

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ИСКАЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ

Н. А. Каланда¹, М. В. Ярмолич¹, С. Е. Демьянов¹, А. В. Петров¹,
В. В. Сиколенко², Д. П. Козленко²

¹) ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: kalanda@physics.by

²) Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных
исследований, ул. Жолио–Кюри, 6, 141980 Дубна, Россия,
e-mail: sikolen@jinr.int

Методом нейтронной дифракции исследовано влияние давления прессования в широком диапазоне значений (0,01–6 ГПа) на поведение кристаллической структуры двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Установлено, что керамический образец ферромолибдат стронция имеет тетрагональную структуру с пространственной группой $I4/mmm$. Обнаружено, что повышение давления прессования не приводит к изменению типа кристаллической структуры. При этом, среднее межионное расстояние металл–лиганд в октаэдрах FeO_6 и MoO_6 с увеличением внешнего давления изменяется неравномерно. Длины связей $\langle\text{Fe–O}\rangle$ уменьшаются, в то время как длины связей $\langle\text{Mo–O}\rangle$ увеличиваются.

Ключевые слова: ферромолибдат стронция; сверхструктурное упорядочение катионов; нейтронографические исследования; кислородная стехиометрия.

INFLUENCE OF HIGH PRESSURE ON THE DISTORTION OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF STRONTIUM FERROMOLYBDATE

N. A. Kalanda¹, M. V. Yarmolich¹, S. E. Demyanov¹, A. V. Petrov¹,
V. V. Sikolenko², D. P. Kozlenko²

¹) Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
P.Brovka str. 19, 220072 Minsk, Belarus, e-mail: kalanda@physics.by

²) I. M. Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research,
Joliot–Curie Str. 6, 141980 Dubna, Russia,
Corresponding author: V. V. Sikolenko (sikolen@jinr.int)

The effect of pressure in a wide range of values (0.01–6 GPa) on the behavior of the crystal structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskite was studied by neutron diffraction. It has been established that the ceramic sample of strontium ferromolybdate has a tetragonal structure with space group $I4/mmm$. It was found that increasing the pressure value does not lead to a change in the type of crystal structure. In this case, the average metal–ligand inter-ion distance in the FeO_6 and MoO_6 octahedra does not vary uniformly with increasing external pressure. The $\langle\text{Fe–O}\rangle$ bond lengths decrease, while the $\langle\text{Mo–O}\rangle$ bonds increase.

Key words: strontium ferromolybdate; superstructural ordering of cations; neutron diffraction studies; oxygen stoichiometry.

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные полуметаллические системы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (SFMO) с упорядоченной структурой двойного перовскита являются перспективными материалами для спинтронных устройств ввиду своих уникальных свойств – химической стабильности в восстановительной атмосфере, больших значений температуры Кюри (~ 420 K), высокой степени спиновой поляризации электронов проводимости, достигающей $\sim 100\%$ при достаточно низких значениях магнитных полей ($B < 0,5$ Тл), и в условиях обязательного сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена [1–3].

Совершенствование технологии получения качественных структурно-совершенных образцов SFMO с воспроизводимыми физико-химическими свойствами представляет собой актуальную проблему спинтроники. Одним из условий существования спиновой поляризации в ферромолибдате стронция является сверхструктурное упорядочение катионов Fe и Mo, расположенных в центрах октаэдров, в вершинах которых находятся анионы кислорода O(1) и O(2) [4, 5]. В реальной структуре, ввиду наличия различного рода нульмерных и антиструктурных дефектов, обусловленных наличием анионных вакансий, появляются ионы железа Fe^{2+} , $3d^6 \{S=2\}$ и молибдена Mo^{6+} , $4d^0 \{S=0\}$. В обменных взаимодействиях диамагнитные катионы $\text{Mo}^{6+}(4d^0)$ не участвуют и между однозаряженными ионами $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ или $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ возможны только отрицательные обменные взаимодействия, что приводит к формированию антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов. При этом искажения кристаллической решетки, обусловленные дефектностью в анионной подрешетке, влияют на длины связи и пространственное расположение цепочек $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mo}^{5+}$, изменяя величину интеграла обменного взаимодействия, зависящего как от перекрытия электронных орбиталей, так и от угла связей между ними. Это оказывает сильное воздействие на электротранспортные и магнитные свойства ферромолибдата стронция [6, 7].

Основная цель настоящего исследования представляет собой установление закономерностей влияния высокого давления на особенности кристаллической структуры двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Определение корреляций между внешним давлением и параметрами кристаллической решетки, длинами и углами связей является важным аспектом для получения образцов с оптимальными и воспроизводимыми магнитными и электрофизическими свойствами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Поликристаллические образцы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ были синтезированы методом твердофазных реакций с использованием высокочистых простых оксидов MoO_3 , Fe_2O_3 и карбоната стронция SrCO_3 . Исходные реагенты, взятые в стехиометрических количествах, тщательно перемешивались с помощью планетарной мельницы в спиртовой среде в течение 3 часов. Полученные смеси сушились при температуре 350K и отжигались в газовой смеси 5% H_2/Ar при 1420K в течение 5 часов, после чего закаливались до комнатной температуры. Термообработка образцов осуществлялась в резистивных термоустановках, в которых температура поддерживалась с помощью высокоточного регулятора температуры РИФ–101 и контролировалась Pt–Pt/Rh(10%) термопарой с точностью $\pm 0,5$ K. Для исследования влияния высокого внешнего давления на искажение кристаллической структуры порошки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ прессовались в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 4–5 мм. В зависимости от приложенного

давления были рассмотрены три серии образцов: SFMO–1 ($P = 0,01$ ГПа/см²), SFMO–2 ($P = 3,3$ ГПа/см²) и SFMO–3 ($P = 6$ ГПа/см²).

Фазовый состав и параметры элементарной ячейки были определены с использованием программного обеспечения PowderCell [8] методом Ритвельда на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН-3 в CuK α -излучении при комнатной температуре, со скоростью съемки 60°/ч.

Для исследований кристаллической структуры соединений SFMO были проведены нейтронно-дифракционные исследования в интервале температур 5–300 К на Фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДХР), установленном на импульсном реакторе ИБР–2 ОИЯИ (Дубна, Россия). Дифракционные картины нейтронов высокого разрешения были измерены с помощью детекторов, расположенных при средних углах рассеяния нейтронов $\pm 152^\circ$, в диапазоне d -пространства 0,6–4,5 Å. Анализ нейтронных дифракционных картин проводился с использованием программного пакета FullProf [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании результатов по дифракции нейтронов была подтверждена фазовая гомогенность соединений SFMO–1, 2, 3 и установлены параметры элементарной ячейки, значения заполнения ионов, а также величины длин связей. Установлено, что при температурах меньше $T < T_C$ они имеют тетрагональную симметрию элементарной ячейки (пространственная группа $I4/m$), а при температурах $T > T_C$ ($T = 500$ К) образцы характеризуются кубической симметрией элементарной ячейки $Fm\bar{3}m$ [10, 11] (рис. 1).

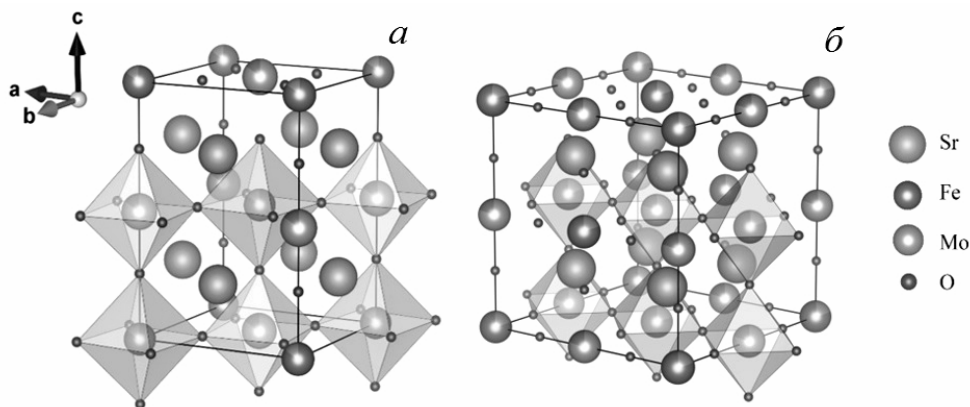


Рисунок 1. Элементарная ячейка:

а) тетрагональной кристаллической решетки (пространственная группа $I4/m$),

б) кубической кристаллической решетки (пространственная группа $Fm\bar{3}m$)

Нейтронные дифрактограммы, полученные для соединений SFMO–1, 2 и 3, были проанализированы с использованием обеих пространственных групп. Количество антиструктурных дефектов было рассчитано на основании результатов рентгеновской дифракции. Коэффициенты надежности, рассчитанные с использованием пространственной группы $I4/m$, были предсказуемо ниже, чем для пространственной группы $I4/mmm$. Кроме того, профиль нейтроннограммы с учетом нейтронных реф-

лексов 121/013, 213/301, связанных с поворотом кислородного октаэдра вокруг оси c , удалось хорошо описать только в рамках пространственной группы $I4/m$.

Исходя из того, что энергии связи анионов O1 и O2 с кристаллической решеткой практически равны, то кислородные вакансии в структуре SFMO могут образовываться как в базисной плоскости (Fe/Mo–O2), так и вдоль оси (OZ) в (Fe/Mo–O1) плоскостях [10–13]. Тем не менее, на основании анализа нейтронных дифрактограмм установлено преимущественное распределение кислородных вакансий между этими двумя позициями. Результат уточнения показал, что вакансии кислорода в основном образуются на кристаллоструктурных позициях O2, и этот вывод справедлив для всех исследуемых образцов SFMO–1, 2 и 3. Обнаружено, что увеличение внешнего давления приводит к монотонному снижению параметров элементарной ячейки (рис. 2).

Разрыхляющий характер кислородных вакансий приводит к росту как a , так и c параметров, что способствуют росту длин связей Fe–O1, Fe–O2, Mo–O1 и Mo–O2 и, следовательно, увеличению объема кристаллической решетки [10–13]. Увеличение внешнего давления приводит к монотонному снижению параметров элементарной ячейки (рис. 2). В этом случае параметр решетки a уменьшается значительно меньше, чем c с ростом внешнего давления.

Влияние внешнего давления на величины длин связи металл-кислород показано на рис. 3. Кристаллическая структура состоит из двух типов асимметрично искаженных октаэдров кислорода FeO₆ и MoO₆, расположенных в шахматном порядке, в центре которых находятся атомы металлов.

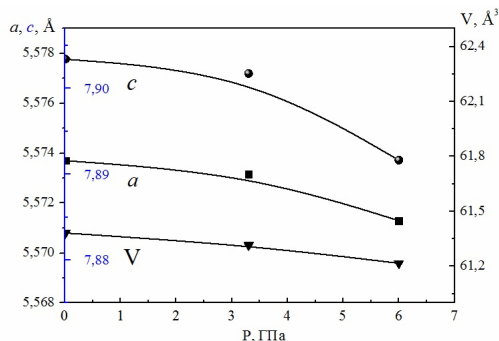


Рисунок 2. Влияние давления прессования на параметры и объем элементарной ячейки SFMO

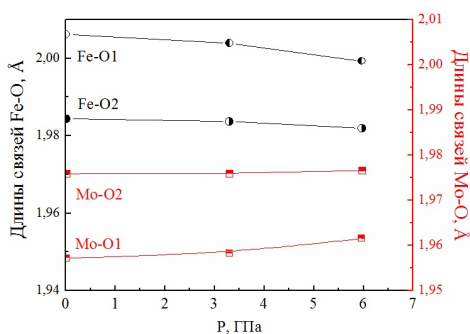


Рисунок 3. Зависимость длин связей металл-лиганд (Fe–O и Mo–O) от давления прессования

Согласно полученным результатам установлено, что длины связей Fe/Mo–O1 и Fe/Mo–O2 имеют различные значения. Два аниона O1, расположенных в вершине октаэдра кислорода FeO₆ вдоль тетрагональной оси c отходят от атомов железа, тогда как четыре аниона O2, расположенных в плоскости ab октаэдра, приближаются к иону железа. Ситуация в октаэдре MoO₆ обратная – анионы O1 находятся на большем расстоянии от атома Mo, чем четыре иона O2, находящиеся в (ab) плоскости. Показано, что увеличение внешнего давления приводит к уменьшению длин связей Fe–O и, наоборот, их увеличению для Mo–O (рис. 3).

Коэффициенты сжимаемости элементарной ячейки тетрагональной структуры были рассчитаны по формуле:

$$k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T,$$

где $a_i = (a, c)$ – параметры кристаллической решетки при давлениях $P = 0,01$ и 6 ГПа. Установлено, что они имеют следующие значения: $k_a = 0,001781$ (ГПа⁻¹) и $k_c = 0,001761$ (ГПа⁻¹) при $T = 290$ К. При этом коэффициенты линейной сжимаемости имеют следующие значения: для средней величины связи $\langle \text{Fe-O} \rangle$, $k_{\langle \text{Fe-O} \rangle} = -0,0189$ ГПа⁻¹ и для $\langle \text{Mo-O} \rangle$, $k_{\langle \text{Mo-O} \rangle} = 0,0171$ ГПа⁻¹. Различные значения коэффициентов линейной сжимаемости для октаэдров FeO_6 и MoO_6 указывают на их неодинаковое поведение под влиянием внешнего давления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследования влияния внешнего давления на искажение кристаллической структуры порошки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, синтезированные методом твердофазных реакций, прессовались в широком диапазоне значений давления ($0,01$ – 6 ГПа). Результаты нейтронной дифракции подтвердили фазовую гомогенность полученных образцов, были рассчитаны параметры элементарной ячейки, значения заполнения ионов, а также величины длин связей. Определено, что керамический образец $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ имеет тетрагональную структуру с пространственной группой $I4/mmm$. Установлено, что вакансии кислорода преимущественно образуются на кристаллоструктурных позициях O2 не зависимо от величины приложенного внешнего давления. Обнаружено, что разрыхляющий характер кислородных вакансий приводит к росту параметров ячейки, что способствуют росту длин связей Fe-O1 , Fe-O2 , Mo-O1 и Mo-O2 и, следовательно, увеличению объема кристаллической решетки. Различия в рассчитанных значениях коэффициентов линейной сжимаемости для октаэдров FeO_6 и MoO_6 указывают на их неодинаковое поведение под влиянием внешнего давления. Длины связей $\langle \text{Fe-O} \rangle$ уменьшаются, в то время как длины связей $\langle \text{Mo-O} \rangle$ увеличиваются.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 29–2021.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature / D. Serrate [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – Vol. 19. – P. 1–86.
2. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($-1 \leq x \leq 0,25$) / D. Topwal [et al.] // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 0944191–0944195.
3. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure / K.–I. Kobayashi [et al.] // Nature. – 1998. – Vol. 395. – P. 677–680.
4. Kircheisen, R. Nonstoichiometry, point defects and magnetic properties in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskites / R. Kircheisen, J. Topfer // J. Solid State Chem. – 2012. – Vol. 185. – P. 76–81.
5. Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Ab initio calculations / V. Kanchana [et al.] // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P. 2204041–22040414.
6. Effect of disorder on the electronic structure of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / R. Allub [et al.] // Physica B: Condensed Matter. – 2002. – Vol. 320, № 1. – P. 13–17.
7. Correlation between anti-site disorder and magnetic properties in ordered perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / B. Park [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – Vols. 272–276. – P. 1851–1852.
8. Kraus, W. POWDER CELL—a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // Journal of Applied Crystallography. – 1996. – Vol. 29, № 3. – P. 301–303.
9. Rodríguez-Carvajal, J. Recent developments of the program FULLPROF / J. Rodríguez-Carvajal // Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter. – 2001. – Vol. 26. – P. 12–19.

10. The Role of the Fe/Mo Cations Ordering Degree and Oxygen Non-Stoichiometry on the Formation of the Crystalline and Magnetic Structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / N. Kalanda [et al.] // Phys. Status Solidi B. – 2019. – Vol. 256, №. 5. – P 1800278-1-7.
11. Interrelation among superstructural ordering, oxygen nonstoichiometry and lattice strain of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ materials/ N. Kalanda [et al.] // Journal of Materials Science. – 2021. – Vol. 56, No. 20. – P. 11698-11710.
12. Oxygen Stoichiometry in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, the Determination of Fe and Mo Valence States, and the Chemical Phase Diagram of $\text{SrO} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MoO}_3$ / J. Rager [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87. – P. 1330–1335.
13. Kalanda, N., Yarmolich, M., Kim, D.H., Baltrūnas, D., Mažeika, K., Tamulevičius, S., Andrulevičius, M., Sobolev, N.A. Valence State of Iron and Molybdenum Cations under Conditions of Anionic Deficiency in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / N. Kalanda [et al.] // Phys. Status Solidi B. – 2020. – Vol. 257, №3. – P. 1900387.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ФОНОННЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНА НА SiO_2/Si И Al_2O_3

**Е. А. Колесов¹, М. С. Тиванов¹, О. В. Королик¹, И. А. Свито¹,
А. С. Антонович¹, О. О. Капитанова^{2,3}, Г. Н. Панин⁴**

¹⁾ *Физический факультет, Белорусский государственный университет, ул. Бобруйская, 5, 220006 Минск, Беларусь, e-mail: kolesov.bsu@gmail.com*

²⁾ *Центр фотоники и двумерных материалов, Московский физико-технический институт, пер. Институтский, 9, 141701, Долгопрудный, Московская область, Россия*

³⁾ *Химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, 119991, Москва, Россия*

⁴⁾ *Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Институтская ул. 6, 142432, Черноголовка, Россия*

В настоящей работе представлены исследования электронных и фононных свойств графена на подложках SiO_2/Si и Al_2O_3 методом спектроскопии КРС в диапазоне температур от комнатной до 550 °С с одновременными измерениями электрического сопротивления. Установлено, что удаление воздуха из вакуумной камеры приводит к понижению концентрации дырок в материале, различному для случаев разных подложек. Коэффициенты температурного сдвига линий КРС зависели от материала подложки и имели различные значения при первом нагреве и последующих изменениях температуры, что связано с усилением взаимодействия графена с подложкой за счёт перехода от «квазиподвешенного» графена к единой системе графен-подложка в процессе нагрева образцов. Температурные зависимости соотношения интенсивностей линий КРС I_{2D}/I_G и сопротивления показали наличие конкуренции между удалением легирующих адсорбатов с поверхности графена (снижение концентрации дырок) и снижением расстояния графен-подложка с легированием подложкой (повышение концентрации дырок), причём вклад последнего механизма превалировал. Результаты настоящего исследования могут быть использованы при проектировании молекулярных сенсоров и других устройств нанoeлектроники на основе графена.

Ключевые слова: графен; подложка; комбинационное рассеяние света; легирование атмосферными адсорбатами.