

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

УДК 537.621; 537.622; 537.9

АРТЮХ
Евгений Александрович

**МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
СОЕДИНЕНИЙ $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_{6-\delta}$**

АВТОРЕФЕРАТ
магистерской диссертации на соискание степени
магистра технических наук

по специальности 1-41 80 01 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные
компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах»

Научный руководитель
Каланда Николай Александрович
Кандидат физ.-мат. наук

Минск 2018

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель: **Каланда Николай Александрович**,
кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник отдела криогенных исследований ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»

Рецензент: **Власова Галина Александровна**,
кандидат технических наук, доцент кафедры защиты информации учреждения образования «Белорусский государственный экономический университет»

Защита диссертации состоится «15» июня 2018 г. года в 9⁰⁰ часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г.Минск, ул. П.Бровки, 6, 1 уч. корп., ауд. 114, тел.: 293-85-22, e-mail: kafme@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные полуметаллы с упорядоченной структурой двойного перовскита с формульной единицей $A_2B'B''O_6$ (где A – ион щелочноземельного металла: $A = Ba, Ca, Sr$ и др.; B' и B'' – ионы переходных металлов: $B' = Fe, Cr...$ и $B'' = Mo, W, Re...$), привлекают внимание исследователей ввиду того, что они имеют высокие значения температуры Кюри ($T_c > 400$ К), большие величины отрицательного магнитосопротивления при низких температурах (до 40%) и практически 100 % спиновую поляризацию электронов проводимости.

В 1983 году Де Грутом была показана возможность получения ферромагнитных полуметаллов на основе двойных перовскитов, а благодаря высокой спиновой поляризации электронов на уровне Ферми ферромагнитные полуметаллы можно рассматривать как проводники для электронов со спином, направленным вниз, и как диэлектрики или полупроводники для электронов со спином, направленным в противоположную сторону. Кроме того, наличие у двойных перовскитов спиновой поляризации позволяет использовать их для создания нового типа компьютерной памяти – энергонезависимой магниторезистивной оперативной памяти (MRAM) и устройств спинтроники, в частности, спиновых транзисторов, инжекторов спин поляризованных электронов, спиновых детекторов, датчиков магнитного поля.

Двойные перовскиты обладают заметной величиной (порядка десяти процентов) магнитосопротивления уже при комнатной температуре и в слабых магнитных полях. Это позволяет использовать эти материалы в датчиках магнитных полей, причем область рабочих температур у двойных перовскитов существенно шире, чем у манганитов, которые используются в датчиках в настоящее время.

В качестве объектов данного исследования были выбраны соединения $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_{6-\delta}$ с формульной единицей $A'_{2-x}A''_xB'O_6$, где $0 < x < 2$. По сравнению с исходными, более широко изученными металлооксидными соединениями $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, соединения $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_{6-\delta}$ обладают преимуществом – более высокими значениями отрицательного магнитосопротивления.

Важной характеристикой подобных соединений является степень спиновой поляризации электронов проводимости, которая существенно зависит от ряда параметров, основными из которых являются температура и концентрация точечных дефектов, которые влияют на основные электротранспортные свойства двойных перовскитов. Величина спиновой поляризации в материалах со структурой двойных перовскитов при

комнатной температуре существенно ниже, чем в области низких температур.

Для практического применения двойного перовскита $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ необходимо контролировать степень дефектности материала. Основными типами дефектов в образцах являются кислородные вакансии (степень кислородной нестехиометрии δ) и антиструктурные дефекты (когда катион железа замещает катион молибдена, и наоборот: $[\text{Fe}]_{\text{Mo}}$ и $[\text{Mo}]_{\text{Fe}}$ соответственно). Кислородные вакансии приводят к появлению смешанного валентного состояния катионов железа (Fe^{2+} , Fe^{3+}) и молибдена (Mo^{5+} , Mo^{6+}), вследствие чего изменяются их атомные радиусы, что приводит к возникновению упругих деформаций в кристаллической решетке. Кроме того, введение катионов бария также приводит к появлению напряжений решетки: ионы Ba заменяют ионы Sr, причем ионный радиус бария – 0,161 нм, а Sr – 0,144 нм (координационные числа для обоих атомов в соединении SBFMO равны 12). Эти напряжения решетки приводят к возникновению в синтезированном материале макродефектов, которые являются барьерами для спин-поляризованного тока, приводя к возникновению туннельного магнитосопротивления.

Таким образом, путем варьирования катионного и анионного состава, то есть значениями x и δ в соединении $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$, можно получать материал с необходимыми в каждом конкретном случае характеристиками.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Актуальность работы связана с тем, что магнитные полуметаллы с упорядоченной структурой двойного перовскита имеют высокие значения температуры Кюри, большие величины отрицательного магнитосопротивления и практически 100% спиновую поляризацию электронов проводимости. Эти уникальные свойства позволяют использовать подобные материалы в качестве базовых элементов устройств спинтроники, датчиков магнитного поля, устройствах памяти.

Степень разработанности проблемы

В 1961 году Лонго и Вард обнаружили ферромагнетизм у двойных перовскитов, в 1983 году Де Грут показал возможность создания ферромагнитных полуметаллов на основе двойных перовскитов. Работа Кобаяши 1998 года вызвала широчайший интерес к этим материалам, во многих странах появились группы ученых, занимающихся исследованием свойств двойных перовскитов. В 2006 году вышла обзорная статья Д.

Серрата, которая является основной работой, цитируемой в работах, посвященных двойным перовскитам.

Среди большого числа эмпирических исследований по этой теме необходимо отметить работы В. Пандея, В. Верма, Д. Серрата, Де Тереса, Т. Сагахары.

Авторами российских работ, посвященных изучению магнитных, электрических и других двойных перовскитов, являются С. Верещагин, А. Васильев, Е. Анохин.

Цель и задачи исследования

Цель магистерской диссертации заключается в исследовании магнитных и магниторезистивных свойств порошков сложных металлооксидных соединений $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

Для выполнения поставленной цели в работе были сформулированы следующие задачи:

– установить последовательность фазовых превращений в системе исходных реагентов SrCO_3 , BaCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 при синтезе твердых растворов $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ методом твердофазного синтеза;

– установить последовательность фазовых превращений в системе прекурсоров SrFeO_3 и BaMoO_4 при синтезе твердых растворов $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ методом твердофазного синтеза;

– изучить влияние содержания бария в твердых растворах $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$, где $x = 0; 0,4; 1; 1,6; 2$, на их магнитные свойства в интервале температур 4,2–300 К и магнитных полей до 10 Тл;

– определить влияние магнитного поля на магниторезистивные характеристики образцов $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (при $x = 0; 0,4; 1; 1,6; 2$).

Объектом исследования являются твердые растворы $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ($0 < x < 2$).

Предметом работы являлись структурные, магнитные и магниторезистивные свойства, а также процессы фазообразования ферромолибдата бария стронция.

Область исследования. Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 01 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах».

Теоретическая и методологическая основа исследования

В основу диссертации легли результаты известных исследований российских и зарубежных физиков в области исследования магнитных и электротранспортных соединений $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

Обработка данных проводилась с использованием MSeXcel, OriginPro, PowderCell.

Информационная база исследования сформирована на основе данных, полученных в ходе экспериментов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении последовательности фазовых превращений в процессе кристаллизации $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$. На основании полученных данных были оптимизированы условия получения однофазного соединения ферромолибдата бария стронция.

Установлено, что твердые растворы, синтезированные по оптимизированной технологии обладают более высокой (около 89%) степенью сверхструктурного упорядочения, чем образцы, получаемые по методам, описанным в литературе (около 78%).

Показано, что при увеличении содержания бария в $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ уменьшается значение температуры Кюри и падает намагниченность насыщения, однако увеличивается магнитосопротивление.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально установленные особенности синтеза порошка $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ из исходных реагентов SrCO_3 , BaCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 , заключающиеся в существовании ряда последовательно-параллельных реакций, позволившие выявить корреляции между условиями синтеза, степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe и Mo.

2. Проведена оптимизация метода синтеза порошка. Оптимизированный метод позволил снизить температуру синтеза на 90 К и получить порошки с более высокой степенью катионного упорядочения.

3. Показано, что с увеличением содержания бария в соединении $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ растет величина магнитосопротивления, однако падает значение температуры Кюри и величина намагниченности.

Теоретическая значимость диссертации заключается в том, что в ней описаны особенности синтеза и фазообразования соединений $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$, также описаны температурные зависимости намагниченности соединений $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и их магниторезистивные свойства.

Практическая значимость диссертации состоит в том, что с использованием предложенного метода синтеза соединения $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ исследователь может получить однофазный порошок с более высокой степенью катионного упорядочения.

Апробация и внедрение результатов исследования

Результаты исследования были представлены на XX республиканской научно-практической конференции молодых ученых и на конференции FANEM-2018.

Структура и объем работы. Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из

введения, трёх глав и заключения, библиографического списка и приложений. Общий объем диссертации – 57 страниц. Работа содержит 3 таблицы, 39 рисунков. Библиографический список включает 72 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы исследования магнитных и электротранспортных свойств соединений со структурой двойного перовскита, определены основные направления исследований, а также дается обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **общей характеристике работы** сформулированы ее цель и задачи, показана связь с научными программами и проектами, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации и их опубликованность, а также, структура и объем диссертации.

В **первой главе** рассматриваются история проблемы, приведен анализ современного состояния исследований свойств двойных перовскитов.

Во **второй главе** описаны процессы синтеза и фазообразования соединения $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

В **третьей главе** представлены результаты исследований температурных и полевых зависимостей намагниченности соединений $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

В **четвертой главе** представлены результаты исследований магниторезистивных свойств соединений $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При изучении последовательности фазовых превращений в процессе кристаллизации $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ определено, что синтез ферромолибдата стронция–бария в смеси простых оксидов протекает через ряд последовательно-параллельных стадий. На первой стадии кристаллизации двойного перовскита происходит образование соединения BaMoO_4 при $T = 870$ К. На второй стадии - при T около 1070 К практически одновременно обнаружено появление рентгеновских рефлексов соединений BaFeO_{3-x} и $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$. На третьей стадии с увеличением температуры в интервале 1070 – 1270 К интенсивность дифракционных пиков BaFeO_3 уменьшается до

их полного исчезновения. На четвертой стадии отжиг при 1470 К способствует формированию однофазного соединения $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$.

2. При изучении кинетики образования соединения $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ с тетрагональной кристаллической структурой установлено:

- для увеличения кинетики структурообразования $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ и избежания ранее обозначенных трудностей, наиболее приемлемым способом синтеза является использование промежуточных фаз $\text{BaMoO}_4 + \text{SrFeO}_{3-x}$ в исходной шихте, которые снижают температуру синтеза. При этом феррит стронция имеет структуру, подобную соединению ферромолибдата стронция–бария и поэтому способствует зарождению и росту двойного перовскита на его поверхности;

- при изучении кинетики кристаллизации соединения $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ в политермическом режиме с целью выявления корреляций типа $\alpha = f(T)$ и $d\alpha/dt = f(\alpha)$ из стехиометрической смеси $\text{BaMoO}_4 + \text{SrFeO}_{3-x}$ необходимо использовать относительно небольшие скорости увеличения температуры ($\vartheta = 2$ град/мин, $\vartheta = 7$ град/мин, $\vartheta = 12$ град/мин) до 1450 К, для установления системы в однофазном состоянии;

- при $p_{\text{O}_2} = 10^{-8}$ Па с увеличением скорости нагрева образца от $\vartheta = 2$ град/мин до $\vartheta = 12$ град/мин, величина степени превращения $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$, равная $\alpha = 100\%$, достигается при более высоких температурах;

3. Уменьшение величины температуры Кюри с повышением концентрации Ва, обнаруженное при измерениях температурных зависимостей намагниченности образцов $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в интервале 77 – 1050 К, может быть обусловлено изменением характера спин-спиновых взаимодействий в структуре двойного перовскита. Данные экспериментов совпадают с данными, описанными в литературе.

4. Образцы $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ не достигают теоретического максимального значения намагниченности, равного $4 \mu_B/\text{f.u.}$, кроме того, при увеличении содержания Ва в соединении намагниченность падает с 1,26 до 0,85 $\mu_B/\text{f.u.}$ при комнатной температуре, а при температуре $T = 77$ К в этом случае намагниченность падает с 2,31 до 1,64. Это связано с тем, что ионный радиус Ва больше ионного радиуса Sr, что приводит к разрушению полуметаллического состояния системы $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$, связанного с увеличением объема кристаллической решетки.

5. Повышение содержания бария в системе $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ приводит к увеличению величины отрицательного магнитосопротивления при низких температурах до -38% для состава $\text{Sr}_{0,4}\text{Ba}_{1,6}\text{FeMoO}_{6-\delta}$. При этом, полное замещение стронция способствует резкому уменьшению магнитосопротивления до -18%.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1-А. Артюх Е. А. Влияние концентрации дефектов кислорода на десорбцию анионов и энергию их активации в $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / Е. А. Артюх // XX Республиканская научно-практическая конференция молодых ученых: Тезисы докладов конференции – 2018 (В печати).

2-А. Yarmolich, M. The role of oxygen nonstoichiometry and the Fe/Mo cations superstructural ordering in the synthesis of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / M. Yarmolich, N. Kalanda, D. Krivchenya и др. // Сборник трудов международной конференции "Fundamental and Appiled NanoElectroMagnetics II (FANEM-2018)" – 2018. – С. 45

3-А. Демьянов, С. Е. Ферромагнитный резонанс в порошках ферромолибдата стронция / С. Е. Демьянов, Е.А Артюх, М.В. Ярмоличи др. // Сборник трудов VIII международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ-2018)» – 2018 (В печати).