ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРАНИЦ ЗЕРЕН МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

(контрольная робота)

Магнитные свойства гексаферритов стронция, легированных оксидами некоторых элементов, в существенной степени зависят от термостимулируемого взаимодействия между компонентами, определяющего особенности состояния компонентов на границе зерен. Предполагается, что наноразмерный слой (1-3нм) зерен гексаферрита стронция отличается по структуре и составу от объема. Существует ряд микродобавок, улучшающих магнитные характеристики магнитов на основе гексаферритов стронция. Согласно имеющимся данным возможно как растворение вводимых микроэлементов в кристаллической структуре основной гексагональной фазы феррита, так и формирование отдельных фаз или кластерных образований в межкристаллитных зонах. Однако исчерпывающие представления о механизме их действия, основанные на экспериментальных данных, в литературе отсутствуют. Сложность изучения механизма влияния микродобавок на структуру и магнитные свойства гексаферритов обусловлена не только в их разноплановым воздействием на свойства, но, прежде всего, очень низкой их концентрацией, что требует разработки специальных методик исследования для установления состояния и возможного взаимодействия с основными компонентами сложнооксидной системы.

В данной работе рассматриваются методологические подходы к изучению микроструктуры гексаферритов стронция, морфологии зерен, характера распределения микродобавок и особенностей их химического и электронного состояния на поверхности кристаллитов и в объеме. Для получения этой информации применены высокочувствительные спектральные методы анализа поверхностного состояния твердого тела (РФЭС, Оже- и ИК-спектроскопии) в сочетании со структурными методами изучения строения веществ (РФА, СЭМ, РМА). Указанными выше спектральными методами исследовали поверхность свежеприготовленных сколов различных образцов гексаферритов стронция. Дополнительные сведения о характере распределения микроэлементов в образцах и их химическом состоянии получали из сравнительного анализа Оже- и РФЭ-спектров, записанных до и после травления поверхности сколов ионами аргона. ИК-спектры записывали методом диффузного отражения от исходных порошкообразных образцов гексаферритов и тонко диспергированных поверхностных слоев сколов спеченных образцов, содержащих микродобавки. Важно было установить, существует ли различие в ИК-спектрах исходного образца (без добавок) и поверхностного слоя зерен спеченного образца, в котором предположительно находятся микродобавки. Такое сравнительное исследование необходимо в связи со сложностью трактовки ИК-спектров твердых растворов сложнооксидных систем, для которых отсутствует удовлетворительная теоретическая база, поскольку возможно взаимодействие колебаний, появление смешанных колебаний, искажение ближайшего координационного окружения ионов при легировании другими ионами. В случае избыточного относительно стехиометрического содержания стронция в приповерхностном слое зерен, а также в присутствии легирующих добавок (бора, кремния, кальция и др.) возможны локальные деформации кристаллической решетки, изменения межатомных расстояний и электронной конфигурации катионов железа, что приводит к изменению характеристических частот колебаний связи Fe–O. Имеются данные о том, что наиболее высокая степень ковалентности связи Fe–O характерна для стехиометрического соотношения SrO:Fe2O3 = 1:6. Отклонение от этого соотношения в любую сторону повышает степень ионности связи Fe–O.

Исследовали исходные порошки гексаферритов стронция и спеченные изотропные и анизотропные образцы магнитных материалов, различающихся химической природой микродобавок (SiO2, H3BO3, CaCO3, SiO2∙Al2O3∙H2O, MnCO3, La2O3 и др.) и величиной магнитных параметров – остаточной магнитной индукции, коэрцитивной силы и максимальной магнитной энергии. Образцы для исследований были как специально приготовленные, так и предоставленные ОП РУП "Феррит".

Проведенное исследование показало эффективность применения предложенного комплексного подхода к исследованию состояния поверхности межкристаллитных границ и поверхностных слоев зерен. С использованием указанных методов получены данные о характере распределения легирующих компонентов в кристаллической решетке феррита и на поверхности кристаллитов, выявлены особенности валентного и электронного состояния основных и примесных элементов в поверхностном слое зерен, механизм их взаимодействия на границе зерен. Сочетание методов позволило установить тонкие структурные изменения, происходящие в поликристаллических образцах гексаферрита стронция в условиях их легирования разными микродобавками.

Установлена повышенная концентрация стронция и кальция в приповерхностном слое зерен гексаферрита относительно объема и преимущественное расположение Si, B, Al в межзеренном пространстве, выявлены структурные и концентрационные неоднородности в зернах с различными размерами и огранкой. Показано, что структурные и химические неоднородности характерны для магнитных материалов, обладающих высокими параметрами максимальной магнитной энергии и совершенной зернистой структурой. Как известно, размеры элементарной ячейки гексагональной фазы SrFe12O19 сопоставимы с глубиной анализа оксидных материалов методом РФЭС. Все структурные неоднородности в состоянии основных элементов, а также и легирующих элементов (при их преимущественно приповерхностном расположении), могут быть различимы методом РФЭС. В частности, выявлено несколько состояний легирующих добавок (В, Ca, Si). Так, наряду с окисленными состояниями B3+ (Есв В1s = 192,3эВ) и Si4+ (Есв Si2p3/2 = 103эВ) в поверхностном слое обнаруживаются состояния этих элементов со степенью окисления, близкой B0 (Есв В1s = 189,6эВ) и Si0 (Есв Si2p3/2 = 99эВ). Характер РФЭ-спектров Sr3d, Ca2p и Fe2p позволяет предположить образование в поверхностном слое зерен гексаферрита стронция связей M–B, M–Si (M ≡ Sr, Ca, Fe). Образование связей, характерных для силицидов (CaSi, FeSi, FeSi2 и др.), придает повышенную термическую стабильность дисперсному состоянию магнитов. Концентрация бора и кремния в исследованном образце такова, что не обеспечивает формирования отдельной металлоподобной фазы, которая могла бы оказать отрицательное влияние на магнитные свойства. Прослойка из взаимодействующих атомов основного состава и микродобавок с образованием связей M–B и M–Si в количестве, меньшем монослоя, оказывает стабилизирующее влияние на микроструктуру гексаферрита без изменения его магнитных свойств.

На основании полученных экспериментальных данных рассматриваются возможные механизмы химического взаимодействия между основными компонентами сложнооксидной системы (Fe, Sr) и легирующими добавками (Ca, B, Si).

Сравнительный анализ различий в микроструктуре и свойствах исследованных образцов позволяет наметить оптимальные пути улучшения магнитных свойств гексаферритов стронция за счет введения микродобавок без изменения технологических параметров их изготовления, что весьма важно с экономической точки зрения.

Хорошо известно, что в настоящее время активно исследуется электродинамика композитных магнитных сред, в том числе и акустически сплошных композитных сред, структурные элементы которых демонстрируют одно-, двух или трехмерную трансляционную симметрию (фононные кристаллы) [1,2]. Важной особенностью таких сред является наличие ярко выраженного различия в упругих свойствах отдельных контактирующих элементов (акустический контраст). Использование в фононном кристалле магнитной среды в качестве одного из структурных элементов, позволит управлять степенью акустического контраста с помощью легко изменяемых внешних параметров (частота падающей волны, магнитное поле, давление), тем самым влияя не только на степень локализации, но и на условия прохождения сдвиговой упругой волны через данную структуру. В немногочисленных работах, посвященных исследованию различных аспектов данного вопроса [3-6], анализ проводился в рамках метода эффективной среды, то есть предполагалось, что длина упругой волны вдоль оси сверхрешетки много больше ее элементарного периода.

В данной работе на примере ограниченной одномерной магнитной сверхрешетки [7], состоящей из акустически гиротропного и акустически негиротропного слоев, изучены особенности локализации и распространения сдвиговой объемной волны, индуцированные магнитоупругим взаимодействием. Особенность данной работы состоит в том, что исследования проводились при условии, что длина волны вдоль нормали к границе раздела слоев оказывается соизмеримой с элементарным периодом сверхрешетки. Используя метод матрицы переноса, проанализировано влияние магнитоупругого взаимодействия на спектр нормальных колебаний SH-типа бесконечной и полуограниченной, акустически гиротропной магнитной сверхрешетки типа "легкоосный ферромагнетик - легкоосный антиферромагнетик", "легкоосный ферромагнетик - немагнитный диэлектрик", и сверхрешетки, в которой намагниченности соседних ферромагнитных слоев упорядочены антиферромагнитно. На этой основе:

1. определены необходимые условия существования и дисперсионные соотношения для трех вариантов формирования сдвиговых поверхностных акустических волн (ПАВ) SH-типа вблизи внешней поверхности магнитной сверхрешетки. В случае идентичности упругих свойств всех слоев сверхрешетки существование подобных ПАВ возможно только вследствие магнитоупругого взаимодействия;
2. сформулированы условия безотражательного прохождения сдвиговой объемной упругой волны через ограниченную, одномерную, акустически гиротропную сверхрешетку при произвольном числе слоев;
3. показано, что в определенных случаях, как спектр коллективной сдвиговой ПАВ, так и условия безотражательного прохождения могут обладать невзаимностью относительно инверсии направления распространения сдвиговой волны вдоль поверхности сверхрешетки.

Основой для поиска новых магнитных фаз в системах Cu-Ge-Cr-X (X = S,Se) послужили результаты анализа их концентрационных треугольников, показавшие возможность образования новых соединений на разрезах Cu2GeX3–Cr2X3.

В процессе проведенного исследования было установлено, что разрез Cu2GeSe3–Cr2Se3 является стабильным сечением тройной системы Cu2Se–GeSe2–Cr2Se3, на котором существуют два новых четверных соединения в виде фаз переменного состава Cu2GeCr4Se9 (γ) и Cu2GeCr6Se12 (δ).

Границы областей гомогенности этих соединений, уточненные по зависимости параметра элементарной ячейки от состава, находились для γ-фазы в интервале концентраций 65-70 % мол.% Cr2Se3, а для δ-фазы — в районе 73-79 мол.% Cr2Se3.

Рентгеновские отражения первого соединения были проиндицированы в тетрагональной сингонии с параметрами a = 12,043 Å, c = 9,180 Å, объем элементарной ячейки составил V = 1331,36 Å3. Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности синтезированных образцов проводились на СКВИД-магнитометре MPMS (Quantum Design) в интервале температур 5-300 К и магнитных полей до 50 кЭ. Они показали, что обоим соединениям Cu2GeCr4Se9 и Cu2GeCr6Se12 близок спин-поляронный тип ферромагнетизма, рассмотренный в теоретических работах Э.Л. Нагаева. Соответственно, полученные результаты были интерпретированы на основе модели с определяющей ролью косвенного обменного взаимодействия через носители заряда, которое способствует установлению и поддержанию в материале ферромагнитного порядка.

Сплавы в системе Cu2GeSe3–Cr2Se3 по температурным зависимостям начальной магнитной восприимчивости можно подразделить на две группы. Первой группе принадлежат сплавы с содержанием 65-68,5 мол.% Cr2Se3 (γ-фаза). В них, как показал анализ экспериментальных данных, наблюдаемый ход зависимости восприимчивости от температуры обусловлен присутствием в антиферромагнитной γ- матрице определенного количества фазы кластерного спинового стекла с температурой замораживания, примерно равной Tf ~ 33 K.

Образец с содержанием 70 мол.% Cr2Se3, расположенный на границе области гомогенности той же γ-фазы, отличался от вышеуказанных сплавов наличием выраженного магнитного фазового перехода типа "парамагнетик–ферромагнетик" с температурой Кюри TС = 95 К, а также наличием возвратного перехода типа "ферромагнетик–спиновое стекло" с температурой замораживания спинов, равной Тf~ 33 К.

Образец из области гомогенности второго соединения – Cu2GeCr6Se12 (δ), содержащий 73 мол.% Cr2Se3, может быть охарактеризован как антиферромагнетик, у которого точка Нееля располагается вблизи температуры замораживания Tf ~ 33 K, в значительной мере перекрываясь с последней.

Что же касается стехиометрического состава соединения Cu2GeCr6Se12 (75 мол.% Cr2Se3), то в нем наблюдались относительно размытый фазовый переход в ферромагнитное состояние с температурой Кюри в районе Тс~ 95-135 К, а также возвратный переход "ферромагнетик–спиновое стекло" с температурой замораживания спинов Тf ~ 33 К.

Таким образом, из представленных выше магнитных данных следует, что отличительной чертой новых соединений Cu2GeCr4Se9 и Cu2GeCr6Se12, существующих в системе Cu2GeSe3–Cr2Se3, является существование магнитного фазового перехода в области их гомогенности, то есть в области собственного атомного разупорядочения. Этот переход является управляемым, так как с изменением содержания хрома или концентрации носителей заряда, обусловленной отклонением состава соединения от стехиометрии, тип магнитного упорядочения в образцах может обратимым образом изменяться от антиферромагнитного к ферромагнитному и наоборот.

При исследовании следующего, родственного разреза Cu2GeS3–Cr2S3, была обнаружена новая фаза переменного состава Cu2GeCr6S12 (η), кристаллизующаяся в кубической сингонии. Границы ее области гомогенности, уточненные по излому на зависимости параметра элементарной ячейки от состава, лежали в интервале 69-76 мол.% Cr2S3. Параметр решетки соединения увеличивался от 9,867 Å (69 мол.% Cr2S3) до 9,914 Å (76 мол.% Cr2S3) в соответствии с законом Вегарда.

Согласно проведенным измерениям все образцы на разрезе Cu2GeS3–Cr2S3 являются кластерными спиновыми стеклами с температурами замораживания спинов в районе Тf = 20-25 К, что подтверждается характером их температурной, а также полевой зависимости намагниченности, имеющей тенденцию к отклонению от линейности.. В сильных магнитных (до 50 кЭ) полях низкотемпературные пики намагниченности или размывались, или не регистрировались из-за своей малости, что говорит в пользу их спин-стекольного происхождения. Кроме того, об образовании спиновых стекол в системе Cu2GeS3–Cr2S3 свидетельствовало смещение петли гистерезиса по полю, наблюдавшееся при 5 К практически у всех исследованных образцов. Коэрцитивная сила при этом изменялась от 200 Э (70 мол.% Cr2S3) и 450 Э (75 мол.% Cr2S3) до 900 Э (73 мол.% Cr2S3) в зависимости от состава образца. С повышением температуры в системе происходил магнитный переход типа "спиновое стекло–парамагнетик", и полевые зависимости намагниченности образцов при Т = 125 К приобретали линейный вид.

Для всех образцов на температурной зависимости обратной восприимчивости в районе 200 К наблюдается изменение наклона кривой, обусловленное по всей вероятности образованием магнитных кластеров. Эффективный магнитный момент, рассчитанный для интервала температур Т ≈ 80–190 К варьировал в районе 3 µB, что меньше теоретического значения µ = 3,87 µB. По-видимому, со снижением температуры от 200 К происходит образование обменно-усиленных парамагнитных кластеров с суммарным магнитным моментом 3 µB, которые при охлаждении ниже 25 К образуют кластерное спиновое стекло. Выше 200 К парамагнитные ионы хрома существуют в виде магнитно невзаимодействующих частиц с магнитным моментом, близким или равным теоретическому. Отрицательные значения парамагнитной температуры Кюри на этом участке свидетельствуют о том, что взаимодействие между ионами хрома носит антиферромагнитный характер.

По сравнению с Cu2GeCr6Se12 (δ- фаза) в случае соединения Cu2GeCr6S12 (η- фаза) количество ферромагнитных связей, обусловленное отклонением состава соединения от стехиометрического, по-видимому, недостаточно для реализации полноценного магнитного фазового перехода. Соответственно, различие по магнитным свойствам между Cu2GeCr6S12 и родственной фазой на разрезе Cu2GeSе3–Cr2Sе3 может быть интерпретировано как усиление в ряду S → Se ферромагнитных взаимодействий.

Работа выполнена при содействии Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 06-03-32526) и в рамках Программы ОХНМ РАН (№ 8).В последнее время все большее внимание уделяется рассмотрению экситонных состояний в двумерных структурах. Главным образом исследования связаны с поисками бозе-эйнштейновской конденсации экситонов [1]. Особый интерес представляет изучение конденсации непрямых экситонов, имеющих большое время жизни, в низкоразмерных структурах.

В основном состоянии сульфида европия все внешние оболочки анионов заполнены, внешние оболочки катионов пусты, внутренние - или - оболочки заполнены частично, но их электроны не могут принять участия в переносе заряда, т.к. каждый () – электрон локализован на своем ионе. Зона проводимости получается в результате гибридизации частично заполненных и полностью пустых состояний оболочек катионов. 4- уровни расположены чуть ниже дна зоны проводимости, в запрещенной зоне, и могут рассматриваться в качестве примесных. Дно зоны проводимости находится в точке , а низшие ее точки, образованные главным образом состояниями - типа находятся в точке .



Для накопления экситонов необходимо, чтобы он был самым нижним возбужденным состоянием системы. Согласно модели магнитного экситона, на - уровне рождается дырка, электрон переходит в зону проводимости и образует с последней связанное состояние. - обменное взаимодействие между электроном магнитного экситона и - электронами всех атомов, кроме центрального обуславливает сдвиг края поглощения. Магнитный экситон является статическим образованием, поэтому его оптически активный электрон должен обладать - симметрией вместе с - дыркой и локализовываться в точке .



Возмущение физической системы приводит к переходу ее из одного состояния в другое. Вероятность такого перехода можно определить следующим образом:

,(1)



где - возмущение системы, переводящее ее из состояния в состояние , - постоянная Планка. Таким образом, переход запрещен при . В обратном случае переход является запрещенным.



Волновая функция экситонов имеет вид:

,(2)



где - волновые функции электрона и дырки, - вариационный параметр, - разность координат электрона и дырки, а гамильтониан



(3)



где Eui,j – ионы Eu2+, J – обменные коэффициенты для различных взаимодействий, – эффективный спин дырки, – спин электрона, – спин иона Eu2+. Заметим, что при одной ориентации спинов необменная и обменная части взаимодействия экситонов с примесью складываются, а при другой – вычитаются [2].



Энергия связи непрямых экситонов значительно ниже, ввиду того, что диэлектрическая проницаемость сульфида самария отлична от сульфида европия, однако, во внешнем магнитном поле они обнаруживают необычные коллективные свойства. Кроме того, магнитное поле существенно влияет на время жизни межъямных экситонов. Это связано с тем, что пространственно непрямые экситоны в ферромагнитном полупроводнике оказываются в триплетном состоянии.

Используя модель рождения-гибели для системы с большим числом частиц и метод вторичного квантования определены условия образования стабильного бозе-конденсата из экситонов в квантовых ямах, образованных сульфидом самария и разделенных слоем халькогенида европия.

ЛИТЕРАТУРА

1. I.L. Lyubchanskii, N.N. Dadoenkova, M.I. Lyubchanskii, E.A. Shapovalov, Th.Rasing. J.Phys.D: Appl. Phys. 36, R277(2003).
2. R. Sainidou , N. Stefanou , A. Modinos. Phys.Rev B 66, 21, art. no. 212301 (2002).
3. О.С. Тарасенко, С.В. Тарасенко, В.М. Юрченко. Письма в ЖЭТФ. 80, 551(2004).
4. О.С. Тарасенко, С.В. Тарасенко, В.М. Юрченко. ФТТ. 46, 2033 (2004).
5. О.С. Тарасенко, С.В. Тарасенко, В.М. Юрченко. Акуст. журн. 50, 699(2004).
6. О.С. Тарасенко, С.В. Тарасенко, В.М. Юрченко. Кристаллография. 51, 331(2006).
7. Ф.Г. Басс , А.А. Булгаков , А.П. Тетервов. Высокочастотные свойства полупроводников со сверхрешетками. Наука, М. (1989). 287с.