

УДК 538.955

Л. В. КОВАЛЕВ, М. В. ЯРМОЛИЧ

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ *Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению**(Поступила в редакцию 28.12.2013)*

Введение. Магнитные и магниторезистивные свойства материалов со структурой двойного перовскита продолжают привлекать внимание многих исследователей как перспективные материалы для микроэлектронной промышленности [1–3]. Двойной перовскит $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (SFMO) обладает большим значением отрицательного магнитосопротивления (MR) до 40% (при $T = 4,2$ К, $B = 10$ Тл), температурой Кюри (T_c) свыше 400 К и теоретически 100%-ной спиновой поляризацией электронов проводимости [4, 5]. Все это делает SFMO перспективным материалом для его использования в спинтронике в качестве магнитных электродов для инжекции спин-поляризованных носителей тока.

Наблюдаемые высокие значения MR в SFMO обусловлены наличием, прежде всего, межзеренных границ, которые играют роль потенциальных барьеров при туннелировании электронов. В [6] показано, что MR в монокристаллических образцах SFMO доходит до 10% при $T = 20$ К и $B = 7$ Тл, что существенно ниже в сравнении с поликристаллическими образцами. Кроме того, величина MR зависит от степени спиновой поляризации, которая в свою очередь зависит от сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена в ферромолибдате стронция [7]. Таким образом, изменяя высоту и ширину потенциальных барьеров межзеренных границ путем варьирования условий синтеза керамики, а также использования высокого гидростатического давления (примерно 2–5 ГПа) при формовании поликристаллических таблеток, можно управлять величинами их MR [8–10].

Цель настоящей статьи – установление корреляции между условиями синтеза, сверхструктурным упорядочением катионов и магнитотранспортными свойствами SFMO.

Методика эксперимента. Образцы SFMO синтезировались стандартным методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовались SrCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 (образцы серии № 1), а также прекурсоры SrFeO_{3-x} , SrMoO_{4-y} (образцы серий № 2, № 3 и № 4). Помол и перемешивание стехиометрических смесей исходных реагентов проводились в вибрмельнице в этаноле в течение 3 ч. Затем полученные смеси сушились при 350 К и прессовались в таблетки.

Синтез образцов серий № 1 и № 2 осуществлялся в политермическом режиме в интервале температур 300–1420 К и скорости нагрева $v = 120$ град/ч в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии гетера (Fe) с последующей их закалкой при комнатной температуре. Образцы серии № 3 получали путем дополнительного отжига образцов серии № 2 при $T = 1420$ К в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии гетера (Fe) в течение 5 ч. Образцы серии № 4

Параметры кристаллической структуры образцов серий № 1, № 2 и № 3

Серия образца	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	S , %
№ 1	5,571	5,571	7,903	245,286	0
№ 2	5,564	5,564	7,905	244,739	64
№ 3	5,559	5,559	7,906	244,332	92

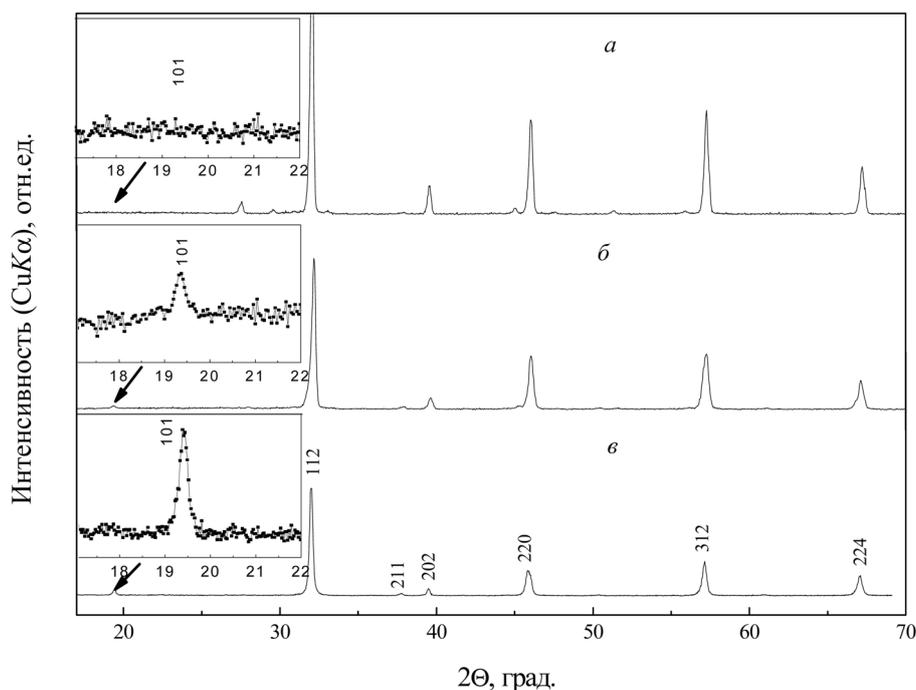


Рис. 1. Рентгеновские спектры образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ серий № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в)

получены в результате помола образцов серии № 3 с последующим их прессованием в таблетку под давлением $P = 5$ ГПа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на установке ДРОН-3 в CuK_α -излучении. Расчет параметров кристаллической решетки a , b , c и степени сверхструктурного упорядочения катионов S производился методом Ритвельда с использованием программы FullProf.

Магнитотранспортные свойства образцов изучались на универсальной измерительной установке фирмы Cryogenic Limited в диапазоне температур 4,2–300 К и в полях с магнитной индукцией до 8 Тл.

Результаты исследований и их обсуждение. Согласно данным РФА, образцы серий № 1–4 являются однофазными и характеризуются пространственной группой $I4/mmm$, тетрагональной симметрией элементарной ячейки с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена (таблица). Данные РФА образца серии № 4 не приводятся, так как рентгенограммы образцов серий № 3 и № 4 идентичны.

Использование частично восстановленных прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y} при синтезе образцов серий № 2 и № 3 позволяет реализовать в них сверхструктурное упорядочение катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} , на что указывает появление рентгеновских рефлексов (101) и (103) (рис. 1).

При рассмотрении температурных зависимостей удельного электросопротивления, измеренных при различных величинах индукции магнитного поля B , установлено, что образцы серий № 1–4 в зависимости от режимов синтеза демонстрируют различные характеры поведения зависимостей $\rho = f(T, B)$. Образцы серий № 1 и № 2 имеют постоянно растущие значения удельного электросопротивления при понижении температуры в интервале 300–4,2 К и обладают слабовыраженным полупроводниковым характером переноса заряда (рис. 2, а). Образец серии № 3 демонстрирует смешанный характер проводимости при всех величинах магнитной индукции и при комнатной температуре обладает более низким удельным электросопротивлением в сравнении с образцами серий № 1 и № 2. При этом значение ρ уменьшается при снижении температуры до $T = T_{m0}$, где температурный коэффициент сопротивления $d\rho/dT$ меняет свой знак, с дальнейшим уменьшением температуры ρ начинает непрерывно возрастать. Приложение внешнего магнитного поля с $B = 1, 5$ и 8 Тл приводит к уменьшению удельного электросопротивления образца во всем исследуемом интервале температур. При этом характер переноса заряда не изменя-

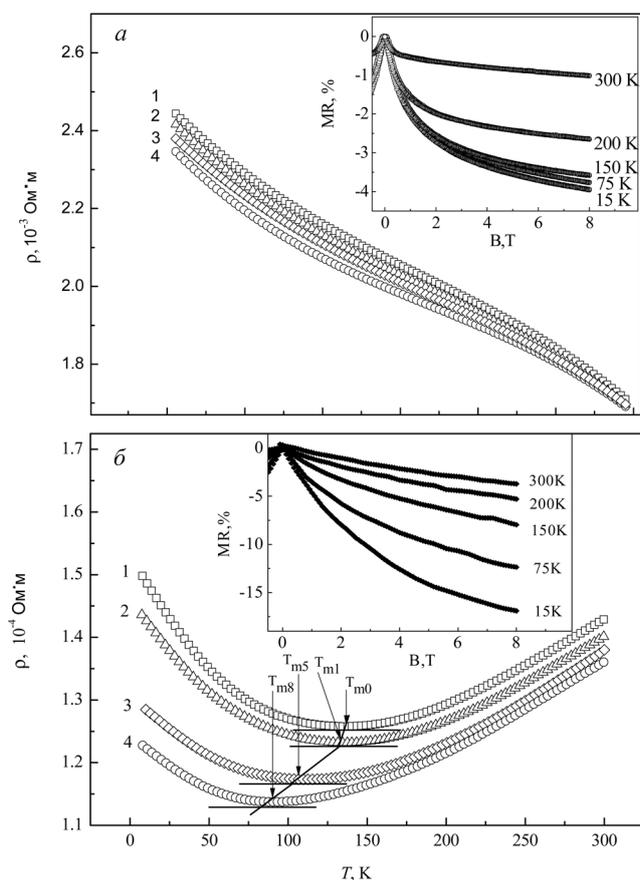


Рис 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ серий № 1 (а) и № 4 (б), измеренные при различных величинах внешнего магнитного поля: $B = 0, 1, 5, 8$ Тл – кривые 1, 2, 3, 4 соответственно. На вставках представлены полевые зависимости магниторезистивного MR -эффекта при различных температурах

$T = 300\text{--}150$ К в полях $B = 0\text{--}8$ Тл и практически несущественное изменение его значения в интервале $T = 150\text{--}15$ К можно связать с тем, что с уменьшением температуры снижается количество центров магнитного рассеяния, а также с уменьшением вклада в ток носителей заряда, осуществляющих термически активированное надбарьерное туннелирование.

С повышением степени сверхструктурного упорядочения катионов до значений $S = 64\%$ (образец серии № 2) и $S = 92\%$ (образец серии № 3) наблюдается повышение MR при $T = 15$ К и $B = 8$ Тл до $MR = -14$ и -21% соответственно. Установлено также увеличение температурного диапазона значительного изменения величины MR , так $\Delta MR (B = 8 \text{ Тл}) = MR_{T=300\text{К}} - MR_{T=75\text{К}} = -8,2\%$ для образца серии № 2 и $\Delta MR (B = 8 \text{ Тл}) = MR_{T=300\text{К}} - MR_{T=15\text{К}} = -16\%$ для образца серии № 3 в сравнении с образцом серии № 1. Исходя из того, что образцы обладают сверхструктурным упорядочением катионов Fe/Mo, можно предположить наличие в них спин-поляризованного тока. При протекании последнего в SFMO вероятность туннелирования электронов через энергетические барьеры, разделяющие зерна SFMO, пропорциональна количеству допустимых квантовых состояний с определенной ориентацией спинов, что в свою очередь зависит от взаимной ориентации векторов намагниченности в близлежащих зернах. При $B = 0$ магнитные моменты зерен ориентированы случайным образом и электрический ток, пропорциональный углу между векторами намагниченности соседних зерен, имеет минимальное значение, т. е. $\rho - \rho_s \propto 1 - \cos\Theta$, где Θ – угол между векторами намагниченности, являющийся функцией магнитного поля, а $\rho_s - \rho$ при $\Theta = 0$ [1]. При $B \neq 0$ внешнее магнитное поле ориентирует векторы намагниченности зерен вдоль поля, тем самым уменьшая угол между векторами намагниченности и увеличивая значение спин-поляризованного

тока, а точки перегиба T_{m1} , T_{m5} и T_{m8} сдвигаются в сторону меньших температур с увеличением B от 1 до 8 Тл. Образец серии № 4, полученный путем прессования в таблетку при $P = 5$ ГПа порошка размолотого образца серии № 3, имеет еще более низкое удельное электросопротивление $\rho = 1,428 \cdot 10^{-4}$ Ом·м при комнатной температуре и характер температурной зависимости ρ качественно идентичен температурной зависимости ρ образца серии № 3 (рис. 2, б).

Образец серии № 1 при $B = 0$ Тл имеет слабовыраженный полупроводниковый характер проводимости, что указывает на присутствие непрерывной диэлектрической прослойки с низкой высотой и узкой шириной энергетического барьера. При расчете MR , определяемого как $MR = ([\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)) \cdot 100\%$, где $\rho(H)$ и $\rho(0)$ – удельное сопротивление в поле и без него соответственно, установлено, что в образце серии № 1 при $S = 0\%$ максимальное значение $MR = -4\%$ в магнитном поле $B = 8$ Тл и $T = 15$ К (рис. 2, а). На основании анализа зависимостей $\rho(B, T = \text{const})$ при температурах 15, 75, 150, 200, 300 К обнаружено, что наиболее значительное изменение величины MR происходит в интервале $T = 300\text{--}150$ К и соответственно изменение величины MR в этом интервале температур $\Delta MR (B = 8 \text{ Тл}) = MR_{T=300\text{К}} - MR_{T=150\text{К}} = -3,0\%$. Наибольшее изменение величины MR при

тока. В этом случае величина MR связана с магнитосопротивлением, ассоциируемым со спиновым беспорядком, возникающим из-за рассеяния электронов на магнонах и магнитных кластерах. Наблюдаются сдвиг точки перегиба T_{mB} при приложении внешнего магнитного поля в сторону меньших температур и увеличение температурного диапазона существования металлического типа проводимости.

Кроме того, на величину MR могут влиять и межзеренные контакты, которые в пористых материалах являются наноконтактами. При этом будет наблюдаться квантование электрического сопротивления в системе зерно ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$) – нанокontakt – зерно ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$) на $h/2e^2$, e – значение заряда электрона, h – постоянная Планка, а площадь межзеренного контакта соизмерима с фермиевской длиной волны электрона. При $S = 0\%$ энергетическое состояние электронов с различной ориентацией спинов в наноконтактах вырождено, в результате величины парциальных спин-поляризованных токов одинаковы и соответственно вклад в общее магнитосопротивление отсутствует. При $S \neq 0\%$ вырождение по спину в наноконтактах снимается и плотность состояний на уровне Ферми для электронов с различной ориентацией спина имеет разные значения. В этом случае во внешнем магнитном поле вероятность туннелирования электронов с различной ориентацией их спинов неодинакова, спиновый беспорядок на межзеренных контактах исчезает и доминирующими становятся электроны с однонаправленными спинами.

Чтобы оценить вклад наноконтактов на межзеренных границах в общее MR , образец серии № 3 измельчали и прессовали в таблетку под давлением $P = 5$ ГПа (образец серии № 4). Обнаружено, что увеличение давления при прессовании приводит к уменьшению удельного электросопротивления образца во всем исследуемом интервале температур и снижению MR до величин -17% при $T = 15$ К и $B = 8$ Тл. Этот факт указывает на улучшение контакта между зёрнами и в данном случае межзеренные границы перестают играть роль потенциальных барьеров для носителей тока. В результате из-за уменьшения количества магнитных центров рассеяния электронов инжекция спин-поляризованного тока из зерна в зерно осуществляется с минимальным рассеянием, что приводит к уменьшению значения MR .

Выводы

1. Образец $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, синтезированный из стехиометрической смеси MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 , не обладает сверхструктурным упорядочением катионов Fe/Mo, имеет слабовыраженный полупроводниковый характер проводимости и величину $MR = -4\%$ при $T = 15$ К и $B = 8$ Тл.

2. Образец $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, синтезированный из стехиометрической смеси прекурсоров SrFeO_{3-x} , SrMoO_{4-y} , обладает сверхструктурным упорядочением катионов Fe/Mo с $S = 64\%$ и имеет слабовыраженный полупроводниковый характер проводимости, $MR = -14\%$ при $T = 15$ К, $B = 8$ Тл.

3. С повышением степени сверхструктурного упорядочения катионов до значений $S = 92\%$ наблюдается рост величины MR при $T = 15$ К, $B = 8$ Тл до -21% . При этом обнаружено увеличение температурного диапазона изменения MR , что указывает на рост магнитных центров рассеяния электронов, в том числе и в низкотемпературной области. Исходя из того, что образцы обладают сверхструктурным упорядочением катионов Fe/Mo, величина MR связана с магнитосопротивлением, ассоциируемым со спиновым беспорядком, возникающим из-за рассеяния электронов на наноконтактах, магнонах, магнитных кластерах и других дефектах.

4. Увеличение давления при прессовании до $P = 5$ ГПа приводит к уменьшению удельного электросопротивления образца во всем исследуемом интервале температур и снижению MR до -17% при $T = 15$ К и $B = 8$ Тл по сравнению с образцом серии № 3. В этом случае из-за отсутствия потенциальных барьеров на межзеренных границах инжекция спин-поляризованного тока из зерна в зерно осуществляется с минимальными потерями энергии на рассеивание, что приводит к уменьшению значений MR .

Литература

1. Serrate D., Teresa J. M., Ibarra M. R. et al. // J. Phys.: Condensed Matter. 2007. Vol. 19. P. 023201.
2. Huang Y. H., Linden J., Yamauchi H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 072510.
3. Kanchana V., Vaitheeswaran G., Alouani M. et al. // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 220404.
4. Retuerto M., Martinez-Lope M. J., Garcia-Hernandez M. et al. // J. Phys.: Condensed Matter. 2009. Vol. 21. P. 186003.

5. Yan Qian, Haiping Wu, Ruifeng Lu et al. // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 112. P. 103712.
6. Yanagihara H., Salamon M. B., Lyanda-Geller Y. et al. // J. Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 214407.
7. Gokoa T., Endoa Y., Morimotoa E. et al. // J. Physica B. 2003. Vol 837. P. 329–333.
8. Kaji S., Oomi G., Tomioka Y. et al. // J. Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 024430.
9. DiCastro D., Dore P., Khasanov R. et al. // J. Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. P. 184416.
10. Zhang W., Yao L. D., Yang L. X. et al. // Journ. of Alloys and Compounds. 2006. Vol. 10. P. 425.

L. V. KOVALEV, M. V. YARMOLICH

THE INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON STRUCTURAL AND MAGNETO-TRANSPORT PROPERTIES OF $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

Summary

It is shown, that superstructural ordering of Fe^{3+} and Mo^{5+} cations and magneto-transport properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ strongly depend on synthesis condition. Using SrFeO_3 and SrMoO_4 precursors as initial reagents for synthesis and performing additional reduction annealing increase superstructural ordering up to 92% and magnetoresistance up to -21 % ($T = 15 \text{ K}$, $B = 8 \text{ T}$). Increasing pressure at pressing up to $P = 5 \text{ GPa}$ leads to decreasing resistivity of sample and magnetoresistance to -17 % ($T = 15 \text{ K}$, $B = 8 \text{ T}$).