

ВВЕДЕНИЕ

Приоритетными направлениями физики конденсированного состояния являются: получение новых материалов с использованием энергосберегающих методов синтеза, изучение особенностей кристаллической структуры и установление взаимосвязи с физико-химическими свойствами в широком интервале температур с целью создания приборных матриц для твердотельной электроники. Поэтому актуальна задача синтеза магнитных полупроводниковых веществ, способных удовлетворять требованиям, обеспечивающим работу спинтронных систем. Соединения на основе серы, селена, теллура и $3d$ -элементов периодической таблицы Д.И.Менделеева, носящих общее название халькогениды переходных металлов, нашли широкое применение в технических устройствах и в химической промышленности. Многообразие использования этих соединений обусловлено, прежде всего, тем, что в них реализуются практически все известные типы магнитного упорядочения и электрической проводимости. Важной составляющей частью в ряду новых синтезируемых веществ являются твердые растворы. Твердые растворы – однородные твердые вещества, состоящие из нескольких компонентов, концентрации которых могут быть изменены без нарушения однородности. Если атомы примеси замещают в элементарной ячейке эквивалентное количество атомов основной компоненты, то такие твердые растворы называют растворами замещения. В случае 100% взаимного замещения можно говорить о непрерывном ряде твердых растворов такого типа. Первоначально в физике и химии твердого тела классическое понимание термина твердых растворов замещения относилось к случаю, когда замещаемая и замещающая компонента являлись металлами. В настоящее время термин твердые растворы распространен на многокомпонентные образования с различной проводимостью, магнитным и кристаллическим упорядочением. Если атомы примеси внедряются внутрь элементарной ячейки, то данной ситуации присущ термин твердый раствор внедрения. Синтез твердых растворов позволяет с некоторой долей предсказуемости получать вещества с необходимыми характеристиками для нужд микроэлектроники и химии. Среди исследуемых магнитных полупроводников, которые перспективны для использования в качестве инжекторов спин - поляризованных электронов, представляют интерес и халькогениды переходных металлов, обладающие фазовым превращением «магнитный порядок - магнитный беспорядок», а также достаточно высокими для полупроводников значениями электрической проводимости [1-6]. Широкий спектр свойств таких магнитных полупроводников, как правило, обусловлен сложным характером взаимодействия s - либо d - носителей заряда с магнитными моментами незаполненных d - либо f - электронных оболочек ионов металла, образующих магнитную подрешетку. Такая взаимозависимость параметров магнитной и проводящей подсистем магнитных полупроводников создает условия для управления ими при помощи внешнего магнитного поля, что невозможно для

немагнитных полупроводниковых материалов и устройств на их основе. Главное отличие, создаваемых на основе магнитных полупроводников новых гетероструктур типа металл – диэлектрик – магнитный полупроводник от известных применяемых в микроэлектронике гетероструктур, заключено в том, что в одном элементе можно объединить такие функции как селекция и усиление, селекция и задержка. При этом частоты и емкость таких структур микроэлектроники могут перестраиваться магнитным полем [1-6]. Многие халькогениды переходных металлов и их твердые растворы оказались хорошими модельными объектами для изучения и использования в технических устройствах такого физического явления, как фазовый переход металл–неметалл. В обзорах [1,3,4] показано, что изучение переходов металл-диэлектрик и эффектов электрон - электронного взаимодействия очень важно с точки зрения синтеза веществ, в которых возможно увеличения магнитной восприимчивости и эффективной массы электронов в структурах с низким уровнем беспорядка, особенно в уже используемых устройствах микроэлектроники. Так, например, разбавленные магнитные полупроводники на основе твердых растворов халькогенидов типа $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [7-10] с пониженной размерностью принадлежат к интенсивно исследуемым в последнее время твердотельным средам. Интерес к этим веществам вызван не только фундаментальным аспектом изучения уникальных свойств таких материалов, но и принципиально новыми возможностями их применения в интегральной оптике. Интерес к изучению соединений с сильной взаимосвязью между кристаллическими, магнитными и электрическими характеристиками обусловлен тем, что наблюдаемые в них свойства предсказывают использование их в качестве нового класса записывающих устройств, спиновых вентилях и преобразователей частоты в широком диапазоне температур и частот. К числу таких соединений можно отнести сульфид $\alpha-MnS$ и твердые растворы на его основе $Fe_xMn_{1-x}S$, [11-13]. Магнитный полупроводник NiS и твердые растворы $Ni_{1-x}V_xS$, $Ni_{1-x}Cr_xS$ [14,15] демонстрируют соответственно гигантское магнитосопротивление и нелинейные оптические свойства. Факт экспериментального обнаружения явления колоссального магнитосопротивления в названных твердых растворах, несомненно, еще более усилил интерес теоретиков и практиков к халькогенидам переходных металлов. Теоретиков – с точки зрения получения новой информации для моделирования глубинных причин появления и исчезновения эффекта колоссального магнитосопротивления. Практический интерес заключен, естественно, в повышении температур существования этого эффекта и уменьшении магнитных полей, при которых он приемлем для использования в технике. Благодаря такому сочетанию и многообразию свойств халькогениды переходных металлов представляют интерес для спинтроники. Для решения задач нового раздела электроники недавно химическим путем из растворов на основе монотеллуридов $CoTe$ и $NiTe$ получены магнитные и одновременно обладающие полупроводниковой проводимостью наноразмерные проволоки с диаметром сечения ≈ 20 нм [16]. Для технологов и практиков, несомненно,

важен синтез новых магнитных материалов с высокими значениями температур фазовых переходов «магнитный порядок – магнитный беспорядок», поскольку технические устройства на их основе устойчиво будут работать в более широком диапазоне температур. В этом аспекте особо привлекательны непрерывные ряды твердых растворов квазибинарных разрезов *CrTe-MnTe*, *CoTe-NiTe* [17].

Накопленный опыт по синтезу и изучению свойств монохалькогенидов переходных металлов *CoS*, *FeS*, *MnS*, *TiS*, *VS*, *NiS*, *CrS*, *CrSe*, *FeSe*, *MnSe*, *CoTe*, *CrTe*, *MnTe*, *NiTe* показывает, что целенаправленное получение твердых растворов на их основе возможно при понимании особенностей влияния кристаллического упорядочения и состава на физико-химические свойства. Этот опыт указал на выбор научного направления, решения задачи по выявлению закономерностей взаимосвязи магнитных и проводящих свойств с особенностями упорядочения катионов и анионов в кристаллической структуре, с размерами элементарных ячеек и диаграмм магнитного состояния твердых растворов впервые синтезированных квазибинарных разрезов. Целью настоящей книги являлось изложение результатов комплексного изучения особенностей кристаллической структуры, магнитных и электрических характеристик твердых растворов квазибинарных разрезов на основе монохалькогенидов: *MnS - FeS*, *TiS - FeS*, *VS - MnS*, *CoS - FeS*, *CoS - MnS*, *NiS-CrS*, *CrSe - FeSe*, *MnSe - FeSe*, *CoTe - NiTe*, *CrTe - MnTe*, *NiTe - NiSb*, *CoTe - CoSb* и анализ полученных результатов для решения задачи по установлению взаимосвязи кристаллического упорядочения с возникновением магнитного порядка и электрическими свойствами, с фазовыми превращениями при изменении состава и температуры. Преимущество комплексных исследований заключено в возможности выявления новых закономерностей свойств изучаемых объектов в широких областях температур и концентраций. Последовательный анализ особенностей кристаллической структуры крайних составов, самих твердых растворов и их свойств позволяет также составить единое представление о современном состоянии результатов исследований халькогенидов переходных металлов.

В настоящей монографии особое внимание уделено таким важным методам физического и химического эксперимента как:

- синтез твердых растворов систем на основе монохалькогенидов переходных металлов, в том числе с применением высоких давлений и температур;
- определение состава методами химического анализа, энергодисперсионного (ED XRF) – анализа, масс-спектрометрии (Laser ablation ICP-MS);
- рентгенографическое исследование кристаллической структуры образцов квазибинарных разрезов в *Cu K α* и *Mo K α* – излучении;
- нейтронографическое изучение магнитной и кристаллической структуры в широком интервале температур;
- изучение эффективных магнитных полей, изомерных сдвигов, величин квадрупольного расщепления и распределения катионов по междоузлиям методом ядерного гамма - резонанса;

- измерение таких фундаментальных магнитных характеристик вещества как удельная намагниченность и магнитная восприимчивость методом фиксирования пондеромоторной силы в широком интервале температур, определение магнитных моментов, температур Кюри и Нееля;

- определение температурных и концентрационных границ магнитных и кристаллических фазовых превращений;

- изучение петель магнитного гистерезиса твердых растворов с малыми значениями удельной намагниченности в широком интервале температур и магнитных полей;

- построение диаграмм магнитного состояния в координатах «состав-температура»;

- измерение удельной электропроводности и изучение эффекта гигантского магнитосопротивления в образцах твердых растворов;

- анализ результатов комплексного исследования твердых растворов квазибинарных разрезов на основе монохалькогенидов переходных металлов с использованием современных теоретических представлений при моделировании свойств изучаемых объектов.

В итоге, в настоящей работе представлены результаты изучения кристаллического упорядочения, фазового состава, микроструктуры, магнитных и электрических свойств образцов твердых растворов халькогенидов переходных *3d*-металлов. Сделаны рекомендации по определению основных областей их практического применения.

Основные результаты исследований, приведенные в монографии, получены автором на протяжении последних полутора десятка лет в лаборатории Физики Магнитных Материалов Института Физики Твердого Тела и Полупроводников НАНБ, ныне ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Автор будет признателен и благодарен всем, кто сочтет необходимым высказать свое мнение по содержащимся в настоящей работе результатам эксперимента и за замечания по их интерпретации.