

Наличие акустической нагрузки также вызывает уменьшение скорости ПВ на величину ~1%, что имеет место для волн Стоунли, распространяющихся в двухслойных объектах, но, как указывалось выше, условия их распространения (согласно классическим представлениям) имеют существенные отличия. Необходимо обратить внимание также на тот факт, что наличие АН приводит к изменению скорости волны не только на поверхности образца ($z=0$), но и по его глубине – в диапазоне углов приема $\alpha = 60-90^\circ$. Варьирование толщины контактной прослойки сопровождается весьма значимым изменением формируемого поля в окрестности поверхности образца (~5–7 дБ). Следует обратить внимание на то, что уменьшение скорости волн, распространяющихся на границе материалов, наблюдается и в случае, когда материал АН дюралюминий, удельное акустическое сопротивление которого в ~2,5 раза меньше чем у стали, но в 4,6 раз больше, чем у плексигласа. При этом наличие АН вызывает не усиление, а ослабление амплитуды волны на величину ~8–9 дБ.

По мере перемещения АН наблюдается смещение характерных экстремумов зависимости амплитуды $A(x)$ приемного ПЭП 2, расположенного неподвижно, но на разных расстояниях (по x) от источника излучения (рис.3). Исходя из полученных данных, следует заключить, что АН играет своеобразную роль линии задержки и “накопителя” поверхностной энергии.

Эти данные свидетельствуют о сложности механизма трансформации и дифрагирования волн при изменении рассмотренных граничных условий и требуют дополнительных исследований для понимания этого явления.

Список литературы

1. Stoneley, R. Elastic waves at the surface of separation of two solids / R. Stoneley // Proc. Roy. Soc. London A. – 1924. – 106. - P. 46–429.
2. Белубекян, М.В. Об условии существования волн Стоунли при скользящем контакте / Изв. АН Арм.ССР. Механика. – 1990. - Т.43. - №4. - С.52-56.
3. Викторов, И.А. Звуковые поверхностные волны в твердых телах / И.А. Викторов. - М.: Наука, 1981. - 288 с.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА МАГНИТНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПИРОСТАНАТА ВИСМУТА $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ ($x = 0,05; 0,1$)

Аплеснин С.С.^{1,2}, Удод Л.В.¹, Ситников М.Н.², Еремин Е.В.¹,
Молокеев М.С.^{1,3}, Тарасова Л.С.⁴, Галяс А.И.⁵, Янушкевич К.И.⁵.

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

²Сибирский государственный аэрокосмический университет
им. академика М.Ф. Решетнёва, Красноярск

³Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск

⁴Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск

⁵Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

kazimir@ifftp.bas-net.by, luba@iph.krasn.ru

Разработка новых катализаторов и газовых сенсоров на основе полупроводниковых неорганических материалов, является актуальной задачей по причине востребованности в промышленности [1–6]. Управление электронной структурой полупроводникового сенсорного материала позволяет стимулировать взаимодействие его с определяемым газом и предоставляет дополнительные возможности для увеличения селективности полупроводниковых газовых сенсоров.

Цель работы – изучить влияние катионного замещения на кристаллическую структуру, магнитные и транспортные свойства пиростаната висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Синтез, методы и условия эксперимента

Синтез составов $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1$) выполнен методом твердофазных реакций. Использованы ОСЧ порошки оксидов Bi_2O_3 , SnO_2 , Cr_2O_3 . Шихта для синтеза в виде таблетки подвергалась воздействию температур 1000–1250 К на протяжении 24 часов. Рентгеноструктурный анализ синтезированных твердых растворов выполнен в $\text{Cu } K\alpha$ -излучении. Структурные фазовые превращения, сопровождающиеся экзотермическими реакциями, изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Комплексный термический анализ образцов $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$ проведен на установке STA 449 C *Jupiter* (фирмы NETZSCH), совмещенной с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C *Aeolos* (фирмы NETZSCH) для анализа газов, выделяющихся при нагревании образцов. Методика сочетает одновременное фиксирование изменения массы и тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия, DSC). Исследования выполнены в температурном интервале 310 – 1073 К в режиме нагревания и охлаждения от 1073 К до 523 К в аргоне со скоростью потока 40 мл/мин. Изучение электрических характеристик в области температур 300 – 900 К выполнено четырехзондовым методом на установке multimeter 344 10A Agilent Technologies. Измерения термоЭДС в интервале температур 80–1000 К выполнены четырехзондовым компенсационным методом. На установке PPM-9 в диапазоне 4,2–300 К и пондеромоторным методом в интервале 80–800 К изучены зависимости удельной намагниченности и магнитной восприимчивости. Полевые зависимости удельной намагниченности исследованы в магнитном поле с индукцией $B = \pm 6,0$ Тесла.

Результаты эксперимента и обсуждение

Рентгенографические исследования показали, что составляющая с тетрагональным упорядочением в твердых растворах $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ ($x = 0,05; 0,1$) доминирует по содержанию, так же как и в соединении $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [7–10]. Идентичность рентгенограмм до и после тепловых нагрузок ~1000 К позволяет прийти к выводу, что кристаллическая структура синтезированных твердых растворов устойчива к тепловым воздействиям до этой температуры, а фазовые превращения в интервале температур 300–1000 К обратимы. Температурные зависимости дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) представлены на рис. 1.

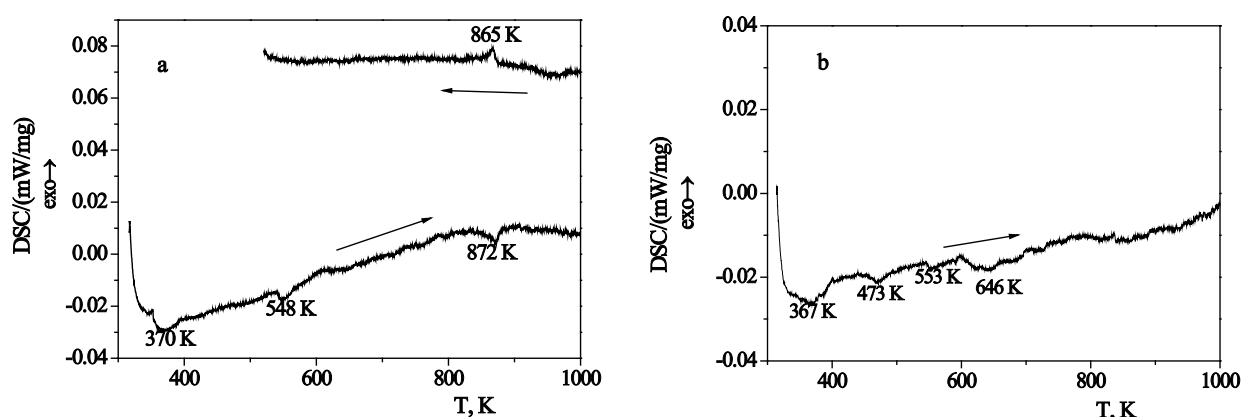


Рис. 1. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (a – зависимости DSC для $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, b – зависимости DSC для $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$).

При нагревании $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (зависимость 1 рис. 1а) эндотермический эффект наблюдается при температурах 370, 548, 872 К. При охлаждении $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ – только одна аномалия при температуре 865 К. Известно, что станат висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ претерпевает ряд полиморфных переходов [4–11]: стабильная фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ при комнатной температуре; в интервале температуры 430–930 К существует $\beta\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, а выше 930 К преобладает кубическая ГЦК структура $\gamma\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ фазы. Составы $x = 0,05; 0,1$ уже при комнатной температуре находятся в двух кристаллографических полиморфных модификациях, кубической и орторомбической, поэтому фазовый структурный переход $\alpha \rightarrow \beta$ растянут по температуре. Превращение с поглощением теплоты при 548 К говорит еще об одном фазовом переходе, при котором орторомбическая фаза полностью переходит в кубическую. В окрестности этой температуры авторами работы [10] обнаружены аномалии на температурных зависимостях мнимой части диэлектрической проницаемости и электропроводности $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. На зависимости DSC охлаждения (рис. 1а) наблюдается экзотермический пик при $T = 865$ К. Теплота $Q = 0.48$ J/g, выделяемая при этом, близка по абсолютному значению теплоте, поглощаемой при нагревании $Q = -0.54$ J/g. Близость величин температур и теплоты превращения в области 865–872 К позволяет интерпретировать его как обратимый фазовый переход, при котором существует кубическая фаза $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии при нагреве состава $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$ (рис. 1b) показывают, что эндотермические изменения наблюдаются при температурах: 367, 473, 553, 646 К. Имеет место корреляции этих температур с температурами аномалий зависимости удельного электро-сопротивления. Соответствие пиков при $T = 367$ К, 553 К для $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$ и $T = 370, 548$ К для $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ позволяет сделать вывод об их одинаковой природе: о фазовом структурном переходе из $\alpha \rightarrow \beta$ фазу и из орторомбической фазы в кубическую. На рис. 2 приведены результаты изучения температурных зависимостей удельного электро-сопротивления. Для состава $x = 0.05$ на зависимостях $R = f(T)$ наблюдаются осцилляции сопротивления в окрестности структурных переходов. Наиболее интенсивный максимум на температурной зависимости $R = f(T)$ имеет место в области температур структурного перехода из $\alpha \rightarrow \beta$ фазу. В этой области температур такая же осцилляция характерна и для состава $x = 0.1$.

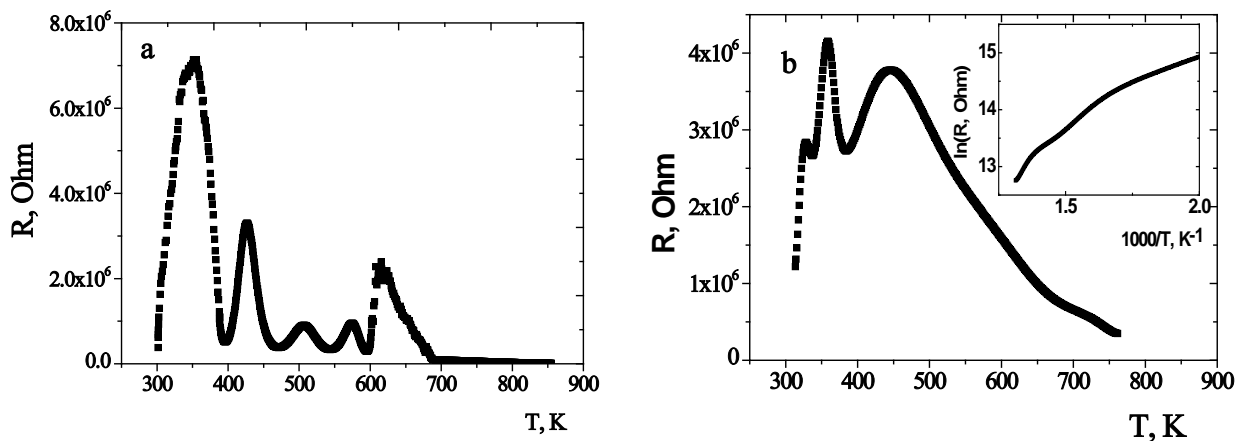


Рис. 2. Температурные зависимости электро-сопротивления (а – $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$, б – $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.1}\text{Cr}_{0.9})_2\text{O}_7$, вставка – температурная зависимость удельного электро-сопротивления $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$).

Температуры зависимостей DSC совпадают с соответствующими температурами зависимости $R=f(T)$ сопротивления (рис.2). При наличии нескольких фаз электронная плотность состояний имеет максимумы и минимумы, поскольку кристаллическая симметрия определяет электронную структуру полупроводника, ширину запрещенной зоны и поло-

жение примесных уровней в ней. Изменения в структуре приводят к изменению плотности состояний носителей заряда, их подвижности и величины сопротивления. При температурах $T = 570$ и $670\text{--}720$ К имеет место изменение энергии активации. Для твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$ величина энергии активации $\Delta E_1 = 0.6$ эВ рассчитана из температурной зависимости $\lg \rho = f(10^3/T)$ в интервале температур $450\text{--}570$ К и описывается линейной функцией $\lg \rho = \lg \rho_{01} + (\Delta E_1/k_B T)$, где k_B – постоянная Больцмана, превышает энергию активации $\Delta E_1 = 0.23$ эВ $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [10]. Для станата висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ с кубической структурой рассчитана величина энергетической щели 2 эВ в электронной плотности состояния. Электроны $6s$ -оболочки висмута и $2p$ -оболочки кислорода находятся в верхней валентной зоне, в то время как электроны $5s$ -оболочки олова, $2p$ -оболочки О и $6p$ -оболочки занимают дно зоны проводимости. Различные вклады $5s$ электронов олова и $6s$ висмута состояний валентной зоны и зоны проводимости проявляются, как в атомной энергии связи, так и в силе взаимодействия катионов металла с анионами кислорода [12]. Хром преимущественно занимает октаэдрические позиции [13–15]. Хром замещает ионы олова, подобно как в работе [16]. При вхождении в октаэдр ион Cr^{3+} вызывает деформацию его двумя путями [17], как с изменением положения ионов кислорода возле неподвижного Cr^{3+} , так и в результате смещения Cr^{3+} к центру октаэдра. Трехвалентное состояние ионов хрома вызывает изменение валентности висмута по схеме $\text{Bi}^{3+} + 2\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{5+} + 2\text{Cr}^{3+}$. Этому способствует конфигурация пироклор решетки. В результате, вблизи дна зоны проводимости, возможно образование примесной подзоны из ионов хрома. Положение примесной подзоны относительно валентной зоны и тип носителей заряда определен из измерений термоЭДС. На зависимости $\alpha = f(T)$ состава $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$ наблюдается смена знака термоЭДС с отрицательного на положительный в интервале температур $550\text{--}680$ К (рис.3).

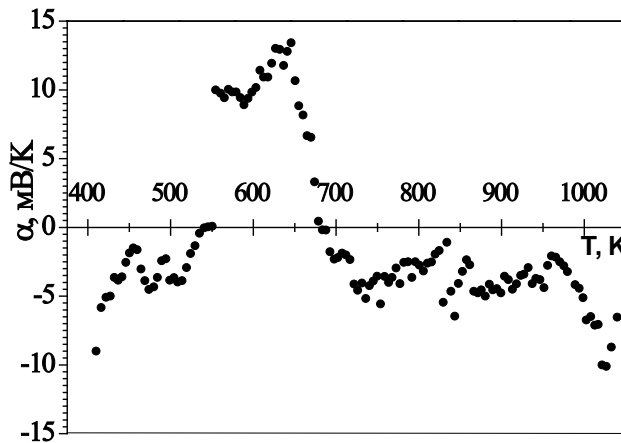


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$.

При изучении магнитной восприимчивости $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ определена парамагнитная температура Кюри – Вейсса Θ . Достаточно хорошее соответствие эксперимента и моделирования для описания полевых зависимостей удельной намагниченности получено при использовании выражения:

$$M/N_A \mu_B = SB_S (g S \mu_B H / k_B T) \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро, $g = 2$ – g -фактор, k_B – const Больцмана, μ_B – магнетон Бора, H – напряженность магнитного поля, T – температура, исходя из предположения, что величина спина хрома в твердых растворах $S = 3/2$. С ростом концентрации катионов замещения увеличивается удельная намагниченность. Величина обратной магнитной восприимчивости, например состава $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$, достаточно заметно изменяет наклон при переходе из $\alpha \rightarrow \beta$ фазу при температуре $T \sim 370$ К. Парамагнитная температура Кюри – Вейсса увеличивается практически в три раза, от значения $|\Theta| \sim 50$ К до $|\Theta| \sim 150$ К при $T > 400$ К. В области температур существования тетрагональной фазы изменение постоянной решетки $(a-c)/a = 0.01$ составляет порядка процента, поэтому можно пренебречь разницей обменных взаимодействий в плоскости и вдоль тетрагональной оси и оценить изменение обменных параметров $J_T/J_C = \Theta_T/\Theta_C = 1/3$. В кубической фазе ферромагнитный обмен увеличивается в три раза, а электросопротивление резко уменьшается. Это может быть след-

ствием дополнительного механизма обменного взаимодействия через носители тока, например, в результате кинетического обмена.

Заключение

В твердых растворах $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ ($x = 0.05; 0.1$) выявлены два кристаллические фазовые превращения, которые отсутствуют в $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Полиморфные переходы и переход из орторомбической в кубическую фазу сопровождаются изменениями электрического сопротивления, вызванными перестройкой электронной структуры. Установлено наличие трехвалентного состояния ионов хрома со спином $S = 3/2$ в кристаллической структуре твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$. Показано, что обменное магнитное взаимодействие между спинами катионов хрома увеличивается практически в три раза при переходе от тетрагональной к кубической сингонии.

Список литературы

1. Gopel W. Ultimate Limits in Miniaturization of Chemical Sensors, Sens. Actuators, A. **56**, 83 (1996).
2. Moseley P.T. Materials Selection for Semiconductor Gas Sensors, Sens. Actuators, B. **6**, 149 (1992).
3. А.М. Гаськов, М.Н. Румянцева. Неорган. Материалы. **36**, 369 (2000).
4. R.D. Shannon, J.d. Beirlein, L.J. Gillon et.al. J. Phys..Chem. Solids **41**, 117 (1980).
5. Е. В. Жариков, П.В. Ковтуненко. Перспективные материалы. **5**, 5 (2002).
6. Michael Fischer, Thomas Malcherek, and Ulrich Bismayer. Phys. Rev.B. **78**, 014108 (2008).
7. Aron Walsh and Graeme W. Watson. Chem. Mater. **19**, 5158 (2007).
8. R.X. Silva, C.W.A. Paschoal, R.M. Almeida, M. Carvalho Castro Jr., A.P. Ayala, Jeffrey T. Auletta, Michael W. Lufaso. Vibrational Spectroscopy. **64**, 172 (2013).
9. F. Brisse, O. Knop. Can. J. Chem. **46**, 859 (1968).
10. Л.В. Удод, С.С. Аплеснин, М.Н. Ситников, М.С. Молокеев. ФТТ. **56**, 1267 (2014).
11. I.R. Evans, J.A.K. Howard, J.S.O. Evans, J. Mat. Chem. **13**, 2098 (2003)
12. Aron Walsh, Graeme W. Watson, David J. Payne, Gregory Atkinson and Russell G. Egdell. J. Mater. Chem. **16**, 3452, (2006).
13. I. Jenrzejewska, J. Mroziski, P. Zajdel, T. Mydlarz, T. Goryczka, A. Hanc, E. Maciazek. Archives of Metallurgy and Materials. **54**, 723 (2009).
14. A. Weiss, H. Witte. Kristallstruktur und chemische Bindung. Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
15. A.A. Pandit, S.S. More, R.G. Dorik and K.M. Jadhav. Bull. Mater. Sci. **26**, 517 (2003).
16. Е.Н. Тумаев, К.С. Авадов. ФТТ. **53**, 518 (2011).
17. Z.-Y. Yang, C.Rudowicz, J. Qin. Physica B. **318**, 188 (2002)

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ МОНОТЕЛЛУРИДОВ ХРОМА И КОБАЛЬТА. УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Кривченя Д.А., Янушкевич К.И.

*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь,
krdemetria@ya.ru*

Синтез новых магнитных и полупроводниковых материалов, изучение особенностей их кристаллической структуры и физико-химических свойств в широком интервале температур являются приоритетными задачами физики конденсированного состояния.

Перспективными твердыми растворами для получения новых магнитных материалов с температурами магнитных фазовых превращений выше комнатных являются твердые растворы квазибинарного разреза CrTe-CoTe . Температура Кюри ферромагнетика монотеллурида хрома ~ 350 К [1]. У слабоферромагнитного материала соединения CoTe она