

Zoia Barsova

Właściwości fizykochemiczne spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego wybranymi pierwiastkami d – i f – elektronowymi (streszczenie)

W ramach niniejszej pracy zaprojektowano i przeprowadzono syntezę domieszkowanych związków poli - i monokrystalicznych na bazie $ZnCr_2Se_4$, a następnie opracowano ich charakterystykę fizykochemiczną. Inspiracją do badań były jego nietypowe właściwości fizykochemiczne. Związek ten posiada strukturę spinelu i jest półprzewodnikiem typu p ze spiralną strukturą magnetyczną. Jako domieszki wybrano pierwiastki d – i f – elektronowe: mangan, holm i neodym, kierując się różnymi wartościami efektywnego momentu magnetycznego w porównaniu do jonów chromu na III stopniu utlenienia. Synteza związków poli – i monokrystalicznych oparta była na reakcjach w fazie stałej (metoda ceramiczna – związki polikrystaliczne i gazowy transport chemiczny – wzrost monokryształów). Do opracowania charakterystyki otrzymanych związków zastosowano metody rentgenowskie (dyfrakcja, SEM, XPS), pomiary magnetyczne (SQUID, silne pola), elektryczne (metoda czteropunktowa) oraz analizę termiczną (DSC/TG).

W układzie $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ – polikrystalicznym otrzymano jednofazowe związki w zakresie $x = 0.1 - 0.5$, co potwierdzono badaniami rentgenowskimi. Parametry sieciowe i anionowe rosną liniowo wraz ze wzrostem ilości jonów Mn^{2+} , co jest zgodne z różnicą wartości promieni jonowych Zn^{2+} i Mn^{2+} . Pomiary magnetyczne wykazały uporządkowanie antyferromagnetyczne w otrzymanych związkach oraz oddziaływania nadwymiany pomiędzy jonami chromu i manganu. Badania XPS potwierdziły obecność jonów manganu na II stopniu utlenienia oraz jonów chromu na III stopniu utlenienia. Analiza termiczna wykazała, że wzrost ilości jonów Mn^{2+} wpływa na stabilność i odporność domieszkowanych związków w porównaniu z czystym $ZnCr_2Se_4$.

W układzie $ZnCr_2Se_4 : Ho$ otrzymano monokryształy o dobrze wykształconych ścianach i krawędziach. Za pomocą badań rentgenowskich wyznaczono skład chemiczny otrzymanych monokryształów oraz jego parametry strukturalne. Na podstawie tych badań stwierdzono, że jony holmu obsadzają pozycje oktaedryczne, razem z jonami chromu, a ogólny wzór dla monokryształów można zapisać jako: $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$. Parametry sieciowe rosną liniowo wraz ze wzrostem ilości holmu, co jest zgodne z różnicą wartości promieni jonowych Cr^{3+} i Ho^{3+} . Pomiary magnetyczne wykazały, że otrzymane monokryształy wykazują uporządkowanie antyferromagnetyczne oraz przejście metamagnetyczne. Zaobserwowano znaczący wpływ jonów holmu na oddziaływania ferromagnetyczne bliskiego zasięgu, efektywne momenty magnetyczne i całki wymiany dla pierwszej i drugiej strefy koordynacji. Analiza termiczna potwierdziła stabilność termiczną otrzymanych monokryształów do około $800^\circ C$.

W układzie $ZnCr_2Se_4 : Nd$ otrzymano dobrej jakości monokryształy, które poddano badaniom rentgenowskim w celu określenia struktury i składu chemicznego. Na podstawie tych badań stwierdzono, że jony neodymu obsadzają pozycje tetraedryczne, razem z jonami cynku, a ogólny wzór dla monokryształów można zapisać jako: $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$. Parametry sieciowe rosną liniowo wraz ze wzrostem ilości neodymu, co jest zgodne z różnicą wartości promieni jonowych Zn^{2+} i Ho^{3+} . Na podstawie badań magnetycznych stwierdzono, że otrzymane monokryształy są antyferromagnetykami oraz wykazują oddziaływania ferromagnetyczne bliskiego zasięgu. Pomiary przewodnictwa elektrycznego wykazały właściwości półprzewodnikowe oraz przejście metal-izolator dla monokryształów z niższą ilością jonów Nd^{3+} , przy temperaturze $T_{MI} = 330 K$ dla $x = 0.08$ i $360 K$ dla $x = 0.05$. Pomiary termiczne potwierdziły stabilność termiczną monokryształów $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$ do temperatury około $700^\circ C$.

