интервале температур 565 - 850°С при содержании $CoCr_2S_4$ от 0 до50 мол. %. Результаты РФА подтверждают данные ДТА. Все сплавы системы представляли собой смесь фаз: эвтектика состава 40,5 мол. % $CoCl_2$ + 59,5 мол. % $SrCl_2$ и шпинель.

Эвтектическая смесь на основе хлоридов кобальта и стронция является более подходящим растворителем для выращивания монокристаллов терасульфида дихрома-кобальта, чем $CoCl_2$. Концентрационный интервал первичного выделения шпинели больше, а диапазон температур, в котором происходит рост монокристаллов $CoCr_2S_4$, существенно ниже. Кроме того, растворитель мало гигроскопичен, не взаимодействует с кварцевым контейнером и легко отделяется от кристаллов кипячением в дистиллированной воде.

Состав монокристаллов, выращенных с использованием в качестве растворителя эвтектической смеси определяли атомно-абсорбционным анализом. В результате получено: Со - 19,12 мас. % (теор. - 20,2 мас. %), Cr - 34,46 мас. % (теор. - 35,7 мае. %).

Расчет рентгенограмм монокристаллов $CoCr_2S_4$ привел к значению параметра элементарной ячейки а=9,923 А, что хорошо согласуется с литературными данными.

Концентрационные и температурные параметры, определенные из диаграмм плавкости $CoCr_2S_4$ - растворитель, были положены в основу при оптимизации процесса выращивания монокристаллов шпинели. В опытах варьировали концентрацию шпинели, скорости нагрева и охлаждения. В результате определены оптимальные условия выращивания монокристаллов $CoCr_2S_4$ размером до 5 мм по ребру октаэдра. Аналогично $CoCr_2S_4$ спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве $FeCl_2$ выращены монокристаллы $FeCr_2S_4$. Нами разработан метод выращивания монокристаллов твердых

растворов халысогенидных шпинелей различного состава. Так, выращены монокристаллы $Cu_{1-x}Co(Fe)_xCr_2S_4$, минуя стадию получения поликристаллической шихты. Продолжительность процесса составляет 38 сут., что соответствует времени синтеза поликристаллической шихты вместе с отжигом. Данная методика может быть применен также для выращивания кристаллов твердых растворов других халькогенидных шпинелей в широком диапазоне составов.

Результаты атомно-абсорбционного анализа монокристаллов приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Состав монокристаллов халькогенидных шпинелей.

Шпинель	Содержание элементов, мас. %.				
	Co	Fe	Cu	*Cr*	S
$CoCr_2S_4$	20,07			35,58	44,35
$FeCr_2S_4$		19,20		35,86	44,94
$Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$	13,78		6,69	35,22	44,31
$Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4$		10,13	10,12	35,90	43,85

В пределах точности атомно-адсорбционного метода составы монокристаллов $CoCr_2S_4$, $FeCr_2S_4$, $Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$, $Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4$ соответствовали стехиометрическим.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что метод кристаллизации из раствора в расплаве перспективен для выращивания монокристаллов халькогенидных шпинелей. Недостатком метода является загрязнение кристаллов веществом растворителя.

Выращивание монокристаллов $HgCr_2Se_4$ из раствора в расплаве $CdCl_2$ приводит к одностадийному получению монокристаллов твердых растворов $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$, содержащих до 5 мас.% Cd. Применения в качестве растврителя $CuCl_2$ приводило к образованию твердых растворов $Hg_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$.

Пятая глава посвящена выращиванию монокристаллов халькогенидных шпинелей методом химических транспортных реакций. В ней представлены результаты исследования термической устойчивости халькогенидных

шпинелей и их твердых растворов в вакууме, кинетики массопереноса в процессе химического транспорта тетраселенидов дихрома-ртути и меди, а также обсуждены вопросы выращивания монокристаллов магнитных полупроводников методом химических транспортных реакций.

Термическая устойчивость является важной физико-химической характеристикой халькогенидных шпинелей, необходимой при разработке способов получения в поли- и монокристаллическом виде, выборе температуры отжига и условий эксплуатации данных материалов.

Для исследования термической устойчивости халькогенидных шпинелей в вакууме мы использовали статический компенсационный метод измерения суммарного давления пара. Измерения проводили с помощью кварцевого манометра ложечного типа до 1170 К в интервале давлений 50 -100000±50 Па. Определение состава образующихся в процессе термического разложения газообразных продуктов и твердой фазы проводили методом РФА продуктов закалки в воду со льдом. Типичные результаты экспериментов приведены в табл.3.

Таблица 3.

Термическая устойчивость халькогенидных шпинелей в вакууме.

Исходное соединение	1 стадия		2 стадия	
	конденсированная фаза	паровая фаза	конденсированная фаза	паровая фаза
$FeCr_2S_4$	$FeCr_2S_{4-y}$	S_n		
$CoCr_2S_4$	$CoCr_2S_{4-y}$	S_n		
$CuCr_2S_4$	$CuCr_2S_{4-y}$	S_n	Cu_2S, Cr_2S_3	S_n
$Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4$	$Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_{4-y}$	S_n	$Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_{4-y}$, $CuCr_2S_{4-y}$, CuS, Cr_2S_3, Cu_2S, $FeCr_2S_{4-y}$	S_n
$Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$	$Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_{4-y}$	S_n	$Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_{4-y}$ $CuCr_2S_{4-y}$, CuS, Cu_2S, $CoCr_2S_{4-y}$, Cr_2S_3	S_n
$Hg_{0,5}Cd_{0,5}Cr_2Se_4$	$Hg_{0,5}Cd_{0,5}Cr_2Se_{4-y}$	Se_n	$Hg_{0,5}Cd_{0,5}Cr_2Se_{4-y}$, $HgCr_2Se_{4-y}$, Cr_2Se_3, $CdCr_2Se_{4-y}$	Se_n, Hg
$Hg_{0,92}Ga_{0,08}Cr_2Se_4$	$Hg_{0,92}Ga_{0,08}Cr_2Se_{4-y}$	Se_n	$Hg_{0,92}Ga_{0,08}Cr_2Se_{4-y}$ $HgCr_2Se_{4-y}$, Cr_2Se_3	Se_n, Hg, Ga_2Se
$Hg_{0,90}In_{0,10}Cr_2Se_4$	$Hg_{0,90}In_{0,10}Cr_2Se_{4-y}$	Se_n	$Hg_{0,90}In_{0,10}Cr_2Se_{4-y}$, $HgCr_2Se_{4-y}$, Cr_2Se_3	Se_n, Hg, In_2Se

Установлено, что термическое разложение халькогенидных шпинелей может происходить в одну или две стадии. Примером одностадийного разложения являются $FeCr_2S_4$ и $CoCr_2S_4$. В интервале температур 935 - 1220 K разложение твердых $FeCr_2S_4$ и $CoCr_2S_4$ сопровождается отщеплением в газовую фазу молекул серы различной степени полимеризации и образованием в конденсированной фазе дефицитной по халькогену шпинели. $CoCr_2S_4$ диссоциирует в две стадии. На первой стадии при 570-870 K образуется дефицитная по халькогену шпинель с переходом в газовую фазу молекул серы. Выше 870 K конденсированная фаза содержит сульфиды меди и хрома. По двухстадийной схеме также происходит диссоциация твердых растворов.

Для нахождения условий выращивания монокристаллов методом ХТР весьма полезны кинетические исследования массопереноса. В качестве примера рассмотрим процесс массопереноса при транспорте тетраселенида дихрома-ртути. В опытах варьировали время, концентрацию переносчика, температуры в зонах, диаметр реакционного пространства. Массоперенос определяли по убыли массы исходной поликристаллической шпинели. Эксперименты, проведенные с различным временем массопереноса при прочих фиксированных условиях, показали, что скорость массопереноса в течение 6-9 суток уменьшается, после чего остается практически постоянной (рис. 5). Серия опытов была проводена при постоянной скорости массопереноса. Поскольку благоприятные для кристаллизации условия соединений можно ожидать в диффузионной области, мы определили интервал концентраций переносчика, соответствующий этому механизму массопереноса. Оказалось, что области кристаллизации СгСЬ 1-2 мг/мл скорость массопереноса уменьшается, что качественно соответствует теории диффузионного массопереноса (рис. 6). Это предположение подтверждено опытами с реакторами различного поперечного сечения, когда скорость транспорта линейно растет с увеличением диаметра. При концентрации трихлорида хрома < 1 мг/мл преобладающим механизмом массопереноса является молекулярный поток, а при концентрации > 2 мг/мл появляется конвективная составляющая. В диффузионной области с

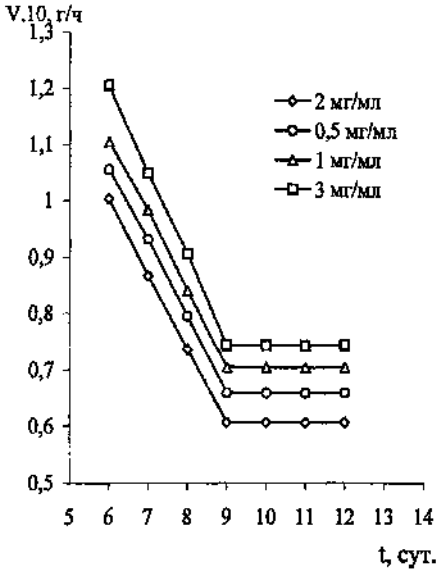


Рис. 5. Зависимость скорости переноса $HgCr_2Se_4$ от времени процесса (t_1 = 660°C; t_2 = 700°C)

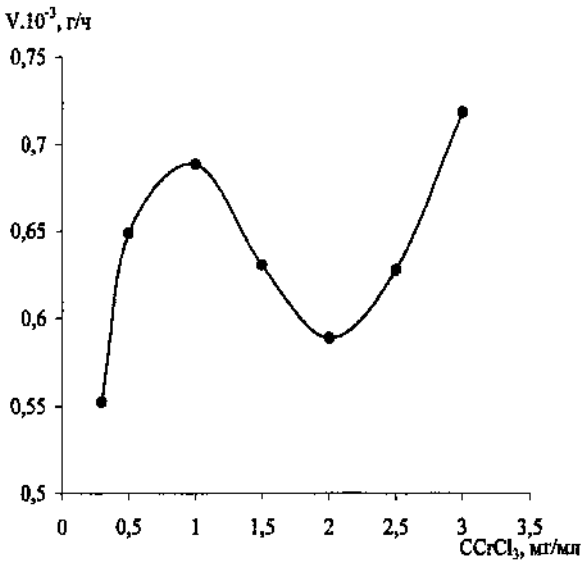


Рис. 6. Зависимость скорости переноса $HgCr_2Se_4$ от концентрации трихлорида хрома (t_1 = 660°C; t_2 = 700°C).

увеличением температурного градиента скорость массопереноса растет. В температурном интервале (930 - 1020 К) скорость гетерогенных реакций не лимитирует процесс химического транспорта , а вторая стадия - перемещение газообразных продуктов реакции определяет суммарную скорость процесса.

Исследованы также скорости переноса в процессе химического транспорта тетраселенида дихрома-меди $CuCr_2Se_4$ с помощью трихлорида хрома при 1170 - 1370 К. В данном случае оказалось, что скорость массопереноса не зависит от времени, а также от количества исходной навески шпинели при условии, что она находится в избытке. В области концентраций $CrCl_3$ 1,5 – 2,5 мг/мл (T_2=1320, T_1=1270 К) скорость массопереноса уменьшается с увеличением концентрации трихлорида хрома, что соответствует диффузионному механизму массообмена. Это предположение подтверждают эксперименты, проведенные с ампулами разного поперечного сечения. В диффузионной области скорость массопереноса росла с увеличением температурного градиента.

Таким образом, в интервале температур 11270 - 1370 К скорость гетерогенных реакций не лимитирует процесс транспорта. Суммарная скорость химического транспорта, полученная экспериментально, с повышением температуры растет намного медленнее, чем скорость химической реакции, т.е. вторая стадия - перемещение газообразных компонентов реакции определяет скорость всего процесса. Тот факт, что скорость массопереноса не зависит от количества исходного поликристаллического $CuCr_2Se_4$, т. е. поверхности взаимодействия в зоне реакции, также указывает на то, что скорость гетерогенных реакций велика по сравнению со скоростью массобмена.

Кинетические исследования дают возможность подобрать температуру и концентрацию переносчика, при которых происходит диффузионный массоперенос вещества. Однако для успешного осуществления третей стадии - кристаллизации необходимо изучение влияния технологических режимов на размеры, габитус и состав монокристаллов.

Результаты экспериментального изучения процесса выращивания ряда монокристаллов халькогенидных шпинелей методом ХТР обобщены в табл. 4 и 5.

Таблица 4.

Оптимальные условия выращивания монокристаллов халькогенидных шпинелей методом ХТР.

Соединение	Условия процесса.			
	$C_П$, мг/см^3	t_2, °С	t_1, °С	Δt
$HgCr_2Se_4$	1	700	660	40
$CuCr_2Se_4$	1	990	950	40
$FeCr_2S_4$	1	850	820	30
$CoCr_2S_4$	1	890	820	70
$CuCr_2S_4$	1	1010	970	40
$Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$	1	860	830	30
$Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$	1	860	830	30

Таблица .5.

Состав монокристаллов халькогенидных шпинелей по данным атомно-абсорбционного анализа.

Шпинель	Содержание элементов, мас. %.						
	Hg	Co	Fe	Cu	Cr	S	Se
$HgCr_2Se_4$	31,95				16,1		51,44
$CoCr_2S_4$		19,12			35,46	45,42	
$FeCr_2S_4$			19,47		34,44	46,10	
$Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$		13,20		6,50	35,30	45,0	
$Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4$			9,31	9,20	36,86	44,63	

В пределах точности атомно-абсорбционного метода анализа составы монокристаллов халькогенидных шпинелей соответствовал стехиометрическому.

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии исследовано распределение элементов по сечению монокристаллических пластин $CoCr_2S_4$ и $FeCr_2S_4$, выращенных методом ХТР. Для определения состава использовали травление пластин пучком ионов аргона со скоростью травления порядка ЮОА/мин. Результаты анализа, представленные табл. 6, свидетельствуют о том, что поверхность монокристаллов $FeCr_2S_4$ на глубине 100А обеднена хромом, содержание которого составляет 20,4 ат. %. Затем содержание хрома

увеличивается и достигает в пределах точности измерений (±10%) стехиометрического значения - 28,6 ат. %. Содержание железа имеет максимальное значение на глубине 100А, после чего уменьшается до стехиометрического - 14,3 ат. %. На глубине свыше 500А состав монокристаллов $FeCr_2S_4$ соответствует стехиометрическому.

Таблица 6.

Распределение элементов по глубине пластинчатых монокристаллов $FeCr_2S_4$ и $CoCr_2S_4$.

Глубина, А	Содержание элементов, ат.%					
	$FeCr_2S_4$			$CoCr_2S_4$		
	Fe	Cr	S	Co	Cr	S
0	13,7	22,7	63,6	-	39,0	61,0
100	20,4	20,4	59,2	1,1	36,0	62,9
500	15,1	27,4	57,5	8,8	26,7	64,5
1500	13,3	26,7	60,0	10,4	29,7	59,9
6000	15,2	30,3	54,5	11,2	27,9	60,9
теоретическое содержание	14,3	28,6	57,1	14,3	28,6	57,1

На поверхности пластинчатых монокристаллов $CoCr_2S_4$ присутствует практически чистый Cr_2S_3. До 1000А состав значительно отличается от стехиометрического, а на глубине свыше 1000А соответствует стехиометрическому.

Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что в процессе химического транспорта не завершается формирование поверхности монокристаллов. Разные составы поверхностных слоев монокристаллических пластин $CoCr_2S_4$ и $FeCr_2S_4$, по-видимому, свидетельствуют о различном механизме транспорта этих соединений.

Методом ХТР выращены монокристаллы твердых растворов $Hg_{1-x}M_xCr_2Se_4$ (M = Cu, In, Ga) и методом рентгеноструктурного анализа определено катионное распределение. Установлено, что галлий и индий замещают катионы хрома в катионной подрешетке и, видимо, распределяются неупорядоченно по иным пустотам. В отличие от галлия и индия, атомы меди

замещают атомы ртути в тетраэдрических пустотах, при этом параметр элементарной ячейки несколько увеличивается.

Таки образом, проведенные исследования позволили определить оптимальные режимы выращивания монокристаллов халькогенидых шпинелей и их твердых растворов методом химических транспортных реакций.

Шестая глава посвящена физико-химическим аспектам получения поликристаллических пленок халькогенидных шпинелей на примере тетрахалькогенидов дихрома-кадмия, железа и кобальта.

Практическое применение магнитных полупроводников - халькогенидных шпинелей в микроэлектронике прежде всего связано с разработкой методов синтеза их поли- и монокристаллических пленок с воспроизводимыми характеристками. Однако, процесс получения пленок халькогенидных шпинелей характеризуется рядом трудностей, связанных с тем, что эти соединения диссоциируют ниже температуры их плавления, а упругости пара компонентов существенно различаются, В связи с этим обычное вакуумное испарение этих соединений фактически представляет процесс фракционной перегонки вещества.

Получение пленок тетрасульфидов дихрома-железа и кобальта осуществляли методом «взрывного» вакуумного испарения, в котором разогрев вещества за короткий промежуток времени до температуры, превышающей температуру разложения, обеспечивает его испарения практически без изменения состава. Поликристаллические пленки $FeCr_2Se_4$ и $CoCr_2Se_4$ получали на вакуумной установке ВУП - 4М (остаточное давление 0,001 Па) при полном испарении исходной навески ~50 мг образца при 2273 К за 5-7 с. Температура подложек составляла 473-573 К. Пленки данных соединений после напыления имели блестящую поверхность и толщину 0,05-0,2 мкм. Фазовый состав пленок определяли с помощью дифрактометра ДРОН-1,0 на $Cu_{k\alpha}$ - излучении с Ni-фильтром. Рефлексы дифрактограмм пленок тетрасульфидов дихрома-железа и кобальта индицировались в структуре шпинели с параметрами 9,99 А для $FeCr_2Se_4$ и 9,92 А для $CoCr_2Se_4$.

Установлено влияние температуры подложки на структуру пленок тетрасульфида дихрома-кобальта. Так, при температуре подложки 523 - 573К степень кристаллизации пленки была выше, чем при осаждении пленки при с температуре 473 К. Об этом свидетельствовали более четкие пики дифрактограмм пленок, осажденной при 523-573 К по сравнению с пиками дифрактограмм пленок, осажденных при пониженных температурах. Для пленок $FeCr_2Se_4$ заметного влияния температуры подложки на структуру не обнаружено.

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что состав полученных пленок $FeCr_2Se_4$ и $CoCr_2Se_4$ в пределах ошибки определения (±2 мас.%) соответствовал стехиометрическому.

Согласно знаку коэффициента термо - э.д.с. (α) пленки $FeCr_2Se_4$ и $CoCr_2Se_4$ обладали проводимостью п-типа, α_{300} ($FeCr_2Se_4$)=425 мкВ/К, α_{300} ($CoCr_2Se_4$)=123 мкВ/К. Температурные зависимости электропроводности имели полупроводниковый характер с изломом в области температур магнитного упорядочения T_c=173 К ($FeCr_2Se_4$) T_c=220 К ($CoCr_2Se_4$). Пленки подвергали отжигу в вакууме и атмосфере халькогена при 500°С в течение 40-60 ч. Результаты измерения физических свойств при различных условиях термообработки приведены в табл. 7.

Таблица 7.

Влияние термообработки на физические свойства пленок $FeCr_2Se_4$ и $CoCr_2Se_4$.

Физические характеристики	Пленки $FeCr_2Se_4$ (δ=0,1 мкм)			Пленки $CoCr_2Se_4$ (δ=0,2 мкм)		
	I	II	III	I	II	III
σ_{300K}, См/см	520	0,45	0,82	62	62	0,087
E_a, эВ	0,08	0,29	0,10	0,09	0,20	0,15
T_c, К	173	183	183	220	220	235

I - после напыления;
II - после отжига в вакууме (~10^{-3} Па) при 500°С в течение 60 ч;
Ш - после отжига в атмосфере серы (р=1,14 Гпа) при 500°С в течение 60 ч.

Такое поведение электрических свойств пленок $FeCr_2Se_4$ и $CoCr_2Se_4$ после термообработки на наш взгляд можно объяснить тем, что в процессе отжига происходит совершенствование структуры и снижение концентрации дефектов. Значительно меньшее изменение проводимости пленок $CoCr_2Se_4$ после вакуумного отжига по сравнению с σ пленок $FeCr_2Se_4$ можно объяснить большим содержанием вакансий серы, являющихся нескомпенсированными донорами. Согласно нашим данным, давление пара над тетрасульфидом дихрома-кобальта выше, чем над $FeCr_2Se_4$. При отжиге пленок $CoCr_2Se_4$ в атмосфере серы подавляется образование дефицита халькогена в соединении и поэтому а пленок резко уменьшается.

Температурная зависимость электропроводности пленок имела полупроводниковый характер и описывается эмпирическим уравнением $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_a/kT$ с энергией активации E_a=0,08 – 0,09 эВ. При ~ 177 К наблюдали изменение наклона кривой $\lg\sigma = f(1/T)$. Удельная электропроводность пленок $FeCr_2Se_4$ при 300 К $5 \cdot 10^2$ См/см, в то же время σ массивных образцов 0,05 - 0,5 См/см. Существенное увеличение электропроводности свидетельствует о том, что в пленках доминирует примесный механизм проьодимости. При кристаллизации пленок в неравновесных условиях (скорость конденсации ЮОА/с) естественно формирование структуры с большим числом дефектов. Дефекты кристаллической решетки действуют аналогично донорным уровням, увеличивающим электропроводность.

По знаку термо-э.д.с. определен n-тип проводимости. Знак носителей заряда не изменялся при 100 - 300 К. При температуре магнитного упорядочения (177 К) наблюдали максимум коэффициента термо-э.д.с. Аналогичная зависимость характерна для массивных образцов $FeCr_2Se_4$. Величина а для пленок при комнатной температуре равна 425 мкВ/К, что близко к известному значению 460 мкВ/К.

Таким образом, метод «взрывной» вакуумной конденсации позволяет получать поликристаллические пленки $FeCr_2Se_4$ и $CoCr_2Se_4$, состав которых близок к стехиометрическому. Электропроводность пленок существенно превышает электропроводность монокристаллов из-за дефектности структуры.

В результате вакуумного отжига пленок $FeCr_2Se_4$ и отжига в атмосфере серы пленок $CoCr_2Se_4$ электрические свойства пленок приближаются к значениям массивных образцов.

Для получения пленок $CdCr_2Se_4$ применили метод вакуумного испарения из независимых источников. Преимуществом данного метода является то, что соединение образуется непосредственно на подложке из компонентов, поступающих из паровой фазы, т.е. отпадает необходимость в синтезе исходного поликристаллического вещества. Получение пленок осуществляли на вакуумной установке ВУП-4М при разряжении 10^{-3} Па. Исходные вещества перед термическим напылением подвергались очистке. Перед осаждением испарители дегазировали в вакууме при температурах выше рабочих на 100°С в течение 10 мин. В качестве подложек использовали покровное стекло.

Для определения оптимальных условий испарения, при которых элементы конденсируются в стехиометрических количествах, исследовали фазовый состав пленок, полученных при различных скоростях конденсации элементов. Установлено, что образование структуры шпинели происходит при скоростях конденсации $V_к(Cd) : V_к(Cr) : V_к(Se)=1:2:8$ (нм/с), что соответствует температурам испарения кадмия - 643-653 К, селена - 673-683 К и хрома - 1623 К. Во всех остальных случаях происходило образование двухфазных или трехфазных пленок $CdCr_2Se_4$, CdSe, CrSe (при избыточном поступлении на подложку паров кадмия, селена). Осаждение пленок на подложки с различными температурами (423 и 573 К) при одинаковых соотношениях скоростей конденсации элементов показало, что структура пленок, полученные на подложках с более низкой температурой, имела ярко выраженную текстуру. Электронограммы этих пленок имели прерывистые кольца. Пленки, осажденные на подложки с температурой 573 К текстуры не имели.

Пленки $CdCr_2Se_4$, полученные в указанных условиях на неподогреваемых подложках были аморфны, в отличие от пленок, осажденных на подогреваемых подложках, которые частично кристаллизовались в процессе конденсации. Данные микроанализа показали, что состав пленок в пределах ошибки

микрорентгеноспектрального анализа был близок к стехиометрическому: Cd - 17,5-20 мас. %; Cr - 23,1-23,6 мас. %, Se - 56,9-59,3 мае. %.

Для кристаллизации аморфных пленок проводили отжиг при 573 и 773 К в течение 2 ч. По данным РФА, отжиг при 573 К не обеспечивал полного формирования структуры шпинели. В результате вакуумного отжига при 773 К происходило образование структуры шпинели.

На полученных пленках $CdCr_2Se_4$ были измерены электропроводность, коэффициент термо-э.д.с, магнетосопротивление, коэрцитивная сила. Согласно знаку коэффициента термо-э.д.с, пленки $CdCr_2Se_4$ имели р-тип проводимости, характерный для нелигированных массивных образцов. Следует отметить, что электропроводность пленок значительно больше (на 3-4 порядка электропровдности монокристаллов. Это различие является следствием поликристаллической структуры пленок, характеризующейся большей концентрацией дефектов. Температурная зависимость $\lg \sigma = f(1/T)$ пленок $CdCr_2Se_4$ имела типичный полупроводниковый характер, для кривых которых характерно изменение наклона при переходе из парамагнитного в ферромагнитное состояние при температуре Кюри (129 К).

В табл. 8 представлены результаты изучения влияния температуры подложки на электрические свойства пленок $CdCr_2Se_4$ при осаждении и вакуумного отжига.

Таблица 8.

Влияние отжига и температуры осаждения на электрические свойства пленок $CdCr_2Se_4$.

$T_{подл}$, ^0C	δ, мкм	σ_{300K}, См/см		E_a, эВ		α, мкВ/К
		После напыления	После отжига	После напыления	После отжига	
25	1,6	0,05	16,7	0,04	0,10	16
300	0,49	0,69	200	0,08	0,12	23

Различие в электропроводности пленок, полученных при различных температурах подложек, связано с тем, что при осаждении на «горячие» подложки происходит обеднение пленок селеном, а вакансии селена являются

двухзарядными центрами и образуют донорные уровни. Вакуумный отжиг (773 К в течение 2 ч) вызывает дальнейшее увеличение концентрации вакансий селена, в результате чего наблюдается возрастание электропроводности в среднем на 3 порядка.

Коэрцитивная сила (H_c) пленок $CdCr_2Se_4$ была равна 15,9-23,9 А/м (3 - 20э).

Таким образом, метод испарения из независимых источников позволяет получать однофазные пленки тетраселенида дихрома-кадмия стехиометрического состава. Формирование структуры шпинели в пленках, осажденных на неподогреваемые подложки в процессе конденсации не происходит, а при 573 К наблюдается частичная кристаллизация пленок. Кристаллизацию пленок обеспечивает отжиг в вакууме (10^{-3} Па) при 773 К в течение 2 ч. Электрические свойства пленок в значительной мере определяются температурой осаждения и термообработкой.

Седьмая глава посвящена получению керамических образцов магнитных полупроводников. В связи с этим изучена термическая стабильности соединений и твердых растворов на воздухе и исследовано влияние высоких давлений и температур на структуру и свойства халькогенидных шпинелей. Изучено также влияние высоких давлений (до 10 Гпа) на электросопротивление ряда бинарных и тройных халькогенидов.

Применение магнитных полупроводников в электронике предусматривает получение их не только в виде монокристаллов и пленок, но и в виде керамических образцов необходимых геометрических размеров (оптические фильтры, магнитооптические коммутационные устройства, мишени для ионоплазменного напыления и др.), которые получали методом горячего прессования. Керамические образцы получали методом горячего прессования. Выбор температурных условий прессования связан с изучением термической стабильности халькогенидных шпинелей на воздухе. Термическую устойчивость халькогенидных шпинелей на воздухе исследовали методом термогравиметрии (дериватограф Q - 1500) и рентгенофазового анализа (табл.9).

Таблица 9.

Температуры разложения ($T_{разл.}$) шпинельной фазы и коэффициенты уравнения $y=A\cdot10^{-3}T-B$ (y-дефицит халькогена) при термической диссоциации халькогенидных шпинелей на воздухе.

Состав исходной шпинели	Количество стадий	$T_{разл.}$, K	A±0,01	B±0,01
$CoCr_2S_{4-y}$	3	770	0,71	0,20
$Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_{4-y}$	3	620	1,20	0,35
$CdCr_2Se_{4-y}$	3	790	0,25	0,08
$FeCr_2S_{4-y}$	2	740	0,34	0,10
$CuCr_2S_{4-y}$	2	800	0,39	0,09
$CuCr_2Se_{4-y}$	2	770	0,32	0,10
$Hg_{0,8}Cd_{0,2}Cr_2Se_{4-y}$	2	690	0,43	0,14
$Hg_{0,2}Cd_{0,8}Cr_2Se_{4-y}$	2	750	0,29	0,09
$Hg_{0,95}In_{0,05}Cr_2Se_{4-y}$	2	710	0,63	0,19
$Hg_{0,95}Ga_{0,05}Cr_2Se_{4-y}$	2	710	0,73	0,22
$HgCr_2Se_{4-y}$	2	680	0,51	0,16
$ZnCr_2Se_{4-y}$	2	920	0,18	0,06
$Cu_{0,8}Sn_{0,2}Cr_2Se_{4-y}$	2	840	0,26	0,09
$Cu_{0,6}Sn_{0,4}Cr_2Se_{4-y}$	2	900	0,20	0,08
$Cu_{0,4}Zn_{0,6}Cr_2Se_{4-y}$	2	900	0,22	0,07
$Cu_{0,6}Zn_{0,4}Cr_2Se_{4-y}$	2	890	0,24	0,07
$Cu_{0,6}Sn_{0,4}Cr_2Se_{4-y}$	2	900	0,20	0,08

Установлено, что на воздухе халькогенидные шпинели разлагаются по трехстадийной и двухстадийной схемам. Примером трехстадийного разложения является $CoCr_2S_4$. До 770K происходит монотонное убывание массы поликристаллического порошка, что связано с отщеплением серы и образованием дефицитной по халькогену шпинели (y = AT - B). Выше 770 K порошок шпинели окисляется с образованием $CoCr_2O_4$, который устойчив при 850-900 K. Дальнейшее нагревание приводит к разложению $CoCr_2O_4$ с образованием в твердом остатке бинарных оксидных фаз. Примером двухстадийного разложения является $HgCr_2Se_4$. При нагревании порошка этого соединения до 680 K (1 стадия) образуется дефицитная по халькогену шпинель с переходом селена в газовую фазу (y = AT - B), а выше 680 K имеет место окисление с образованием в конденсированной фазе бинарных оксидных фаз. Термическая стабильность халькогенидных шпинелей на воздухе растет в ряду

Hg → Cd → Zn. При этом термическая стабильность тетраселенидов несколько выше, чем термическая устойчивость соответствующих тетрасульфидов.

Поскольку под влиянием высоких температур и давлений халькогенидные шпинели претерпевают полиморфные превращения, мы исследовали влияние этих параметров на свойства тетрасульфидов дихрома-железа и кобальта.

Методами физико-химического анализа определена область температур и давлений существования пшинельной модификации для $CoCr_2S_4$. На рис 7 представлена p-T диаграмма $CoCr_2S_4$. Образцы, полученные при давлении до 1,5 - 2,0 Гпа и температурах до 800°С обладали пшинельной структурой. В области более высоких температурах и давлений образцы имели дефектную структуру типа NiAs.

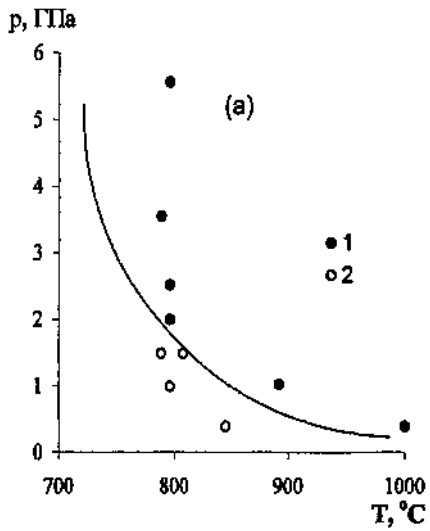


Рис. 7. p-T диаграмма $CoCr_2S_4$ (1 - шпинель, 2 - структура типа NiAs)

Для $FeCr_2S_4$ определены условия, при которых происходит перестройка кристаллической структуры. Образцы, полученные при давлениях до 1,5 Гпа и температурах до 830°С, имели рентгенограммы, идентифицируемые в структуре шпинели (рис. 8). Кроме того, плотность этих образцов составляла

3,82 - 3,86 г/см^3, что в пределах точности измерений соответствовали пикнометрической плотности монокристаллического $FeCr_2S_4$. Выше 1,5 Гпа и 830°С $FeCr_2S_4$ претертевает полиморфное превращение с образованием кристаллической модификации (А) долее низкой симмтрии либо моноклинного NiAs-типа, либо родственного Cr_3S_4-типа. При этом пикнометрическая плотность прессованных образцов оказалась на 45% больше плотности исходной шпинели. В случае других условий прессования (р = 2,0-2,5 Гпа и Т = 900-1030°С) выявлена новая гексагональная фаза (В). Выделить фазу В в

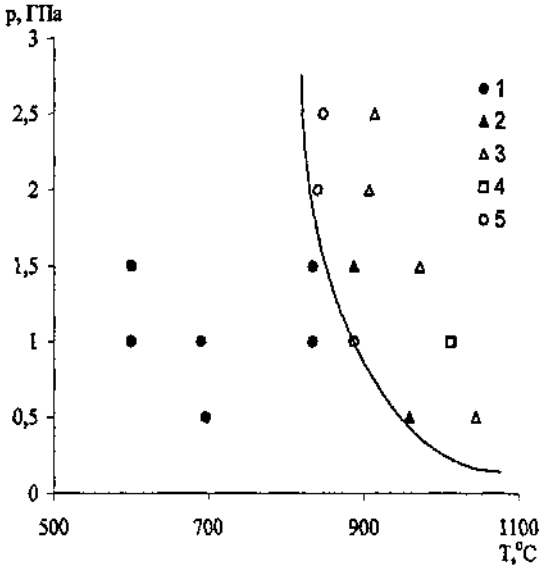


Рис. 8 р-Т диаграмма $FeCr_2S_4$ (1 - шпинель, 2 - шпинель+А, 3- $FeS+Cr_2S_3$, 4 - шпинель+А+В (или А+В), 5 - А)

чистом виде не удалось, так как при прессовании образуются или две фазы А и В или три фазы - А, В и шпинель. Методом РФА обнаружено также разложение шпинели (р = 1,0 Гпа и t = 1000°С).

В исследуемом интервале давлений и температур (р = 0,5-2,5 Гпа и Т = 600-800°С) у тетраселенида дихрома-ртути других кристаллических модификаций, кроме шпинели обнаружено. Измерения микротвердости

БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 100 акт

и плотности прессованных образцов соответствовали значениям для монокристаллов $HgCr_2Se_4$.

Таким образом, на основе изучения влияния давления и температуры на физико-химические свойства ряда халькогенидных шпинелей, мы определили оптимальные режимы их получения в виде керамических образцов методом горячего прессования (табл. 10).

Таблица 10.

Режимы прессования халькогенидных шпинелей.

Шпинель	Условия прессования	
	p, ГПа	t, ^{0}C
$CoCr_2S_4$	1,5	800
$FeCr_2S_4$	1,5	840
$HgCr_2Se_4$	1,5	650
$Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$	2,5	700

Совместно с НИИ физико-химических проблем Белорусского госуниверситета изучено влияние высоких давлений (до 10 ГПа) при комнатной температуре на электросопротивление ряда бинарных халькогенидов со структурой типа NiAs и шпинелей: CoS, FeS, Cr_2S_3, $CdCr_2Se_4$, $CoCr_2S_4$ и $FeCr_2S_4$. Погрешность измерения электросопротивления составляла 1-2%, давления - 3 - 5%.

На рис. 9, 10 представлены зависимости от давления относительного электросопротивления (R_i/R_{10}) и lg (R_i/R_{10}).

Для исследованных соединений (кроме CoS и Cr_2S_3) имеется несколько характерных областей изменения электросопротивления (от двух у $CoCr_2S_4$ до четырех у $FeCr_2S_4$). Для них по каждой характерной области определены барические коэффициенты электросопротивления. Соединения по степени зависимости $R=f(p)$ можно условно разделить на две группы: со слабой зависимостью $R=f(p)$ (менее чем на порядок) для CoS, Cr_2S_3, $CoCr_2S_4$, $CdCr_2Se_4$ и с сильной зависимостью $R=f(p)$ для FeS, $FeCr_2S_4$ (в 23 -1023 раза).

Фазовые переходы в сульфиде железа (FeS) происходят при давлениях $p_{и1}=2,73 \pm 0,07$ ГПа и $p_{и2}=6,36 \pm 0,13$ ГПа и сопровождаются в первом случае

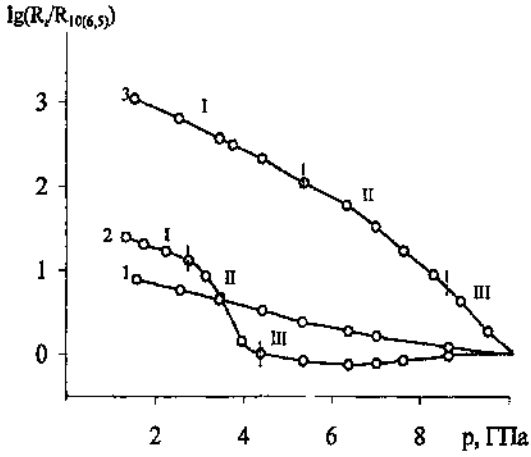


Рис. 9. Зависимость относительного электросопротивления CoS (1), $CoCr_2S_4$ (2), $CdCr_2Se_4$ (3) от давления.

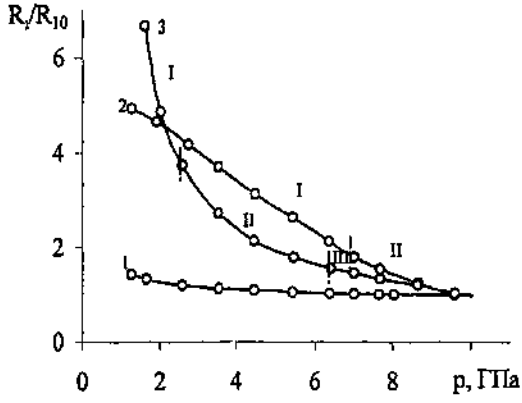


Рис. 10. Зависимость логарифма относительного электросопротивления Cr_2S_3 (1), FeS (2), $FeCr_2S_4$ (3) от давления.

резким уменьшением электросопротивления в 12-14 раз, во втором случае - слабым уменьшением на 25-30%.

Для $FeCr_2S_4$ и при p > 5,4 ГПа и T > 8,6 ГПа характерно увеличение угла наклона lg $(R_i/R_{10})=f(p)$ и абсолютной величины барического коэффициента электросопротивления. При давлении 10 ГПа удельное электросопротивление $FeCr_2S_4$ составило (2,2 - 2,5) 10^{-3} Омсм, т. е. близко к удельному сопротивлению металлической фазы. Возможно, что во II или III области происходит переход $FeCr_2S_4$ в металлическое состояние.

Результаты исследований позволили выявить характерные особенности зависимости электросопротивления исследованных некоторых бинарных и тройных халькогенидов, которые свидетельствую о перспективности использования их в качестве датчиков давления.

В восьмой главе приведены результаты изучения физических свойств монокристаллов и высокоплотных образцов. Исследовано влияния чистоты исходных веществ при выращивании монокристаллов из раствора в расплаве на величину фотоферомагнитного эффекта в $CdCr_2Se_4$. Изучено влияние отжига в присутствии смесей различного состава на физические свойства $CdCr_2S4$ и $HgCr_2Se_4$. Обсуждены перспективы возможного практического применений магнитных полупроводников - халькогенидных шпинелей.

Электрические свойства монокристаллов, выращенных методом химических транспортных реакций и кристаллизацией из раствора в расплаве, приведены в табл. 11.

Установлено, что температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$ монокристаллических образцов всех соединений имели полупроводниковый характер с изменением наклона в области температур магнитного упорядочения. Значения ширины запрещенной зоны, вычисленные по зависимости $\sigma(T)$, удовлетворительно согласуются с литературными данными.

Обращает на себя внимание факт, что монокристаллы $CoCr_2S_4$ и $FeCr_2S_4$, выращенные методом ХТР имели как электронный, так и дырочный тип проводимости. При этом монокристаллы в виде пластин имели п-тип проводимости, а объемные - р-тип. Вероятной причиной этого является

Таблица 11.

Электрофизические свойства монокристаллов халькогенидных шпинелей* (300 К)

Соединение	Свойства (300 К)			
	σ, См/см	α, мкВ/К	ΔE, эВ	Тип проводимости
$HgCr_2Se_4$ (XTP)	3,1	54	0,65	p
$FeCr_2S_4$ (XTP)	0,1	151	0,4	n, p
$FeCr_2S_4$ (PP)	0,08	148	0,4	n
$CoCr_2S_4$ (XTP)	0,25	300	0.09	n, p
$CoCr_2S_4$ (PP)	0,22	298	0,09	p

* XTP - монокристаллы, выращенные методом химических транспортных реакций; PP - монокристаллы, выращенные кристаллизацией из раствора в расплаве.

отклонение от стехиометрии по содержанию металлов, обнаруженные нами в пластинчатых монокристаллах. Монокристаллы $HgCr_2Se_4$ имели только p-тип проводимости.

Температуры магнитного упорядочения имеют следующие значения, которые хорошо согласуются с литературными данными.

$HgCr_2Se_4$ - 106 К; $Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4$ - 350 К;

$FeCr_2S_4$ - 167 К; $Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$ - 330 К;

$CoCr_2S_4$ - 220 К;

Температурные зависимости намагниченности монокристаллов соединений, снятые во внешнем поле 2390 А/м, имели в случае $FeCr_2S_4$ и $CoCr_2S_4$ форму, характерную для ферримагнетиков, а для $HgCr_2Se_4$ - для ферромагнетиков.

$CuCr_2S_4$. Для определения намагниченности из монокристаллов получали иглообразные образцы размером 0,2x4x0,02 мм^3, необходимые для работы на магнитометре с умножением частоты. Кривые намагничивания образцов $CuCr_2S_4$ при различных температурах свидетельствуют о том, что рассматриваемые монокристаллы ферромагнитны. Коэрцитивная сила H_c возрастает от ~955 А/м при 250 К до ~1592 А/м при ~85 К. Исходя из температурной зависимости р можно предположить, что монокристаллы тетрасульфида дихрома-меди являются сильнолегированными полупроводниками, что обусловлено, по-видимому, вхождением в решетку

некоторого количества хлора. Удельное сопротивление образцов с понижением температуры увеличивается по экспотенциальному закону с энергией активации $E_a \approx 25$ мэВ. Холловская константа не превышает ~10^{-4} см^3/Кл, что затрудняет определение концентрации носителей тока и их подвижности.

$Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_x$ (x=0,01-0,15). Изучены оптические свойства твердых растворов $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_x$ (x=0,01-0,15). Образец с x=0,05 обладает самым низким коэффициентом поглощения (α ~ 20 см$^{-1}$). Рост α при увеличении длины волны соответствует взаимодействию света с носителями заряда, т. е. по сравнению с образцом с x=0,05 в других образцах довольно значительна концентрация дырок, которая сохраняется и при температуре жидкого азота. Зависимости $\lambda(\alpha)$ свидетельствуют о том, что полученные монокристаллы твердых растворов могут быть использованы для модуляции излучения, основанной на магнитопоглощении монокристаллов p-типа. Изменение поглощения в монокристаллах $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_x$ в магнитном поле велико.

$HgCr_2Se_4$. На керамических образцах $HgCr_2Se_4$ были исследованы температурные зависимости удельного электросопротивления, электропроводности, коэффициента Холла, Холловской подвижности и концентрации носителей заряда, коэффициента термо-э.д.с. в интервале температур 88-260 К и 300-670 К (табл. 12).

Таблица 12.

Электрофизические свойства керамических образцов $HgCr_2Se_4$ при 300 К.

σ, См/см	R_x, см^3/Кл	μ, см^2/В·с	u, м$^{-3}$	α, мкВ/К	ΔE, эВ
5,78	6,8	39	$9{,}2\cdot10^{17}$	43,7	0,65

$Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$. Исследованы электрофизические свойства, керамических образцах твердых растворов состава $Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$, полученных при 3,5-4,0 ГПа и 400 – 600^{0}С (табл. 13).

Таблица 13.

Электрофизические свойства прессованных образцов $Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$.

T, K	σ, См/см	α, мкВ/к	R_x, см^3/Кл	p, см$^{-3}$	μ, см^2/В·с	ΔE, эВ (T<T_c)	ΔE, эВ (T>T_c)
330	1,6	50	$3{,}8\cdot10^2$	$1{,}64\cdot10$	608	0,06	0,02

Образцы обладали р-типом проводимости. Температура магнитного упорядочения керамических $Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$ составляла 330 К. Температурная зависимость электропроводности имеет полупроводниковый характер с изломом в районе температуры магнитного упорядочения (330 К).

Наличие примесей и области гомогенности обуславливает сильную зависимость свойств $CdCr_2Se_4$ от методов синтеза и выращивания монокристаллов, а также технологических режимов этих процессов. Изучено влияние чистоты исходных веществ на величину фотоферромагнитного эффекта в магнитном полупроводнике $CdCr_2Se_4$ пр выращивании его монокристаллов из раствора в расплаве согласно реакции

$$4Cd + 4Se + 2CrCl_3 = CdCr_2Se_4 + 3CdCl_2,$$

т.е. исходными веществами служили Cd, Se и $CrCl_3$. Чтобы исключить влияние примесей кадмия и селена в опытах использоваликадмий марки «Экстра» (99,99995 мас.%) и селен марки «с. в. ч.» (суммарное содержание примесей 1-Ю^{6} мас.%). Различные по природе примеси вводили с СгСЬ разной степени чистоты. Экспериментальные результаты приведены в табл. 14.

Таблица 14.

Влияние чистоты на величину фотоферромагнитного эффекта в монокристаллах CdC^Se^

Содержание примесей в $CrCl_3$, мас. %		Содержание примесей в $CdCr_2Se_4$, мас. %		ФФЭ, кГц
Fe	Ni	Fe	Ni	
$<1\times10^{-3}$	$<1\times10^{-3}$	$<1\times10^{-3}$	$<1\times10^{-3}$	12
1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	нет
1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	0,4
$<1\times10^{-3}$	$<1\times10^{-3}$	$<1\times10^{-3}$	$<1\times10^{-3}$	6-8

Содержание примесей Cu, Mg, Al, Co, Mn, Pb, Si в $CrCl_3$ и $CdCr_2Se_4$ (сумма) $< 1\cdot10^{-3}$ мас.%.

Полученные результаты свидетельствуют о том, чтопримеси железа и никеля в исходномхлорном хроме обуславливают полное отсутствие или небольшое значение фотоферромагнитного эффекта в монокристаллах.

Большим фотоферромагнитным эффектом обладают монокристаллы, выращенные с $CrCl_3$, в котором ферромагнитные примеси присутствуют в меньших количествах.

Таким образом, можно предположить, что имеющиеся примеси железа и никеля из расплавов полностью переходят в растущие кристаллы $CdCr_2Se_4$ и подавляют фотоферромагнитный эффект.

Для определения возможности варьирования свойств магнтных полупроводников совместно с ИОФ РАН изучено влияние отжига (700°С) в присутствии смесей различного состава на физические свойства монокристаллов тетраселенида дихрома-кадмия. Составы отжиговых смесей и результаты экспериментов представлены в табл.15.

Таблица 15.

Свойства монокристаллов $CdCr_2Se_4$, отожженных в присутствии смесей различного состава.

Масса, г				T_C, K	$R_{300\,K}$, Ом	Тип носителей
$CdCr_2Se_4$	Ca_2Se_3	Ga	Se (Cd)			
0,1086	0,04	0,001	-	172	3	n
0,1081	0,02	0,001	-	170	3	n
*	-	-	-	129	10^7	p
0,1069	-	0,001	-	151	1	n
0,1020	0,02	-	-	110	500	n
*	0,02	-	0,02	110	10^7	p
0,1685	-	-	(0,01)	129	5	n
0,0860	-	-	-	128	10^6	p

*образцы не взвешивались

Установлено, что отжиг монокристаллов $CdCr_2Se_4$ в присутствии смеси состава Ga_2Se_3 + Ga приводил к увеличению Тс от 129 до 172 К с одновременным резким увеличением на 4-6 порядков электропроводности и изменением типа проводимости от р к п. Вариации количества металлического галлия в отжиговой смеси приводил к плавному изменению температуры

фазового перехода и проводимости. Отжиг $CdCr_2Se_4$ в присутствии Ga_2Se_3 снижал температуру магшнитного упорядочения. При этом монокристаллы оставались высокоомными. При легирование монокристаллов металлическим галием температура магнитного упорядочения также возрастала до 151 К. В случае отжига монокристаллов в парах кадмия происходило увеличение электропроводности, однако рост T_C не набли.

Разное влияние легирования галлием на температуру Кюри $CdCr_2Se_4$ можно объяснить различным распределением галлия по кристаллографическим позициям в структуре шпинели в зависимости от состава отжиговой шихты. При понижении температуры Кюри распределение ионов галлия между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями в структуре шпинели смещено в пользу октаэдрических позиций по сравнению с распределением, обуславливающим повышение T_c. Низкая проводимость кристаллов, отожженных в селениде галлия и имеющих пониженную T_c, свидетельствует о том, что практически все ионы галлия, вошедшие в монокристалл, в этом случае замещают ионы хрома.

При отжиге в Ga_2Se_3 происходит разбавление магнитной матрицы кристалла, ослабление обмена и понижение температуры Кюри. Это замещение является изовалентным и никаких примесных электронов не появляется. При отжиге в парах металлического галлия он замещает в основном ионы кадмия в тетраэдрических позициях, что приводит к появлению примесных электронов и проводимости п-типа. Прмесные электроны, возможно, могут быть причиной повышения температуры Кюри из-за косвенного обмена ферромагнитного типа. При отжиге в парах галлия, по-видимому, малая часть галлия замещает также ионы хрома. Таким образом, в кристалле имеются и дефекты в спиновой подрешетке, и доноры. Эффективный косвенный обмен через примесные электроны может осуществляться именно вблизи дефекта типа иона галлия на месте хрома.

При отжиге образцов одновременно с галлием и селенидом галлия происходит более значительное повышение T_c по сравнению с отжигом в

чистом галлии из-за лучшего соотношения концентраций примесных электронов и ионов галлия на месте хрома.

Двухстадийный отжиг (отжиг в присутствии Ga_2Se_3 - 1 стадия; отжиг в присутствии галлия - 2 стадия) так же позволял получать монокристаллы тетраселенида дихрома-кадмия с высокими Тс и высокой проводимостью. Полученные результаты показали возможность целенаправленного изменения физических свойств монокристаллов $CdCr_2Se_4$ путем отжига в различных средах.

Аналогичные результаты можно получить, заменив Ga на In, Al или Cd. Необходимо отметить, что для монокристаллов, отоженных просто с In, Al или Cd, характерна высокая проводимость n-типа, но при этом роста T_c не наблюдается.

С целью выяснения возможности легирования $HgCr_2Se_4$ галлием мы исследовали влияние отжига в присутствии смесей различного состава (Ga, Ga_2Se_3, $Ga+Ga_2Se_3$) на физические свойства монокристаллов. В экспериментах использовали монокристаллы $HdCr_2Se_4$, выращенные методом ХТР, с естественной огранкой и размером ребра октаэдра 2-4 мм., обладающие T_c = 106К и проводимостью р-типа. Методика отжига аналогична для случая $CdCr_2Se_4$. Выбор температуры отжига 700°С обеспечивали достаточную скорость диффузии примесей в кристалле шпинели, необходимое давление пара компонентов легирующей шихты и отсутствие признаков термического разложения монокристаллов $HgCr_2Se_4$. Результат отжига зависел не столько от упругости пара легирующих добавок, сколько от соотношения масс загруженных кристаллов, галлия и селенида галлия. Значительное изменение свойств монокристаллов после отжига с $Ga+Ga_2Se_3$, несмотря на малое давление пара селенидов, позволяет предположить, что в этом случае протекают транспортные реакции. Параметры кристаллов после отжига, и составы отжиговой смеси указаны в табл. 16.

Видно, что T_C монокристаллов $HgCr_2Se_4$ (обр. №1 и №3)., прошедших отжиг в присутствии отжиговой смеси сложного состава, ($Ga+Ga_2Se_3$) достигает 225 К. Резкое повышение Тс, более чем на 100 К сопровождается столь же

резким ростом электропроводности n-типа на 4-5 порядков, при этом полупроводник становится вырожденным. Наблюдаемый эффект объясняется, как и в случае $CdCr_2Se_4$, усилением ферромагнитного

Таблица 16.

Составы отжиговых смесей и свойства монокристаллов $HgCr_2Se_4$

	Масса, г				параметры МК		
№ обр.	$HgCr_2Se_4$ кристалл	$HgCr_2Se_4$ порошок	Ga_2Se_3	Ga	T_c, K	R_{300K}, Ом	тип n, p
1	0.1027	–	0.01	0.001	220	3-5	n
2	0.1041	–	0.03	0.001	225	3-5	n
3	0.0905	–	0.005	0.001	225	3-5	n
4	0.0913	0.01	0.01	0.001	218	3-5	n
5	0.0932	0.01	0.03	0.001	208	3-5	n
6	0.1014	–	0.02	–	118	$3\cdot10^2$	p
7	0.1039	–	–	–	116	$5\cdot10^2$	p

обмена через электроны проводимости. Для получения монокристаллов $HgCr_2Se_4$ с высокой проводимостью необходимо наличие металлического Ga в отжиговой смеси. Присутствие поликристаллического порошка несколько снижает Тс (обр. №4 и №5), что, по-видимому, связано с повышенным давлением в ампуле в процессе отжига. Отжиг монокристаллов в вакуумированной запаянной ампуле (обр. №7) или в присутствии Ga_2Se_3 (обр. № 6) не вызывает существенного роста T_c и смены типа проводимости, хотя приводит к некоторому ее росту по сравнению с нелегированными монокристаллами.

Отмеченные выше факты указывают на особую роль ионов Ga в наблюдаемом усилении ферромагнитного обмена через электроны проводимости и объясняются с учетом возможности распределения примеси по двум различным кристаллографическим позициям — тетраэдрическим и октаэдрическим. При этом считается, что ионы примеси могут внедряться в соответсвующие пустоты, а также замещать как катионы Hg^{2+}, так и катионы Cr^{3+}. Наиболее вероятно замещение катионов Cr^{3+} ионами Ga^{3+}, так как ионные

радиусы Ga^{3+} и Cr^{3+} очень близки. Ионы Ga^{3+} на месте катионов Cd^{2+} являются донорами и приводят к появлению примесных электронов, а замещая ионы Cr^{3+}, являются именно теми дефектами в спиновой подрешетке, в близи которых и осуществляется косвенный обмен через носители тока n-типа, ответственный за усиление ферромагнитного обмена. Вероятность расположения ионов Ga^{3+} как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях отмечалась другими авторами.

Результаты исследований электрических, магнитных и оптических свойств полученных образцов магнитных полупроводников указывают на возможность создания на их основе важных устройств электронной техники (модуляторы ИК излучения, элементы запоминающих устройств, электробарические преобразователи и др.).

На основе проведенных физико-химических исследований определены оптимальные режимы направленного синтеза из элементов или бинарных соединений для ряда халькогенидных шпинелей. Показано, что этим методом можно синтезировать многокомпонентные твердые растворы.

Для определения условий кристаллизации изучено взаимодействие в системах шпинель - растворитель для кристаллизации из раствора в расплаве и исследована кинетика массопереноса для химических транспортных реакций. Определены оптимальные условия и выращены монокристаллы ряда магнитных полупроводников. Разработаны оригинальные методы выращивания монокристаллов соединения и твердых растворов различного состава.

Изучено влияние высоких температур и давлений на. структуру и свойства поликристаллических халькогенидных шпинелей. Определены области существования соединений со структурой шпинели, что позволило получить керамические образцы магнитных полупроводников со свойствами близкими к свойствам соответствующих монокристаллов.

Исследование физических свойств позволяет рассматривать магнитные полупроводники - халькогенидные шпинели как перспективные материалы для электронной техники. С учетом многоцелевого характера использования

магнитных полупроводников разработка технологии этих материалов даст возможность создания на их основе как активных, так и пассивных элементов интегральных магнитооптических систем.

Выводы.

1. Разработаны физико-химические основы получения магнитных полупроводниковых фаз на основе халькогенидных шпинелей. Проведены систематические исследования физико-химических свойств халькогенидных шпинелей и их твердых растворов с целью определения оптимальных условий получения поли- и монокристаллов, поликристаллических пленок и керамических образцов с заданными физическими характеристиками.

2. Методами физико-химического анализа изучено взаимодействие в системах $FeS - Cr_2S_3$ и $CoS - Cr_2S_3$ и частично посторены диаграммы состояния этих систем. Установлено, что тетрасульфиды дихрома-железа и кобальта разлагаются по перитектической реакции при температурах 1140 и 1390°С соответственно. Области первичной кристаллизации обеих соединений составляют 33 - 40 мол.% Cr_2S_3.

3. Изучены условия образования поликристаллических халькогенидных шпинелей состава $A_{1-x}B_xCr_2X_4$ (A, B=Cu, Zn, Fe, Co, Sn; X=S, Se) в диапазоне концентраций $0 \geq x \geq 1$ из элементов и бинарных соединений и определены оптимальные режимы их направленного синтеза. Методом термогравиметрии исследована термическая стабильность на воздухе халькогенидных шпинелей и их твердых растворов. Установлены зависимости дефицита халькогена от температуры и состава.

4. Статическим компенсационным методом исследована термическая устойчивость в вакууме $CoCr_2S_4$, $FeCr_2S_4$, $Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$, $Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4$, $Hg_{0,5}Cd_{0,5}Cr_2Se_4$, $Hg_{0,92}Ga_{0,08}Cr_2Se_4$, $Hg_{0,9}In_{0,1}Cr_2Se_4$. Предложены схемы диссоциации соединений и твердых растворов. Получены уравнения температурных зависимостей давления пара.

5. С целью определения условий выращивания монокристаллов $CoCr_2S_4$ методом кристаллизации из раствора в расплаве изучено взаимодействие в

системах $CoCr_2S_4$ - $CoCl_2$ и $CoCr_2S_4$ -P (40,5 мол.% $CoCl_2$ + 59,5 мол.% $SrCl_2$). Установлены интервалы температур и концентраций первичного выделения тетрасульфида дихрома-кобальта. Определены оптимальные режимы выращивания монокристаллов $CoCr_2S_4$, $FeCr_2S_4$ и $HgCr_2Se_4$ кристаллизацией из раствора в расплаве хлоридов металлов. Разработан новый универсальный метод выращивания монокристаллов твердых растворов $A_{1-x}B_xCr_2X_4$ (A, B=Cu, Zn, Hg, Cd, Fe, Co, Sn; X=S, Se).

6. Исследована кинетика массопереноса тетраселенидов дихрома-ртути и меди в процессе выращивания монокристаллов методом химических транспортных реакций. Найдены области температур и концентраций переносчика, в которых массоперенос определяется молекулярным потоком, диффузией и конвенцией. Изучено влияние технологических параметров процесса химического транспорта на состав, габитус и размеры монокристаллов халькогенидных шпинелей и их твердых растворов. Найдены оптимальные условия выращивания монокристаллов халькогенидных шпинелей методом химических транспортных реакций как в виде октаэдров, так и в виде пластинок. Разработаны способы получения монокристаллов твердых растворов $A_{1-x}B_xCr_2X_4$ (A,B = Fe, Co, Cu, Zn; X = S, Se).

7. Изучен процесс получения поликристаллических пленок тетрасульфидов дихрома-железа и кобальта методом «взрывной» вакуумной конденсации, а также пленок тетраселенида дихрома-кадмия методом вакуумного испарения из независимых источников. Исследовано влияние термической обработки на структуру и свойства пленок. Получены поликристаллические пленки $FeCr_2S_4$, $CoCr_2S_4$ и $CdCr_2S_4$ стехиометрического состава и физическими свойствами, близкими к свойствам массивных образцов.

8. Изучено влияние высоких давлений и температур на структуру и свойства халькогенидных шпинелей и твердых растворов на их основе. Построены p - T диаграммы тетрасульфидов дихрома-железа и кобальта и определены области температур и давлений существования соединений как в структуре шпинели, так и в моноклинной структуре типа NiAs. Методом горячего прессования получены высокоплотные поликристаллические образцы

магнитных полупроводников, свойства которых близки к свойствам соответствующих монокристаллов.

9. На основе проведенных исследований электрических, магнитных и оптических свойств полученных образцов магнитных полупроводников обоснованы перспективные пути их практического использования в важных устройствах электронной техники и оптики (модуляторы ИК излучения, элементы запоминающих устройств). Изучение влияния высоких давлений (до 10 Гпа) на электросопротивление ряд двойных и тройных халькогенидов показало возможность практического применения этих соединений в качестве датчиков высоких давлений. Исследовано влияние чистоты исходных веществ при выращивании монокристаллов $CdCr_2Se_4$ методом кристаллизации из раствора в расплаве на величину фотоферромагнитного эффекта. Опыты по отжигу монокристаллов в разичных средах показали возможность получения $CdCr_2Se_4$ и $HgCr_2Se_4$ с заданными физическими характеристиками. При этом температуру магнитного упорядочения $CdCr_2Se_4$ можно варьировать в интервале 105 - 172 K, а температуру магнитного упорядочения $HgCr_2Se_4$ - в интервале 116 - 225K.

Содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Индосова В.М., Жуков Э.Г., Калинников В.Т. Система FeS - Cr_2S_3//Журнал неорганической химии. 1982. Т. 17. № 2. С. 533-536.
2. Жуков Э.Г., Индосова В.М., Калинников В.Т. Взаимодействие в системах FeS Cr_2S_3 и CoS – Cr_2S_3 по данным дифференциального термического и рентгенофазового анализов.//Тезисы докл. VIII Всес. конференции по термическому анализу. Москва-Куйбышев. 1982. С. 119.
3. Индосова В.М., Жуков Э.Г., Калинников В.Т. Получение и исследование свойств пленок селенохромита кадмия. //Изв. АН СССР. Неорган, материалы. 1982. Т. 17. №4. С. 689-691.
4. Жуков Э.Г., Индосова В.М., Калинников В.Т. Давление пара тиохромитов железа и кобальта. //Изв. АН СССР. Неорган, материалы. 1982. Т. 17. № 4. С. 688-689.
5. Индосова В.М., Пирогова А.М., Жуков Э.Г., Калинников В.Т. Получение и свойства пленок тиохромита железа.//Изв. АН СССР. Неорган, материалы. 1982. Т. 17. №4. С. 687-688.
6. Жуков Э.Г., Индосова В.М., Аминов Т.Г., Калинников В.Т. Способ получения сульфохромита железа. А. С. 957527 от 07.05.1982.

7. Жуков Э.Г., Индосова В.М., Ольховский В.И., Калинников В.Т. Способ выращивания монокристаллов сульфохромитов железа и кобальта. А. С. № 976730 от 21.07.1982.
8. Жуков Э.Г., Индосова В.М., Калинников В.Т. Давление пара над тиохромитами железа и кобальта. //Тезисы докладов III Всес. конференции «Термодинамика и полупроводниковое материаловедение». Москва. 1983.
9. Индосова В.М., Сухвало СВ., Зуб. Е.М., ЖуковЭ.Г., Аминов Т.Г., Калинников В.Т. Получение и свойства монкокристаллов сульфохромита железа. //Изв. АН СССР. Неорган, материалы. 1983. Т. 18. № 2. С. 197-199.
10. Костюк Я.И., Жуков Э.Г., Аминов Т.Г., Юрин Н.М.Шаханов А.В., Калинников В.Т. Получение и свойства монокристаллов тиохромита меди.// Изв. АН СССР. Неорган, материалы. 1984. Т. 19. № 2. С. 343-346.
11. Жуков Э.Г., Костюк Я.И., Аминов Т.Г., Калинников В.Т. Способ получения кристаллов сульфохромита меди. А. С. № 1127343 от 01.09.1984.
12. Жуков Э.Г., Левшин В.А., Катугин А.С., Федоров В.А. Способ получения дисульфида олова. А.С. 1067033 от 22 03.1984.
13. Жуков Э.Г., Давыдов В.А., Левшин В.А., Полуляк Е.С., Филатов А.В., Федоров В.А. Получение поликристаллического С о С ^ методом горячего прессования и его свойства. //Изв. АН СССР. Неорган, материалы. 1986. Т. 22. № 3 .С.384-386.
14. Жуков Э.Г., Полуляк Е.С., Левшин В.А., Федоров В.А. Термический анализ систем, содержащих сульфохромиты железа и кобальта. // Тезисы докладов DC Всесоюзного совещания по термическому анализу. Ужгород. 1985.
15. Жуков Э.Г., Полуляк Е.С., Левшин В.А., Давыдов В.А., Курбанклычев И., Саныгин В.П., Квардаков А.М., Федоров В.А. Физико-химические основы получения магнитополупроводниковых материалов методом горячего прессования. // Тезисы докладов III Всесоюзной конференции» Термодинамика и материаловедение полупроводников». Москва. 1986. Т. 2. С. 133.
16. Полуляк Е.С., Жуков Э.Г., Левшин В.А., Федоров В.А. Система СоСЬ - $CoCr_2S_4$. //Журнал неорган, химии. 1986. Т. 22. № 5. С. 1354-1355.
17. Вельский Н.К., Веселаго В.Г., Виноградова Г.И., Губская Г.Ф., Жуков Э.Г., Менщикова Т.К., Очертянова Л.И., Федоров В.А. Нестехиометрия тетраселенида дихрома-кадмия и фотоферромагнитный эффект. // Изв. АН СССР. Неорган, материалы. 1986. Т.22. № 7. С.1210-1212.
18. Скоропанов А.С., Жуков Э.Г., Валевский Б.Л., Федоров В.А. Получение халькогенидов с использованием сверхвысоких давлений//Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. Караганда. ППО. 1986. С. 173.
19. Жуков Э.Г., Левшин В.А., Полуляк Е.С., Курбанклычев И., Саныгин В.П, Квардаков А.М. Физико-химические основы получения монокристаллов магнитных полупроводников со структурой шпинели кристаллизацией из раствора в расплаве. //Тезисы докладов II Всес. конференции «Материаловедение халькогенидных и кислородсодержащих полупроводников». Черновцы. 1986. Т. 1. С. 227.
20. Левшин В.А., Жуков Э.Г., Федоров В.А., Курбанклычев И. Взаимодействие в системе тетраселенид дихрома-ртути - хлорид кадмия//Тезисы докладов I

Всес. школы по термодинамике и технологии полупроводниковых кристаллов и пленок. Ивано-Франковск. 1986].
21. Жуков Э.Г., Полуляк Е.С., Курбанклычев И., Федоров В.А. Способ выращивания монокристаллов двойных сульфохромитов железа и кобальта. А.С. №1429623 от 04.12.86.
22. Жуков Э.Г., Полуляк Е.С., Левшин В.А., Федоров В.А. Способ получения халькогенидных хромовых шпинелей. А. С. № 1431369 от 23.07.86.
23. Полуляк Е.С., Жуков Э.Г., Вельский Н.К., Очертянова Л.И., Федоров В.А. Взаимодействие в системе шпинель-растворитель. // Журн. Неорган, химии. 1987. Т. 23. № 9. С. 2325-2326.
24. Жуков Э.Г., Левшин В.А., Полуляк Е.С., Курбанклычев И., Давыдов В.А., Федоров В.А. Получение $HgCr_2Se_4$ методом горячего прессования и его свойства. //Изв. АН СССР. Неорган, материалы. 1987. Т. 23. С. 860-861.
25. Скумс В.Ф., Полуляк Е.С., Аллазов М.Р., Жуков Э.Г., Скоропанов А.С., Вечер А.А., Федоров В.А. Электросопротивление некоторых бинарных и тройных халькогенидов со структурой NiAs и шпинели при высоких давлениях. //Изв. АН СССР. Неорган, материалы. 1987. Т. 23. № 10. С.1740-1743.
26. Жуков Э.Г., Левшин В.А., Полуляк Е.С., Федоров В.А. Физико-химические проблемы магнитных материалов на основе тетрахалькогенидов дихрома-железа, кобальта, ртути и твердых растворов на их основеУ/Тезисы докладов V Всес. конференции «Тройные полупроводники и их применение». Кишинев. 1987. Т. 1. С. 37.
27. Вельский Н.К., Очертянова Л.И., Жуков Э.Г., Жегалина В.А., Федоров В.А. Некоторые проблемы нестехиометри магнитных полупроводников.// Тезисы докладов V Всес. конференции «Тройные полупроводники и их применение». Кишинев. 1987. Т. 1.С. 136.
28. Полуляк Е.С., Плоткин М.А., Жуков Э.Г. Получение, состав и свойства монокристаллов $CoCr_2S_4$. // Изв. АН СССР. Неорган, материалы. 1987. Т. 23. № 8. С. 1388-1390.
29. Жуков Э.Г., Левшин В.А., Курбанклычев И., Полуляк Е.С., Константинов В.В., Федоров В.А. Способ выращивания монокристаллов магнитного полупроводника - селенохромита ртути и меди. А. С. № 1549136 от 15.07.88.
30. Полуляк Е.С., Жуков Э.Г., Саныгин В.П., Квадраков А.М., Федоров В.А. Получение, состав и термическая устойчивость твердых растворов $Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$ и $Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4$.//Журн. неорган. Химии. 1988. Т. 33. № 12. С. 3157-3162.
31. Веселаго В.Г., Виноградова Г.И., Гармонов А.А.. Кузьминов Ю.С., Жуков Э.Г., Курбанклычев И., Левшин В.А., Рудов С.Г. Фотоиндуцированное увеличение намагниченности в области фазового перехода в ферромагнитных полупроводниках $CdCr_2Se_4$ и $HgCr_2Se_4$, легированных галлиемУ/Физика твердого тела. Препринт ИОФАН. 1988. С.22.
32. Полуляк Е.С., Мистрюков В.Э., Левшин В.А., Жуков Э.Г., Михайлов Ю.Н. Химический транспорт тетраселенида дихрома-ртути. // Изв. АН СССР. Неорган, материалы. 1988. Т. 24. № 6. С. 921-924.
33. Жуков Э.Г., Полуляк Е.С., Федоров В.А. Выращивание монокристаллов тетрахалькогенидов дихрома-железа и кобальта и твердых растворов на их

основе.// Тезисы докладов VII Всес. конференции по физике, химии и практическому применению халькогенидов. Ужгород. 1988. С. 115.
34. Королева Л.И., Михеев М.Г., Флорентьева Н.В., Жуков Э.Г., Левшин ВА, Полуляк Е.С. Магнетотермоэдс и эффект Холла в магнитном полупроводнике $HgCr_2Se_4$. //Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 3. С. 743-750.
35. Губская Г.Ф., Менщикова Т.К., Жуков .Э.Г., Федоров В.А. Процесс взаимодействия железа, олова и серы. /Яезисы докладов XTV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва. Наука. 1989. № 2. С. 237.
36. Федоров В.А., Жуков Э.Г., Левшин В.А., Кеслер Я.А., Полуляк Е.С. Магнитные полупроводники со структурой шпинели - материалы электронной техникиУ/Фундаментальные науки - народному хозяйству. М.: Наука. 1990. С.230-231. *г*
37. Курбанклычев И., Жуков Э.Г., Полуляк Е.С, Бурдина К.П., Левшин В.А. Получение и свойства высокоплотных поликристаллических образцов твердого раствора $Cu_{0,3}Co_{0,7}Cr_2S_4$.//Журнал неорган, химии. 1990. Т. 35. № 2.С. 297-299.
38. Левшин В.А., Курбанклычев И., Жуков Э.Г., Полуляк Е.С, Очертянова Л.И., Вельский Н.К., Федоров В.А. Получение, состав и термическая устойчивость твердых растворов $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$.//Журнал неорган, химии. 1990. Т.35. №3.С.569-574.
39. Сухорукое Ю.П., Лошкарева Н.Н., Трофимов А.И., Жуков Э.Г., Левшин В.А., Самохвалов А.А. Мапгатоуправляемый модулятор ИК излучения на токих монокристаллах $HgCr_2Se_4$. //Тезисы докладов XII Всес. школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники». Новгород. 1990. Т. 2. С. 77.
40. Веселаго В.Г., Виноградова Г.И., Гармонов А.А., Рудов С.Г., Жуков Э.Г., Курбанклычев И., Левшин В.А. Фотоиндуцированное увеличение намагниченности в области фазового перехода в ферромагнитных полупроводниках $CdCr_2Se_4$ и //$HgCr_2Se_4$. экспериментальной и теоретической физики. 1990. Т. 97. № 2. С. 559-565.
41. Федоров В.А., Жуков Э.Г., Полуляк Е.С Физико-химические основы получения тетрасульфидов дихрома-железа и кобальта и твердых растворов на их основе //Тезисы докладов VIII Международной конференции по тройным и многокомпонентным соединениям. Кишинев. 1990. С. 97.
42. Жуков Э.Г., Федоров В.А., Полуляк Е.С Магнитны полупроводники - халькогенидные шпинели. М.: Знание (подписная научно-популярная серия). 1991. №10. С 33.
43. Менщикова Т.К., Вельский Н.К., Валиханова Н.Х., Виноградова Г.И., Гаврилова М.М., Губская Г.Ф., Жуков Э.Г., Веселаго В.Г., Федоров В.А. Чистота исходных веществ и фотоферромагнитный эффект в тетраселениде дихрома-кадмия.//Высокочистые вещества. 1991.№ 6. С. 36-41.
44. Жуков Э.Г., Полуляк Е.С, Саныгин В.П., Квардаков А.М., Мистрюков В.Э., Михайлов Ю.Н., Федоров В.А. Влияние давления и температьуры на свойства и структуру тетрасульфида дихрома железа. 1991. Т. 36. № 7. С. 1689-1692.
45. Левшин В.А., Мистрюков В.Э., Жуков Э.Г., Полуляк Е.С, Курбанклычев И., Михайлов Ю.Н., Федоров В.А. Получение, свойства и структура твердых растворов на основе тетраселенида дихрома-ртути.//Журн. неорган, химии. 1991. Т. 36. № 8. С. 1938-1943.

46. Менщикова Т.К., Губская Г.Ф., Жуков Э.Г., Федоров В.А. Исследование разреза FeS - SnS системы Fe - Sn - S. Неорган, материалы. 1992. Т. 28. № 8. С. 1609-1612.

47. Федоров В.А., Жуков Э.Г., Левшин В.А., Полуляк Е.С. Материаловедение магнитных полупроводников на основе тетрахалькогенидов дихрома-железа, кобальта и ртути. //Термодинамика и материаловедение полупроводников. М.: Мир. 1992. С. 322-355.

48. Volkov V.V., Van Heurck C, Van Landuyt J., Amelinckx S., Zhukov E.G., Polulyak E.S., Novotortsev V.M. Electron Micrscopy and X-ray Study of the Growth of $FeCr_2S_4$ Spinel Single Crystals by Chemical Vapour Travsport.//Cryst. Res. Technol. 1993. V. 28. № 8. P. 1951-1061.

49. Жуков Э.Г., Полуляк Е.С, Варнакова П С, Федоров В.А. Получение и термическая устойчивость твердых растворов $Cu_{1-x}Zn_xCr_2Se_4$.//Журн. неорган, химии. 1993. Т. 38. № 1. С. 167-168.

50. Веселаго В.Г., Виноградова П К, Гармонов А.А., Жуков Э.Г., Рудов СП Фотоиндуцированное увеличение намагниченности в области фазового перехода в ферромагнитных полупроводниках $CdCr_2Se_4$ и $HgCr_2Se_4$. //Труды ИОФАН. 1993. Т. 44. С.76-86.

51. Менщикова Т.К., Губская Г.Ф., Жуков Э.Г., Федоров В.А. Взаимодействие в системе Fe - Sn - 8.//Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 1. С. 33-46.

52. Тархов Д.А., Виноградова Г.И., Веселаго В.Г., Менщикова Т.К., Губская Г.Ф., Жуков Э.Г. Повышение температуры Кюри $CdCr_2Se_4$ при легировании галлиемУ/Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 4. С. 484-488.

53. Варнакова Г.С., Жуков Э.Г., Федоров В.А. Синтез и термическая стабильность на воздухе твердых растворов $Cu_{1-x}Sn_xCr_2Se_4$..//Высокочистые вещества. 1996. № 4. С 85-87.

54. Жуков Э.Г., Федоров В.А., Полуляк Е.С. Магнитные полупроводники со структурой шпинели: синтез, выращивание монокристаллов, свойства.// Тез. докл. V международной конференции "Термодинамика и материаловедение полупроводников". Москва. 1997. С. 11.

55. Vinogradova G.I., Veselago V.G., Ansina L.V., Zhukov E.G., Menshikova T.K. The influence of conductive electrons on the Curie temperature of Ga-dopped magnetic semiconductor $CdCr_2Se_4$.//Тез. докл. по тройным и сложным полупроводникам. Salford. 19977. P. 128.

56. Жуков Э.Г., Полуляк Е.С, Варнакова П С, Федоров В.А. Исследование стабильности халькогенидных шпинелей при нагревании на воздухе. // Журнал «Неорганические материалы», 1997. Т.33. №8. С939.

57. Виноградова Г.И., Веселаго В.Г., Анзина Л.В., Жуков Э.Г., Менщикова Т.К. Температура фазового перехода магнитного полупроводника $HgCr_2Se_4$, легированного галлием в процессе отжига.//Тез. докл. XVI международной школы-семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники". Москва. 1998. С. 628.

58. Жуков Э.Г., Федоров В.А., Полуляк Е.С, Варнакова Г.С. Магнитные полупроводники со структурой шпинели.//Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва 1998. С. 628.

59. Федоров В.А., Жуков Э.Г., Полуляк Е.С. Магнитные полупроводники со структурой шпинели: синтез и выращивание монокристаллов.// Журнал «Неорганические материалы». 1998. Т.34. №9. С.1037.
60. Веселаго В.Г., Виноградова Г.И., Анзина Л.В., Глушков М.В., Жуков Э.Г., Менщикова Т.К. Усиление ферромагнитного обмена в магнитных полупроводниках $CdCr_2Se_4$ и $HgCr_2Se_4$. //Тезисы докладов П Международной конференции по магнитоэлектронике. Екатеринбург. 2000. С. 47.
61. Бадаев А.Д., Жуков Э.Г. Иванова Н.Б., Казак Н.В., Овчинников С.Г., Попел Е.П. О возможности двухфазного магнитного состояния в катионзамещенной халькогенидной шпинели $Cu_xZn_{1-x}Cr_2Se_4$.//Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 6. С. 1053-1056.
62. Веселаго В.Г., Виноградова Г.И., Анзина Л.В., Глушков М.В., Жуков Э.Г., Менщикова Т.К. Рост температуры Кюри магнитного полупроводника $CdCr_2Se_4$(Ga).//Тезисы докладов конференции «Физика электронных материалов» (ФИЭМ 02). Калуга. 2002.
63. Vinogradova G.I., Veselago V.G., Ansina L.V., Glushkov M.V., Zhukov E.G., Menshikova T.K., Gubskaya. Ferromagnetic exchange increase in Ga-dopped magnetic semiconductor $CdCr_2Se_4$ and $HgCr_2Se_4$.//ICSS'2OO2. 14-18.10 2002. Zacopane. Poland. Programm in abstract "B" 38. P. 166.
64. Fedorov V.A., Kesler Ya.A., Zhukov E.G. Magnetic Semiconducting Chalcogenide Spinels: Preparation and Physical Chemistry.//Inorganic Manerials. 2003. V. 39. Suppl. 2. P. 568-588.

Принято к исполнению 15/10/2004 Заказ № 377
Исполнено 16/10/2004 Тираж: 130 экз.,

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 747-64-70
(095)318-40-68
www autoreferat.ru

#20176

РНБ Русский фонд

2005-4
21614