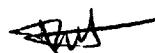


САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



Ким Дон Су

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ХАЛЬКОГЕНИДНОЙ ШПИНЕЛИ**

специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2006

Работа выполнена в НИИ Лазерных исследований УНЦ Химии СПбГУ.

Научный руководитель: *доктор химических наук, профессор*
Тверьянович Юрий Станиславович

Официальные оппоненты: *доктор физико-математических наук, профессор*
Иванов-Омский Владимир Иванович

доктор химических наук, профессор
Смирнов Владимир Михайлович

Ведущая организация: Санкт-Петербургский Государственный Политехнический
Университет

Защита состоится **« 19 » октября 2006 г. в 15 часов** на заседании Диссертационного
Совета Д.212.232.41 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук
при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-
Петербург, Средний проспект, В.О., д. 41/43, Большая Химическая Аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-
Петербургского государственного университета (Санкт-Петербург, Университетская наб.,
д. 7/9).

Автореферат разослан **« 12 » сентября 2006 г.**

Ученый секретарь
Диссертационного Совета



М.Д. Бальмаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В современной полупроводниковой электронике предпринимаются попытки использовать для обработки информации не только электрический заряд, но также и спин электрона. Эта новая развивающаяся область называется спиритроникой. Использование спина электрона, а не заряда, является перспективным для создания нового класса полупроводниковой памяти и устройств обработки сигнала с новыми принципами действия. Долгое время спин электрона в металлах использовался для хранения информации и, в частности, эффект гигантского магнетосопротивления, в котором сопротивление тонкопленочных сэндвичей ферромагнетик/диамагнетик в значительной степени зависит от магнитного поля, применяется в большинстве компьютерных накопителей на жестких дисках. В последние годы особое внимание также уделяется явлениям, зависящим от спина в полупроводниках. Устройство, которое может быть потенциально воплощено, это спиновый транзистор, в котором коллектор и эмиттер традиционного полевого транзистора являются ферромагнетиками. Если намагниченности этих областей ориентированы в одинаковых направлениях, спиново-поляризованный ток будет вести себя как нормальный ток транзистора. Если же их намагниченности ориентированы в противоположных направлениях, то транзистор будет выключен. Основной сложностью на пути практической реализации описанных выше концепций является необходимость эффективной инжекции и транспорта носителей со спиновой поляризацией в полупроводниковом материале. Традиционные ферромагнитные материалы несовместимы с существующей полупроводниковой технологией. Основным способом преодоления этой проблемы является использование так называемых разбавленных магнитных полупроводников (РМП). Однако, их температура Кюри (T_c) недостаточно высока для реальных применений. Поэтому внимание исследователей привлекли ферромагнитные полупроводники. В этой связи имеет смысл упомянуть статью с симптоматическим названием: "Как сделать полупроводники ферромагнитными: первый курс по спиритронике" [1].

Магнитные полупроводники интересны еще и тем, что их электрические, магнитные и оптические свойства тесно связаны друг с другом. Изменение одних влечет за собой изменение и остальных свойств. С одной стороны это открывает возможность, например, управлять с помощью электрического или оптического воздействия магнитными свойствами, или с помощью магнитного поля электрическими свойствами (и т.д.). Открываются широкие перспективы создания новых методов записи, хранения и считывания информации. С другой стороны это делает изучение их свойств сложной, многопараметрической задачей.

Но современный уровень развития техники требует не просто создание нового материала и изучение его свойств, но создание нового материала в технологически востребованной форме: тонкие пленки, наноразмерные структуры и т.д. Ферромагнитные полупроводники - это многокомпонентные соединения, что создает определенные трудности синтезаnanoструктурированных и пленочных материалов на их основе.

Целью работы являлся поиск возможности получения nanoструктурированных материалов на основе сложного (трехкомпонентного) полупроводникового ферромагнитного соединения (шпинели CuCr_2Se_4) и изучение их физико-химических свойств. Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих задач:

- получение высокодисперсных кристаллов шпинели в результате кристаллизации из матрицы халькогенидного стекла;
- синтез нанокристаллов шпинели под действием микроволнового излучения в среде жидкого полиэтиленгликоля;
- получение тонких пленок и нанослоистых пленочных структур на основе кристаллов шпинели;

- изучение физико-химических свойств полученных материалов и в первую очередь магнитных свойств, влияние на них лазерного излучения.

Научная новизна. Впервые получены нанокристаллы ферромагнитной шпинели CuCr_2Se_4 методом микроволнового синтеза в полиэтиленгликоле. Получена новая информация о механизме микроволнового синтеза в полиэтиленгликоле. Установлено, что нанокристаллы имеют увеличенную (по сравнению с поликристаллом) температуру Кюри, увеличивают свою намагниченность под действием лазерного излучения. Зависимость эффекта от напряженности внешнего магнитного поля тесно связана с кривой гистерезиса. По-видимому, это указывает на стимулированную излучением переориентацию магнитных моментов доменов.

Впервые обнаружено стабилизируемое магнитным полем увеличение намагниченности насыщения кристаллов шпинели в матрице халькогенидного стекла под действием лазерного излучения.

Впервые получены методом лазерного напыления аморфные, поликристаллические и нанослоистые пленки шпинели CuCr_2Se_4 , состоящие из нанослоев шпинели и нанослоев селенида цинка. Реализован переход под действием лазерного излучения от аморфных, парамагнитных нанослоев шпинели к поликристаллическим ферромагнитным. Обнаружен эффект индуцированного магнитным полем перехода тонких пленок из высокоомного состояния в низкоомное.

Практическая значимость. Разработанные методики синтеза нанодисперсных и тонкопленочных материалов на основе шпинели CuCr_2Se_4 могут использоваться для получения аналогичных материалов на основе других многокомпонентных полупроводниковых соединений. Это имеет несомненное практическое значение, поскольку речь идет о полупроводниковых материалах в нанодисперсном, в пленочном и в нанослоистом состояниях, то есть – состояниях широко используемых в современной электронике. Кроме того, ферромагнитные полупроводники, к которым относится шпинель CuCr_2Se_4 , находят все более широкое применение в бурно развивающемся разделе электроники – спинtronике. В частности, высокая проводимость и ферромагнетизм ряда шпинелей позволяют использовать их в качестве инжектора спинполяризованных свободных носителей. Обнаруженная кристаллизация аморфной пленки состава CuCr_2Se_4 под действием лазерного излучения приводит к изменению не только ее оптических свойств, но и переходу из парамагнитного состояния в ферромагнитное. Это открывает возможность использования описанного эффекта для оптической записи информации и ее последующего считывания как магнитными, так и оптическими методами. Эффект индуцированного магнитным полем перехода тонких пленок из высокоомного состояния в низкоомное также имеет практическое значение.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Микроволновой метод синтеза нанокристаллов шпинели CuCr_2Se_4 в жидком полиэтиленгликоле.
- Получение нанослоистых пленок шпинели CuCr_2Se_4 методом УФ лазерной абляции.
- Влияние лазерного излучения на намагниченность насыщения кристаллов шпинели CuCr_2Se_4 в матрице халькогенидного стекла.
- Стимулированный лазерным излучением переход парамагнитных, аморфных пленок состава CuCr_2Se_4 в поликристаллическое, ферромагнитное состояние.

Аннотация работы.

1. A.N. Rusnak, D. Kim, Y.S. Tveryanovich, Possibility of light-induced ferromagnetism in nano-crystals, 4th International Conference on Chemistry of highly-organized substances and scientific principles of nanotechnology, St. Petersburg, Russia, 29, June - 2, July, 2004, p. 146.

2. Y.S. Tveryanovich, D. Kim, A.N. Rusnak, E.Y. Turkina, Modes of embodying the light induced transition of the micro-crystals in ferromagnetic state, 3th ISTC workshop, Changwon, Korea, 29, June, 2004, p. 74-76.
3. D. Kim, A.N. Rusnak, Y.S. Tveryanovich, Magnetic semiconductive composites. 4th Moscow International Conference on theory and practice of technologies of manufacturing composite materials and new metal alloys products, Moscow, Russia, 26-29, April, 2005, p. 33.
4. Y.S. Tveryanovich, D. Kim, A.N. Rusnak, E.Y. Turkina, A.A. Korzinin, A. Gedanken, C.R. Patra, Influence of laser irradiation on magnetic properties of CuCr_2Se_4 microcrystal, ICONO/LAT 2005, St. Petersburg, Russia, 11-15, May, 2005, p. 64.
5. D. Kim, A. Gedanken, A.N. Rusnak, Y.S. Tveryanovich, D.W. Lee, B.K. Kim, Nano-crystals of magnetic semiconductor CuCr_2Se_4 : synthesis and properties, Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, Russia, 25-30, June, 2005, p. 262-263.
6. D. Kim, Y.S. Tveryanovich, A. Gedanken, V.B. Trofimov, A.N. Rusnak, D.W. Lee, B.K. Kim, Synthesis of CuCr_2Se_4 nanoparticles by microwave-assisted polyol reactions and their characterization, Euromat 2005, Praha, Czech, 5-8, September, 2005, p. 74.
7. D. Kim, Y.S. Tveryanovich, O.V. Tolochko, A. Gedanken, D.W. Lee, B.K. Kim, Formation and light-induced remagnetization of nanocrystalline CuCr_2Se_4 , Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites, St. Petersburg, Russia, 27-29, June, 2006, p. 133.
8. D. Kim, A.N. Rusnak, Y.S. Tveryanovich, O. Volobujeva, M. Kim, S.-C. Kwon, Formation of $\text{CuCr}_2\text{Se}_4/\text{ZnSe}$ thin layer on glass substrate by pulsed laser deposition, Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites, St. Petersburg, Russia, 27-29, June, 2006, p. 56.

Публикации.

1. Ю.С. Тверьянович, Д. Ким, А.Н. Руснак, Е.Ю. Туркина, А.А. Корзинин, Формирование микрокристаллов ферромагнитной шпинели CuCr_2Se_4 в матрице халькогенидного стекла, «Физика и Химия Стекла», 2005, Т. 31, № 2, с. 228-233/2.
2. Ю.С. Тверьянович, Д. Ким, А.Н. Руснак, А.В. Курочкин, Влияние света на магнитные свойства полупроводников, «Физика и Химия Стекла», 2005, Т. 31, № 5, с. 769-796/10.
3. Д. Ким, А.Н. Руснак, Ш. Паремесваран, Ч.Р. Патра, В.Б. Трофимов, Р. Харпнесс, А. Геданкен, Ю.С. Тверьянович, Получение и свойства нанокристаллов ферромагнитной шпинели CuCr_2Se_4 , «Физика и Химия Стекла», 2005, Т. 32, № 3, с. 453-463/6.
4. Ю.С. Тверьянович, Донсук Ким, А. Геданкен, С.Р. Патра, А.Н. Руснак, Синтез и магнитные свойства нанокристаллической шпинели, В сб. «Актуальные проблемы неорганической и аналитической химии», Межвузовский тематический сборник научных трудов, Изд. РГУ им. И. Канта, 2005, с. 21-27/3.
5. A.N. Rusnak, D. Kim, S. Parameswaran, C.R. Patra, V.B. Trofimov, R. Harpness, A. Gedanken, Y.S. Tveryanovich, Syntheses and magnetic properties of nano-crystalline CuCr_2Se_4 , «Journal of Non-Crystalline Solids», V. 352, N. 26-27, 2006, p. 2885-2891/3.
6. А.С. Тверьянович, Д. Ким, Е.Н. Борисов, А.А. Машнина, А.В. Половоцкий, Т.И. Иванова, А.В. Курочкин, О. Волобуева, Д.В. Ли, М. Ким, М.Д. Бальмаков, Ю.С. Тверьянович, А.А. Пастор, Лазерные и микроволновые методы получения и модификации халькогенидных полупроводниковых материалов, Издательство «Наука», 2006, 99 с/29.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения (1 стр.), литературного обзора (39 стр.), четырех глав (общим объемом 99 стр.), выводов и списка литературы. Текст содержит 145 литературных ссылок, 67 рисунков, 8 таблиц и 15 формул.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко изложена актуальность проведения исследования и сформулирована основная цель работы.

В первой главе содержится литературный обзор. Кратко формулируется основная идея спинtronики, состоящая в следующем. На предыдущем этапе развития микроэлектроники для управления электронными потоками использовали только электрические потенциалы, а единственным носителем информации являлся заряд электрона. Вместе с тем отличительными особенностями электрона является не только его электрический заряд, но и спиновый магнитный момент. Поэтому для управления потоками электронов можно использовать магнитное поле. Это магнитное поле должно формироваться самим материалом, по которому протекает электрический ток, и должна существовать возможность управления им. Магнитные свойства материалов и ранее использовались для записи и хранения информации. Для этого использовались магнитные металлы. Однако проблемы, связанные с контактными явлениями на границе с полупроводниковыми материалами, исключают возможность их широкого использования для целей спинtronики. Иными словами, встает задача создания полупроводниковых материалов, обладающих ферромагнетизмом с точкой Кюри выше комнатной температуры. (Последнее требование обусловлено необходимостью практического использования этих материалов без применения охлаждающих систем.) Работы по созданию таких материалов развивались в трех направлениях. Первое – это разработка так называемых разбавленных магнитных полупроводников. Речь идет о диамагнитных полупроводниковых соединениях, в состав которых введены примесные атомы переходных металлов, в количестве достаточном для формирования обменного взаимодействия в основном через свободные носители. Второе направление – это формирование в объеме полупроводника квантовых точек ферромагнитных соединений. И, наконец, позднее стали изучать возможность использования так называемых магнитных полупроводников. Это полупроводниковые соединения, в которых переходные металлы являются одним из основных компонентов. К таким материалам относятся, в частности, ферромагнитные полупроводниковые шпинели. Ферромагнитное обменное взаимодействие в магнитных полупроводниках осуществляется через свободные носители. Для управления магнитными свойствами необходимо управлять концентрацией свободных носителей, что возможно делать изменения концентрации электрически активных примесей, с помощью инжекции носителей через р-п переходы и эффекта поля, а также за счет внутреннего фотоэффекта.

Проведен сравнительный анализ различных групп магнитных полупроводников, изложены основные свойства халькогенидных шпинелей. Показаны основные закономерности изменения свойств халькогенидных шпинелей от размеров металлических катионов. Среди халькогенидных шпинелей особое место занимает шпинель CuCr_2Se_4 , так как она обладает температурой Кюри намного выше комнатной температуры. Особое внимание уделено свойствам ферромагнитной шпинели CuCr_2Se_4 . В обзоре изложены также основные методы получения нанодисперсных материалов, анализируется возможность их использования для получения многокомпонентных полупроводников. Проведен обзор последних работ, использующих метод синтеза нанокристаллов халькогенидных соединений в полиэтиленгликоле, в частности, с помощью микроволнового излучения.

Во второй главе описаны используемые в работе экспериментальные методы исследования. Описание стандартных методов исследования содержит указание на марку использованного оборудования или его краткое описание, а также в некоторых случаях особенности его использования. К таким методам относятся электронная микроскопия,

дифракция электронов, химический анализ образцов по вторичным рентгеновским спектрам, дифференциальная сканирующая калориметрия совместно с изучением кривых потери веса, протонный магнитный резонанс, ИК колебательная спектроскопия, оптическая спектроскопия поглощения и люминесценции, спектроскопия комбинационного рассеяния, измерения электропроводности. Более детально описаны методики синтеза материалов и методы исследования с использованием нестандартного оборудования.

Для синтеза стеклокристаллических сплавов необходимые количества исходных веществ помещались в кварцевые откаченные ампулы. Сам синтез производился во вращающихся печах с резистивными нагревателями. Температурно-временной режим синтеза и охлаждения сплавов выбирались исходя из их химического состава и требований, предъявляемых к образцам.

Синтез нанокристаллических образцов шпинели производился в среде полиэтиленгликоля со средней молекулярной массой 400. Для нагрева реакционной смеси использовалось микроволновое излучение мощностью 800 Вт. Интенсивность нагрева регулировалась включением и выключением магнетрона. Синтез проводился в атмосфере аргона. Температура измерялась с помощью инфракрасного оптического пирометра или обычного термометра при выключенном матрите. После синтеза полученная взвесь центрифугировалась, промывалась этанолом и сушилась без нагрева. В ряде случаев после этого производился дополнительный отжиг в атмосфере аргона при температуре до 600°C.

Выбор метода ультрафиолетовой лазерной абляции для получения nanoслоистых структур на основе трехкомпонентного халькогенидного соединения обусловлен следующими причинами. Метод термического напыления характеризуется сравнительно низким уровнем возбуждения распыляемого вещества. По этой причине скорость испарения отдельных компонентов зависит от их индивидуальных свойств. Одни из них испаряются быстро, другие медленно и состав пара меняется во времени и не совпадает с составом испаряемого вещества. С другой стороны пар содержит молекулярные фрагменты разного размера, что позволяет восстановить равновесный ближний химический порядок в процессе релаксации конденсата на подложке. При радиочастотных методах распыления уровень энергетической накачки столь высок, что па скорость испарения индивидуальные свойства вещества практически не оказывают влияния. Происходит послойное испарение мишени. Состав пара полностью соответствует составу испаряемого вещества. Вместе с тем пар состоит из ионизованной плазмы и при конденсации на подложке процесс восстановления ближнего химического порядка затруднен. Это особенно характерно для халькогенидных соединений. Причина состоит в том, что, например, энергии разрыва связей As-Se, As-As и Se-Se отличаются друг от друга на 10%. Метод лазерной абляции занимает промежуточное положение. С одной стороны уровень энергетической насыщенности достаточно велик чтобы процесс испарения был неселективным. С другой стороны значительная часть пара, наряду с ионами, образована молекулярными и более крупными фрагментами, что способствует восстановлению ближнего химического порядка в его конденсате. Такая особенность структуры пара обусловлена не только промежуточным уровнем возбуждения, но и неравномерным распределением уровня возбуждения в испаренном потоке в силу взрывного характера испарения. Что касается ультрафиолетового излучения, то оно имеет максимальный коэффициент поглощения в халькогенидных соединениях, что позволяет одним импульсом прогревать предельно тонкий слой вещества. Для этих целей использовали излучение XeCl лазера с длиной волны 308 нм и длительностью импульса 20 нс. Мощность лазера – 11 мДж/импульс, частота следования импульсов – 22 Гц. Недостатком этого метода является образование капель при лазерном взрыве. Его удалось в значительной степени устранить благодаря использованию мишени, вращающейся вокруг оси, не проходящей через нее. Центробежное ускорение отклоняет сравнительно медленно движущиеся капли и не оказывает влияния на движение более мелких

фрагментов. Важными достоинствами метода ультрафиолетовой лазерной аблации является возможности мгновенного изменения состава пара путем переключения лазерного пучка с одной мишени на другую и строгого дозирования толщины напыляемых слоев с помощью счета лазерных импульсов. Эти достоинства были использованы в работе при напылении нанослоистых пленок.

Оригинальным является также метод изучения магнитной восприимчивости. Образец подвешивается к «невесомой» нити и помещается в магнитное поле с горизонтально направленным градиентом. По отклонению математического маятника можно непосредственно измерить силу, действующую в магнитном поле на единицу массы образца. При длине подвеса 1 метр чувствительность метода составляет одну миллионную долю веса образца. Исследования зависимости намагниченности образца от напряженности магнитного поля позволяют не только измерять диа- и парамагнитную восприимчивость, но и найти намагниченность насыщения ферромагнитной примеси.

В третьей главе изложены результаты разработки методики синтеза нанокристаллических образцов шпинели в полиэтиленгликоле под действием микроволнового излучения («полиольный метод»), изучения механизма «полиольного» метода синтеза, структура и свойства полученных нанокристаллических образцов шпинели, исследования влияния света на магнитные свойства нанокристаллов.

Под полиольным методом первоначально подразумевалось восстановление солей ряда металлов в полиэтиленгликоле при нагревании. Затем стали проводить последующее взаимодействие восстановленных металлов с халькогенами, а сам процесс, как оказалось, более эффективно идет при использовании в качестве нагревателя микроволнового излучения. В настоящей работе для синтеза нанокристаллов шпинели использовали CuCl , ацетат хрома, элементарный селен и ПЭГ со средней молекулярной массой 400.

«Полиольный» метод синтеза нанокристаллических материалов обладает рядом преимуществ – простотой реализации и возможностью получения нанокристаллов трехкомпонентных полупроводниковых соединений. Однако процессы, протекающие во время синтеза в полиэтиленгликоле, специфика воздействия микроволнового излучения до сих пор не изучены. Внимание исследователей сосредоточено на получаемых нанокристаллах и их свойствах. Кроме этого, задача изучения механизма синтеза сложна.

С целью изучения процессов, происходящих при полиольном синтезе было исследовано взаимодействие ПЭГ с отдельными реагентами, используемыми при синтезе шпинели.

Взаимодействие CuCl с ПЭГ (0.1 mM, 2.0 mM). В результате микроволновой обработки раствора хлорида меди в ПЭГ наблюдается образование высокодисперсных частиц меди. (Если увеличить длительность обработки СВЧ полем, то происходит агломерирование частиц меди и крупные частицы из взвеси выпадают на дно колбы.) Образовавшаяся медно-красная взвесь после прекращения подачи аргона желтеет. Медь в наносостоянии является очень реакционноспособным веществом, в то время как коллоидная медь – вещество достаточно устойчивое к действию кислорода воздуха. На воздухе нанодисперсные частицы меди окисляются до Cu_2O . (Добавление соляной кислоты возвращает исходный цвет взвеси, переводя окись в хлорид.) был проведен РФА изменившего цвет осадка, который подтвердил наличие фаз Cu и Cu_2O . Были проведены аналогичные опыты, где концентрация CuCl была вдвадцать раз больше. В результате основная часть CuCl не вступила в реакцию, оставшись в виде осадка загрязненного продуктами исполненного восстановления.

$\text{Cr}(\text{Ac})_3$ в ПЭГ (0.2 mM). Ацетат хрома целиком растворялся. Осадок не выпадал даже при более длительном нагревании, цвет раствора не изменялся. По-видимому, $\text{Cr}(\text{Ac})_3$ с ПЭГ не реагирует.

CuCl (0.1 mM) + $\text{Cr}(\text{Ac})_3$ (0.2 mM) в ПЭГ. После центрифугирования и промывки осадка были выявлены только продукты восстановления хлорида меди.

Se 0.158 г (0.2 мМ) в 40 г ПЭГ. Установлено уменьшение массы селена на 0.03 г. Таким образом, растворимость селена (либо комплексообразование, либо химическое взаимодействие) в ПЭГ не превышает 0.1%. Раствор прозрачен, имеет интенсивно бурую окраску.

В результате взаимодействия смеси хлорида меди, селена и ПЭГ с микроволновым излучением образуются селениды меди (по данным РФА CuSe₂ и CuSe).

Смесь ПЭГ (40 г), селена (0.239 г или 3.0 мМ) и ацетата хрома (0.458 г или 2.0 мМ). РФА показал присутствие в осадке только кристаллического селена. Химический анализ, проведенный с помощью электронного возбуждения рентгеновской флюоресценции, показал, что продукт содержит 30 ат.% хрома и 70 ат.% селена. Таким образом, формируются аморфные селениды хрома неизвестной стехиометрии. Образование аморфных фаз характерно для тугоплавких халькогенидов переходных металлов.

На основе перечисленных экспериментов можно предположить, что процесс синтеза ферромагнитной шпинели будет иметь следующие стадии. Сначала происходит восстановление меди и частичный переход селена в раствор. Затем идет образование селенида меди II. По мере связывания селена продолжается процесс его растворения. Следующей стадией, по-видимому, будет образование аморфного халькогенида хрома и последующее взаимодействие обоих халькогенидов при участии микроволнового излучения. Следует учесть, что в значительных количествах образуется селенид меди состава CuSe₂. Не исключено его участие в качестве селенирующего агента в образовании халькогенидов хрома. Изложенная схема во многом носит гипотетический характер и ничего не говорит о химических механизмах перечисленных процессов. Для их понимания было предпринято исследование жидких продуктов рассмотренных выше взаимодействий.

Колебательная ИК спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния не выявили каких либо изменений в спектрах ПЭГ в результате рассмотренных выше химических процессов. Возможно, это связано с низкой концентрацией продуктов взаимодействия. Попытка повышения их концентрации результатов не дала, так как CuCl и Se имеют низкую растворимость, а ацетат хрома не взаимодействует с ПЭГ.

Оптическая спектроскопия УФ и видимого диапазона показала, что во всех случаях, включая и МВ обработку чистого ПЭГ, наблюдается смещение синего края области прозрачности в длинноволновую часть спектра (от 200 нм до 350 нм) и появление полосы люминесценции, возбуждаемой излучением с $\lambda=515$ нм, при 575 нм. Однако эти изменения не связаны собственно с процессом синтеза шпинели.

Проведено изучение спектров протонного магнитного резонанса. Из соотношения площадей пиков, соответствующих атомам водорода, входящим в различные функциональные группы, найдено, что среднее количество звеньев в молекуле исходного ПЭГ равно 7.6. (Молекулярная масса 400 соответствует среднему количеству звеньев 8.7.) Нагрев ПЭГ на песчаной бане, в микроволновом излучении приводят к уменьшению среднего количества звеньев. Наиболее существенное уменьшение среднего количества звеньев (до 6.7) происходит в результате восстановления хлорида меди. Обнаружено, что линия, предположительно соответствующая атомам водорода концевой группе CH₃, имеет тонкую структуру, состоящую из трех полос, в случае исходного ПЭГ, ПЭГ прогретого на песчаной бане и ПЭГ с растворенным хлоридом меди. (В последнем случае степень разрешения тонкой структуры несколько снижена из-за присутствия парамагнитных ионов Cu²⁺). Во всех трех случаях, когда ПЭГ прошел обработку в МВ печи (исходный ПЭГ, ПЭГ с CuCl, ПЭГ с селеном) тонкая структура исчезла. Этот экспериментальный факт представляет несомненный интерес для понимания специфики воздействия микроволнового излучения.

Для выяснения роли МВ излучения были проведены синтезы шпинели при нагреве на песчаной бане. Взятые реагенты, длительность и температура синтеза соответствовали синтезам с использованием микроволнового излучения. В продуктах синтеза были

обнаружены кристаллические фазы Se, CuSc₂, CuSc, Cu₂Se. Фазы шпинели обнаружено не было.

Изучены кривые ДСК совместно с кривыми потери веса в результате испарения исходного ПЭГ, а также растворов в ПЭГ хлорида меди и ацетата хрома, пропущенных обработку в МВ печи. Показано, что в двух последних случаях процесс испарения происходит на 15-20 градусов раньше, что подтверждает частичную деструкцию ПЭГ.

Была проведена работа по вариации режимов синтеза и используемых реагентов с целью оптимизации методики синтеза шпинели. В результате была принята следующая методика синтеза шпинели. Для получения ферромагнитной шпинели CuCr₂Se₄ бралось 0.099 г хлорида меди, 1.206 г ацетата хрома (III) и 0.316 г растертого в ступке стеклообразного селена. Это соотношение компонентов соответствует стехиометрическому составу шпинели. Все компоненты насыпали в круглодонную колбу ёмкостью 100 мл, содержащую 40 г полизтиленгликоля. После продувания аргона через жидкость в течение нескольких минут, раствор подвергался воздействию микроволнового излучения продолжительностью 60 минут при постоянном перемешивании. Регулирование температуры производилось периодическим отключением СВЧ-генератора по заданному режиму. После завершения процесса раствор центрифугировался и промывался от полизтиленгликоля спиртом. Затем производилась сушка в вакууме и последующий отжиг порошка в течение 5 часов при 600°C в атмосфере аргона.

Была проведена всесторонняя характеристика полученного порошка.

Сопоставление результатов РФА с литературными данными и с поликристаллическим образцом шпинели, полученным высокотемпературным синтезом из элементов, выявило присутствие в порошке единственной фазы – шпинели CuCr₂Se₄.

Электронная микроскопия показала, что средний размер кристаллических зерен составляет несколько десятков нанометров.

Размер нанокристаллов слишком большой, чтобы можно было говорить о квантоворазмерных эффектах и увеличении стабильности экситон-магнитных поляропов. Вместе с тем он соответствует размеру однодоменных кристаллов. Дифракция электронов на отдельных зернах и электронная микроскопия высокого разрешения подтвердили, что они являются монокристаллами (а межплоскостные расстояния соответствуют результатам РФА). Магнетометрические исследования показали наличие ферромагнетизма (Рис. 1). Поле насыщения при комнатной температуре составляет 1500 Гс, кордитивная сила - 80 Гс, температура Кюри равна 462 К, что на 30 К превышает температуру Кюри, полученную для поликристаллического образца (433 К). Нарамагнитная восприимчивость поликристаллического порошка на порядок больше, чем для нанокристаллического и в обоих случаях она не подчиняется закону Кюри-Вейса, а увеличивается с ростом температуры. Обнаруженные различия в магнитных свойствах, по-видимому, объясняются более дефектной структурой поликристаллической шпинели, наличием большого количества междоменных границ. Это приводит и к увеличению

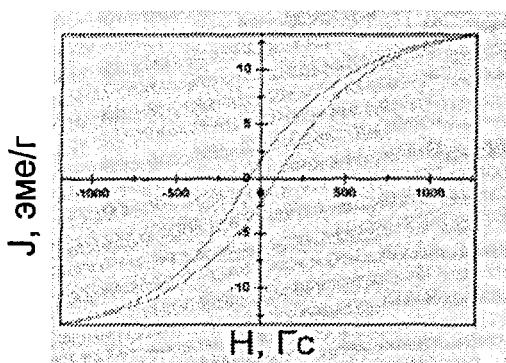


Рис. 1. Зависимость намагниченности нанопорошка шпинели от напряженности магнитного поля.

большой, чтобы можно было говорить о квантоворазмерных эффектах и увеличении стабильности экситон-магнитных поляропов. Вместе с тем он соответствует размеру однодоменных кристаллов. Дифракция электронов на отдельных зернах и электронная микроскопия высокого разрешения подтвердили, что они являются монокристаллами (а межплоскостные расстояния соответствуют результатам РФА). Магнетометрические исследования показали наличие ферромагнетизма (Рис. 1). Поле насыщения при комнатной температуре составляет 1500 Гс, кордитивная сила - 80 Гс, температура Кюри равна 462 К, что на 30 К превышает температуру Кюри, полученную для поликристаллического образца (433 К). Нарамагнитная восприимчивость поликристаллического порошка на порядок больше, чем для нанокристаллического и в обоих случаях она не подчиняется закону Кюри-Вейса, а увеличивается с ростом температуры. Обнаруженные различия в магнитных свойствах, по-видимому, объясняются более дефектной структурой поликристаллической шпинели, наличием большого количества междоменных границ. Это приводит и к увеличению

парамагнитного вклада и к снижению температуры Кюри. В то время как однодоменные кристаллы нанопорошка имеют более совершенную кристаллическую и магнитную структуру.

Присутствие парамагнитной восприимчивости свидетельствует о том, что порошки состоят не только из сравнительно крупных ферромагнитных нанокристаллов, но также содержат обмешанные связанные атомы хрома и кристаллы, состоящие менее чем из нескольких сотен атомов, которые являются парамагнитными или суперпарамагнитными. Увеличение парамагнетизма с ростом температуры обусловлено постепенным переходом более мелких ферромагнитных при низких температурах кристаллов в парамагнитное и суперпарамагнитное состояние при температурах меньших, чем температура Кюри монолитной фазы.

Исследование влияния лазерного излучения на магнитные свойства выявило следующие закономерности. Образец, впервые подвергнутый воздействию света в магнитном поле, всегда увеличивает свою намагниченность, причем отношение этого приращения намагниченности (δJ) к исходной намагниченности (J) с ростом напряженности магнитного поля проходит через максимум (Рис. 2). Зависимость δJ от числа импульсов лазерного излучения имеет насыщение, для достижения которого в сильных магнитных полях требуется меньшее количество импульсов. После выключения лазера и при сохранении внешнего магнитного поля намагниченность образца не зависит от времени. Выключение лазера и последующее выключение магнитного поля приводят к уменьшению δJ примерно наполовину. Для полной ликвидации δJ необходимо провести стандартную процедуру размагничивания в знакопеременном магнитном поле. $\delta J/J$ как функция напряженности внешнего магнитного поля имеет максимум вблизи 250 Гс. Этим полям соответствует область интенсивного пересмагничивания на кривой гистерезиса. Для появления эффекта наведенной

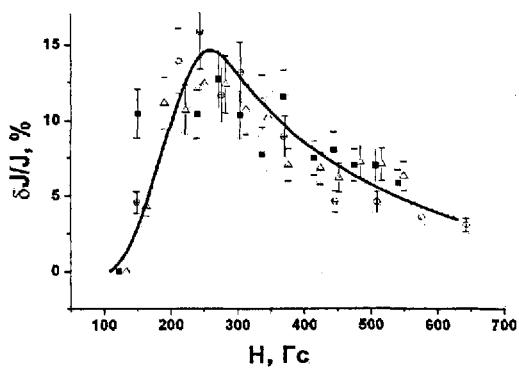


Рис. 2. Зависимость относительной фотонаведенной намагниченности от напряженности магнитного поля (разные звездочки соответствуют результатам измерений различных образцов нанопорошка, полученного в результате одного синтеза).

состояли в следующем. Было необходимо выбрать стеклообразующую систему, в которой выделяющейся кристаллической фазой является шпинель, изучить свойства получаемых стеклокристаллических сплавов и выяснить характер влияния лазерного излучения на их магнитные свойства. Важным обстоятельством является то, что высокодисперсные

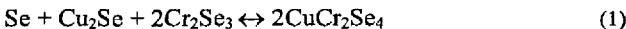
намагниченности необходимо приложение внешнего магнитного поля больше 100 Гс, что соответствует коэрцитивной силе. При напряженности магнитного поля выше поля насыщения (выше 1500 Гс) отношение $\delta J/J$ стремится к нулю. Указанные обстоятельства позволяют предположить, что наблюдаемое увеличение намагниченности в результате лазерного облучения связано с переориентацией магнитных моментов доменов.

В четвертой главе изучены стеклокристаллические сплавы системы $As_2Sc_3-Cu_2Sc-Cr_2Se_3$. Основные задачи, стоявшие перед этой частью работы,

кристаллы ферромагнитика в матрице в нашем случае халькогенидного стекла являются композиционным полупроводниковым материалом. На границе их раздела возникает двойной электрический слой, который можно использовать для пространственного разделения генерируемых светом в ферромагнитном кристалле пар носителей. В результате можно рассчитывать на увеличение их времени жизни. Однако, по-видимому, размер этих фаз должен быть соизмерим с размером магнитных поляронов или ферропов по Нагаеву. В противном случае рост кулоновской энергии не позволит достичь желаемого эффекта.

Аналогичная проблема существует при использовании полупроводниковых частиц в фотокатализе. Высокая эффективность рекомбинации генерируемых светом электронов и дырок является препятствием для практического применения полупроводниковых наночастиц в фотокатализе. Значительный интерес в этом плане представляют полупроводниковые нанокристаллические гетероструктуры, состоящие из полупроводников с различным строением электронных зон. В ряде случаев это позволяет достичь высокой эффективности пространственного разделения фотоносителей и, соответственно, увеличения времени их жизни.

При выборе стеклообразующей системы, которую целесообразно использовать в качестве матрицы для выращивания кристаллов шпинели CuCr_2Se_4 , руководствовались следующими соображениями. Первое. Медь должна входить в состав выбранной области стеклообразования в значительном количестве. Второе. Температура размягчения стеклообразной матрицы должна быть выше температуры Кюри шпинели. Предыдущие исследования показали, что введение даже небольших концентраций 3-d переходных металлов в халькогенидные стекла приводит к их полной кристаллизации. Поэтому невыполнение первого условия приведет из-за низкой концентрации третьего элемента (хрома) к значительному росту энтропийного фактора, препятствующего образованию хромовой шпинели. Если же температура Кюри будет выше температуры размягчения, то окажется невозможным раздельное наблюдение магнитного и структурных превращений. Всем этим требованиям удовлетворяет стеклообразующая система Cu-As-Se. Стеклообразование в этой системе было изучено в работах [2]. Область стеклообразования по разрезу $\text{As}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ включает составы с высоким содержанием Cu_2Se , вплоть до 50 мол. %. Температура размягчения стекол равна 180°C для As_2Se_3 и несколько увеличивается с ростом содержания меди. Для оценки протяженности области стеклообразования в системе $\text{As}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cr}_2\text{Se}_3$ были синтезированы сплавы, содержащие от 0.06 до 0.9 ат.% Cr по разрезам $(1-x-y)\text{As}_2\text{Se}_3-y\text{Cu}_2\text{Se}-x(\text{Cr}_2\text{Se}_3+z\text{Se})$, где $y \leq 0.4$; $x \leq 0.05$; $z=0$ или 1. Появление кристаллических включений контролировалось с помощью микроскопии, по изменению электрических и магнитных свойств. Установлено, что наибольшее количество селенида хрома ($x=0.01$) без кристаллизации стекла может быть введено при $y=0.2$. Причина дополнительного введения в состав сплавов селена ($z=1$) состоит в следующем. Стекла системы Cu-As-Se диамагнитны при любом соотношении компонентов. Это означает, что медь находится в степени окисления +1 (именно поэтому при синтезе сплавов использовали селенид меди (I)). Поэтому образование шпинели идет следующим образом:



При низкой концентрации Cr_2Se_3 и $z=0$ дефицит селена при образовании шпинели может покрываться появлением связей As-As. При увеличении содержания Cr_2Se_3 равновесие будет сдвигаться в сторону образования метаселенохромита меди: $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cr}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow 2\text{CuCrSe}_2$, который является антиферромагнетиком и образует на основе шпинели твердые растворы. Температура Кюри твердых растворов по мере увеличения содержания метаселенохромита меди быстро падает до 330 K и затем меняется слабо вплоть до

границы области твердых растворов - 10 мол. % CuCrSe₂. Поэтому представляло интерес проследить влияние «дополнительного» селена на свойства сплавов.

Прежде чем перейти к дальнейшим исследованиям необходимо убедиться, что при переходе через границу области стеклообразования происходит формирование именно фазы шпинели CuCr₂Se₄, а на границе раздела кристаллических включений и полупроводниковой стеклообразной матрицы образуется двойной электрический слой.

Взаимодействие хрома с As₂Se₃ было изучено методами РФА и магнитной восприимчивости для сплавов, содержащих 0.5 и 5.0 ат. % Cr [3]. Рентгенограмма выделяющейся кристаллической фазы при содержании хрома 5.0 ат.% соответствует соединению CrSe. В области температур 80–250°C зависимость обратной величины парамагнитной восприимчивости сплавов с 0.5 и с 5.0 ат.% Cr от температуры является линейной. Наклон прямых соответствует эффективному магнитному моменту атомов хрома в степени окисления +2. В области температур 20–80°C на обеих зависимостях наблюдается магнитный эффект, соответствующий антиферромагнитному превращению CrSe при температуре +47°C. Константа Вейсса $\theta = -217$ К для сплава с 0.5 ат.% Cr и -187 К для сплава с 5.0 ат.% Cr, что в пределах погрешности экстраполяции ($\pm 15^\circ$) совпадает с литературными данными $\theta_{\text{CrSe}} = -200$ К. Таким образом, выделяющейся фазой является селенид хрома (CrSe).

При дополнительном введении в состав сплавов селенида меди (разрез (1-x)(0.8As₂Se₃-0.2Cu₂Se)-x(Cr₂Se₃)) стеклокристаллические сплавы приобретают ферромагнитную составляющую намагниченности. Температура Кюри, найденная из температурной зависимости квадрата ферромагнитной намагниченности (≈ 420 К) совпадает с температурой Кюри шпинели. Образование шпинели при высокой концентрации Cr₂Se₃ (4.6 мол. %) было подтверждено рентгенографически.

Для подтверждения формирования двойного электрического слоя на границе раздела стеклообразной матрицы и кристаллических включений был использован эффект резкого возрастания диэлектрической проницаемости полупроводниковых стекол. Теоретическое обоснование этого эффекта и его экспериментальное подтверждение приведены в работе [4]. В случае двухфазной системы, образованной высокопроводящими включениями (в нашем случае кристаллами шпинели) и низкопроводящей стеклообразной матрицей и не имеющей изолирующей прослойки между ними, увеличение диэлектрической проницаемости матрицы (за счет появления включений) пропорционально объемной доле включений, которая много меньше 1. В случае формирования двойного электрического слоя на границе раздела фаз (р-п перехода) его центральная часть имеет проводимость ниже, чем проводимости обеих контактирующих фаз, и может рассматриваться как диэлектрик. Появление же диэлектрической прослойки между слоями зарядов противоположного знака приводит к формированию конденсаторов, большая емкость которых обусловлена малой толщиной диэлектрического слоя. Это и ведет к росту диэлектрической проницаемости композитного материала. Результаты исследования диэлектрической проницаемости [4] сплавов по разрезам с $y=0; 0.1; 0.2$ показали, что при переходе от области стеклообразования к концентрационному интервалу стеклокристаллических сплавов незначительные изменения диэлектрической проницаемости сменяются ее быстрым ростом.

Электронная микроскопия выявила присутствие включений в матрице стекла с размерами порядка микрона. Округлая форма включений не дает оснований говорить о том, что они являются монокристаллами. В тоже время нельзя исключить и существование более мелких включений.

Было проведено исследование магнитных свойств сплавов. Из температурных зависимостей парамагнитной составляющей общей намагниченности была найдена расчетная концентрация атомов, формирующих парамагнитную восприимчивость, (N) с помощью уравнения:

$$\chi_p = \frac{N\mu_B^2 (0,5\mu_{Cr^{+4}}^2 + 0,5\mu_{Cr^{+3}}^2) N_A}{P \cdot 3k(T - \bar{\theta})} \approx \frac{N \cdot 4\pi \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{(T - \bar{\theta})} \cdot \frac{m^3}{kg} \quad (2)$$

где: χ_p – экспериментальное значение магнитной восприимчивости при комнатной температуре T , P – среднеатомный вес сплава, N_A – число Авагадро, $\bar{\theta}$ – экспериментальная величина средней константы Вейссса, μ_B – магнетон Бора, μ_{Cr} – магнитные моменты ионов хрома в степени окисления 4+ и 3+.

Таблица 1. Зависимости отношение расчетной концентрации атомов, формирующих парамагнитную восприимчивость, к фактической концентрации парамагнитных атомов (N/N_0) от x (содержание Cr_2Se_3 для разреза с $z=0$ и Cr_2Se_4 для разреза с $z=1$ в молекулярных долях). $y=0.2$.

z	X				
	0.006	0.008	0.01	0.015	0.02
0	17.7	39.8	7.9	15.8	5.3
1	22.2	23.3	26.6	14.2	7.9

Сравнивая результаты расчета N по формуле (2) с истенным содержанием хрома в сплаве (N_0) (Табл. 1), мы видим, что отношение N/N_0 по крайней мере на порядок

Таблица 2. Зависимости температуры Кюри и истинной ферромагнитной намагниченности насыщения от x (содержание Cr_2Se_3 для разреза с $z=0$ и Cr_2Se_4 для разреза с $z=1$). $y=0.2$.

Разрезы	Фазы	Параметры	x					
			0.004	0.006	0.008	0.01	0.015	0.02
$Z=0$	Фаза А	T_c, K	408±5	412±2	422±2	434±2	427±2	417±2
		$J_0, 10^{-2}$ $\text{Э}\cdot\text{см}^2/\text{з}$	0.14 ±0.02	3.67 ±0.06	6.9 ±0.1	2.32 ±0.06	4.6 ±0.1	2.32 ±0.06
	Фаза В	T_c, K	335±3	338±1	-	337±1	-	-
		$J_0, 10^{-2}$ $\text{Э}\cdot\text{см}^2/\text{з}$	0.62 ±0.02	2.70 ±0.07	-	3.1 ±0.1	-	-
$Z=1$	Фаза А	T_c, K	411±5	423±2	422±2	418±2	421±2	426±2
		$J_0, 10^{-2}$ $\text{Э}\cdot\text{см}^2/\text{з}$	0.21 ±0.05	3.7 ±0.1	7.5 ±0.1	6.2 ±0.1	7.6 ±0.1	5.9 ±0.1
	Фаза В	T_c, K	330±5	-	-	-	-	-
		$J_0, 10^{-2}$ $\text{Э}\cdot\text{см}^2/\text{з}$	0.46 ±0.05	-	-	-	-	-

превосходит единицу. И это при том условии, что N_0 учитывает все атомы хрома в образце, а величина χ_p лишь те, которые не образуют ферромагнитных кристаллов. Для объяснения необходимо привлечь модель суперпарамагнетизма. То есть, допустить существование в исследуемом материале нанокристаллов ферромагнитного соединения хрома ($CuCr_2Se_4$), причем магнитные моменты парамагнитных атомов, входящих в каждый нанокристалл параллельны друг другу и образуют единый магнитный момент. Вместе с тем этот момент, определяемый размером нанокристалла, столь мал, что может менять свою ориентацию под действием температурных флуктуаций, несмотря на включенное внешнее магнитное поле. То есть, речь идет о классическом парамагнетике, в

котором роль магнитных диполей играют не отдельные атомы, а весьма малые нанокристаллы. Образование супермагнитных частиц приводит к возрастанию магнитной восприимчивости материала, пропорциональному среднему числу парамагнитных атомов в одном нанокристалле η . Ясно, что $\eta \geq N/N_0$.

Были изучены (для сплавов с $y=0.2$; $x=0.004-0.02$; $z=0.1$) температурные зависимости ферромагнитной насыщенности технического насыщения J (рис. 3 и табл. 2). Вблизи температуры Кюри эти зависимости описываются уравнением

$$J = J_0 \sqrt{3(1 - \frac{T}{T_c})} \quad (3)$$

где J_0 – произведение магнитного момента ионов переходного металла на их концентрацию (истинная насыщенность насыщения). При дополнительном введении Sc в состав сплавов ($z=1$) ожидалось смещение равновесия сторону образования шпинели CuCr_2Sc_4 (фаза А).

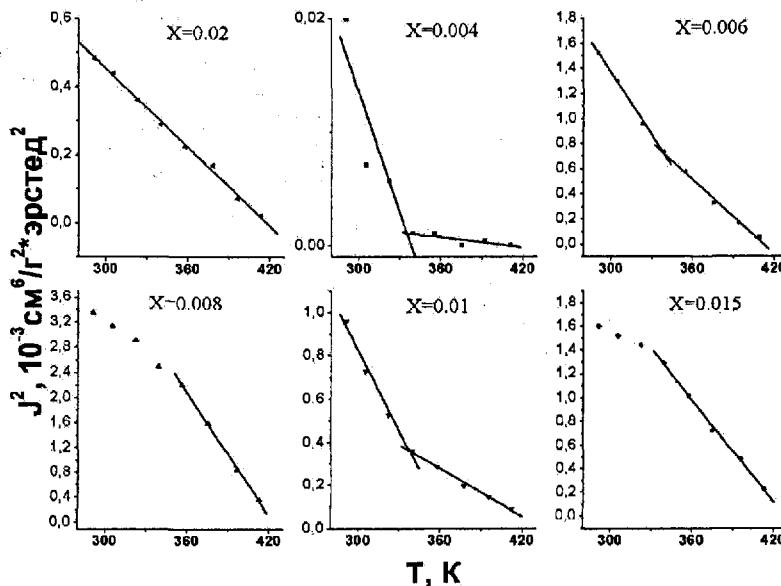


Рис. 3. Зависимости величины квадрата намагниченности насыщения от температуры для разных x (содержание $[\text{Cr}_2\text{Se}_3]$, мол. доли). Разрез с $z=0$.

Действительно, это проявляется в первую очередь в усилении ферромагнитных свойств сплавов, а именно – в увеличении J_0 особенно при большом содержании хрома (табл. 2), когда роль возможного дефицита селена особенно значительна. Кроме этого подавляется формирование твердого раствора (фазы В): в отличие от разреза с $z=0$, в сплавах разреза с $z=1$ фаза В обнаруживается только для одного состава. При этом ее относительный вклад в два раза меньше, чем для аналогичного состава по разрезу с $z=0$. Была проведена оценка доли атомов хрома, участвующих в формировании ферромагнитных кристаллов (ξ). Для этого использовали следующее уравнение

$$\xi = \frac{J_0 \cdot \bar{P}_A}{\mu_B \cdot \bar{\mu}_{Cr} \cdot N_A \cdot n_{Cr}} \quad (4)$$

где: \bar{P}_A – средний атомный вес сплава; μ_B – магнетон Бора; $\bar{\mu}_{Cr}$ – средний момент атомов хрома; N_A – число Авогадро; n_{Cr} – атомная доля хрома в сплаве. Оказалось, что при $x=0.008$ $\xi=0.1$.

Для выбора оптимальной длины волны лазерного излучения, используемого для воздействия на магнитные свойства кристаллов, были изучены спектры оптического пропускания стекол и определена концентрационная зависимость края фундаментального поглощения. Длина волны, соответствующая коэффициенту поглощению 10^2 см^{-1} плавно возрастает от 730 нм при $y=0$ до 1100 нм при $y=0.3$. Поэтому для того, чтобы излучение лазера проходило через матрицу стекла и поглощалось на кристаллических включениях шпинели можно использовать «орбисевый» лазер с $\lambda=1500 \text{ нм}$.

Было проведено исследование влияния одновременного воздействия светового облучения и магнитного поля на намагниченность образцов. Образцы в виде пластинок толщиной порядка 10^{-1} мм , облучались светом с длиной волны 1.5 мкм . Напряженность магнитного поля составила 4000 Гс. При включении магнитного поля световой пучок приводил к уменьшению намагниченности образцов, что связано с их нагревом. Однако после выключения света намагниченность возрастила до величины, превосходящей исходную на 30%. Эта избыточная намагниченность сохранялась в течение всего времени, пока магнитное поле было включено. Выключение и последующее включение магнитного поля приводило к тому, что величина намагниченности возвращалась к исходному значению. Возврат намагниченности к исходному значению происходит с характеристическим временем порядка нескольких минут. Таким образом, на полученных материалах обнаружено фотоиндуктированное усиление намагниченности сплавов, стабилизируемое магнитным полем. Иссомненный интерес представляет вопрос о том, каким именно вкладом (парамагнитным или ферромагнитным) обусловлено возрастание суммарной намагниченности в результате воздействия лазерного пучка. Решить этот вопрос экспериментально не представляется возможным, так как для разделения парамагнитного и ферромагнитного вкладов необходимо изучить зависимость суммарной намагниченности от напряженности магнитного поля. Но от напряженности магнитного поля зависит сама величина наведенной лазером намагниченности. Однако не следует забывать, что полная намагниченность образца примерно на 90% определяется ферромагнитными свойствами. Поэтому проще предположить, что под действием лазера на несколько десятков процентов возрастает ферромагнитная намагниченность, чем предполагать возрастание парамагнитной восприимчивости в несколько раз.

В пятой главе описано получение и исследование однослойных и многослойных тонких пленок на основе шпинели CuCr_2Se_4 . Интерес к ним обусловлен тем, что тонкие пленки дают возможность получать вещества в метастабильном состоянии, так как при их нанесении из паровой фазы реализуются очень высокие скорости охлаждения. Тонкие пленки являются удобным объектом для изучения оптических, электрических, магнитноэлектрических свойств. В многослойных тонких пленках можно получать поликристаллические слои с ограниченным сверху размером кристаллических зерен на уровне десятка нанометров, а возможно и менее. Кроме этого, тонкие пленки широко применяются в различных устройствах и, в первую очередь, в системах записи и считывания информации, а многослойные пленки – в полупроводниковых устройствах микроэлектроники и спинtronики. Считывание и запись информации для таких носителей могут производиться как магнитными, электрическими, так и оптическими методами одновременно. Последнее обстоятельство дает перспективу объединения магнитных, электрических и оптических технологий обработки информации.

Для получения пленок использовался метод ультрафиолетовой лазерной аблации (УФЛА). Пленки состава CuCr_2Se_4 , напыленные на стеклянную подложку при комнатной температуре, были аморфными, о чем свидетельствует отсутствие ферромагнитной намагниченности и размытое гало на спектре дифракции рентгеновских лучей. Анализ химического состава показал, что содержание Cu, Cr и Se в пленках отличается от их содержания в шпинели не более чем на 2.0 ат. %.

Пленка, нанесенная на подложку при 120°C, содержит кристаллическую фазу, так как ее намагниченность имеет ферромагнитную составляющую. Таким образом, открывается возможность в результате термического воздействия переводить аморфные слои CuCr_2Se_4 в кристаллическое состояние. Такой переход сопровождается кардинальным изменением магнитных свойств (переход от парамагнитного состояния к ферромагнитному), оптических и электрических. Необходимый для кристаллизации нагрев может быть получен и с помощью лазерного излучения.

К сожалению, попытка кристаллизации отжигом аморфной пленки CuCr_2Se_4 привела к тому, что пленка растрескалась и отслоилась от подложки, что явилось результатом изменения плотности вещества при кристаллизации. Для того, чтобы исключить разрушение пленок шпинели при их отжиге и кристаллизации, было решено напылить многослойные пленки, в которых промежуточные между слоями шпинели (буферные) слои будут гасить механические напряжения, возникающие в результате кристаллизации. Для этих целей в качестве буферного слоя использовался селенид цинка. Такой выбор материала буферного слоя обусловлен следующими требованиями. Он должен обладать высокой кристаллизационной способностью, позволяющей получать кристаллические слои непосредственно в процессе напыления без дополнительной термической обработки. В противном случае буферный слой при отжиге и кристаллизации сам будет создавать дополнительные механические напряжения. Для упрощения рассматриваемой многослойной системы желательно, чтобы слои были образованы с участием одного и того же аниона – селена. Кроме этого кристаллический ZnSe обладает большой запрещенной зоной, поэтому пропускает свет в широком интервале длин волн, что облегчает проведение оптических исследований слоев шпинели в многослойных структурах. РГА показал, что пленка состава ZnSe, напыленная на подложку при комнатной температуре, имеет кристаллическую структуру этого соединения. Исследования показали, что край фундаментального поглощения пленки ZnSe (на уровне поглощения 10^3 cm^{-1}) находится вблизи 500 нм, в то время как край фундаментального поглощения аморфной пленки CuCr_2Se_4 – вблизи 900 нм. Кристаллические пленки CuCr_2Se_4 поглощают во всем исследованном спектральном диапазоне (коэффициент оптического поглощения превышает 10^4 cm^{-1}).

После определения скоростей напыления обоих компонентов были получены многослойные пленки. Пример поперечного сечения одной из таких пленок приведен на рис. 4. В частности, была получена пленка, состоящая из 50 слоев CuCr_2Se_4 , толщина каждого слоя 5 нм и 50 слоев ZnSe, толщина слоев 15 нм. Общая толщина пленки 1 мкм. Исчезающее пиковая ферромагнитная намагниченность этой пленки при комнатной температуре начиная с 70°C начинает расти в результате кристаллизации, достигает максимума при 150-170 градусах и далее падает при приближении к точке Кюри. После отжига этой пленки при 170°C квадрат ферромагнитной намагниченности стал линейной функцией температуры, а найденная из этой зависимости температура Кюри соответствует фазе шпинели.

Пленки П9-2 и П9-3 были приготовлены аморфными специально для изучения возможности их кристаллизации с помощью лазерного излучения. До облучения пленки имели близкую к нулю ферромагнитную намагниченность. После облучения в поле постоянного магнита (около 200 Гс) лазером Nd:YAG с длинной волны 1мкм и мощностью излучения 7 Вт/см² пленки приобрели ферромагнитные свойства: $J = 60$ эрстед·см³/г для пленки П9-2 и $J = 57$ эрстед·см³/г для пленки П9-3. Электронные

фотографии до и после лазерного облучения подтвердили появление, в результате его, кристаллической фазы.

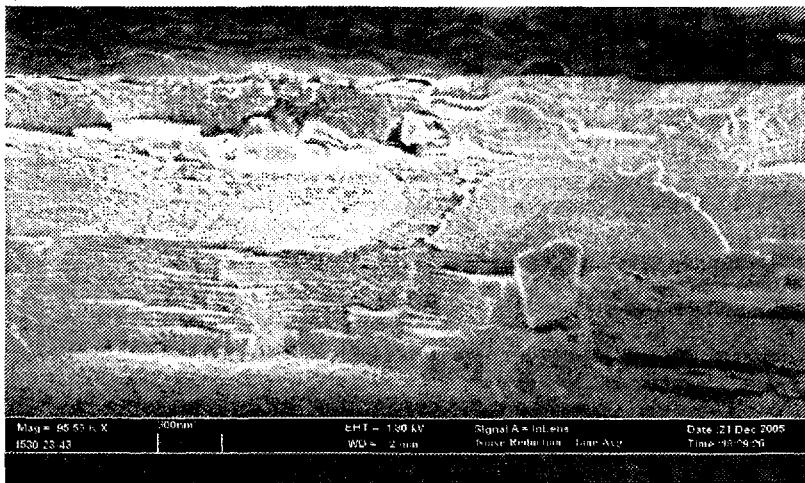


Рис. 4. Микрофотографии слоистой пленки

Известно, что некоторые ферромагнитные полупроводники обладают эффектом гигантского магнетосопротивления. Поэтому представляло интерес изучить электрические свойства поликристаллических пленок шпинели. Для получения таких пленок была использована методика, предложенная в работе [5]. В результате были получены кристаллические пленки толщиной 0.5 мкм. О кристаллической структуре свидетельствуют их ферромагнетизм и высокое оптическое поглощение. Сопротивление пленки имеет конечную величину – 23 ГОм при температуре 20°C. Наблюдалось падение сопротивления с ростом температуры (1.4 ГОм при температуре 150°C, 2.33×10^8 Ом при температуре 190°C). Изучена временная зависимость сопротивления при температуре 190°C (процесс отжига), которая демонстрирует падение проводимости. Таким образом, рост температуры снижает сопротивление, но одновременно в результате отжига ведет к изменению структуры или магнитного порядка, результатом которых является увеличение сопротивления. После охлаждения наблюдался рост сопротивления до "бесконечности". (Измерения проводились с помощью моста постоянного тока Р-4060. Верхний предел измеряемых им сопротивлений составляет несколько сотен ГОм.) Повторный нагрев пленки до 190°C привел к падению сопротивления до 4×10^8 Ом. После охлаждения сопротивление снова равно "бесконечности". Далее проводилась стандартная процедура размагничивания, которая состоит в воздействии магнитного поля с напряженностью порядка 100-200 Гс и переменной полярностью. После такой обработки сопротивление пленки при комнатной температуре падает до конечной величины – 8 ГОм. Аналогичные результаты воздействия температуры и магнитного поля наблюдались и для двух параллельных образцов.

Обнаруженное явление не может быть квалифицировано, как эффект гигантского магнетосопротивления. Тем более что влияния постоянного магнитного поля на пленки до термообработки не было обнаружено. Его понимание требует дальнейших исследований. Вместе с тем, очевидно, что оно может найти практическое применение, так как позволяет с помощью магнитного поля переводить вещество из высокоомного стационарного

состояния в низкоомное стационарное состояние. Следовательно этот эффект может использоваться для записи и хранения информации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом УФ лазерной абляции получены тонкис (1 мкм) и нанослоистые (чертевование со слоями ZnSe) пленки шпинели CuCr₂Se₄.
2. Показана возможность перехода слоев CuCr₂Se₄ в нанослоистых структурах из парамагнитного аморфного состояния в ферромагнитное кристаллическое под действием лазерного излучения.
3. Обнаружен эффект увеличения проводимости пленок CuCr₂Se₄ в результате воздействия магнитного поля.
4. Разработан метод синтеза нанокристаллов (с размером порядка десятков нанометров) ферромагнитной шпинели CuCr₂Se₄ в полиэтиленгликоле под действием микроволнового излучения.
5. Установлено, что воздействие микроволнового излучения на реакционную смесь для получения шпинели CuCr₂Se₄ не может быть сведено к быстрому и равномерному прогреву.
6. Воздействие лазерного излучения и магнитного поля приводит к росту намагниченности нанопорошка шпинели, ограниченному петлей гистерезиса.
7. Изучено выделение кристаллических фаз на основе шпинели CuCr₂Se₄ в стеклообразующей системе Cu₂Se-A₂Se₃-Cr₂Se₃-Se. Показано, что образующиеся кристаллические включения имеют размеры от нанометра до микрометра.
8. Воздействие лазерного излучения приводит к возрастанию намагниченности насыщения стеклокристаллов, исчезающему при выключении магнитного поля.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Das Sarma S., Hwang E.H., Kaminski A. How to Make Semiconductors Ferromagnetic: A First Course on Spintronics // Solid State Communications, 2003, V. 127, P. 99.
2. Саван Я., Кожина И.И., Борисова З.У. Область стеклообразования в системе мышьяк-селен-медь // Вестн. ЛГУ. Физика и химия, 1967, № 10, вып. 2, С. 141-144.
3. Ярмак Е.В., Тверьянович Ю.С., Кочемировский В.А., Гутенев М.С. Влияние селенида меди на фазовый состав и стеклообразующую способность сплавов селенида мышьяка с хромом // Физ. и хим. стекла, 1989, Т. 15, № 5, С. 770-773.
4. Гутенев М.С., Тверьянович Ю.С., Красильникова А.П., Кочемировский В.А. Дизелектрическая спектроскопия халькогенидных стекол, легированных переходными металлами // Физ. и хим. стекла, 1989, Т. 15, № 1, С. 84-90.
5. Tverjanovich A.S., Borisov E.N., Vasilieva E.S., Tolochko O.V., Vahhi I.E., Beresnev S., Tveryanovich Y.S. CuInSe₂ thin films deposited by UV laser ablation // Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, V. 91 (в печати).

**Отпечатано копировально-множительным участком отдела
обслуживания учебного процесса физического факультета СПбГУ.**

Приказ № 571/1 от 14.05.03.

Подписано в печать 05.09.06 с оригинал-макета заказчика.

**Ф-т 30x42/4, Усл. печ. л.1. Тираж 100 экз., Заказ № 408/с
198504, СПб, Ст. Петергоф, ул. Ульяновская, д. 3, тел. 428-43-00.**