

УДК 541.123.3

ТЕРМИЧЕСКИЙ ОТЖИГ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ СЕЛЕНИДНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

© 2023 г. Т. К. Менщикова¹, А. Е. Баранчиков¹, К. С. Никонов¹, Л. А. Ваймугин¹, О. Е. Мыслицкий¹, М. Н. Бреховских¹. *

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.

После доработки 04.05.2023 г.

Принята к публикации 05.05.2023 г.

Монокристаллы твердых растворов $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ со структурой нормальной шпинели получены термическим отжигом и исследованы с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Данный метод представляет собой альтернативу ранее предложенному методу выращивания кристаллизацией из раствора в расплаве с $CdCl_2$. Зафиксирован значительный рост температуры Кюри в ходе легирования твердых растворов галлием и/или его селенидом.

Ключевые слова: магнитный полупроводник, шпинели, ферромагнетизм, температура Кюри, отжиг, рентгеноспектральный микроанализ

DOI: 10.31857/S0002337X23080122, **EDN:** SYCOTK

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные твердые растворы типа $A_{1-x}B_xCr_2X_4$ ($A, B = Cu, Zn, Cd, Hg, Fe, Co$; $X = S, Se$) имеют строение кристаллической решетки такое же, как у природного минерала шпинели $MgAl_2O_4$, т.е. относятся к структурному семейству нормальных шпинелей [1–4]. В определенном температурном интервале твердые растворы $A_{1-x}B_xCr_2X_4$ объединяет наличие в них магнитного порядка. Шпинели $CdCr_2Se_4$ и $HgCr_2Se_4$ обладают полупроводниковыми свойствами [5–8].

Известно, что соединения $CdCr_2Se_4$ и $HgCr_2Se_4$ – ферромагнитные полупроводники [9] с температурами Кюри (T_C), равными 130 и 106 К соответственно. Отличительной чертой этих материалов является сильное взаимодействие носителей тока с магнитоупорядоченными спинами ионов хрома Cr^{3+} . Монокристаллы этих материалов, легированные галлием, имеющие n -тип проводимости в отличие от образцов с p -типом проводимости, характеризуются рядом специфических особенностей, а именно: наличием максимума на температурной зависимости электро- и фотоэлектросопротивления, гигантским отрицательным магнетосопротивлением вблизи T_C и аномальными фотогальваномагнитными свойствами [10]. Проводимость n -типа и все связанные с ней особенности имеют место только при дефиците атомов халькогена в

легированном галлием кристалле [11]. Управлять содержанием халькогена можно путем термического отжига кристаллов в вакууме.

В твердых растворах $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ ($0 < x < 1$) изучены изменения магнитоотражения и магнитопропускания естественного света в инфракрасном диапазоне спектра и эффект Керра [12]. Установлена взаимосвязь между магнитооптическими свойствами и электронной зонной структурой шпинелей. Показано, что наиболее существенные изменения в спектрах магнитоотражения, магнитопропускания и эффект Керра наблюдаются при $0.1 < x < 0.25$ и обусловлены перестройкой зонной структуры при изменении состава.

Одним из наиболее интересных эффектов, свойственных указанным материалам, является фотомагнетизм (изменение магнитных свойств под действием света) [13–15]. Взаимодействие между фотоиндуцированными (неравновесными) электронами и локализованными моментами (т.е. электронами, которые характеризуются непроводящими волновыми функциями) ионов хрома Cr^{3+} определяет фотомагнитные эффекты.

Ранее особое внимание было уделено выращиванию монокристаллов твердых растворов $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ [16], качество которых контролировалось методами ДТА и РФА. В указанной работе для получения монокристаллов использова-

Таблица 1. Условия выращивания монокристаллов HgCr_2Se_4 из раствора в расплаве CdCl_2

C_{CdCl_2} , мас. %	$V_{\text{охл}}$, °C/сут	t , °C		Состав кристаллов, мас. %				Размер ребра, мм
		min	max	Hg	Cd	Cr	Se	
70	20	440	717	30.0	5.2	16.1	48.0	2
50	22	560	735	—	—	—	—	1
23	25	485	720	26.1	4.2	19.7	50.0	2.5
30	18	480	740	22.6	4.5	18.0	53.0	1.5

Таблица 2. Формульный состав твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$	x	C , ат. %			
		Hg	Cd	Cr	Se
$\text{Hg}_{0.764}\text{Cd}_{0.236}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	0.236	13.4	4.2	27.8	54.6
—	—	—	—	—	—
$\text{Hg}_{0.777}\text{Cd}_{0.223}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	0.223	11	3.2	32.1	53.7
$\text{Hg}_{0.738}\text{Cd}_{0.262}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	0.262	9.6	3.4	29.6	57.4

лось взаимодействие тетраселенида дихрома-ртути с дихлоридом кадмия. Этот метод обладает одним недостатком — вхождением некоторого количества растворителя в растущий кристалл, вследствие чего требуется дополнительная очистка конечного продукта от растворителя. Перспективной альтернативой данному методу является термический отжиг в разных смесях кристаллов, ранее полученных при помощи химических транспортных реакций (ХТР).

Целью данной работы является определение условий отжига шпинели HgCr_2Se_4 , легированной галлием и кадмием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения поликристаллического материала HgCr_2Se_4 использовали элементные ртуть (99.999 мас. %), хром (99.8 мас. %) и селен (99.9992 мас. %). HgCr_2Se_4 образуется по перитектической реакции при температуре 800°C. В табл. 1 приведены условия выращивания монокристаллов твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ из раствора в расплаве из монокристаллов HgCr_2Se_4 с CdCl_2 , а в табл. 2 приведен их формульный состав.

Монокристаллы HgCr_2Se_4 выращивали методом ХТР, где в качестве переносчика использовали хлорный хром (99.99 мас. %). Поликристаллический материал (HgCr_2Se_4) и хлорный хром помещали в разные лодочки. Для роста кристаллов использовали кварцевые ампулы длиной 200–225 и диаметром 27–30 мм, вакуумированные до давления 1×10^{-3} Па. Ампулы размещали в горизонтальной двухзонной печи с градиентом температуры 760–660°C.

Выращенные монокристаллы HgCr_2Se_4 были легированы рядом добавок для изучения влияния их природы и условий отжига на тип проводимости и температуру Кюри. Легирующими веществами служили Ga, Ga_2Se_3 или смесь Ga + Ga_2Se_3 . Каждое из исходных веществ загружали в отдельную кварцевую лодочку, которую помещали в кварцевую ампулу диаметром 10, длиной 100–110 мм, и вакуумировали до давления 1×10^{-3} Па.

Монокристаллы CdCr_2Se_4 отжигали при температурах 700, 750 и 800°C, время отжига составляло от 12 до 30 сут. Температура и время отжига зависят от легирующего материала.

Отжиг монокристаллов HgCr_2Se_4 , выращенных методом ХТР, проводили при температуре 700°C в течение 12 сут. Выбранная температура отжига обеспечивала необходимое давление пара компонентов легирующей шихты. Легирование протекает в ходе транспортной реакции.

Для синтеза твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ в данной работе впервые использован термический отжиг монокристаллов HgCr_2Se_4 с элементарным Cd в качестве легирующей добавки. В кварцевую ампулу с внутренним диаметром 7 мм помещали две лодочки: одну с монокристаллами HgCr_2Se_4 , вторую с металлическим кадмием, затем ампулы откачивали до давления 5×10^{-3} Па. Отжиг проводили в горизонтальной печи при температурах 400 и 700°C в течение 19 и 33 сут соответственно с последующим охлаждением на воздухе. Термический отжиг сохраняет качество кристаллов (размер, совершенство огранки). Методом рентгеноструктурного микроанализа (PCMA) с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss N Vision 40, оснащенного де-

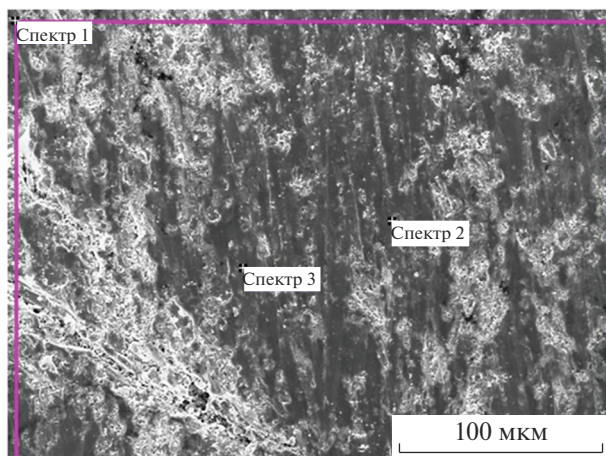


Рис. 1. Спектры РСМА твердого раствора $Cd_{1-x}Ga_xCr_2Se_4$.

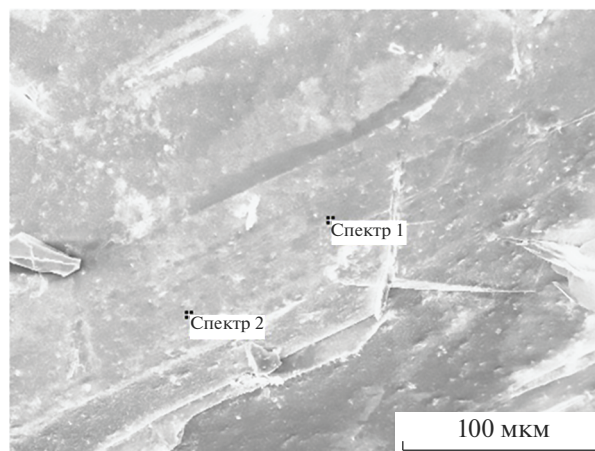


Рис. 2. Спектры РСМА твердого раствора $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$.

тектором Oxford Instruments X-Max (80 мм²), при ускоряющем напряжении 20 кВ и увеличении, равном 10³, контролировали процесс легирования монокристаллов (наличие в кристаллах Ga (отжиг с Ga + Ga₂Se₃), Cd (отжиг с элементарным кадмием монокристаллов HgCr₂Se₄)).

Для определения состава образцов методом РСМА (как на поверхности, так и в объеме) монокристаллы подвергались механической шлифовке, полировке или травлению (три части HCl и одна часть HNO₃), т.к. после отжига свойства поверхности кристалла могли существенно отличаться от объемных. Результаты анализов состава приведены в ат. %. Качественный анализ проводился на выборке из 10 проб, что свидетельствует об однофазности полученных образцов.

Температуру Кюри монокристаллов определяли высокочастотным методом в слабых магнитных полях по изменению магнитной проницаемости образца в области фазового перехода [17]. Электрическое сопротивление исходных и отожженных образцов и его изменение определяли в интервале температур –195–25°С. Тип проводимости определяли при комнатной температуре по знаку Зеебека [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Легированные монокристаллы $Cd_{1-x}Ga_xCr_2Se_4$ после термического отжига, как и монокристаллы $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$, представляют собой твердые растворы, спектры РСМА которых представлены на рис. 1 и 2 соответственно, при этом результаты их обработки систематизированы в табл. 3 и 4 соответственно. На основании полученных данных можно заключить, что в ходе термического отжига происходит образование халькогенидных шпинелей. Стоит отметить, что лигатуры при отжиге

замещают ионы Cd^{2+} в шпинели $CdCr_2Se_4$ и Hg^{2+} в шпинели $HgCr_2Se_4$.

Легирование монокристаллов $HgCr_2Se_4$ галлием при отжиге вызывает повышение температуры Кюри, как и в случае монокристаллов $CdCr_2Se_4$ [17–19]. Действительно, был зафиксирован значительный рост температуры фазового перехода – от 106 до 225 К, т.е. температура Кюри (T_C) отожженного монокристалла превысила температуру фазового перехода нелегированных монокристаллов $HgCr_2Se_4$ более чем в два раза. Повышение температуры Кюри сопровождалось резким ростом электропроводности (на 3–5 порядков) и изменением *p*-типа проводимости на *n*-тип. Легирование проводилось путем отжига монокристаллов $HgCr_2Se_4$ в присутствии смеси Ga₂Se₃ и Ga, как и в случае с $CdCr_2Se_4$. Результаты отжига приведены в табл. 5. На различных этапах обработки монокристаллы контролировались методом рентгеновской дифракции [16]. Количество примеси Ga в монокристаллах, прошедших термическую обработку, определялось на лазерном масс-спектрометре [15], на атомно-абсорбционном спектрометре [16], а также методами химического анализа.

Твердые растворы $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ синтезированы термическим отжигом монокристаллов

Таблица 3. Элементный состав монокристалла твердого раствора $Cd_{1-x}Ga_xCr_2Se_4$

Спектр	С, ат. %			
	Cr	Ga	Se	Cd
1	18.93	1.56	38.52	8.54
2	20.27	1.88	36.54	8.74
3	11.70	1.07	24.05	5.21

Таблица 4. Элементный состав монокристалла твердого раствора $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$

Спектр	C, ат. %			
	Cr	Se	Cd	Hg
1	16.72	29.09	6.89	2.48
2	13.86	24.72	5.92	2.28

$HgCr_2Se_4$ с легирующим элементом Cd в вакууме при температурах 400 и 700°C. Выбранные температуры отжига обеспечивали приемлемое давление паров кадмия и отсутствие термического разложения основного материала (температура разложения ртутной шпинели – 885°C). В табл. 6 приведены характеристики основных и легирующих элементов, входящих в состав хромовых халькогенидных шпинелей. Поскольку катионы Cd^{2+} и Hg^{2+} изовалентны по отношению друг к другу, во многом схожи по электронной конфигурации, а также обладают относительно близкими ионны-

ми радиусами (по данным табл. 6 разница составляет менее 15%), в соответствии с законом изоморфизма Гольдшмидта [20] следовало ожидать замещения с образованием твердого раствора, что и подтвердилось в эксперименте.

После отжига в течение 33 сут в ампулах была обнаружена свободная ртуть, что свидетельствует о протекании замещения катионов ртути в $HgCr_2Se_4$ на катионы кадмия. Данное предположение подтвердили данные РСМА полученных монокристаллов (рис. 2, табл. 4). В ампулах, где кадмия было взято меньше, чем требовалось для синтеза твердого раствора с $0.1 < x < 0.25$, Cd замещал катионы ртути в монокристалле.

Результаты проведенного исследования могут быть полезны как для установления влияния на оптические свойства ферромагнитных шпинелей изменения электронной структуры и выяснения механизмов формирования магнитооптических свойств в неполяризованном свете, так и при разработке малоотходной технологии изготовления

Таблица 5. Составы отжиговых смесей и свойства монокристаллов $HgCr_2Se_4$ с разными степенями легирования галлием

Образец	Масса, г				T_c , К	$R_{300 K}$, Ом	Тип проводимости
	$HgCr_2Se_4$ кристалл	$HgCr_2Se_4$ порошок	Ga_2Se_3	Ga			
1	0.1027	–	0.01	0.001	220	3–5	<i>n</i>
2	0.1041	–	0.03	0.001	225	3–5	<i>n</i>
3	0.0905	–	0.005	0.001	225	3–5	<i>n</i>
4	0.0913	0.01	0.01	0.001	218	3–5	<i>n</i>
5	0.0932	0.01	0.03	0.001	208	3–5	<i>n</i>
6	0.1014	–	0.02	–	118	3×10^2	<i>p</i>
7	0.1039	–	–	–	116	5×10^2	<i>p</i>

Таблица 6. Характеристики структурообразующих и легирующих элементов, входящих в состав хромовых халькогенидных шпинелей

Катион	Электронная конфигурация ионов	Степень окисления	Ионный радиус, Å
Cd*	$[Kr]5s^24d^85p^0$	2+	0.99
Hg*	$[Xe]6s^25d^86p^0$	2+	1.12
Ga**	$[Ar]4s^23d^84p^0$	3+	0.62
In**	$[Kr]4d^85s^25p^0$	3+	0.92
Al**	$[Ne]3s^03p^0$	3+	0.57
Cr***	$[Ar]4s^03d^34p^0$	3+	0.64
Se****	$[Ar]4s^23d^{10}4p^4$	2–	1.93

* Катион в А-позиции.

** Легирующие катионы.

*** Катион в В-позиции.

**** Анион в Х-позиции.

монокристаллов селенидных шпинелей для практического применения в устройствах с широким рабочим спектральным диапазоном, прежде всего в ИК-диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью РСМА изучены монокристаллы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, выращенные с помощью ХТР, а также получены твердые растворы в результате термического отжига монокристаллов HgCr_2Se_4 с элементарным кадмием. Термический отжиг позволяет работать с небольшим количеством образцов, сокращает время получения соединений с заданными свойствами. Кроме этого, термический отжиг дает возможность проведения последовательных отжигов одного и того же монокристалла в разных условиях.

Установлено, что одновременное наличие носителей n -типа высокой концентрации ($n = 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$) и присутствие примесных ионов Ga^{3+} в монокристаллах CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 являются необходимыми условиями усиления ферромагнитного обмена и, как следствие, роста температуры Кюри в твердых растворах. Определены механизмы процесса легирования и роли каждого из компонентов смеси при отжиге.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shabunina G.G., Busheva E.V., Vasilev P.N., Efimov N.N.* Magnetic Properties of a Solid Solution $\text{Fe}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($0 < x < 0.2$) // *Magnetochemistry*. 2022. V. 112. № 8. P. 1–9. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8100112>
2. *Аминов Т.Г., Кирдянкин Д.И., Шабунина Г.Г., Мыслицкий О.Е., Новоторцев В.М.* Магнитная фазовая диаграмма твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *Конденс. среды и межфаз. границы*. 2012. Т. 14. № 4. С. 405–411.
3. *Антонов А.В., Никифоров К.Г., Бондаренко Г.Г.* Спинтронные наноструктуры на основе халькогенидных шпинелей // *Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине: тр. XI межвуз. науч. школы молодых специалистов*. М.: КДУ, 2009. С. 1–7.
4. *Fedorov V.A., Kesler Ya.A., Zhukov E.G.* Magnetic Semiconducting Chalcogenide Spinel: Preparation and Physical Chemistry // *Inorg. Mater.* 2003. V. 39. Suppl. № 2. P. 68–88.
5. *Федоров В.А., Жуков Э.Г., Левшин В.А., Кеслер Я.А., Полуляк Е.С.* Магнитные полупроводники со структурой шпинели – материалы электронной техники // *Фундаментальные науки – народному хозяйству*. М.: Наука, 1990. С. 230–231.
6. *Vinogradova G.I., Veselago V.G., Ansina L.V., Glushkov M.V., Zhukov E.G.* Magnetic Semiconductor CdCr_2Se_4 and HgCr_2Se_4 // *ICSS'2002. Programm in abstract "B"*. 38. Zaczopane. (Poland). 14–18.10.2002. P. 166.
7. *Кулатов Э.Т., Успенский Ю.А., Халилов С.В.* Микроскопический расчет оптических и магнитооптических свойств хромовых халькогенидных шпинелей // *Кр. сообщ. по физике ФИАН*. 1999. № 5. С. 46–51.
8. *Mersal A.M., Alkhalidi H., Mustafa G.M., Mahmood Q., Mera A., Bouzgarrou S., Badawi A., Shaltout A.A., Boman J., Amin M.A.* Study of Half Metallic Ferromagnetism and Thermoelectric Properties of Spinel Chalcogenides BaCr_2X_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) for Spintronic and Energy Harvesting // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 18. P. 2831–2841. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.175>
9. *Khalid M., Iqbal M.W., Asghar M., Noor N.A., Mustafa G.M., Ramay S.M.* Exchange Mechanism, Ferromagnetic and Transport Characteristics of Mg-Based Spinel Chalcogenides for Spintronic Applications // *Eur. Phys. J. Plus*. 2022. V. 137. № 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-02218-w>
10. *Виноградова Г.И., Анзина Л.В., Веселаго В.Г., Глушков М.В., Менищикова Т.Н., Жуков Э.Г.* Усиление ферромагнитного обмена в магнитных полупроводниках CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 // *Электрон. журн. "Исследовано в России"*. 2004. № 7. С. 2240–2248.
11. *Виноградова Г.И., Анзина Л.В., Веселаго В.Г., Глушков М.В., Менищикова Т.К., Жуков Э.Г.* Влияние носителей заряда на магнитные свойства ферромагнитного полупроводника CdCr_2Se_4 // *ФТТ*. 2007. Т. 49. № 5. С. 865–869.
12. *Телегин А.В., Сухоруков Ю.П., Федоров В.А., Менищикова Т.К., Кругликов Н.А.* Магнитоотражение света в твердых растворах халькогенидной шпинели // *Международ. журн. прикл. и фундам. исслед.* 2015. № 12. С. 444–448.
13. *Веселаго В.Г., Виноградова Г.И., Гармонов А.А., Рудов С.Г., Жуков Э.Г., Курбанкльчев И., Левшин В.А.* Фотоиндуцированное увеличение намагниченности в области фазового перехода в ферромагнитных полупроводниках CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 // *Журн. эксперим. и теорет. физики*. 1990. Т. 97. № 2. С. 559–565.
14. *Бельский Н.К., Веселаго В.Г., Виноградова Г.И., Губская Г.Ф., Жуков Э.Г., Менищикова 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.
15. *Менищикова Т.К., Бельский 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.
16. Жуков Э.Г., Менщикова Т.К., Очертянова Л.И., Федоров В.А. Взаимодействие в системе $\text{HgCr}_2\text{Se}_4\text{--CdCl}_2$ // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 9. С. 1050–1052.
17. Голант К.М., Махоткин В.Е., Веселаго В.Г. Об определении точки Кюри ферромагнетиков по температурной зависимости динамической магнитной проницаемости // ФТТ. 1975. Т. 17. № 8. С. 2279–2281.
18. 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 галлием // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 4. С. 484–488.
19. Виноградова Г.И., Анзина Л.В., Менщикова Т.К., Федоров В.А. Термический отжиг – способ управления свойствами магнитного полупроводника CdCr_2Se_4 // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1156–1161.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19110150>
20. Петьков В.И., Грудзинская К.Ю. Изоморфизм. Твердые растворы. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета, 2010. 144 с.