

空穴掺杂  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  的晶体结构及磁性研究\*胡艳春<sup>1)2)†</sup> 王艳文<sup>3)</sup> 张克磊<sup>1)</sup> 王海英<sup>1)</sup> 马恒<sup>1)</sup> 路庆凤<sup>1)</sup>

1) (河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

2) (河南省光伏材料重点实验室, 新乡 453007)

3) (新乡医学院生命科学技术系, 新乡 453003)

(2012年1月18日收到; 2012年6月4日收到修改稿)

采用传统高温固相反应法制备了空穴掺杂的系列样品  $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{FeMoO}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ), 研究了其晶体结构和磁性质. X射线粉末衍射结果表明该系列样品均为单相, 四方晶系, 空间群为  $I4/m$ . 碱金属 K 的含量可以调控反位缺陷的浓度. 未掺杂样品  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  在 280 K 时的原胞磁矩为  $1.12 \mu_B$ . 掺杂量为  $x = 0.04$  样品的原胞磁矩为  $1.26 \mu_B$ . 阳离子有序、晶格畸变是影响  $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{FeMoO}_6$  磁性的重要因素.

关键词: X射线粉末衍射, 晶体结构, 空穴掺杂, 磁性材料

PACS: 61.05.cp, 61.50.-f, 85.70.Li, 85.80.Jm

## 1 引言

功能材料极大地方便了人们的生活, 多年来, 科研人员对其进行了广泛研究<sup>[1-5]</sup>. 日本科学家 Kobayashi 等发现双钙钛矿型化合物  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (SFMO) 在 300 K (7 T) 时的磁电阻效应高达 10%, 而且它的居里温度在室温之上 (约 420 K)<sup>[6]</sup>, 自发现以后受到科研工作者的广泛关注.  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  可以看作是  $\text{FeO}_6$  八面体和  $\text{MoO}_6$  八面体在三维空间以共顶点的方式相间排列组成的三维框架, Sr 则填充在由八个八面体所围成的孔隙的中心位置<sup>[7,8]</sup>.  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  属于典型的双钙钛矿型  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  结构, 由于 A 位、B 位及 B' 位占据的离子  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$  并不是像标准立方双层钙钛矿结构那样完全匹配, 所以在常温下其结构并非为立方对称, 而是有一定的拉伸和旋转, 畸变为四方对称. 当 A 位由半径较小的  $\text{Sr}^{2+}$  被半径较大的  $\text{Ba}^{2+}$  替代后, 对称性又提高到立方对称. 在理想  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  结构中,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$  分别有序地占据 B 和 B' 位置, 呈 NaCl 型结构相间排列. 在

实际  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  结构中, 由于  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$  的离子半径差别为  $0.035 \text{ \AA}$ <sup>[9]</sup>, 电荷差别等于 2, 因此有部分  $\text{Fe}^{3+}$  占据 B' 位置, 同时有相同量的  $\text{Mo}^{5+}$  离子占据 B 位置, 我们称之为反位缺陷 (anti-site defect, AS defect). 反位缺陷的浓度与 Fe, Mo 价态差有关<sup>[10]</sup>. 反位缺陷的存在对 SFMO 的磁性和输运性质有重要影响<sup>[11-13]</sup>. 为了拓宽磁阻材料的广泛应用, 对其进行改性是科研工作者的一大任务.

过渡族金属氧化物价态变化往往会引起晶体结构和物理性质的巨大变化<sup>[14,15]</sup>. 化学掺杂是改变化合物价态的一个有效的传统方法. 在钙钛矿结构和类钙钛矿结构化合物中, 掺杂的电子或空穴可实现电荷的转移, 导致价态发生变化, 从而增强功能材料的功能性或者激发新的奇异物理特性<sup>[16,17]</sup>. 当可变价的过渡族金属同时地占据两个不同的原子位置时, 我们希望通过掺杂实现电荷的转移, 从而激发出材料的奇异特性. Fe 和 Mo 都是可变价的过渡族金属, Fe 的常见价态为 +2, +3, Mo 的常见价态为 +6, +5. 当进行电子掺杂或者空穴掺杂时, Fe 和 Mo 价态会发生变化, 从而影响晶格结构和磁性. 例如电子掺杂时, 这些掺杂电子选择性地注入 Mo

\* 国家自然科学基金 (批准号:11074066)、河南师范大学博士科研启动金 (批准号: 01026500109) 和河南省科技厅科技攻关项目 (批准号:102102210186) 资助的课题.

† E-mail: yanchunhu@htu.cn

轨道<sup>[18]</sup>, 我们的前期工作也证实了这一点<sup>[19]</sup>. 空穴掺杂是研究物性的重要手段. Lu 等<sup>[20]</sup> 认为空穴掺杂可有效提高 SFMO 的磁电阻效应和居里温度. Kim 等<sup>[21]</sup> 的研究结果表明空穴掺杂使载流子浓度降低. 张芹等<sup>[22]</sup> 的研究结果表明空穴掺杂可有效提高 Fe, Mo 有序度, 空穴可能进入了自旋向下的子能带. 虽然科研工作者对空穴掺杂的 SFMO 进行了研究, 但对由  $K^{1+}$  取代  $Sr^{2+}$  引入的空穴掺杂的实验研究却不多见. 本文主要研究  $K^{1+}$  取代  $Sr^{2+}$  引入的空穴掺杂对 SFMO 晶体结构及磁性的影响.

## 2 实验方法

采用高温固相烧结反应法制备了系列样品  $Sr_{2-x}K_xFeMoO_6$  ( $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ). 其详细合成工艺可参考我们的前期工作<sup>[23]</sup>. 简述如下: 将适量原料  $SrCO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $K_2CO_3$  放在烘箱内进行干燥, 干燥温度低于  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 以免碳酸盐分解, 然后根据化学计量式配制所需成分的样品, 充分研磨使其混合均匀, 在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  预烧 10 h 使碳酸盐完全分解并初步反应, 然后再反复研磨, 压片, 在  $1280\text{ }^\circ\text{C}$ , 5%  $H_2/Ar$  气氛中烧结 15 h.

室温 X 射线粉末衍射是在理学 RigakuD/Max 2500 型衍射仪上完成的, 该衍射仪采用的是 Cu 靶  $K\alpha$  辐射和石墨单色器. 工作电压是 45 kV, 工作电流是 120 mA. 数据收集采用的是步进方式, 步长为  $2\theta = 0.02^\circ$ , 每步收集时间为 2 s, 收集范围为  $18^\circ \leq 2\theta \leq 84^\circ$ . 所得的 XRD 数据用 Rietveld 精修软件 GSAS<sup>[24]</sup> 进行分析. 磁化曲线是在振动样品磁强计 (vibrating sample magnetometer, VSM) 上完成的.

## 3 结果及讨论

室温系列样品  $Sr_{2-x}K_xFeMoO_6$  ( $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 的 XRD 图谱可用  $I4/m$  进行精修. 各个原子的 Wyckoff 位置分别为 Sr/K, 4d ( $1/2, 0, 1/4$ ); Fe/Mo, 2a ( $0, 0, 0$ ), (记为 B-site); Mo/Fe, 2b ( $0, 0, 1/2$ ), (记为  $B'$ -site); O1, 8h ( $x, y, 0$ ); O2, 4e ( $0, 0, z$ ), 其理想原胞示意图如图 1 所示. 精修前, 我们假定每个原子都为满占位. Fe 在 B 和  $B'$  位的占有率总和为 1, Mo 在 B 和  $B'$  位的占有率总和也为 1. 由于氧元素的散射因子较弱导致 X

射线图谱对氧含量不敏感, 因此, 在精修过程中对氧含量的占位情况不再进行精修. 精修步骤是根据文献<sup>[25, 26]</sup> 进行的. 图 2 (a) 是室温下测得的系列样品  $Sr_{2-x}K_xFeMoO_6$  ( $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 的 X 射线衍射图谱, (b) 是  $x = 0.00$  样品的 X 射线衍射精修图谱. 图 2 (b) 具有较好的 X 射线精修因子  $R_{wp} = 5.68\%$ , 其晶格参数为  $a = b = 5.5798(9)\text{ \AA}$ ,  $c = 7.8645(1)\text{ \AA}$ , 如表 1 所示. 其他掺杂样品的精修因子也很小. 该系列样品空间群并未改变, 但较大的  $K^{1+}$  取代较小的  $Sr^{2+}$  引起晶格参数的变化. 晶格畸变是影响 SFMO 磁性的重要因素.

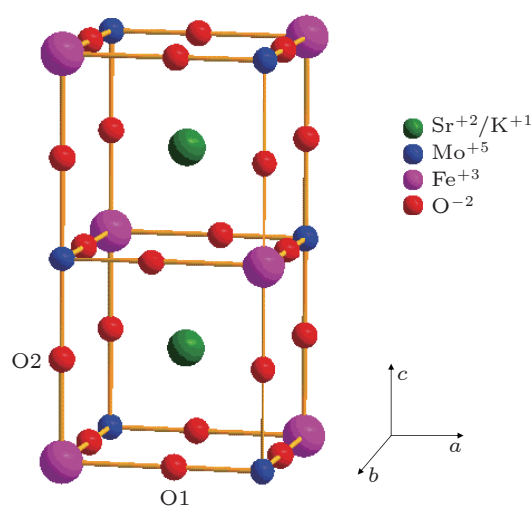


图 1  $Sr_2FeMoO_6$  理想原胞示意图

从 XRD 精修结果, 我们得到晶胞参数、晶胞体积和其他结构参数的信息, 如表 1 所示. 晶胞参数  $a, c$  和晶胞体积  $V$  随掺杂量  $x$  的增加而增加, 这可能是由于较大的  $K^{1+}$  取代较小的  $Sr^{2+}$  引起的. 我们进一步计算了  $a/c$ , 其值也随  $x$  的增加而增加. 立方钙钛矿结构  $ABO_3$  的容限因子定义为  $t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$ , 其中  $r_A, r_B$  和  $r_O$  分别为 A, B 和 O 位的离子半径. 容限因子偏离 1 的程度可以反映出样品对称性降低的程度.  $t$  偏离 1 越大, 说明立方钙钛矿结构畸变的越厉害<sup>[27]</sup>. 容限因子概念同样可以适用于双钙钛矿结构. 对于 A 位掺杂的双钙钛矿结构  $A_{(2-x)}A'_xBB'O_6$ , 容限因子可以改写为

$$t = \frac{\left(1 - \frac{x}{2}\right)r_A + \frac{x}{2}r_{A'} + r_O}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B}{2} + \frac{r_{B'}}{2} + r_O\right)},$$

其中  $r_A, r_{A'}, r_B, r_{B'}$  分别为 A,  $A', B, B'$  位的离子

半径.  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$  和  $\text{O}^{2-}$  的离子半径分别为 1.44 Å, 1.64 Å, 0.645 Å, 0.61 Å, 1.38 Å<sup>[28]</sup>, 由此计算出的  $t$  表示在了表 1 中.  $t$  和  $a/c$  都随  $x$  的增

加而增加表明较大  $\text{K}^{1+}$  取代较小  $\text{Sr}^{2+}$  使晶格出现由四方结构向立方结构畸变的趋势. Teresa 等<sup>[29]</sup> 也报道了相似的结论.

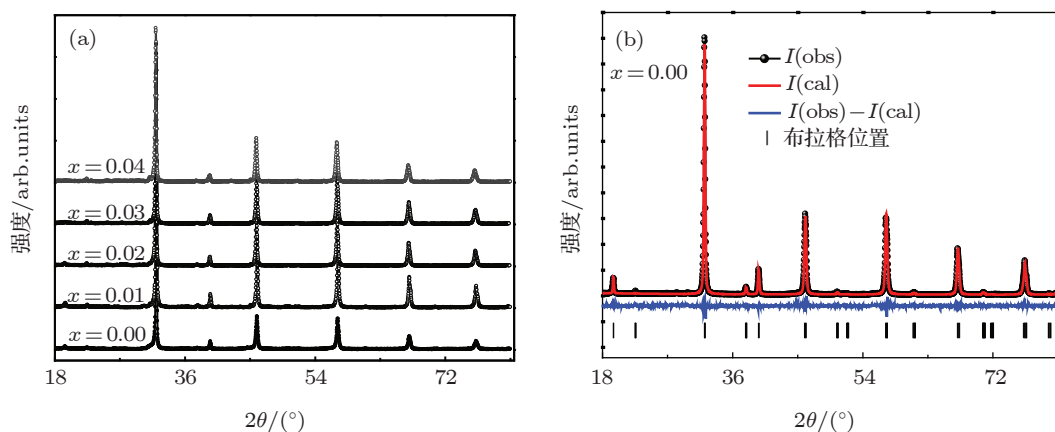


图 2 (a) 室温下测得的系列样品  $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{FeMoO}_6$  的 X 射线衍射图谱; (b) 为清楚起见, 以  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  为例, 由 GSAS 软件精修得到的理论谱与实验谱的对比图 ( $I(\text{obs})$  代表实验得到的 X 射线衍射图谱,  $I(\text{cal})$  代表 GSAS 软件精修得到的理论 X 射线衍射图谱,  $I(\text{obs}) - I(\text{cal})$  代表实验谱与理论谱的差值, | 代表理论布拉格位置)

表 1 Rietveld 结构精修所得到的  $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{FeMoO}_6$  的晶胞参数、晶胞体积  $V$ 、容限因子、原子位置、占有率、有序度、精修因子

|                     | $x = 0.00$    | $x = 0.01$ | $x = 0.02$ | $x = 0.03$ | $x = 0.04$ |            |
|---------------------|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $a/\text{Å}$        | 5.57989(7)    | 5.58168(9) | 5.58403(3) | 5.58750(8) | 5.59435(1) |            |
| $c/\text{Å}$        | 7.86451(0)    | 7.86513(1) | 7.86597(1) | 7.86632(4) | 7.86653(7) |            |
| $a/c$               | 0.70950(3)    | 0.70967(5) | 0.70989(7) | 0.71030(7) | 0.71115(8) |            |
| $t$                 | 0.99344(6)    | 0.99379(8) | 0.99415(1) | 0.99450(3) | 0.99485(5) |            |
| $V/\text{Å}^3$      | 244.863(5)    | 245.040(1) | 245.272(2) | 245.588(6) | 246.197(3) |            |
| Fe1                 | 2a(0 0 0)     |            |            |            |            |            |
|                     | 占有率           | 0.970(1)   | 0.961(8)   | 0.937(4)   | 0.875(2)   | 0.835(9)   |
| Fe2                 | 2b(0 0 1/2)   |            |            |            |            |            |
|                     | 占有率           | 0.029(9)   | 0.038(2)   | 0.062(6)   | 0.124(8)   | 0.164(1)   |
| Mo1                 | 2b(0 0 1/2)   |            |            |            |            |            |
|                     | 占有率           | 0.970(1)   | 0.961(8)   | 0.937(4)   | 0.875(2)   | 0.835(9)   |
| Mo2                 | 2a(0 0 0)     |            |            |            |            |            |
|                     | 占有率           | 0.029(9)   | 0.038(2)   | 0.062(6)   | 0.124(8)   | 0.164(1)   |
| $\eta/\%$           | 94.0(2)       | 92.3(6)    | 87.4(8)    | 75.0(4)    | 67.1(8)    |            |
| O1                  | 8h( $x y 0$ ) |            |            |            |            |            |
|                     | $x$           | 0.24678(1) | 0.26634(1) | 0.28464(6) | 0.28690(3) | 0.28753(1) |
|                     | $y$           | 0.22664(1) | 0.22580(5) | 0.21679(3) | 0.20910(8) | 0.20706(2) |
| O2                  | 4e(0 0 $z$ )  |            |            |            |            |            |
|                     | $z$           | 0.25133(1) | 0.25078(0) | 0.25046(2) | 0.24969(9) | 0.24889(1) |
| $R_{\text{wp}}/\%$  | 5.68          | 4.23       | 5.36       | 6.01       | 5.99       |            |
| $R_{\text{p}}/\%$   | 5.45          | 4.01       | 4.89       | 5.45       | 5.25       |            |
| $R_{\text{exp}}/\%$ | 4.32          | 3.34       | 3.97       | 4.49       | 4.35       |            |

从 XRD 精修结果, 可以得到 Fe 和 Mo 分别在  $B$  位和  $B'$  位的占位信息. 我们定义有序度为  $\eta = 1 - 2AS$ , 其中  $AS$  为反位缺陷. 未掺杂时有序度为 94.0(2)%, 掺杂量  $x = 0.04$  时有序度降到 67.1(8)%. 阳离子有序与 Fe, Mo 价态差有关<sup>[10]</sup>. Fe 和 Mo 都是可变价的过渡族金属元素. 价态分别为  $Fe^{2+\delta}$  和  $Mo^{6-\delta}$ , 其中  $\delta = 1, 0$ .  $K^{1+}$  离子取代  $Sr^{2+}$  离子引入空穴掺杂,  $Sr^{2+}/K^{1+}$  位价态的降低会引起 Fe/Mo 价态的升高. 如果 Mo 价态保持  $6 - \delta$ , 则  $B$  和  $B'$  价态的升高必是 Fe 价态的升高. Fe—O 和 Mo—O 平均键长的变化可以间接说明这一点. Fe 价态升高意味着 Fe, Mo 价态差变小. 其价态差越小, Fe, Mo 将随机地排列在  $B$  和  $B'$  位置, 从而使阳离子有序度降低.

从 XRD 精修结果还可以得出键长键角以及其他结构参数, 如表 2 所示. 从表 2 可以看出, K 掺杂后 Sr/K—O 平均键长随掺杂量的增加而增加, 这说明 Sr/K 与 O 距离变大, Sr/K 提供较少的电子以形成 Sr/K—O 键, Sr 位平均价态降低. 在  $MoO_6$  八面体内 Mo 最外层 6 个电子与 6 个氧离子形成化学键, 其中 O(1) 位置有 4 个氧离子, O(2) 位置有 2 个氧离子, Mo—O 平均键长的定义式是  $\frac{1}{6}\{[Mo-O(1) \times 4] + [Mo-O(2) \times 2]\}$ , 通常情况下用平均键长代表原子间距的平均变化情况. 同理 Fe—O 平均键长的定义式是  $\frac{1}{6}\{[Fe-O(1) \times 4] + [Fe-O(2) \times 2]\}$ . 根据表 2 中的 Fe—O(1), Fe—O(2), Mo—O(1), Mo—O(2) 的数据, 计算了 Fe—O, Mo—

O 平均键长. Fe—O, Mo—O 平均键长随掺杂量的变化关系如图 3(左) 所示. 由图 3(左) 可以看出, K 掺杂后, Fe—O 平均键长随掺杂量的增加而降低, 这说明 Fe 与 O 距离变小, 电子云移向 O 以形成 Fe—O 键, Fe 位平均价态升高. 我们还注意到 Mo—O 平均键长随  $x$  的增加几乎不变, 这表明 Mo 的平均价态几乎不变. 这说明一价的 K 取代二价的 Sr 主要影响 Fe 的价态. 图 3(右) 是 Fe—O(1)—Mo 键角与掺杂量  $x$  的关系. 双交换作用和超交换作用是解释 Fe, O, Mo 间磁相互作用的两种机理. 根据文献 [19], 双交换作用是描述 SFMO 中 Fe, O, Mo 间磁相互作用比较合适的一种机理. 双交换作用与键角有关<sup>[8]</sup>. 键角越接近  $180^\circ$ , 越有利于交换作用. 由图 3(右) 可以看出, 键角 Fe—O(1)—Mo 随掺杂量  $x$  的增加而增加, 这必将影响 Fe, O, Mo 间的交换作用, 从而影响 SFMO 的磁性.

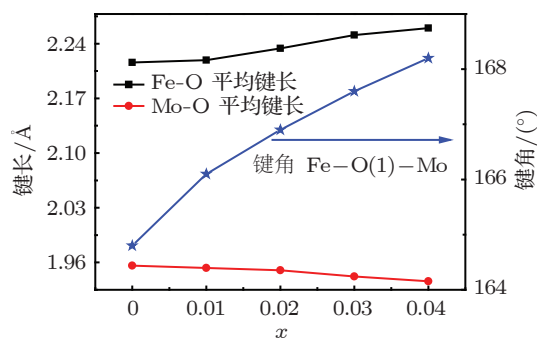


图 3 Fe—O, Mo—O 键长(左)和 Fe—O(1)—Mo(右)与掺杂量  $x$  的关系

表 2 Rietveld 结构精修所得到的  $Sr_{2-x}K_xFeMoO_6$  的键长、键角及其他结构参数

| 键长            | $x = 0.00$ | $x = 0.01$ | $x = 0.02$ | $x = 0.03$ | $x = 0.04$ |
|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Sr/K—O(1)/4 Å | 2.624(2)   | 2.620(1)   | 2.599(4)   | 2.592(2)   | 2.572(7)   |
| Sr/K—O(1)/4 Å | 2.967(5)   | 2.985(2)   | 3.008(5)   | 3.094(6)   | 3.214(3)   |
| Sr/K—O(2)/4 Å | 2.8068(14) | 2.7992(16) | 2.7975(25) | 2.7873(16) | 2.7867(23) |
| Sr/K—O        | 2.7995(05) | 2.8015(05) | 2.8018(08) | 2.8247(05) | 2.8579(08) |
| Fe—O(1)/4 Å   | 2.360(9)   | 2.364(5)   | 2.358(9)   | 2.366(1)   | 2.371(2)   |
| Fe—O(2)/2 Å   | 1.9549(38) | 1.9269(58) | 1.9200(08) | 1.9119(38) | 1.9029(18) |
| $\Delta_1$    | 0.4059(62) | 0.4375(42) | 0.4388(92) | 0.4541(62) | 0.4682(82) |
| O2—Fe1—O1     | 90         | 90         | 90         | 90         | 90         |
| Mo—O(1)/4 Å   | 1.945(5)   | 1.920(5)   | 1.928(7)   | 1.921(7)   | 1.914(6)   |
| Mo—O(2)/2 Å   | 1.954(14)  | 1.968(12)  | 1.977(14)  | 1.982(19)  | 1.988(12)  |
| $\Delta_2$    | 0.008(64)  | 0.047(62)  | 0.048(44)  | 0.060(49)  | 0.073(52)  |
| O2—Mo1—O1     | 90         | 90         | 90         | 90         | 90         |

为了衡量  $\text{FeO}_6$  八面体和  $\text{MoO}_6$  八面体的畸变情况,我们定义  $\Delta_1$  为  $\Delta_1 = |l_{\text{Fe-O}(1)} - l_{\text{Fe-O}(2)}|$ , 其中  $l_{\text{Fe-O}(1)}$  和  $l_{\text{Fe-O}(2)}$  分别是  $\text{Fe-O}(1)$  和  $\text{Fe-O}(2)$  键长,  $\Delta_1$  数据见表 2.  $\Delta_1$  随  $x$  增加而增加, 这说明掺杂后八面体  $\text{FeO}_6$  畸变程度升高. 同理, 我们定义  $\Delta_2$  为  $\Delta_2 = |l_{\text{Mo-O}(1)} - l_{\text{Mo-O}(2)}|$ , 其中  $l_{\text{Mo-O}(1)}$  和  $l_{\text{Mo-O}(2)}$  分别是  $\text{Mo-O}(1)$  和  $\text{Mo-O}(2)$  的键长,  $\Delta_2$  数据见表 2.  $\Delta_2$  随  $x$  增加而增加, 这说明掺杂后八面体  $\text{MoO}_6$  的畸变程度也变大. 从表 2 还可以看出,  $\Delta_1$  数量级比  $\Delta_2$  数量级大, 这说明八面体  $\text{FeO}_6$  畸变程度比八面体  $\text{MoO}_6$  的畸变程度大, 这可能是由于空穴掺杂选择性地注入 Fe 轨道, 引起 Fe 价态升高导致的. 在理想结构中, 八面体  $\text{FeO}_6$  和八面体  $\text{MoO}_6$  交替相间排列, 若八面体  $\text{FeO}_6$  和八面体  $\text{MoO}_6$  有不同程度的畸变, 其 Fe, O, Mo 间磁相互作用必将受到影响.

在 SFMO 的磁结构中, Fe 和 Mo 反铁磁排列. 如果只考虑自旋相互作用, Fe 的原胞磁矩是  $5\mu_B$ , Mo 的原胞磁矩是  $1\mu_B$ , SFMO 理论饱和原胞磁矩是  $4\mu_B$ . 穆斯堡尔谱结果表明在 SFMO 结构中 Fe 和 Mo 的价态为  $\text{Fe}^{2+}\text{-Mo}^{6+}$  和  $\text{Fe}^{3+}\text{-Mo}^{5+}$  [30] 的混合态, 其所占的比例与合成工艺有关. 系列样品  $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{FeMoO}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) 在 280 K 时的磁化曲线如图 4 所示. 测量结果表明, 系列样品  $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{FeMoO}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) 在 280 K 时 1.6 T 磁场下达到饱和. 根据磁化曲线, 我们计算了原胞磁矩, 如图 4 内插图所示. 该系列样品的原胞磁矩为  $1.12\text{--}1.26\mu_B$ , 远小于 5 K 时的饱和磁矩. 一个重要原因是高温扰乱了 Fe, Mo 间的磁有序. 轨道-自旋耦合也是一个重要因素. 原胞磁矩在  $x \leq 0.03$  时, 随掺杂量  $x$  的增加而增加, 当  $x \geq 0.03$  时, 随掺杂量  $x$  增加而减小, 如图 4 内插图所示. 键角  $\text{Fe-O}(1)\text{-Mo}$  和反位缺陷是影响该系列样品磁性的重要因素. 如图 3(右) 所示, 键角  $\text{Fe-O}(1)\text{-Mo}$  随掺杂量  $x$  的增加而增加, 这必

将增强 Fe, O, Mo 间的交换作用. 当  $x \leq 0.03$ , 这种 Fe, O, Mo 间的双交换作用增强导致 SFMO 的磁性增强. 随着掺杂量的增加, 其反位缺陷也逐渐增多, Fe, Mo 在 B 和 B' 位的随机排列也更加明显. 反位缺陷对 SFMO 的磁性有重要影响 [31]. 反铁磁畴  $\text{Fe-O-Fe}$  随反位缺陷的增加逐渐变大, 元素 Fe 对 SFMO 的磁性的贡献变小. Fe/Mo 有序度从未掺杂时的 94.0(2)% 逐渐减小, 当掺杂量  $x = 0.04$  时, 其有序度降到 67.1(8)%, 如表 1 所示. 当掺杂量  $x = 0.04$  时, 反位缺陷对磁性的影响占主导作用, 从而导致磁性的降低.

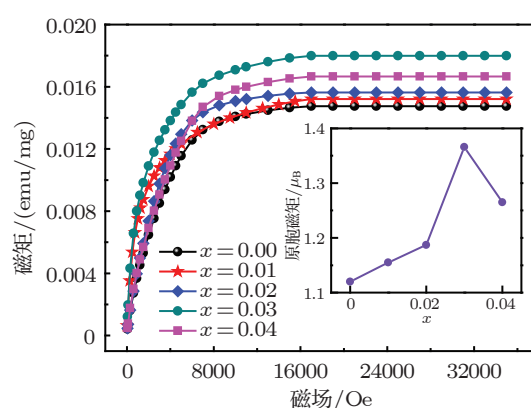


图 4 系列样品  $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{FeMoO}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) 在 280 K 时的磁化曲线 (内插图为 280 K 时, 原胞磁矩与掺杂量  $x$  的关系) ( $1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$ )

## 4 结论

详细研究了系列样品  $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{FeMoO}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) 的晶体结构和磁性. XRD 图谱表明, 所有样品均为单相,  $\text{K}^{1+}$  离子取代  $\text{Sr}^{2+}$  离子后, 虽然晶格空间群未发生变化, 但晶胞参数发生了畸变. 碱金属空穴掺杂能调节反位缺陷的浓度. 280 K 时的原胞磁矩由未掺杂时的  $1.12\mu_B$  变化至掺杂量  $x = 0.04$  时的  $1.26\mu_B$ . 阳离子有序、晶格畸变是影响 SFMO 磁性的重要因素.

[1] Long Y W, Hayashi N, Saito T, Azuma M, Muranaka S, Shimakawa Y 2009 *Nature* **458** 60  
 [2] Chakraverty S, Yoshimatsu K, Kozuka Y, Kumigashira H, Oshima M, Makino T, Ohtomo A, Kawasaki M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 132411  
 [3] Prodi A, Gilioli E, Gauzzi A, Licci F, Marezio M, Bolzoni F, Huang Q, Santoro A, Lynn J W 2004 *Nature Materials* **3** 48  
 [4] Yonatan Dubi, Yigal Meir Yshai Avishai 2007 *Nature* **449** 876

[5] Yanez-Vilar S, Mun E D, Zapf V S, Ueland B G, Gardner J S, Thompson J D, Singleton J, Sanchez-Andujar M, Mira J, Biskup N, Senaris-Rodriguez M A, Batista C D 2011 *Phys. Rev. B* **84** 134427  
 [6] Kobayashi K I, Kimura T, Sawada H, Terakura K, Tokura Y 1998 *Nature* **395** 677  
 [7] Patterson F K, Moeller C W, Ward R 1963 *Inorg. Chem.* **2** 196  
 [8] Galasso F S, Douglas F C, Kasper R J 1966 *J. Chem. Phys.* **44**

1672

- [9] Shannon R D 1976 *Acta Cryst.* **32** 751
- [10] Anderson Mark T, Greenwood Kevin B, Taylor Gregg A, Poepelmeier Kenneth R 1993 *Prog. Solid State Chem.* **22** 197
- [11] Hauser Adam J, Williams Robert E A, Ricciardo Rebecca A, Arda Genc, Manisha Dixit, Lucy Jeremy M, Woodward Patrick M, Fraser Hamish L, Yang F Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 014407
- [12] Panguluri Raghava P, Sheng Xu, Yutaka Moritomo, Solov'yev I V, Nadgorn'y B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 012501
- [13] Park B G, Jeong Y H, Park J H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 035105
- [14] Imada M, Fujimori A, Tokura Y 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039
- [15] Goto T, Luthi B 2003 *Adv. Phys.* **52** 67
- [16] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 17
- [17] Salamon M B, Jaime M 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 583
- [18] Navarro J, Fontcuberta J, Izquierdo M, Avila J, Asensio M C 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115101
- [19] Hu Y C, Ge J J, Ji Q, Jiang Z S, Wu X S, Cheng G F 2010 *Mater. Chem. Phys.* **124** 274
- [20] Lu M F, Wang J P, Liu J F, Hao X F, Zhou D F, Wu Z J, Meng J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 092505
- [21] Kim G, Lee S S, Wi S C, Kang J S, Han S W, Kim J Y, Lee B W, Kim J Y, Shin H J, Parr B G, Park J H, Min B I 2006 *Journal of Applied Physics* **99** 08Q309
- [22] Zhang Q, Rao G H, Xiao Y G, Liu G Y, Zhang Y, Liang J K 2006 *Appl. Phys. A* **84** 459
- [23] Hu Y C, Ji Q, Ge J J, Xie R B, Jiang Z S, Wu X S, Cheng G F, Liu H R, Lu Q F 2010 *J. Alloy. Compd.* **492** 496
- [24] Toby B H 2001 *J. Appl. Cryst.* **34** 210
- [25] Wu X S, Chen W M, Jin X, Jiang S S 1996 *Physica C* **273** 99
- [26] Wu X S, Jiang S S, Xu N, Pan F M, Huang X R, Ji W, Mao Z Q, Xu G J, Zhang Y H 1996 *Physica C* **266** 296
- [27] LÜ M F, Wang J P, Liu J F, Song W, Hao X F, Zhou D F, Liu X J, Wu Z J, Meng J 2007 *J. Alloy. Compd.* **428** 214
- [28] Shannon R D 1976 *Acta Cryst.* **32** 751
- [29] Teresa J M De, Serrate D, Blasco J, Ibarra M R, Morellon L 2004 *Physical Review B* **69** 144401
- [30] Linden J, Yamamoto T, Karpinen M, Yamauchi H, Pietari T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2925
- [31] Muñoz-García A B, Michele Pavone, Carter Emily A 2011 *Chem. Mater.* **23** 4525

## Hole doping effects on structure and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ \*

Hu Yan-Chun<sup>1)2)†</sup> Wang Yan-Wen<sup>3)</sup> Zhang Ke-Lei<sup>1)</sup> Wang Hai-Ying<sup>1)</sup>  
Ma Heng<sup>1)</sup> Lu Qing-Feng<sup>1)</sup>

1) (College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

2) (Henan Province Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Xinxiang 453007, China)

3) (Department of Life Science and Technology, Xinxiang Medical University, Xinxiang 453003, China)

(Received 18 January 2012; revised manuscript received 4 June 2012)

### Abstract

Samples of  $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{FeMoO}_6$  ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) are prepared by standard solid-state reaction. The crystal structures and magnetic properties for the ordered double perovskite oxides  $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{FeMoO}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) are investigated. X-ray powder diffraction studies reveal that all the samples are of single phase and each of them has a  $I4/m$  symmetry. The anti-site defects in double perovskite oxides of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  may be adjusted by alkali metal element of K doping. The unit cell magnetizations at 280 K are  $1.12\mu_B$  for  $x = 0.00$  and  $1.26\mu_B$  for  $x = 0.04$ . The cation-ordering and the variation of structure parameters play important roles in determining the magnetism in the doping system.

**Keywords:** X-ray powder diffraction, crystal structure, hole doping, magnetic material

**PACS:** 61.05.cp, 61.50.-f, 85.70.Li, 85.80.Jm

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074066), the Henan Normal University Doctor Science Foundation (Grant No. 01026500109), and the Scientific and Technological Project of Henan Province (Grant No. 102102210186).

† E-mail: yanchunhu@htu.cn