

УДК 548.54, 548.522

МОНОКРИСТАЛЛЫ $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ В ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

*Стругацкий М.Б.¹, Ягунов С.В.¹, Постывей Н.С.¹, Селезнева К.А.¹,
Милюкова Е.Т.¹, Ягунов В.С.²*

¹Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина

²Крымское отделение украинского геологоразведочного института, Симферополь, Украина
E-mail: strugatsky@crimea.edu, yagunov@crimea.edu

Экспериментально на основе метода раствор-расплавной кристаллизации показана возможность изоморфного замещения магнитных ионов железа диамагнитными ионами галлия в соединении $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 1$. Полученные образцы кристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ оптического качества изучались методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Ключевые слова: синтез, борат железа, диамагнитное разбавление.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время монокристаллы бората железа находят широкое применение в качестве модельных объектов фундаментальных экспериментальных исследований физики магнитоупорядоченного состояния.

Дополнительные возможности изучения новых эффектов открываются при использовании кристаллов бората железа, содержащих различные добавки, изоморфно замещающие атомы железа. Частичное замещение магнитных ионов диамагнитными в магнитоупорядоченных кристаллах является мощным методом, который позволяет детально изучать многие свойства магнетиков. Это связано с различием зависимостей механизмов, которые формируют такие свойства, от степени диамагнитного разбавления. В частности для оптических, магнитных и магнитооптических исследований большой интерес представляют кристаллы $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$.

1. СИНТЕЗ

Бораты железа выращиваются двумя способами – из раствора в расплаве [1] и из газовой фазы [2]. Изоморфное замещение ионов Fe ионами Ga в соединении $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ возможно осуществить методом раствор-расплавной кристаллизации [3].

В настоящей работе методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве синтезированы монокристаллы на основе бората железа, часть ионов железа в которых замещена ионами Ga в диапазоне концентраций от $0 \leq x \leq 1$.

Для выращивания кристаллов путем кристаллизации из раствора в расплаве использовалась установка, функциональная схема которой представлена на рис. 1. Основными элементами экспериментальной установки являются: печь сопротивления, силовой блок, вращающее устройство с затравкодержателем, микропроцессорная система, управляющая и контрольная термодары.

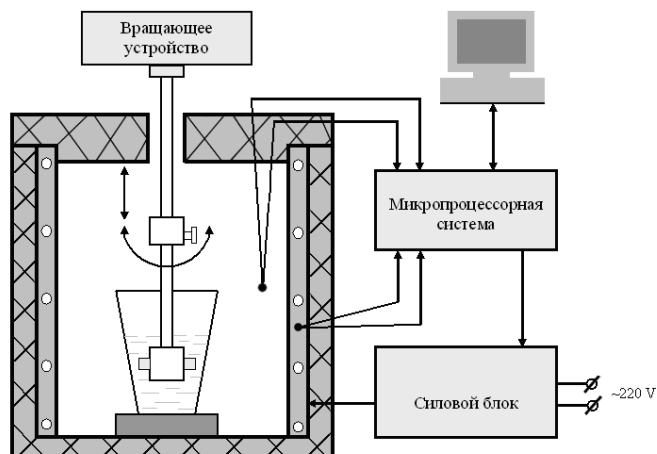


Рис. 1. Установка для выращивания монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$.

Основные требования, предъявляемые к установкам для синтеза монокристаллов, заключаются главным образом, в возможности установления заданного распределения температуры внутри печи и плавного ее изменения, а также, в возможности многократного воспроизведения того или иного температурного режима. Для решения этой задачи, а также для автоматизации ростового комплекса нами разработана микропроцессорная система. Она позволяет:

- 1) управлять тепловым узлом установки;
- 2) усиливать и регистрировать сигнал с термодар;
- 3) отображать на мониторе информацию о процессах, происходящих в раствор-расплавной системе с последующим сохранением полученных данных в персональном компьютере.

Кристаллизация проводилась в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$, которая исследовалась зондовым методом и методом дифференциально-термического анализа. В результате определены соотношения компонентов шихты и температурные режимы, оптимальные для синтеза кристаллов. Серия пробных кристаллизаций показала, что в температурный режим необходимо вносить существенные корректировки при изменении соотношения кристаллообразующих компонентов. Температурный режим одного из процессов приведен на рис. 2. Он состоит из следующих этапов: I – нагрев печи; II – гомогенизация; III – резкий сброс температуры; IV – область зарождения и роста кристаллов; V – охлаждение печи

(извлечение затравкодержателя с синтезированными кристаллами); VI – охлаждение печи. Выросшие кристаллы $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ показаны на рис. 3,4, 5.

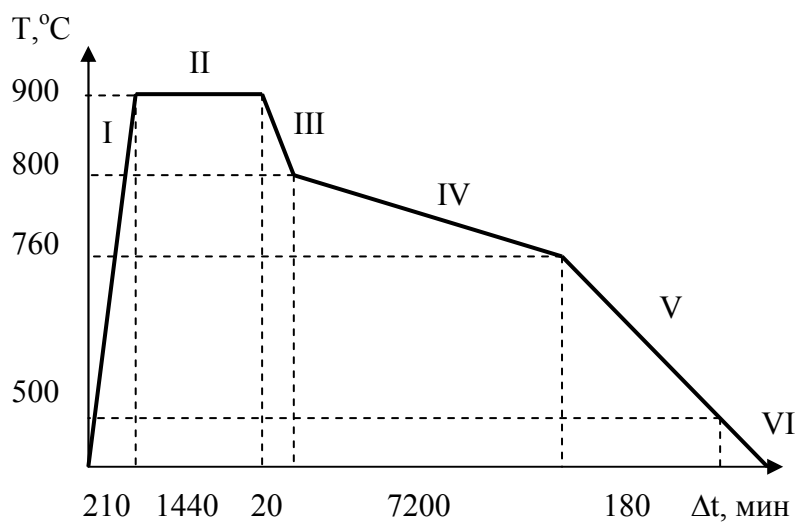


Рис. 2. Температурный режим кристаллизации.



Рис. 3. Монокристаллы $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ на затравкодержателе.



Рис. 4. Монокристаллы $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ с различными значениями x .

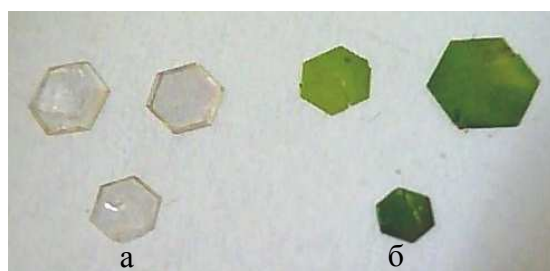


Рис. 5. Монокристаллы GaVO_3 (а) и FeVO_3 (б).

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Синтезированные кристаллы изучались методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) (рис.6) и методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) (рис.7).

Методом РФА установлено, что концентрация ионов железа и галлия в шихте существенно отличается от концентрации этих ионов в синтезированных кристаллах и, кроме этого, в кристаллах наблюдается разброс концентраций (рис.6). Обнаружено, например, что для концентрации железа в шихте 1% разброс концентраций железа в кристаллах, выращенных в одном тигле, составляет диапазон от 0,2 % до 4,0 %. Обратим внимание на еще одну закономерность, которую демонстрирует рис.6. В случае малых концентраций железа в шихте величина $x_{кр}$ существенно превосходит величину $x_{шихт}$. Однако с ростом концентрации железа в шихте величины $x_{кр}$ и $x_{шихт}$ в среднем имеют тенденцию к сближению. Такое явление, видимо, связано с размерными эффектами: кристалл растет за счет притока вещества к поверхности, а находящиеся в растворе ионы распределены в объеме. Впрочем, обнаруженная зависимость $x_{кр}(x_{шихт})$ требует дополнительных тщательных исследований.

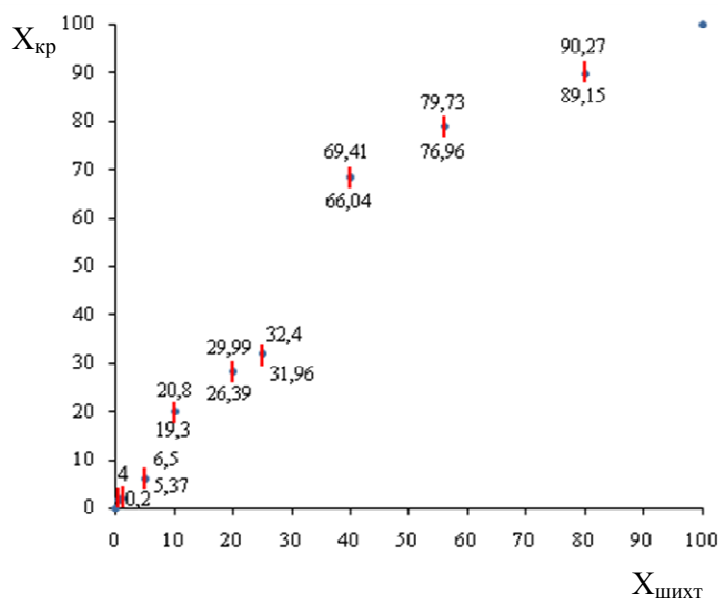


Рис. 6. Зависимость относительной массы Fe в кристалле $x_{кр} = [m_{Fe} / (m_{Fe} + m_{Ga})] \cdot 100\%$ от относительной массы Fe в шихте $x_{шихт} = [m_{Fe} / (m_{Fe} + m_{Ga})] \cdot 100\%$.

На рис. 7 представлен ЭДС-спектр одного из исследуемых кристаллов $Fe_xGa_{1-x}VO_3$ для $x = 0,06$. Видны пики, характерные для входящих в состав кристалла элементов: железа, галлия, кислорода. В спектре отсутствуют пики, соответствующие бору, поскольку методика позволяет «видеть» элементы, которые массивнее бора. Не обнаружено, также, пиков иных элементов (массивнее бора), номинально не входящих в состав кристалла, что свидетельствует об отсутствии примесей.

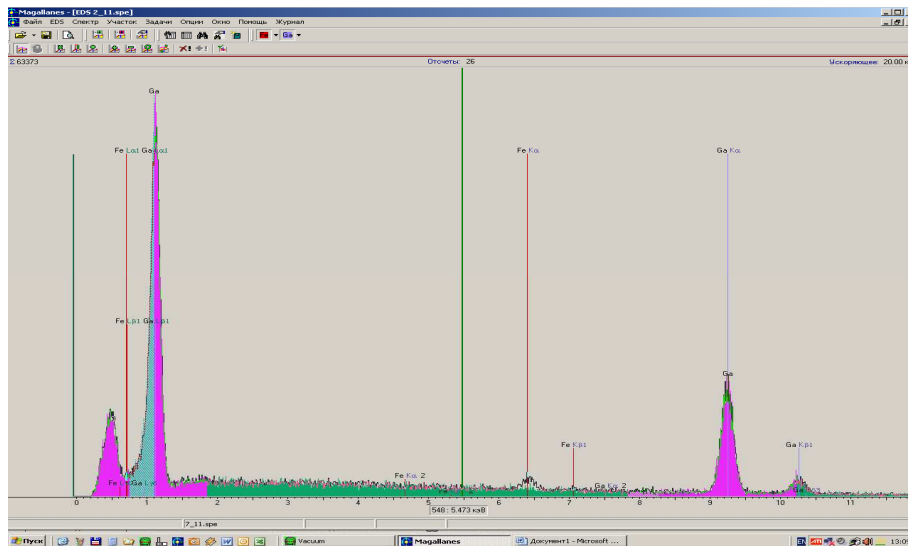


Рис. 7. ЭДС-спектр $Fe_{0,06}Ga_{0,94}VO_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован ряд диамагнитно разбавленных кристаллов $Fe_xGa_{1-x}VO_3$ оптического качества с широким диапазоном замещений. Установлено, что концентрации ионов Fe и Ga в синтезированных кристаллах существенно отличаются от концентрации этих ионов в исходной шихте.

Список литературы

1. Стругацкий М.Б. Раствор-расплавный синтез монокристаллов бората железа / Стругацкий М.Б., Ягунов С.В. // Ученые записки ТНУ. Физика. – 2006. – Т.19(58), вып. 1. – С.76-78.
2. Панкратов А.К. Газотранспортный синтез и морфология изометричных монокристаллов бората железа / Панкратов А.К., Стругацкий М.Б., Ягунов С.В. // Ученые записки ТНУ. Физика. – 2007. – Т.20(59), вып. 1. – С.64-73.
3. Камзин А.С. Синтез и исследование слабоферромагнитных монокристаллов $Fe_{1-x}Ga_xVO_3$ / Камзин А.С., Ольховик Л.П., Снеткова Е.В. // ФТТ. – 2003. – Т.45, вып. 11. – С.2025-2027.

Стругацький М.Б. Монокристали $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ для дослідження у фізиці твердого тіла / Стругацький М.Б., Ягупов С.В., Постивей Н.С., Селезньова К.А., Мілюкова О.Т., Ягупов В.С. // Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Фізико-математичні науки. – 2011. – Т. 24(63), №2. – С. 169-174.

Експериментально на основі методу розчин-розплавної кристалізації показана можливість ізоморфного заміщення магнітних іонів заліза діамagnetними іонами галію в сполуці $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ в діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 1$. Отримані зразки кристалів $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ вивчалися методами рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) та енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС).

Ключові слова: синтез, борат заліза, діамagnetне розбавлення.

Strugatsky M.B. Monocrystal system $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ for research in solid state physics / Strugatsky M.B., Yagupov S.V., Postivey N.S., Seleznyova K.A., Milyukova E.T., Yagupov V.S. // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2011 – Vol. 24(63), No.2 – P. 169-174.

Experimentally by the method of solution-melt crystallization it was demonstrated the possibility of isomorphic substitution of magnetic ions of iron by diamagnetic ions of gallium in the compound $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ in the concentration range $0 \leq x \leq 1$. The samples of crystals $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ were investigated by the methods of X-ray fluorescence analysis (XRFA) and energy dispersive spectroscopy (EDS).

Keywords: synthesis, iron borate, diamagnetic dilution.

Поступила в редакцію 18.09.2011 г.