

- [1] Магарилл Л. И., Энтин М. В. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 5. С. 1281—1286.
 [2] Альперович В. Л., Белиничер В. И., Новиков В. Н., Терехов А. С. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. № 10. С. 581—584.
 [3] Альперович В. Л., Белиничер В. И., Новиков В. Н., Терехов А. С. // ЖЭТФ. 1980. Т. 80. № 6. С. 2298—2312.
 [4] Зесгер К. Физика полупроводников. М., 1977. С. 616.
 [5] Альперович В. Л., Белиничер В. И., Гусев Г. М., Новиков В. Н., Терехов А. С. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34, № 8. С. 437—440.
 [6] Альперович В. Л., Мишаев А. О., Терехов А. С. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 11. С. 610—614.

Институт физики полупроводников СО РАН
Новосибирск

Поступило в Редакцию
10 сентября 1991 г.

УДК 537.312.6

© Физика твердого тела, том 34, № 2, 1992
Solid State Physics, vol. 34, N 2, 1992

ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ—ПОЛУПРОВОДНИК В Cr_{1-x}S ($x \leq 0.12$)

В. В. Соколов

Переход металл—полупроводник (ПМП) наблюдается в образцах Cr_{1-x}S ($x \leq 0.10$), содержащих при низкой температуре моноклинную фазу CrS [1, 2]. В настоящее время отсутствует достоверная информация о том, что кто-либо получал и исследовал CrS в чистом виде. Обычно CrS сосуществует с фазой Cr_7S_8 [3], являющейся металлом при всех температурах [1]. Поэтому ПМП, наблюдаемые в Cr_{1-x}S , связывают с CrS . По мнению авторов работ [1, 4], данные ПМП обусловлены искажением решетки CrS .

В соединениях переходных металлов ПМП обычно являются несобственными и сопровождаются структурными либо магнитными фазовыми переходами. Переход в Cr_{1-x}S среди других ПМП выделяется аномально большой областью перехода ($\Delta T = 300$ К) [1], сложным характером изменения электросопротивления в области перехода [5]. Эти особенности легко можно было бы объяснить, предположив наличие у CrS помимо структурного перехода с $T = 870$ К [6] перехода с $T = 620$ К. Однако в настоящее время нет сведений, указывающих на наличие в CrS фазового превращения при 620 К.

Синтез сульфидов хрома Cr_{1-x}S ($x \leq 0.12$) был проведен в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 48 ч при 960 °С. После охлаждения полученные сульфиды растирались в порошок и из него прессовались таблетки. Таблетки отжигались в вакуумированных ампулах при 960 °С в течение 2 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 40 град/ч. Рентгенографическое изучение образцов было выполнено на установке ДРОН-2.0 при комнатной температуре. Рентгенограммы образца $\text{Cr}_{0.88}\text{S}$ содержали рефлексы, соответствующие фазе Cr_7S_8 , и несколько рефлексов низкой интенсивности, соответствующих 3С-сверхструктуре [6]. Для образцов Cr_{1-x}S с $x \leq 0.10$ на рентгенограммах помимо рефлексов фазы Cr_7S_8 наблюдались также рефлексы моноклинной фазы CrS . При этом с уменьшением x интенсивность последних возрастала на фоне рефлексов фазы Cr_7S_8 .

Изучение температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ было проведено в диапазоне температур 300—1100 К. Типичные зависимости $\rho(T)$, наблюдаемые для образцов Cr_{1-x}S , представлены на рис. 1. Из этого рисунка хорошо видно, что образец состава $\text{Cr}_{0.88}\text{S}$, содержащий только

фазу Cr_7S_8 , проявляет металлические свойства (1). Для образцов с составами, близкими к стехиометрическому CrS , на зависимости $\rho(T)$ в области ПМП выделяются две температурные области со сравнительно резким изменением сопротивления, а именно 600—640 и 800—900 К (2). С уменьшением содержания хрома в образцах вторая область резкого изменения $\rho(T)$ смещается в сторону низких температур с одновременным уменьшением скачка сопротивления (3). В результате этого для образца $\text{Cr}_{0.90}\text{S}$ резкое изменение $\rho(T)$ наблюдается только в области 600—640 К (4).

Дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов проводился с помощью дериватографа. При проведении ДТА особое внимание было уделено

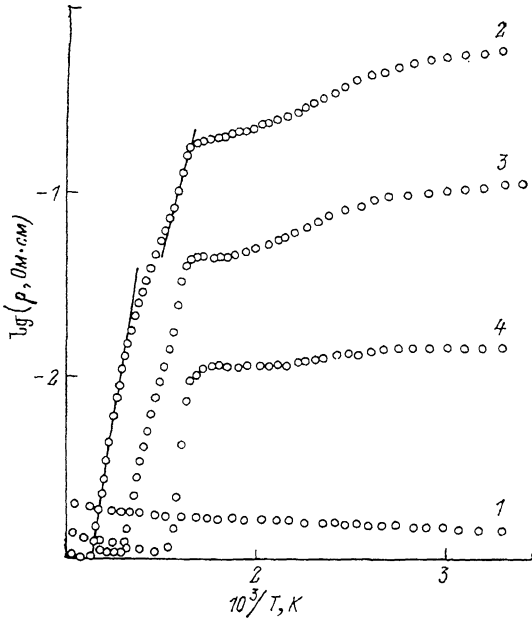


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления Cr_{1-x}S . $x = 0.12$ (1), 0.04 (2), 0.08 (3), 0.1 (4).

области температур 600—640 К. Типичные кривые ДТА, снятые при нагреве, приведены на рис. 2. На кривой для образца $\text{Cr}_{0.88}\text{S}$ (1) наблюдается один эндотик с максимумом теплопоглощения при 600 К. Для образцов, начиная с $x \leq 0.10$, на кривых наблюдаются также слабые эндотики с максимумом теплопоглощения при 620 К (2, 3). На кривой для $\text{Cr}_{0.96}\text{S}$, кроме указанных эндотиков, наблюдается еще и эндотермическая аномалия при 870 К (3).

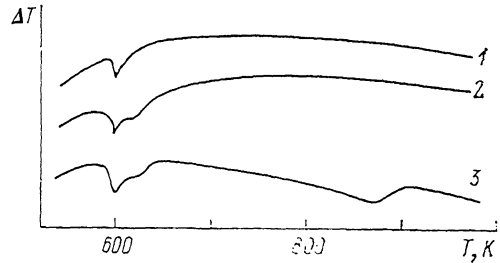


Рис. 2. Кривые дифференциально-термического анализа Cr_{1-x}S . $x = 0.12$ (1), 0.1 (2), 0.04 (3).

При охлаждении фазовое превращение, соответствующее данной аномалии, проявляется в виде хорошо выраженного экзопика при 800 К. С уменьшением в образцах содержания хрома данный экзотик смещается в сторону низких температур. В результате этого для образцов Cr_{1-x}S с $x \geq 0.10$ наблюдаются уже не два, как для образцов с $x < 0.10$, а один экзотик при 590 К.

Исследуемые образцы содержат в своем составе фазу Cr_7S_8 , которая имеет структурные переходы при 600 и 800 К [6]. А поскольку все модификации этой фазы проявляют металлические свойства [7], то естественно считать, что полупроводниковые свойства обусловлены изменениями, происходящими в CrS .

Наличие в исследуемых сульфидах хрома фазового превращения при 620 К следует из результатов ДТА. Это превращение, так же как и превращение при 870 К, сопровождается скачком сопротивления и наблюдается в образцах, содержащих при комнатной температуре моноклинный CrS . Однако если эндотик ДТА, наблюдаемый при 870 К, соответствует структурному переходу от моноклинической фазы CrS к гексагональной, то природа превращения при 620 К неизвестна. В работе [7], в которой было высказано предположение о существо-

вании в Cr_{1-x}S ($x \leq 0.10$) фазового превращения при 620 К, сделаны выводы о том, что в данном случае, как и при 870 К, имеет место структурный переход от моноклинного CrS к гексагональному. Происходит этот переход в областях состава CrS , которые формируются в тригональном Cr_7S_8 в области 600 К в результате изменения области гомогенности при образовании ЗС-сверхструктуры.

Таким образом, из полученных в работе результатов следует, что такие особенности ПМП, наблюдаемые в сульфидах хрома, близких по составу к стехиометрическому CrS , как большая область перехода ($\Delta T = 300$ К), сложный характер изменения $\rho(T)$ в области 700—900 К, обусловлены наличием в исследуемых образцах двух фазовых превращений с $T = 620$ и 870 К.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Kamigachi T. // J. Sci. Hiroshima Univ. A11. 1960. V. 24. N 2. P. 371—387.
- [2] Jellinek F. // Acta Cryst. 1957. V. 10. P. 621—628.
- [3] Jellinek F. // Arkiv för kemi. 1963. V. B20. N 36. P. 447—480.
- [4] Adler D. // Rev. Mod. Phys. 1968. V. 40. N 4. P. 714—738.
- [5] Лосева Г. В., Овчинников С. Г., Соколович В. В., Петухов Е. П. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 10. С. 2922—2926.
- [6] Porta T. J. A., Bruggen C. F. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. N 1. P. 73—80.
- [7] Соколович В. В. // Магнитные и резонансные свойства магнитодиэлектриков. Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1985. С. 247—254.

Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
13 сентября 1991 г.