

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 инъекции 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  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  (образцы серии № 1), а также прекурсоры  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrMoO}_{4-y}$  (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 <sup>3</sup>	$S$ , %
№ 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

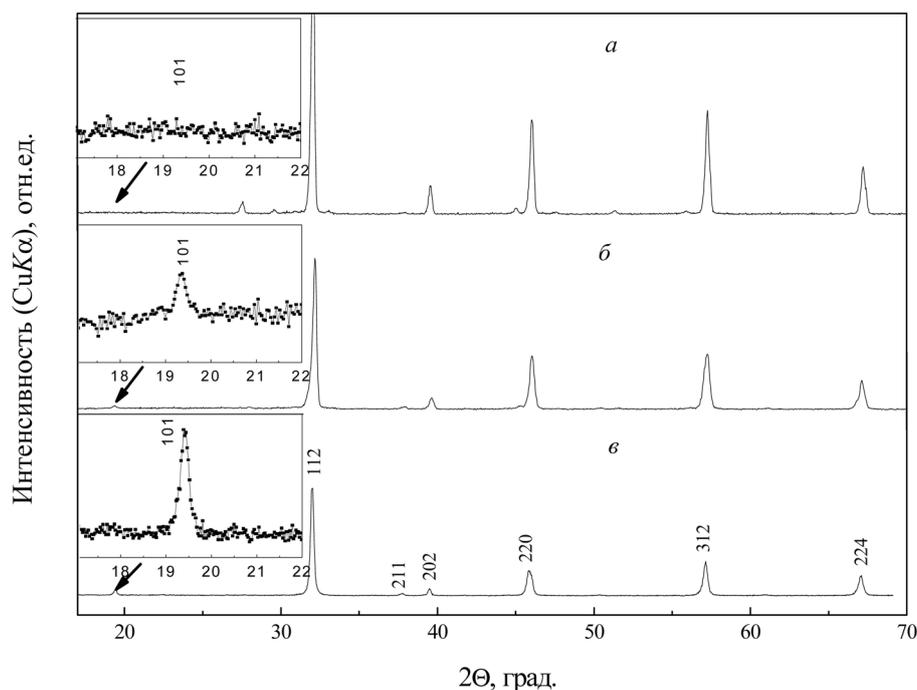


Рис. 1. Рентгеновские спектры образцов  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  серий № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в)

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  $\text{CuK}_\alpha$ -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  $\text{SrFeO}_{3-x}$  и  $\text{SrMoO}_{4-y}$  при синтезе образцов серий № 2 и № 3 позволяет реализовать в них сверхструктурное упорядочение катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$ , 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  $\rho$  уменьшается при снижении температуры до  $T = T_{m0}$ , где температурный коэффициент сопротивления  $d\rho/dT$  меняет свой знак, с дальнейшим уменьшением температуры  $\rho$  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-

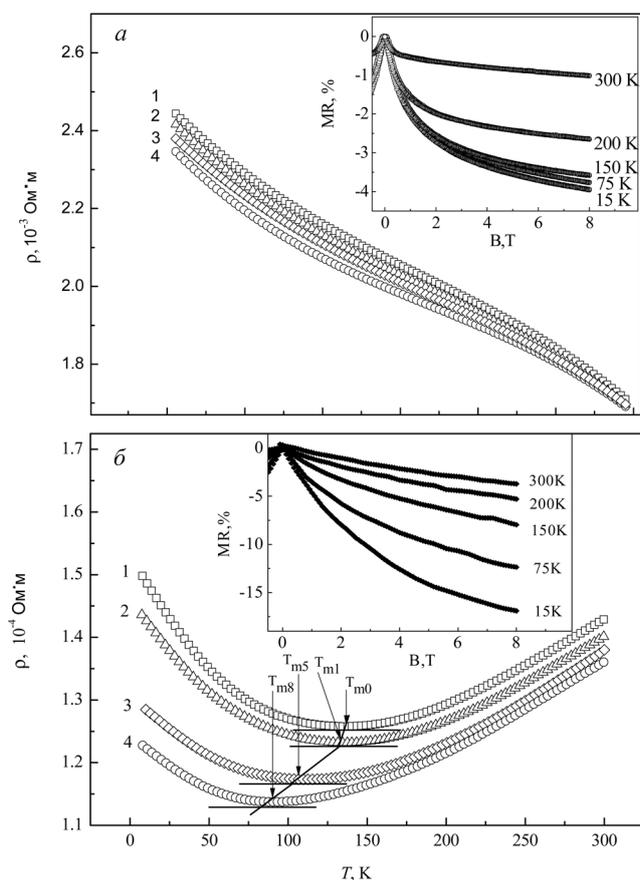


Рис 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  серий № 1 (а) и № 4 (б), измеренные при различных величинах внешнего магнитного поля:  $B = 0, 1, 5, 8$  Тл – кривые 1, 2, 3, 4 соответственно. На вставках представлены полевые зависимости 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  $\Theta$  – 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  $\rho$  качественно идентичен температурной зависимости  $\rho$  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  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ , 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  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrMoO}_{4-y}$ , 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  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mo}^{5+}$  cations and magneto-transport properties of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  strongly depend on synthesis condition. Using  $\text{SrFeO}_3$  and  $\text{SrMoO}_4$  precursors as initial reagents for synthesis and performing additional reduction annealing increase superstructural ordering up to 92% and magnetoresistance up to -21 % ( $T = 15$  K,  $B = 8$  T). Increasing pressure at pressing up to  $P = 5$  GPa leads to decreasing resistivity of sample and magnetoresistance to -17 % ( $T = 15$  K,  $B = 8$  T).