

КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$

Н. А. Каланда¹, С. Е. Демьянов¹, К. И. Янушкевич¹, Л. С. Лобановский¹,
А. В. Петров¹, И. А. Свито², А. А. Павленко¹

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», kalanda@ifitp.bas-net.by

²Белорусский государственный университет

Устройства спинтроники, такие как, например, сенсорные датчики, спин-диоды, спин-транзисторы, базирующиеся на эффекте гигантского магнитосопротивления, имеют значительные преимущества перед обычными электронными, т. к. они используют спиновые характеристики материалов [1]. Так, чувствительность баллистических датчиков на базе спинтронных материалов при считывании информации намного выше обычных из-за возможности использования их размеров на уровне кластеров ферромагнитных атомов [2]. Величина спин поляризованного тока этих устройств определяется, прежде всего, степенью спиновой поляризации ферромагнитных слоев и ориентацией спина свободных носителей заряда по отношению к внутреннему магнитному полю [3]. Поэтому важно использовать материалы с более высокой поляризацией и температурами Кюри (T_c), способные значительно повысить функциональность устройств спинтроники. К наиболее перспективным материалам для спинтроники относятся магнитные полупроводники $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$ с $T_c \sim 420\text{K}$, в которых магнитное упорядочение определяется условиями приготовления шихты и режимами синтеза [4]. В настоящей работе мы исследовали влияние условий приготовления шихты, режимов синтеза на фазообразование $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$ и электрофизические свойства двойного перовскита, обусловленные различным упорядочением катионов Fe и Mo в нем.

При синтезе соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$ в качестве исходных реагентов использовались простые оксиды MoO_3 , Fe_2O_3 и карбоната SrCO_3 марки «О.С.Ч.», а также прекурсоры SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 , которые получались из стехиометрической смеси простых оксидов. Помол и перемешивание смеси исходных реагентов со спиртом проводился в вибромельнице в течение 3 часов. Затем проводилась сушка при температуре 350 K и прессовка в таблетки. При синтезе прекурсоров предварительный отжиг осуществлялся на воздухе при 970 K и 1070 K в течение 20–40 ч соответственно. Для повышения однородности шихты использовался вторичный помол. Окончательный синтез образцов осуществлялся при 1240 K (SrFeO_{3-x}), 1270 K (SrMoO_{4-y}) и $p_{\text{O}_2} = 10\text{ Па}$ в течение 20–40 ч с последующим охлаждением в режиме выключенной термоустановки. Для синтеза двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$ как из стехиометрической смеси MoO_3 , Fe_2O_3 и карбоната SrCO_3 , так и из прекурсоров прессовались таблетки диаметром 10 мм и толщиной 4–5 мм под давлением 70 тонн. Таблетки помещались в вакуумированные кварцевые ампулы в присутствии гетера (Fe) и отжигались в политермическом режиме при скорости нагревания $v_{\text{нагр}} = 120\text{ град/ч}$. Температура в термоустановках поддерживалась с помощью высокоточного регулятора температуры РИФ-101 и контролировалась Pt–Pt/Rh(10 %) термпарой с точностью + 0,5 K. Фазо-

вый состав продуктов твердофазного синтеза определялся рентгенофазовым анализом (РФА) на установке ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием базы данных ICSD-PDF2 (Release 2000).

В процессе кристаллизации двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$ из смеси простых оксидов MoO_3 , Fe_2O_3 и карбоната SrCO_3 стехиометрического состава, согласно данным рентгенофазового анализа, установлена стадийность фазовых превращений $\{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{SrCO}_3\}$ (300K) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (770K) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_{4-y}, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (970K) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_{4-y}, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (1170K) \rightarrow $\{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (1420 K). При использовании в качестве исходных реагентов частично восстановленные прекурсоры установлена следующая последовательность фазовых превращений: $\{\text{SrFeO}_{3-x}, \text{SrMoO}_{4-y}\}$ (300K) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_{4-y}, \text{SrFeO}_{3-x}, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (770 K) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_{4-y}, \text{SrFeO}_{3-x}, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (970K) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_{4-y}, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (1170K) \rightarrow $\{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (1370 K) (рис. 1).

В этом случае возрастает скорость роста $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, понижается температура синтеза и появляются рентгеновские рефлексы (011) и (013), указывающие на сверхструктурное упорядочение катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} (рис. 2).

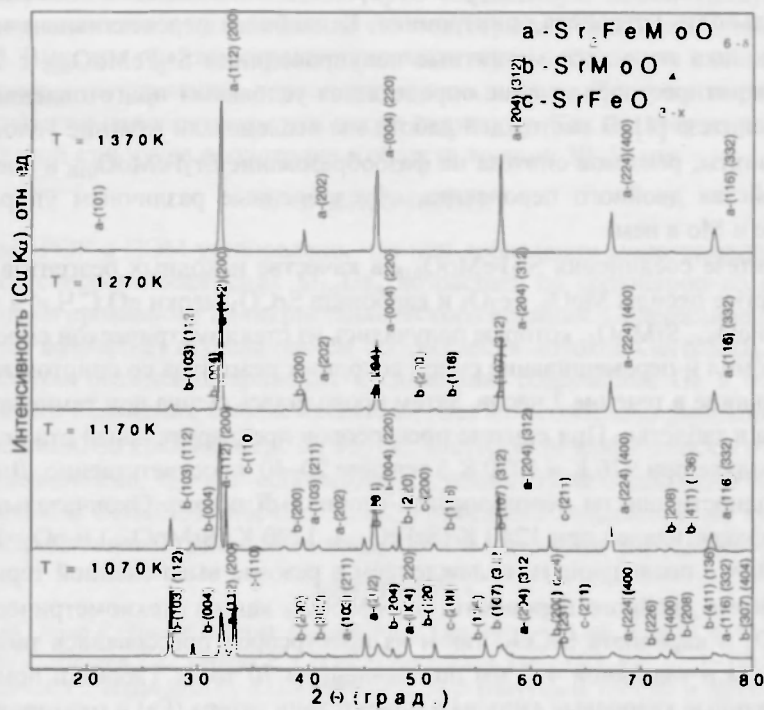


Рис. 1. Рентгеновские спектры образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-x}$, синтезированных из прекурсоров SrFeO_3 и SrMoO_4 , в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии гетера (Fe) и закаленных от различных температур

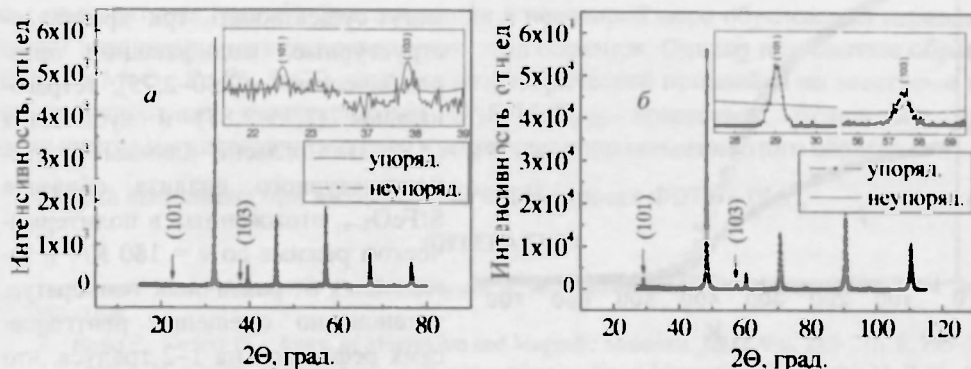


Рис. 2. Рентгенограмма образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-x}$, синтезированных из смеси MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 (а) и прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_4 (б)

Можно предположить, что уменьшение содержания кислорода в SrFeO_{3-x} способствует дефектообразованию в анионной и катионной подрешетках соединения, тем самым увеличивая диффузионную подвижность катионов при синтезе $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$, а использование прекурсоров и высоких давлений при прессовании таблеток (70 т) уплотняет микроструктуру образцов, тем самым уменьшая длину диффузионного пробега реагентов в реакцию зону фазообразования и повышая количество частиц, участвующих в реакции. Замечено, что при увеличении температуры в интервале 770–970 К значения углов дифракционных максимумов фазы SrFeO_{3-x} смещаются в сторону более низких значений. Авторами предполагается, что это связано с растворением части катионов Мо в кристаллической решетке SrFeO_{3-x} , приводящем к увеличению ее объема и смещению рентгеновских рефлексов [5]. На наш взгляд эта точка зрения не совсем корректна. Известно, что соединение SrFeO_{3-x} обладает широкой областью нестехиометрии

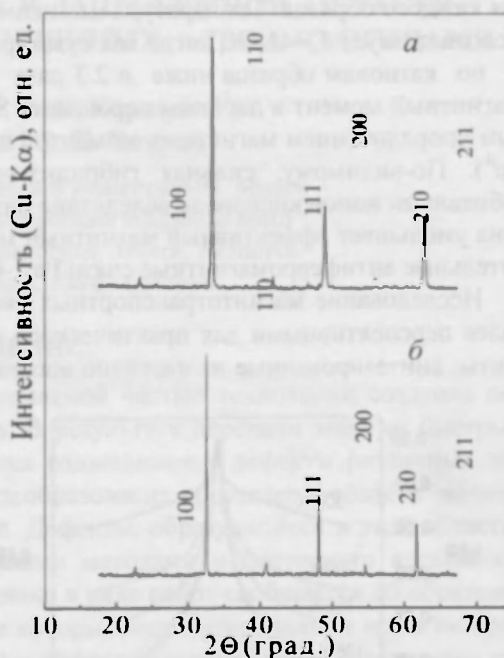


Рис. 3. Рентгеновские спектры образцов SrFeO_{3-x} , отожженных в политермическом режиме при $v_{\text{нагрев}} = 120$ град/ч в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии гетера (Ge) и закаленных от температур $T = 770$ К (а) и $T = 970$ К (б)

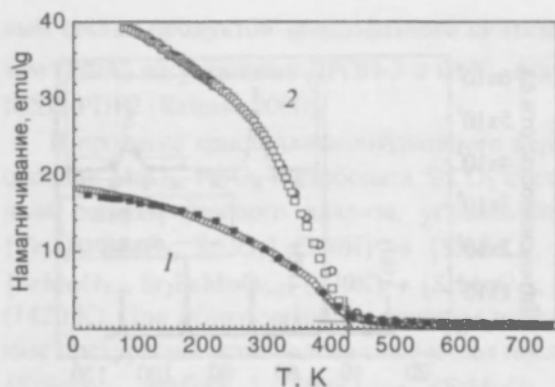


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-x}$, синтезированных из смеси MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 (а) и прекурсоров SrFeO_3 и SrMoO_4 (б)

($2,5 < x < 3,0$), в пределах которой могут существовать три кристаллоструктурные модификации: орторомбическая (2,50–2,75), тетрагональная (2,75–2,87) и кубическая (2,87–3). Согласно данным рентгеноструктурного анализа образцов SrFeO_{3-x} , отожженных в политермическом режиме со $v = 180$ К/ч и закаленных от различных температур, установлено смещение рентгеновских рефлексов на 1–2 градуса, что обусловлено появлением кислородных вакансий, приводящим к увеличению объема элементарной ячейки (рис. 3).

Из температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости определены значения температур Кюри для каждого образца. Температура магнитного упорядочения образцов не изменяется и соответствует $T_c \sim 418$ К, тогда как суммарный магнитный момент неупорядоченного по катионам образца ниже в 2.3 раза при 77 К, чем упорядоченного (рис. 4). Магнитный момент в двойном перовските $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ определяется антипараллельным упорядочением магнитных моментов ионов железа Fe^{3+} ($3d^5$) и молибдена Mo^{5+} ($4d^1$). По-видимому, сильная гибридизация орбиталей ионов Fe и Mo с $2p$ -орбиталями ионов кислорода вследствие разупорядочения катионов железа и молибдена уменьшает эффективный магнитный момент этих ионов и образует дополнительные антиферромагнитные связи $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Mo}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{Mo}^{5+}$.

Исследование магнитотранспортных свойств позволяет сделать вывод, что наиболее перспективными для практического использования являются двойные перовскиты, синтезированные из частично восстановленных прекурсоров, так как они со-

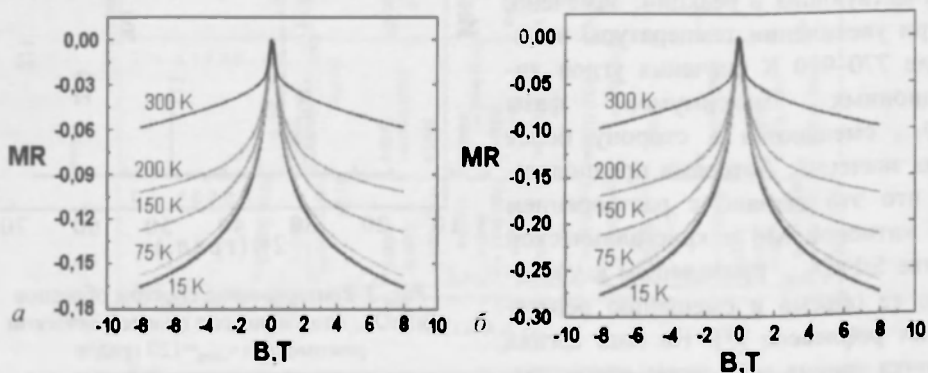


Рис. 5. Полевая зависимость магниторезистивного эффекта в образце $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-x}$ из смеси MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 (а) и прекурсоров SrFeO_3 и SrMoO_4 (б)

храняют большую величину магниторезистивного эффекта при сравнительно высоких температурах (рис. 5). Эта тенденция в некоторой мере обусловлена перколяционным характером электропроводности этих образцов. Однако при синтезе образцов из смеси MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 влияние диэлектрической прослойки на электро- и магнитотранспортные характеристики $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ возрастает. Вследствие этого уменьшается магнитосопротивление и возрастает сопротивление этого образца.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект Ф07К – 068).

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. А., Аминов Т. Г., Новоторцев В. М., Калинин В. Т. // Изв. РАН. 2004. № 11. С. 2255–2306.
2. Ripka P., Vertesy G. // Journ. of Magnetism and Magnetic Materials. 2000. Vol. 215–216. P. 795–799.
3. Osofsky M. // Journ. of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism. 2000. Vol. 13. P. 36–48.
4. Garcia-Hernandez M., Martinez J. L., Martinez-Lope M. J. et. al. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86. P. 2443–2446.
5. Fang Tsang-Tse, Wu M. S., Ko T. F. // Journal of Materials Science Letters. 2001. Vol. 20. P. 1609 – 1610.

ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В ЗАПРОБЕЖНОЙ ОБЛАСТИ КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР, ОБЛУЧЕННЫХ АЛЬФА-ЧАСТИЦАМИ

Л. Ф. Макаренко¹, Ф. П. Коршунов²,
С. Б. Ластовский², В. И. Хиврич³

¹Белорусский государственный университет, Минск

²Объединенный институт физики твердого тела
и полупроводников НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³ИЯИ НАН Украины, Киев, Украина

ВВЕДЕНИЕ

Ионная имплантация является неотъемлемой частью технологии создания современных полупроводниковых приборов. В результате передачи энергии быстрых ионов атомам полупроводника образуются радиационные дефекты различных типов. Наиболее интенсивно процесс дефектообразования протекает в области вблизи R_p , где R_p – проекционный пробег ионов. Дефекты, образующиеся в этой области, исследованы достаточно хорошо различными методами и достигнуто адекватное описание механизмов их образования. Однако в ряде работ сообщается об образовании радиационных дефектов в областях, в которые имплантированные ионы не проникают (см. обзоры [1–2] и ссылки в них) – эффект дальнего действия. Механизмы такого дефектообразования окончательно не установлены. Считается, что определяющим фактором этого процесса является локальная деформация решетки, происходящая при взаимодействии ионов с кристаллом. Однако до сих пор нет однозначной трактовки механизма происходящих процессов и требуются новые экспериментальные данные, которые позволили бы выявить характерные особенности эффекта дальнего действия. С этой целью нами были предприняты исследования дефектообра-