

УДК 541.123.3

ТЕРМИЧЕСКИЙ ОТЖИГ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ МАГНИТНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА CdCr_2Se_4

© 2019 г. Г. И. Виноградова¹, *, Л. В. Анзина¹, Т. К. Менщикова², В. А. Федоров², **

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. П.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: givin39@mail.ru

**e-mail: fedorov@igic.rus.ru

Поступила в редакцию 01.11.2018 г.

После доработки 19.04.2019 г.

Принята к публикации 06.06.2019 г.

Показана возможность легирования монокристаллов (МК) CdCr_2Se_4 элементами III группы Ga, In, Al в процессе отжига. Установлена связь между условиями отжига, составом отжиговой смеси и свойствами МК. Определены составы отжиговых смесей, обеспечивающие возможность получения МК CdCr_2Se_4 со значительно возросшей температурой Кюри. Проведены многоэтапные отжики, осуществляемые последовательно на одних и тех же образцах, позволившие установить роль каждого из компонентов смесей.

Ключевые слова: ферромагнитный полупроводник CdCr_2Se_4 , шпинели, температура Кюри, магнитный момент, легирование, отжиг

DOI: 10.1134/S0002337X19110150

ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнитный полупроводник CdCr_2Se_4 с T_C , равной 130 К, является наиболее хорошо изученным представителем класса магнитных полупроводников со структурой нормальной шпинели с ярко выраженными полупроводниковыми свойствами. Одновременное наличие магнитной и электрической подсистем приводит к возникновению ряда специфических особенностей, включая новые магнетоэлектрические и магнитооптические явления. В [1] рассмотрено влияние термообработки на электрические и магнитные свойства пленок CdCr_2Se_4 . Различные способы легирования, изовалентные замещения, внедрения, а также отклонения от стехиометрии по всем трем компонентам в пределах области гомогенности [2] существенно влияют как на электрические, так и на магнитные характеристики исследуемого материала.

Как известно, характер и температуру магнитного упорядочения в халькогенидных шпинелях определяют сверхобменные взаимодействия, поэтому внесение примесных ионов может приводить к изменению магнитных характеристик кристалла вследствие локального искажения кристаллической решетки и изменения характера распределения электронной плотности.

Известно, что легирование монокристаллов (МК) CdCr_2Se_4 элементами третьей группы — Ga [3] и In [4] — приводит к понижению температуры Кюри, при этом сопротивление остается неизменно высоким. В кристаллах CdCr_2Se_4 , легированных Ga и обладающих *n*-типом проводимости, наблюдался ряд особенностей электрических и гальваномагнитных характеристик, возникающих только при дефиците селена Se. В МК, содержащих малые добавки Ga, наблюдался эффект фотоиндуцированной намагниченности в окрестности фазового перехода, что соответствует повышению температуры Кюри на ~ 1 К [5] при концентрации фотовозбужденных (неравновесных) носителей порядка 10^{19} см⁻³. Следует отметить, что в нелегированных галлием МК CdCr_2Se_4 увеличение T_C как под действием света, так и при высокой концентрации носителей тока (дефицит Se) не зафиксировано.

В [6] была теоретически показана роль косвенного обмена через электроны вблизи дефекта, а также его влияние на магнитное упорядочение кристалла, приводящее к увеличению T_C . Поэтому возможность создания высокой концентрации равновесных носителей заряда и изучение их влияния на магнитный обмен в кристаллах CdCr_2Se_4 ,

легированных галлием, представляет большой интерес.

Обычно легирование галлием проводили в процессе синтеза МК, однако такие кристаллы, как правило, были мелкими, плохо ограниченными, с раковинами и трещинами, и их качество снижалось по мере увеличения содержания Ga. Поэтому целесообразно легирование CdCr_2Se_4 галлием путем отжига в его парах или парах его соединений, позволяющее сохранить размеры, форму и качество кристаллов, характерные для чистого материала. Действительно, в результате отжига в присутствии смеси $\text{Ga}_2\text{Se}_3 + \text{Ga}$ были получены МК CdCr_2Se_4 , легированные Ga, с резко возросшей температурой фазового перехода (из парамагнитного в ферромагнитное состояние): от 130 до 172 К [7]. Установлено, что увеличение T_C связано с ростом ферромагнитного обмена за счет значительного (на четыре–шесть порядков) роста электронной проводимости.

Цель настоящей работы – показать возможность и преимущества отжига как метода осуществления целенаправленного легирования, замещения и вариации стехиометрии. Особое внимание уделено легированию в отжиговых смесях сложного состава и изучению влияния отдельных компонентов смеси на свойства МК при последовательном отжиге.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования отбирали качественные МК CdCr_2Se_4 с естественной огранкой и размером ребра октаэдра 1.5–2 мм, выращенные методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве по методике [8].

Легирование МК CdCr_2Se_4 проводилось путем отжига в присутствии смесей различного состава: *B* – галлий Ga, индий In, алюминий Al, а также Ga_2Se_3 , In_2Se_3 , Al_2Se_3 (A_2Se_3) и Se как индивидуально, так и в различных комбинациях. Ga_2Se_3 , In_2Se_3 и Al_2Se_3 синтезировали из исходных элементов, при этом использовали Ga, In и Al особой чистоты 5N и селен квалификации “с. в. ч.”

МК CdCr_2Se_4 и порошок данной шпинели (для уменьшения испарения летучих компонентов из основного МК), а также компоненты отжиговой смеси загружали в отдельные лодочки из плавленного кварца (рис. 1) и помещали в кварцевую ампулу, откачиваемую до давления 5×10^{-3} Па. Навеска МК составляла 0.1–0.13 г. Отжиг проводили в горизонтальной печи с последующим быстрым охлаждением на воздухе. Температура и длительность процесса обеспечивали достаточную скорость диффузии примесей в МК, необходимое давление паров компонентов легирующей шихты и отсутствие признаков термического разложения основного материала. При этом происходило

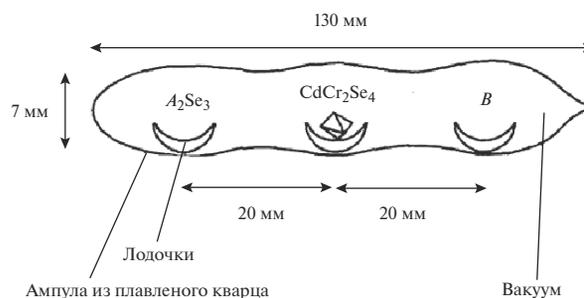


Рис. 1. Схема отжига МК CdCr_2Se_4 .

значительное изменение свойств МК после отжига с Ga_2Se_3 и с In_2Se_3 , зависящее от количественного соотношения масс кристаллов и легирующих добавок. После отжига поверхность кристаллов, свойства которой могли существенно отличаться от объемных, подвергалась механической шлифовке и полировке или травлению (три части HCl и одна часть HNO_3).

МК исследовались методом рентгеновской дифракции на различных этапах обработки. Количество примесей Ga и In в МК, прошедших термическую обработку, определялось на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ-2, на атомно-абсорбционном спектрометре, а также методами химического анализа. Химический состав определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре фирмы Perkin–Elmer модели 303, в пламени ацетилен + воздух. Точность определения элементов (относительное стандартное отклонение) составляла для кадмия 0.006, хрома – 0.004, селена – 0.007.

Измеряли электрическое сопротивление исходных и отожженных образцов и его температурный ход от комнатной до азотной температуры и определяли тип проводимости по знаку эффекта Зеебека.

Температуру Кюри МК определяли высокочастотным методом в слабых магнитных полях по изменению магнитной проницаемости $\mu(T)$ образца в области фазового перехода [9]. МК, находящийся внутри катушки индуктивности, помещали в прокачанной азотный криостат, температура внутри которого менялась в диапазоне 77–300 К. Вид температурной зависимости частоты автогенератора в области фазового перехода (ферромагнетик–парамагнетик) позволял судить о степени однородности магнитных свойств в объеме образца. Абсолютная точность измерения T_C 1–2 К, разрешение по температуре и воспроизводимость 0.3 К. Таким образом, можно сравнивать T_C двух образцов с точностью 0.5 К. Скорость разгерметизации температуры выбиралась так, чтобы температурный градиент между образцом и термопарой не превышал 0.2 К. Температура определялась тер-

Таблица 1. Результаты поэтапного отжига МК CdCr₂Se₄ в различных смесях

| | | | |
|--|--|--------|--------|
| Нелегированные МК CdCr ₂ Se ₄ (масса, г) | 0.1207 | 0.1121 | 0.1143 |
| R , Ом | $10^6 (R_{300}) \rightarrow 10^8 (R_{77})$ | | |
| T_C , К | 130 | | |
| I этап – отжиг с Ga₂Se₃ | | | |
| Ga ₂ Se ₃ (масса, г) | 0.010 | 0.020 | 0.030 |
| R , Ом | $10^3 (R_{300}) \rightarrow 10^5 (R_{77})$ | | |
| T_C , К | 120 | 110 | 100 |
| II этап – отжиг с Ga | | | |
| Ga (масса, г) | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| R , Ом | $0.1 (R_{300}) \rightarrow 0.1 (R_{77})$ | | |
| T_C , К | 153 | 165 | 172 |
| III этап – отжиг с Se | | | |
| Se (масса, г) | 0.015 | 0.004 | 0.01 |
| R , Ом | $10^7 (R_{300}) \rightarrow 10^9 (R_{77})$ | | |
| T_C , К | 100 | 90 | 100 |

мопарой (Fe/FeAu) (Cu/CuFe), установленной вблизи кристалла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для легирования галлием МК CdCr₂Se₄ была использована смесь сложного состава Ga₂Se₃ + Ga, как и в случае легирования в процессе роста. Оказалось, что МК, прошедшие отжиг, характеризуются резким ростом температуры фазового перехода T_C (из парамагнитного в ферромагнитное состояние) от 130 до 172 К и увеличением (на четыре–шесть порядков) электронной проводимости. При этом полупроводник становится вырожденным. Таким образом, для магнитного полупроводника CdCr₂Se₄ был обнаружен принципиально новый эффект, заключающийся в усилении ферромагнитного обмена, связанного с включением косвенного обмена через электроны проводимости. Данный результат оказалось возможным получить только в случае проведения легирования галлием в процессе отжига. Так, в целях понимания роли каждого из компонентов отжиго-

вой смеси нами был проведен отжиг МК CdCr₂Se₄ в три этапа (табл. 1).

Для удобства сравнения величины навесок даны в расчете на 0.12 г чистого МК.

Из табл. 1 видно, что на первом этапе МК CdCr₂Se₄ отжигались только в присутствии Ga₂Se₃ и что МК, прошедшие отжиг, остаются высокоомными, а их T_C падает с ростом количества Ga₂Se₃ в шихте в соответствии с увеличением содержания Ga в МК. Этот эффект был ранее установлен для МК, легированных в процессе роста [7].

На втором этапе те же самые кристаллы, первоначально легированные Ga, в процессе отжига с Ga₂Se₃ (I этап) и обладающие пониженной $T_C < 130$ К, подвергались отжигу в присутствии металлического Ga (II этап). В результате были получены МК CdCr₂Se₄ с высокой T_C и резко возросшей проводимостью n -типа, при этом полупроводник становился вырожденным. Отметим, что чем ниже температура Кюри повторно отжигаемых в присутствии металлического галлия Ga кристаллов, тем выше T_C у МК, полученных на заключительном этапе. Самой низкой $T_C = 100$ К на I этапе соответствует самая высокая $T_C = 172$ К на II этапе. Следовательно, возникающее усиление ферромагнитного обмена за счет электронов проводимости не только обеспечивает рост T_C от 130 К (нелегированный кристалл), но также компенсирует ранее полученное уменьшение T_C (I этап). Становится ясно, что необходимым условием роста T_C МК является наличие в отжиговой смеси металлического Ga (II этап, табл. 1). Дальнейшее увеличение количества исходного Ga при отжиге не приводит к росту T_C . Наименьший рост T_C (142 К) (образец 4, табл. 2) дает отжиг МК в парах металлического Ga, хотя при этом проводимость достигает той же величины, что и в МК с $T_C = 172$ К.

Такой отжиг дал возможность не только получать кристаллы, легированные Ga, со свойствами, аналогичными свойствам кристаллов, легированных в процессе роста, но и реализовать эффект усиления ферромагнитного обмена за счет взаимодействия равновесных носителей заряда с локализованными спинами магнитных ионов хрома, приводящий к росту T_C .

Эти результаты дают основание предположить, что для получения МК CdCr₂Se₄ с высокой проводимостью n -типа могут быть использованы другие элементы III группы Таблицы Менделеева, такие как In и Al. Основные результаты отжига МК CdCr₂Se₄ с In, Ga, Al, Ga₂Se₃, In₂Se₃ и отжиговыми смесями, состоящими из различных их комбинаций, представлены в табл. 2.

Наличие примеси Ga и In в МК, прошедших термическую обработку, определялось на лазерном масс-спектрометре, на атомно-абсорбцион-

Таблица 2. Параметры МК, прошедших отжиг, и составы отжиговой шихты

| Образец | CdCr ₂ Se ₄ | Ga | Ga ₂ Se ₃ | T _C | R ₃₀₀ , Ом | R ₇₇ , Ом | Тип проводимости |
|---------|-----------------------------------|-------|---------------------------------|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| 1 | Нелегированный МК | — | — | 128.5 | 10 ⁸ | >10 ⁹ | <i>p</i> |
| 2 | 0.1020 | — | 0.02 | 100 | 10 ⁶ | 10 ⁸ | <i>n</i> |
| 3 | 0.1086 | 0.001 | 0.02 | 172 | ~10 ⁻¹ | ~10 ⁻¹ | <i>n</i> |
| 4 | 0.1034 | 0.001 | — | 142 | ~10 ¹ | ~10 ¹ | <i>n</i> |
| | | In | In ₂ Se ₃ | | | | |
| 5 | 0.1164 | | 0.01 | 113.5 | 2 × 10 ³ | 5 × 10 ⁴ | <i>p</i> |
| 6 | 0.1128 | 0.001 | 0.01 | 115 | ~10 ² | ~4 × 10 ⁴ | <i>n</i> |
| 7 | 0.1158 | 0.001 | — | 125 | ~10 ¹ | ~10 ¹ | <i>n</i> |
| | | In | Ga ₂ Se ₃ | | | | |
| 8 | 0.1227 | 0.002 | 0.02 | 165 | ~10 ⁰ | ~10 ⁰ | <i>n</i> |
| | | Al | Ga ₂ Se ₃ | | | | |
| 9 | 0.1308 | 0.003 | | 75 | ~5 × 10 ¹ | 10 ² –10 ³ | <i>n</i> |
| 10 | 0.1354 | 0.005 | 0.02 | 172 | ~10 ¹ | ~5 × 10 ¹ | <i>n</i> |
| | | Cd | Ga ₂ Se ₃ | | | | |
| 11 | 0.1314 | 0.002 | 0.02 | 163 | ~10 ⁰ | ~10 ⁰ | <i>n</i> |
| 12 | 0.1685 | 0.003 | — | 128 | ~10 ⁰ –10 ¹ | ~10 ⁰ –10 ¹ | <i>n</i> |

Примечание. Все образцы отжигались при температуре 700°C в течение 7–14 суток; указаны массы компонентов смесей в граммах.

ном спектрометре, а также методами химического анализа. Было установлено, что концентрация галлия в кристаллах, отожженных в присутствии Ga₂Se₃, менялась от тысячных процентов до 1–2% в зависимости от количества Ga₂Se₃ в шихте. Методом рентгеновской дифракции было показано, что МК, прошедшие все виды отжига, сохраняют структуру нормальной шпинели.

Таблица 3. Характеристика основных и легирующих элементов, входящих в состав шпинели CdCr₂Se₄ (AB₂X₄)

| Позиция | Ион | Степень окисления | Ионный радиус, Å |
|---------|-----|-------------------|------------------|
| A | Cd | 2+ | 0.99 |
| | Ga | 3+ | 0.62 |
| | In | 3+ | 0.92 |
| | Al | 3+ | 0.57 |
| B | Cr | 3+ | 0.64 |
| X | Se | 2– | 1.93 |

Из анализа результатов, представленных в табл. 2, видно, что при отжиге МК с In₂Se₃, In + In₂Se₃ а также In и Al наблюдается только падение T_C. Однако присутствие In и Al, как и Ga, приводит к значительному росту проводимости *n*-типа. Поэтому для этих двух образцов был проведен повторный отжиг с Ga₂Se₃, что привело к резкому росту T_C, как и в случае отжига нелегированных МК CdCr₂Se₄ в присутствии отжиговых смесей комбинированных составов: Ga + Ga₂Se₃, In + Ga₂Se₃, Al + Ga₂Se₃ (образцы 3, 8, 10 из табл. 2). Описанные факты указывает на особую роль ионов Ga в наблюдаемом усилении ферромагнитного обмена через электроны проводимости. Наиболее вероятно изовалентное замещение ионов Cr³⁺ ионами Ga³⁺, т. к. их ионные радиусы близки (табл. 3).

Замещение ионов Cr³⁺ ионами Ga³⁺ в октаэдрических позициях должно приводить к разбавлению магнитной подрешетки исходного монокристалла, ослаблению обменного взаимодействия и, как следствие, к понижению температуры Кюри и магнитного момента, что и установлено экспериментально (рис. 2).

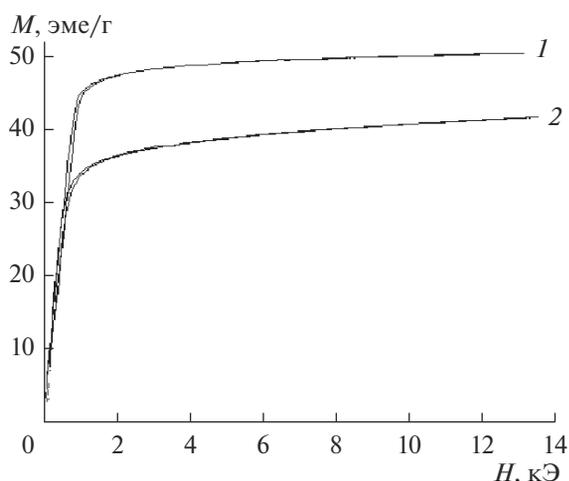


Рис. 2. Кривые зависимости намагниченности $M(H)$: 1 – исходный образец CdCr_2Se_4 ($T_C = 129$ К), 2 – образцы после отжига с Ga_2Se_3 ($T_C = 110$ К).

При изовалентном замещении должно сохраняться неизменным сопротивление, характерное для нелегированного МК, что и наблюдается экспериментально в случае отжига в присутствии Ga_2Se_3 . По-видимому, ионы Ga^{3+} на месте иона Cr^{3+} и являются теми дефектами, вблизи которых возникает эффективный косвенный обмен через электроны проводимости, приводящий к росту T_C , что теоретически было предсказано Э.Л. Нагаевым. Остается открытым вопрос об источнике возникновения электронов, которые обеспечивают усиление ферромагнитного обмена.

Как показывает опыт, отжиг в присутствии металлических In, Ga, Al способствует резкому росту проводимости n -типа, что можно объяснить замещением ионов Cd^{2+} в тетраэдрических позициях ионами In^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , которые при этом являются донорами. С другой стороны, отжиг в парах металлического кадмия приводит к незначительному, не превышающему 2 К, падению T_C и появлению высокой концентрации носителей n -типа, связанной с дефицитом Se. При этом на стенках ампулы и на поверхности образцов образуется серый налет CdSe . Повторный отжиг этих МК в присутствии Ga_2Se_3 позволяет получить CdCr_2Se_4 со значительно возросшей $T_C = 165$ К (табл. 2).

Отметим, что отжиг в присутствии металлических In, Ga, Al, вероятно, тоже может привести к образованию селенидов и, тем самым, к дефициту Se. Образование селенидов подтверждено экспериментально. Возможно, образование дефицита Se, возникающего в процессе отжига МК CdCr_2Se_4 в парах металлов, является причи-

ной резкого роста (на несколько порядков) концентрации электронов.

Действительно, отжиг МК с повышенной $T_C = 172$ К в парах Se (табл. 1, этап III) подтвердил эти предположения. Сопротивление МК резко возросло и достигло величины, характерной для МК, прошедших отжиг с Ga_2Se_3 , а T_C стремительно упала до 100 К ($T_{C\text{max}} = 172$ К). Аналогичный отжиг в парах Se был проведен для всех МК с высокой T_C . Полученные результаты были подобны указанным выше. Основываясь на этом, можно сделать вывод, что основным источником высокой концентрации носителей заряда n -типа является дефицит Se, возникающий в процессе отжига МК в присутствии Al, In, Ga и Cd.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отжиг оказался единственным возможным способом реализовать в магнитном полупроводнике CdCr_2Se_4 косвенный обмен, который осуществляется вблизи дефектов в спиновой подрешетке через равновесные электроны проводимости, что и приводит к усилению ферромагнитного обмена и, как следствие, к росту T_C .

Установлено, что максимальный рост T_C вплоть до 172 К наблюдался при отжиге нелегированных МК CdCr_2Se_4 лишь в присутствии отжиговых смесей следующих комбинированных составов: Ga + Ga_2Se_3 , Al + Ga_2Se_3 , In + Ga_2Se_3 , Ga_2Se_3 . Проведение поэтапного отжига МК для всех составов позволило определить роль каждого из компонентов отжиговых смесей: при отжиге с Ga_2Se_3 ионы Ga^{3+} замещают ионы Cr^{3+} и являются дефектами в спиновой решетке, а при отжиге с Ga, Al, In, Cd образуются равновесные носители тока, ответственные за усиление ферромагнитного обмена.

Этот метод обладает рядом преимуществ: позволяет работать с малым количеством образцов, сокращает время получения образцов с заданными свойствами, а также дает возможность проведения последовательных отжигов одного и того же кристалла в разных условиях с целью выяснения причин изменения свойств данного материала.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа в части синтеза шпинели выполнена в рамках Госзадания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чжан А.В. Процессы перемагничивания и доменная структура ферромагнетиков. Красноярск, 2017. С. 29–55.

2. Бельский Н.К., Очертянова Л.И., Жегалина В.А., Калинин В.Т. Область гомогенности ферромагнитного полупроводника CdCr_2Se_4 // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 21. № 5. С. 762–764.
3. Минаков А.А., Виноградова Г.И., Голант К.М., Веселого В.Г. Влияние легирования на обменные взаимодействия в магнитном полупроводнике CdCr_2Se_4 // ФТТ. 1977. Т. 19. № 7. С. 2075–2077.
4. Бельский Н.К., Очертянова Л.И., Жегалина В.А. Легирование индием и серебром монокристаллов тетраселенида дихрома-кадмия методом отжига // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 10. С. 1734–1736.
5. Веселого В.Г., Виноградова Г.И., Рудов С.Г. и др. Фотоиндуцированный рост намагниченности вблизи фазового перехода в ферромагнитных полупроводниках CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. С. 559–565.
6. Нагаев Э.Л., Подельщиков А.И. Фотоиндуцированные фазовые переходы в магнетиках // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. № 4. С. 1360–1372.
7. Тархов Д.А., Виноградова Г.И., Веселого В.Г., Менищикова Т.К., Губская Г.Ф. Повышение температуры Кюри CdCr_2Se_4 при легировании галлием // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 4. С. 484–488.
8. Менищикова Т.К., Бельский Н.К., Валиханова Н.Х., Виноградова Г.И., Гаврилова М.М., Губская Г.Ф., Жуков Э.Г., Веселого В.Г., Федоров В.А. Чистота исходных веществ и фотоферромагнитный эффект в тетраселениде дихрома-кадмия // Высокочистые вещества. 1991. № 6. С. 36–41.
9. Голант К.М., Махотки В.Е., Веселого В.Г. Определение точки Кюри ферромагнетиков по температурной зависимости динамической магнитной проницаемости // ФТТ. 1975. Т. 17. № 8. С. 2279–2281.