

## ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В СИСТЕМЕ Mg – Ga – Fe – O: СУБСОЛИДУСНЫЕ ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ

Г.Д. Нипан, Т.Н. Кольцова, В.А. Кецко, М.А. Копьева,

Методология разбавленных магнитных полупроводников (РМП или DMS -diluted magnetic semiconductors) не позволила получить в ограниченных твердых растворах ферромагнитное упорядочение при комнатных температурах, в отсутствие примесей. Для создания гомогенного гибрида ферромагнетик-полупроводник со спин-ориентированными носителями заряда, мы воспользовались изоморфизмом полупроводникового и ферромагнитного оксидов. Пирогидролитическим методом были получены непрерывные твердые растворы со структурой шпинели, принадлежащие системе  $\text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{MgGa}_2\text{O}_4$ . Магнитные и электрофизические измерения показали принципиальную пригодность шпинели  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4+\delta}$  для использования в спинтронных устройствах.

Между тем, линия составов  $\text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{MgGa}_2\text{O}_4$  лишь ограничивает концентрационный четырехугольник  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{MgGa}_2\text{O}_4 - \text{FeGa}_2\text{O}_4$  в системе Mg – Ga – Fe – O, и все сложные оксиды, принадлежащие этому четырехугольнику, способны кристаллизоваться в структуре шпинели. Не исключено, что физико-химические свойства этих шпинелей, по сравнению с  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4+\delta}$ , более соответствуют требованиям, предъявляемым к спинтронным материалам.

Для постановки всеобъемлющего исследования, прежде всего необходимо оценить условия получения гомогенных шпинелей в концентрационном четырехугольнике  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{MgGa}_2\text{O}_4 - \text{FeGa}_2\text{O}_4$ .

При любом катионном соотношении Mg:Ga:Fe, принадлежащем четырехугольнику  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{MgGa}_2\text{O}_4 - \text{FeGa}_2\text{O}_4$ , можно получить шпинель. Определяющим и ограничивающим фактором являются температура и парциальное давление кислорода над твердыми растворами.

На рис.1 представлена модель  $x-y-z$  -проекции ( $x, y, z$  – независимые координаты состава)  $P-T-x-y-z$  - фазовых объемов твердых растворов на концентрационный тетраэдр  $\text{MgO} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

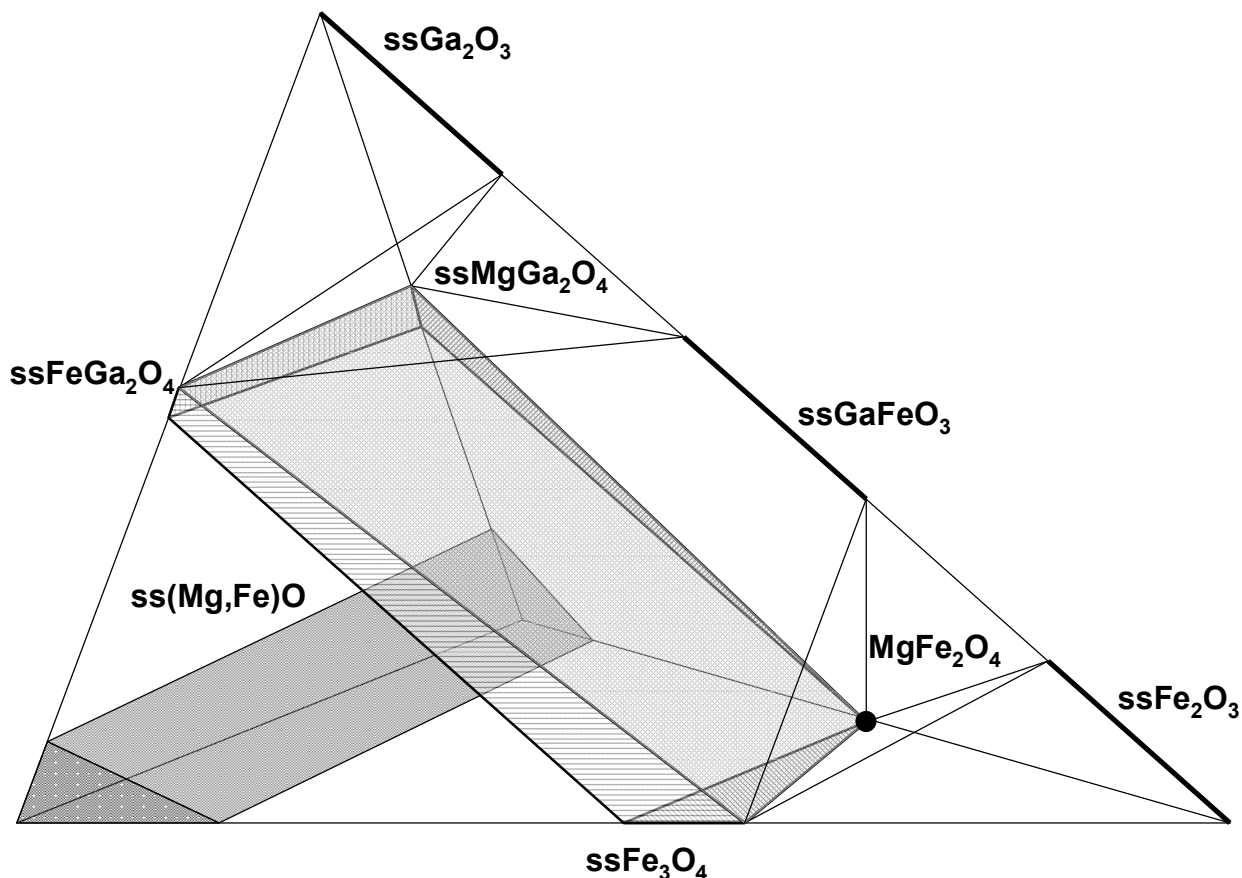


Рис.1. Модель  $x$ - $y$ - $z$  – проекции  $P$ - $T$ -  $x$ - $y$ - $z$  – диаграммы системы  $\text{MgO-Ga}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$

Изобарно-изотермические  $x$ - $y$ - $z$  – сечения для этих же фазовых объемов, заключенные в концентрационный тетраэдр, будут изменяться в зависимости от давления и температуры.

Для определения концентрационного пространства, занимаемого шпинельной фазой при  $P_{\text{O}_2} = 0.21$  атм и  $T = 1273$  К, в тетраэдре  $\text{MgO-Ga}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ , методом РФА были исследованы составы, условно принадлежащие диагоналям  $\text{MgGa}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-FeGa}_2\text{O}_4$ . На основе полученных данных построен фрагмент изобарно-изотемической  $x$ - $y$ - $z$  – фазовой диаграммы системы  $\text{MgO-Ga}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ , рис. 2.

Область гомогенности шпинели описывается фигурой  $\text{MgGa}_2\text{O}_4\text{-1-2-3-4-MgFeO}_4$ , при этом участки  $\text{MgGa}_2\text{O}_4\text{-1-2}$ ,  $1\text{-2-3-4}$  и  $3\text{-4-MgFeO}_4$  представляют собой составы шпинели в двухфазных равновесиях с твердыми растворами (ss) на основе  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GaFeO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а линии  $1\text{-2}$ ,  $3\text{-4}$ ,  $1\text{-3}$  и  $3\text{-4-MgFeO}_4$  отвечают изменению состава шпинели в трехфазных равновесиях: шпинель –  $\text{ssGa}_2\text{O}_3\text{-ssGaFeO}_3$ , шпинель–  $\text{ssGaFeO}_3\text{-ssFe}_2\text{O}_3$ , шпинель –  $\text{ssGaFeO}_3\text{-фаза Y}$ , изоструктурная  $\text{Ca}_2\text{Fe}_7\text{O}_{11}$ , и шпинель –  $\text{ssFe}_2\text{O}_3\text{-фаза Y}$ . Точка 3 отвечает составу шпинели ( $a = 8.29\text{-}8.33$  Å, ) в четырехфазном состоянии шпинель –  $\text{GaFeO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}$ .

В системе Mg – Ge – Fe – O все образующиеся шпинели «обращенные», и расслаивание, по крайней мере в стабильном состоянии, не наблюдается. Сохранение гомогенности шпинелей в широком диапазоне составов делает возможным получение однородных керамик и пленок для микроэлектронных устройств.

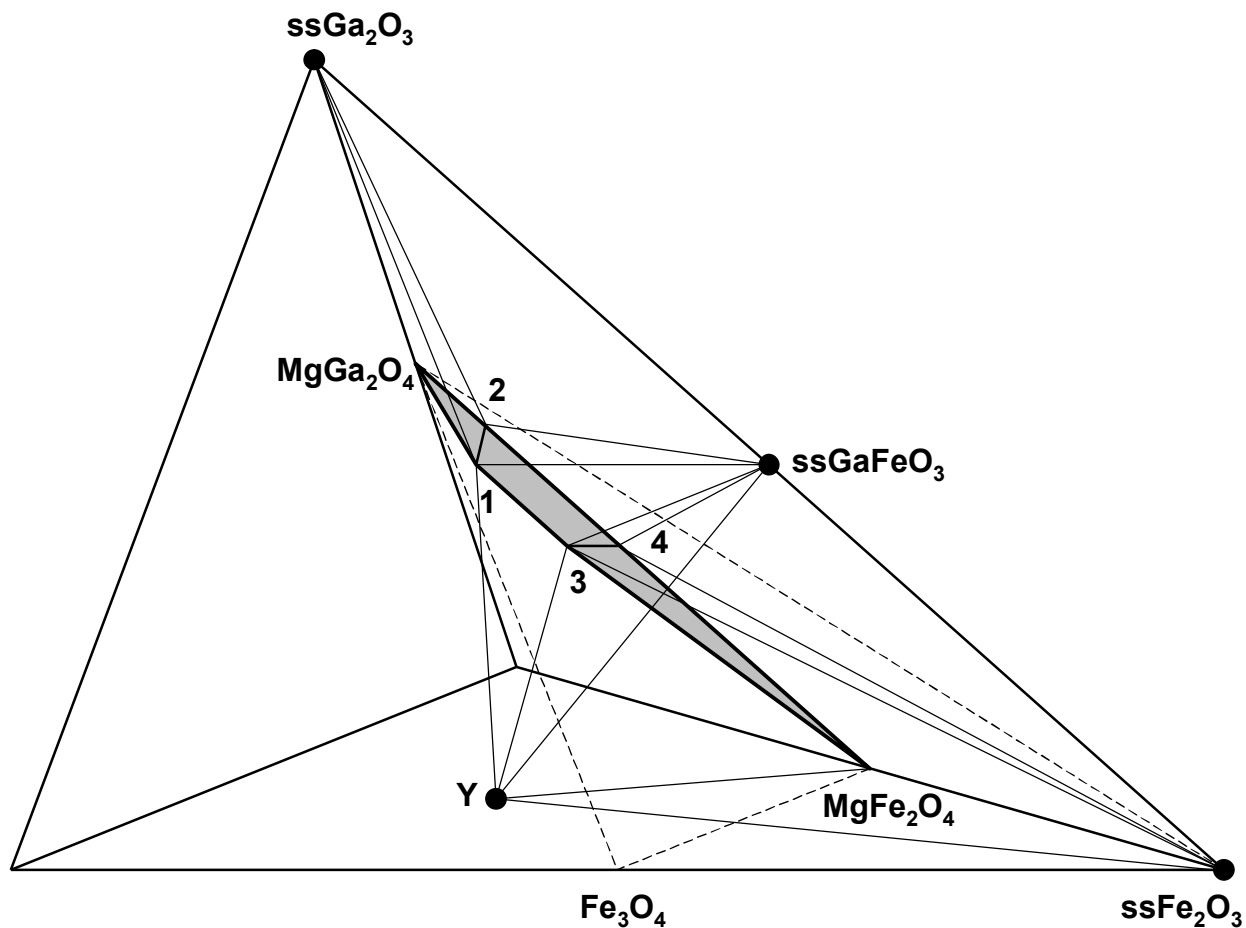


Рис.2. Изобарно-изотермическая  $x$ - $y$ - $z$  – фазовая диаграмма системы  $\text{MgO-Ga}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$  ( $P_{\text{O}_2} = 0.21$  атм и  $T = 1273$  К).