

05

Формирование диэлектрических барьеров в ферромолибдате стронция и туннельный магниторезистивный эффект

© С.Е. Демьянов, Н.А. Каланда, Л.В. Ковалев, М.В. Авдеев,
М.Л. Желудкевич, V.M. Harnamus, R. Willumeit

ГНПО „Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению“,
Минск, Белоруссия

E-mail: demyanov@ifftp.bas-net.by

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

University of Aveiro, Campus Universitario de Santiago,

3810-193, Aveiro, Portugal

Helmholtz-Zentrum Geesthacht: Zentrum für Material- und Küstenforschung
GmbH, Max-Planck-Strasse 1, 21502, Geesthacht, Germany

Поступило в Редакцию 6 февраля 2013 г.

Сравнительные исследования однофазного металлоксидного соединения ферромолибдата стронция и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, подвергнутого дополнительному изотермическому воздействию, показали, что по данным рентгеновской дифракции после термообработки образуется фаза SrMoO_4 . Методом малоуглового рассеяния нейтронов установлено, что SrMoO_4 образует диэлектрическую оболочку вокруг зерен $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с характерной толщиной порядка 2–4 нм и протяженностью свыше 120 нм. Изменение температурных зависимостей электросопротивления от металлического типа проводимости в однофазном $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ к полупроводниковому в материале с диэлектрической оболочкой свидетельствует о возникновении туннельного механизма переноса заряда. Это подтверждается увеличением отрицательного магниторезистивного эффекта однофазного соединения за счет появления туннельного магнитосопротивления того же знака.

Магнитные и магниторезистивные свойства магнитных материалов со структурой двойного перовскита привлекают внимание исследователей ввиду того, что они имеют высокие значения температуры Кюри, большие величины магниторезистивного эффекта и близкую к 100% спиновую поляризацию электронов проводимости [1–3]. В таком контексте перспективным и малоизученным является соедине-

ние $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (SFMO), которое при температуре Кюри T_c выше 400 К находится в парамагнитном состоянии с кубической структурой $Fm\bar{3}m$, $Z = 2$, а при $T < T_c$ в нем формируется магнитное упорядочение с тетрагональной структурой $14/m$, $Z = 2$ [4–6].

Высокотемпературный отжиг соединения SFMO за счет увеличения кислородной нестехиометрии может привести к смене механизма проводимости при кардинальном изменении как величины, так и вида температурных зависимостей электросопротивления. В этом случае возрастает концентрация точечных антиструктурных дефектов типа Fe_{Mo} и Mo_{Fe} , и катионы железа Fe^{3+} последовательно переходят из высокоспинового состояния — $t_{2g}^3 e^2$, в промежуточное — $t_{2g}^4 e_g^2$, а затем и в низкоспиновое — $t_{2g}^6 e_g^0$. Это приводит к разрушению ферромагнитного упорядочения и подавлению магниторезистивного эффекта (MR), обусловленного спин-зависимым рассеянием носителей заряда на межзеренных границах. Такая ситуация может быть реализована при термическом окислении SFMO, когда на начальной стадии окисления поверхность зерен $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ обогащается катионами Sr и Mo, с последующим формированием соединения SrMoO_4 , являющегося диэлектриком. При этом за счет изменения состояния межзеренных границ на них могут быть сформированы потенциальные барьеры для протекания электрического тока и, таким образом, реализована возможность проявления туннельного MR (TMR) в гранулированной гетероструктуре $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ – SrMoO_4 – $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ [7].

Образцы SFMO синтезировались из частично восстановленных прекурсоров SrFeO_{3-x} , SrMoO_{4-y} в политермическом режиме при температурах до 1420 К в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии гетера (Fe) с последующей закалкой при комнатной температуре. Содержание кислорода в соединении определялось путем его разложения в потоке аргона в графитовом контейнере, после чего на рентгенограммах наблюдались только рефлексы оксида стронция, металлического железа и молибдена. Согласно расчету, изменения массы материала кислородный индекс составил $\delta = 0.18 \pm 0.01$, и химическая формула двойного перовскита имела вид $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82 \pm 0.01}$.

По данным рентгеноструктурного анализа, образцы $\text{SFMO}_{5.82}$ являются однофазными, имеют тетрагональную ($14/m$, $Z = 2$) структуру со сверхструктурным упорядочением катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} , что следует из наличия рефлексов (101) и (103) (рис. 1, а). Используя програм-

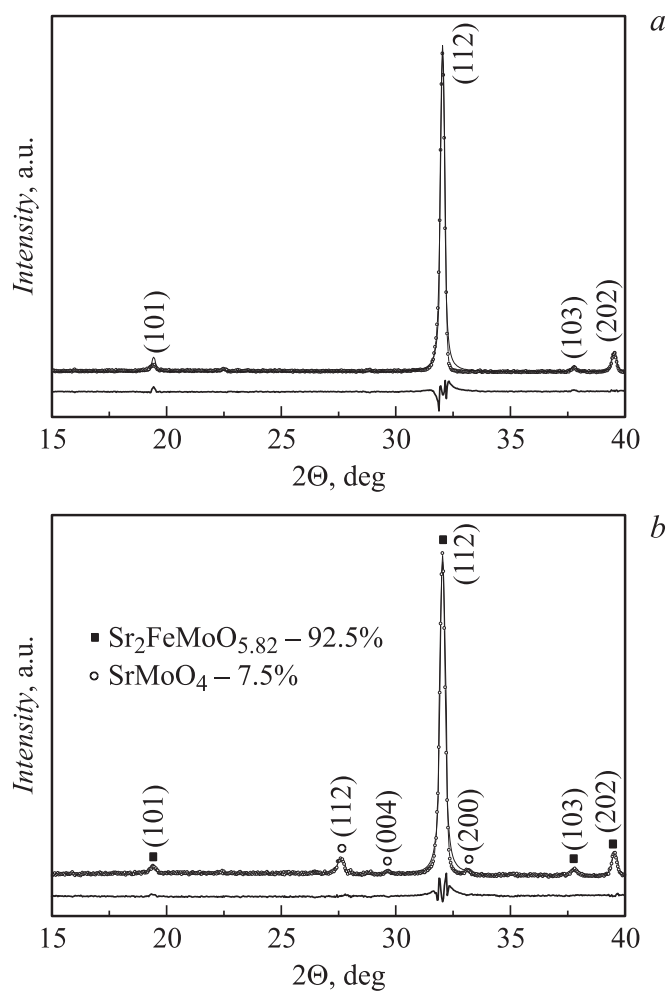


Рис. 1. Рентгеновские спектры соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ (a) и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$, подвергнутого дополнительной изотермической обработке при $p(\text{O}_2) = 10 \text{ Pa}$, $T = 700 \text{ K}$ в течение 30 h (b).

му FullProf, были рассчитаны параметры кристаллической решетки: $a = b = 5.558 \text{ \AA}$, $c = 7.893 \text{ \AA}$ и $V = 243,784 \text{ \AA}^3$; при этом степень сверхструктурного упорядочения составила $S = 84\%$.

Для создания окисленной поверхности на зернах $\text{SFMO}_{5.82}$ материал дополнительно отжигался при $T = 700 \text{ K}$ и давлении кислорода $p(\text{O}_2) = 10 \text{ Pa}$ в течение 30 h. Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1, *b*), появление рефлексов диэлектрической фазы SrMoO_4 , доля которой не превысила 7.5%, не привело к изменению параметров кристаллической структуры.

Магнитные и магнитотранспортные свойства образцов изучались на универсальной установке фирмы „Cryogenic Limited“. Температурные зависимости удельной намагниченности SFMO измерялись в режимах: предварительного охлаждения в поле (FC) и без (ZFC). Измерения показали, что образцы $\text{SFMO}_{5.82}$ являются магнитно-однородными ферромагнетиками с температурой Кюри $T_c \sim 428 \text{ K}$ и вне зависимости от наличия диэлектрической фазы SrMoO_4 имеют практически равную намагниченность во всем температурном интервале.

О высокой магнитной однородности свидетельствуют и данные малоуглового рассеяния нейтронов. Исследования малоуглового рассеяния неполяризованных и поляризованных нейтронов (режим пропускания, плоская геометрия) проводились на установке SANS-1 исследовательского центра Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Германия). Измеряемый диапазон составил $q = 0.05\text{--}2.5 \text{ nm}^{-1}$, а магнитное поле ($B = 1 \text{ T}$) прикладывалось перпендикулярно нейтронному пучку (параллельно плоскости детектора). В случае поляризованных нейтронов измерялось два вида рассеяния, соответствующие разной поляризации пучка: вдоль (I^-) и противоположно (I^+) полю. Начальная поляризация нейтронов (100% вдоль направления внешнего поля) изменялась на противоположную с помощью спин-флиппера (эффективность $> 95\%$) [8].

На рис. 2 представлены кривые малоуглового нейтронного рассеяния для $\text{SFMO}_{5.82}$ с фазой SrMoO_4 при наличии и отсутствии магнитного поля. Магнитная однородность образца следует из факта идентичности интенсивностей рассеяния I^+ и I^- для двух поляризаций нейтронов. Это означает, что магнитная составляющая рассеяния существенно превалирует, однако определенную роль в полном рассеянии играют немагнитные межзеренные границы с характерной толщиной порядка 2–4 nm и протяженностью свыше 120 nm. Эти размеры оценены из

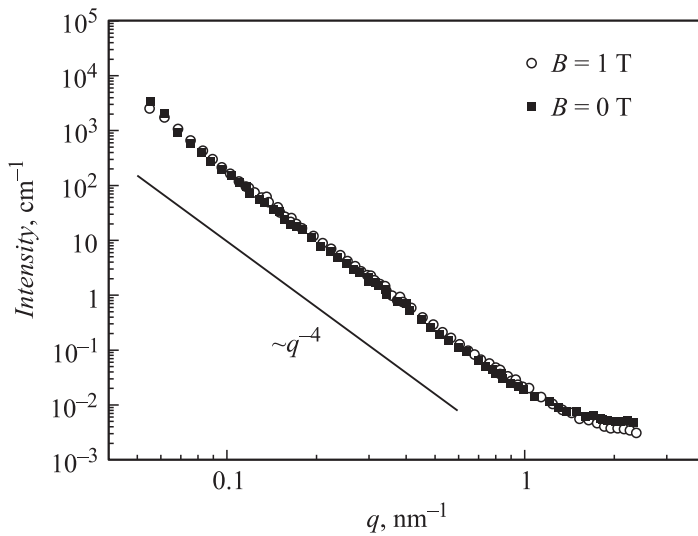


Рис. 2. Интенсивность малоуглового рассеяния неполяризованных ($B = 0$) и поляризованных ($B = 1$ Т) нейтронов для образца $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ с диэлектрической фазой SrMoO_4 . В магнитном поле представлена усредненная интенсивность $(I^+ + I^-)/2$. Сплошная линия показывает спад интенсивности согласно закону Порода $I \sim q^{-4}$.

минимального значения q согласно соотношению $q \sim 2\pi/D$, а уменьшение рассеяния при увеличении q удовлетворяет закону Порода, что свидетельствует о достаточной гладкости межзеренных границ и дисперсности зерен. Отклонение от закона Порода в области $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ связано с магнитными неоднородностями размером менее 6 nm .

Изучение электрофизических свойств SFMO проводилось на образцах прямоугольной формы $10 \times 3 \times 3 \text{ mm}$. Измерения электросопротивления и коэффициента MR выполнены стандартным четырехзондовым методом в температурном диапазоне $2\text{--}300 \text{ K}$ в стационарном поперечном магнитном поле до 8 T . Для исключения вкладов паразитной термоэдс производилась коммутация направлений тока и магнитного поля. Значение MR определялось как $(R(0) - R(H))/R(0)$, где $R(H)$ и $R(0)$ — сопротивление в поле и без поля соответственно.

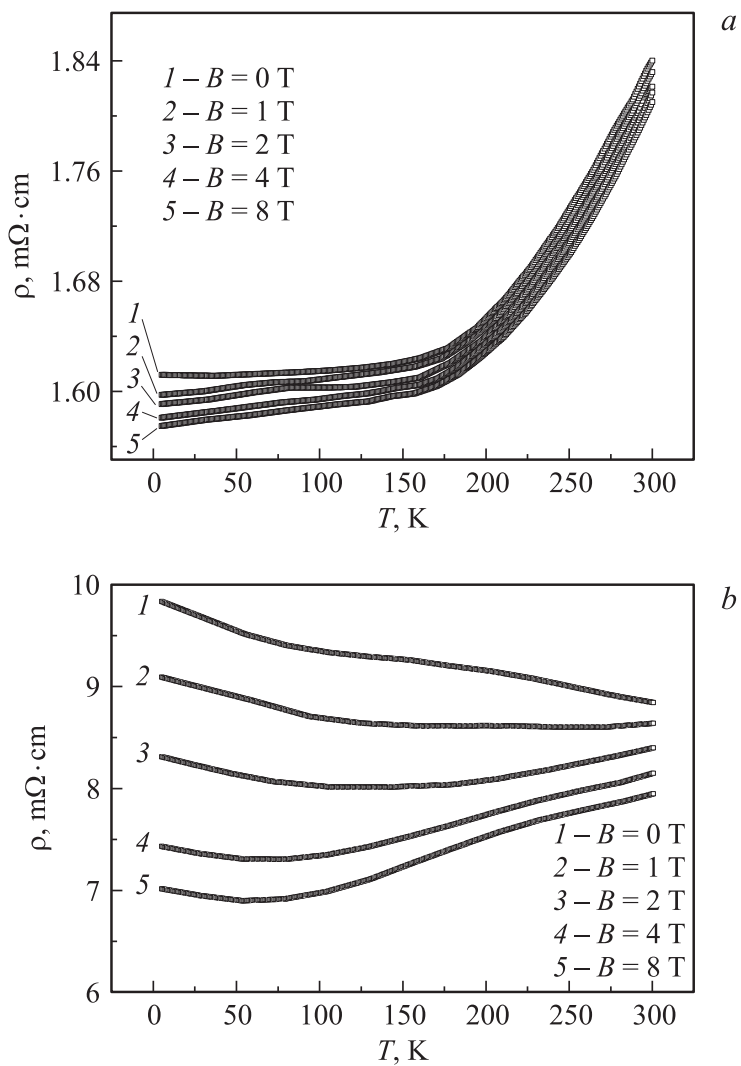


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления однофазного (a) и двухфазного $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ (b) в различных магнитных полях и изотермы полевых зависимостей MR однофазного (c) и двухфазного (d) $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$.

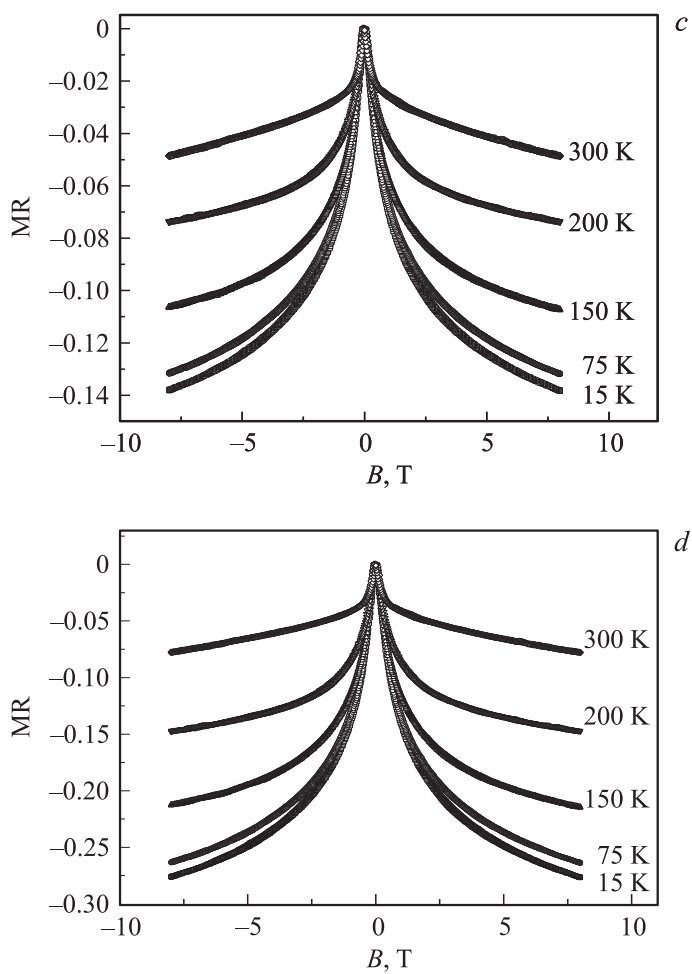


Рис. 3 (продолжение).

Температурные зависимости электросопротивления, представленные на рис. 3, *a*, как по величине сопротивления, так и по виду изменения с температурой свидетельствуют о металлическом типе

проводимости однофазных образцов SFMO. Имеют место два диапазона линейного роста сопротивления с резким перегибом в области $T \sim 170$ К вне зависимости от величины магнитного поля B . При низких температурах слабый рост ρ свидетельствует о доминировании переноса заряда между гранулами за счет рассеяния носителей тока в области межзеренных границ, содержащих локализованные состояния вблизи уровня Ферми SFMO. В высокотемпературной области преобладает классическое для металлического типа проводимости электрон-фононное рассеяние.

О появлении отрицательного MR, определяемого спин-зависимым механизмом переноса заряда, свидетельствуют данные полевых зависимостей (рис. 3, *c*). Управляя с помощью магнитного поля вектором намагниченности ферромагнитных гранул SFMO, можно выстраивать их магнитные моменты параллельно, уменьшая тем самым степень рассеяние электронов. Это приводит к соответственному уменьшению сопротивление всей системы в целом и отрицательной величине MR. Максимальный MR-эффект ($\sim 14\%$), естественно, проявляется при минимальных температурах и максимальных величинах магнитного поля, использовавшихся в эксперименте.

Совершенно другой вид имеют температурные зависимости ρ для двухфазных SFMO с диэлектрическими оболочками SrMoO_4 вокруг зерен, показанные на рис. 3, *b*. Во-первых, величина их удельного электросопротивления во всем интервале T в несколько раз больше, чем у однофазных образцов. Во-вторых, и это главное — кардинально изменился вид зависимостей. В отсутствие магнитного поля имеет место слабо выраженный полупроводниковый рост сопротивления во всем диапазоне температур. При приближении B наблюдается переход от полупроводникового к металлическому типу проводимости, температура которого уменьшается по экспоненте с увеличением индукции поля и составляет 50 К при $B = 8$ Т.

Исходя из того что параметры решетки a , b , c и зависимости удельной намагниченности $M_{ZFC} = f(T)$, $M_{FC} = f(T)$ в режимах предварительного охлаждения в поле и без него соответственно для обоих типов образцов одинаковы, можно уверенно предположить, что основная роль в изменении типа проводимости от полупроводникового к металлическому принадлежит межзеренным границам. В нулевом поле величина энергетического барьера, образованного прослойкой SrMoO_4 между гранулами SFMO, достаточно велика, что приводит к

термоактивационному (полупроводниковому) механизму переноса заряда. При низких T возможен вклад прыжковой проводимости по причине существования локализованных состояний на границе SFMO–SrMoO₄. С увеличением магнитного поля возрастает вероятность туннелирования электронов через диэлектрическую прослойку и начинает проявляться проводимость, свойственная металлам и аналогичная однофазному SFMO (рис. 3, *b*).

Полевые зависимости MR двух типов образцов (рис. 3, *c* и *d*) качественно идентичны во всем температурном диапазоне, однако отрицательное значение MR для двухфазного материала в 2 раза (~ 28%) превышает эту величину для однофазного SFMO. Это связано с тем, что дополнительный вклад в отрицательный MR начинает вносить туннельный эффект, как результат наличия диэлектрических прослоек на межзеренных границах, разделяющих спин-поляризованные зерна SFMO. В таком случае вероятность туннелирования и, следовательно, туннельный ток зависят от взаимной ориентации векторов намагниченностей соседних гранул.

Таким образом, на основании сравнительного анализа процессов электропереноса в однофазных и двухфазных (с диэлектрической прослойкой SrMoO₄ на границах гранул) металлооксидных соединениях SrFeMoO_{5,82} показано, что величина MR обусловлена рассеянием спин-поляризованных электронов как в ферромагнитных гранулах Sr₂FeMoO_{5,82}, так и на их границах. Наличие на границах гранул диэлектрических прослоек приводит к появлению туннельного магнитосопротивления, которое вдвое повышает отрицательное MR материала в целом за счет увеличения спинового беспорядка на межзеренных границах с диэлектрическим барьером.

Список литературы

- [1] *Serrate D., De Teresa J.M., Ibarra M.R.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 023 201.
- [2] *Topwal D. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 094 419.
- [3] *Yu X.Z. et al.* // J. Magn. and Magn. Materials. 2007. V. 310. P. 1572–1574.
- [4] *Sanchez D. et al.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 104 426.

- [5] *Kalanda M.* et al. // *Materials Science Forum*. 2010. P. 636–637.
- [6] *Chung M.K.* et al. // *Physica B*. 2006. V. 385–386. P. 418–420.
- [7] *Anurag Gaur, Varma G.D.* // *Materials Science and Engineering, B*. 2007. V. 143. P. 64–69.
- [8] *Авдеев М.В., Аксенов В.Л.* // *УФН*. 2010. Т. 180. С. 1009–1034.