

Магниторезистивный эффект в двойных перовскитах

$A_2(\text{FeMo})\text{O}_x$ ($A = \text{Sr}, \text{Ca}; 5.90 \leq x \leq 6.05$)

© Л.С. Лобановский, И.О. Троянчук, Н.В. Пушкарев, Г. Шимчак*

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

* Институт физики Польской академии наук,
02-668 Варшава, Польша

E-mail: troyan@ifttp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 6 июля 2000 г.)

Исследовались зависимости между магнитными, электрическими, магнитотранспортными свойствами и кислородной нестехиометрией соединений $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_x$ и $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_x$ ($5.90 \leq x \leq 6.05$). Определены закономерности поведения намагниченности, сопротивления и магнитосопротивления образцов данных серий. Установлено, что магнитосопротивление состоит из двух вкладов, которые возникают в результате магнитного упорядочения внутрigrанульной прослойки и междугранульного переноса поляризованных по спину носителей заряда. Предполагается, что электроперенос в образцах данных серий определяется перколяционными процессами между гранулами с металлическим типом проводимости, разделенными диэлектрическими прослойками.

Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований Белоруссии (грант Ф99М-033).

Эффект "гигантского магнитосопротивления", обнаруженный в перовскитах $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ и $\text{Ba}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$, привлек к себе значительное внимание в связи с возможностью его практического применения [1–4]. Материалы с большой величиной магниторезистивного эффекта необходимы для работы в устройствах хранения и обработки информации, датчиках магнитного поля. Следует отметить, что природа эффекта "гигантского магнитосопротивления" в этих составах недостаточно изучена [5–8]. Предполагается, что магниторезистивный эффект в этих соединениях является междугранульным и возникает вследствие высокой степени спиновой поляризации носителей заряда. Это предположение подтвердили результаты, полученные на эпитаксиальных тонких пленках [9]. Оказалось, что магниторезистивный эффект в эпитаксиальных пленках является положительным, тогда как поликристаллы проявляют отрицательный эффект, т.е. электросопротивление образцов в магнитном поле уменьшается. В случае манганитов большой магниторезистивный эффект достигается, как правило, в сравнительно больших полях (больше 1 Т) [10,11]. Междугранульный магниторезистивный эффект в манганитах монотонно возрастает, когда температура понижается, тогда как внутри гранул этот эффект наиболее велик вблизи температур фазовых превращений.

В настоящее время нет данных по магниторезистивным свойствам соединений $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ и $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ в зависимости от содержания кислорода. Хорошо известно, что в манганитах типа LaMnO_3 отклонения от стехиометрии сильно влияют как на магнитные, так и на электрические свойства.

Целью настоящей работы является установление зависимости между магнитными, электрическими, магнитотранспортными свойствами и кислородной

нестехиометрией в составах $A_2(\text{FeMo})\text{O}_x$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}; 5.90 \leq x \leq 6.05$).

1. Методика эксперимента

Образцы $A_2(\text{FeMo})\text{O}_x$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) были приготовлены из оксидов и карбонатов соответствующих элементов по стандартной керамической технологии в атмосфере инертного газа. Материалы CaCO_3 , SrCO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 и MoO_2 в стехиометрических пропорциях перетирались в агатовой ступке. Затем порошки соответствующих составов прессовались под давлением 6 кВаг в таблетки, которые синтезировались в токе аргона при температуре 1200°C в течение трех часов. После синтеза образцы охлаждались со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{h}$. Данные рентгеноструктурного анализа полученных образцов, снятые в Co K_α -излучении, подтвердили наличие одной фазы со структурой перовскита. Содержание кислорода в полученных таким методом составах было определено по потере массы после восстановления в токе водорода до оксидов кальция и стронция, а также металлических железа и молибдена.

Восстановление образцов проводилось при температуре 900°C в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии измельченного металлического тантала, который служил геттером кислорода. Для окисления образцов в ампулу помещался измельченный $\text{LaMnO}_{3.1}$. Содержание кислорода определялось по потере массы образца после восстановления или по увеличению массы образца после окисления. Для определения параметров элементарной ячейки и контроля однофазности образцов после каждой обработки проводился их рентгеноструктурный анализ.

Магнитная восприимчивость измерялась мостовым методом, сопротивление — стандартным четырехконтактным методом, намагниченность определялась с помощью вибрационного магнетометра.

2. Результаты и обсуждение

Химическая формула образцов после синтеза определена как $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_{6.02}$ и $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_{5.99}$. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, образец $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_{6.02}$ характеризовался кубической симметрией элементарной ячейки. Параметр элементарной ячейки образца $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_{6.02}$ оказался равным 7.873 \AA , что соответствует объему 61.984 \AA^3 . Состав $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_{5.99}$ имел *O*-орторомбическую симметрию с параметрами $a = 5.384 \text{ \AA}$, $b = 5.522 \text{ \AA}$ и $c = 7.709 \text{ \AA}$ и приведенным объемом элементарной ячейки 57.225 \AA^3 . На рентгенограммах всех соединений присутствовали слабые сверхструктурные пики, которые обусловлены упорядочением ионов железа и молебдена по типу структуры NaCl. По

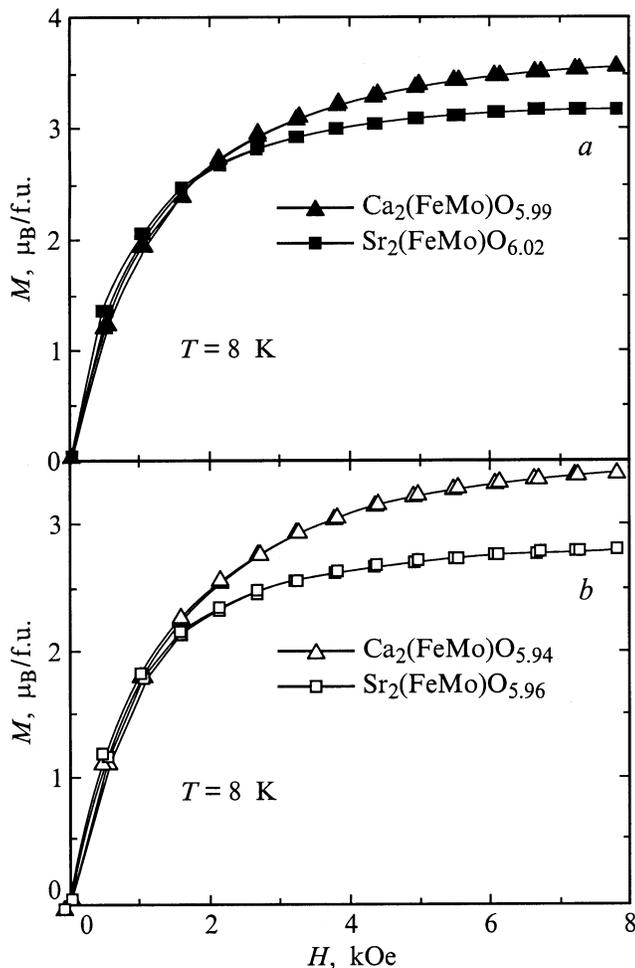


Рис. 1. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля при 8 К для образцов серий $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_x$ и $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_x$, полученных после синтеза (а), и для наиболее восстановленных образцов каждой серии (б).

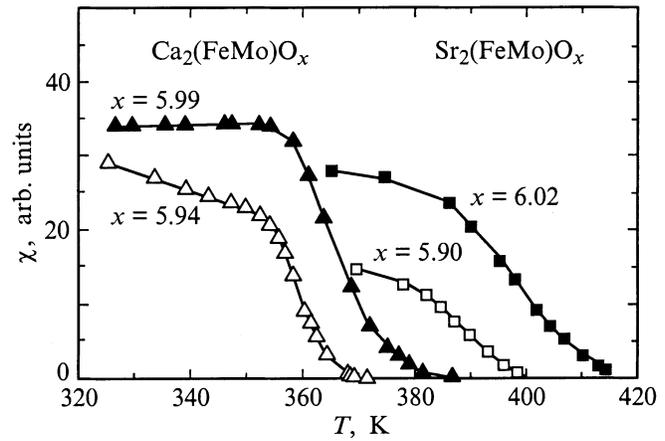


Рис. 2. Зависимость динамической магнитной восприимчивости от температуры для $A_2(\text{FeMo})\text{O}_x$ ($A = \text{Sr}, \text{Ca}$; $5.90 \leq x \leq 6.02$) (кривые показаны вблизи T_C).

мере окисления объем элементарной ячейки всех соединений уменьшался. Окисленный образец $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_{6.05}$ имел объем 61.973 \AA^3 . Приведенный объем окисленного образца $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_{6.03}$ составлял 57.211 \AA^3 . При восстановлении наблюдалось увеличение объема элементарной ячейки соединений. Состав $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_{5.90}$ имел объем элементарной ячейки 62.247 \AA^3 . Для состава $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_{5.94}$ приведенный объем был равен 57.258 \AA^3 .

Ранее Nakagawa проводились измерения намагниченности образцов $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ и $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ [12]. Величина магнитного момента в этих соединениях составила от 3.2 до 3.6 магнетона Бора на формульную единицу ($\mu_B/\text{f.u.}$).

Измерение намагниченности, выполненное нами при 8 К (рис. 1, а), показало, что образец $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_{5.99}$ обладает магнитным моментом $3.17 \mu_B/\text{f.u.}$, а магнитный момент $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_{6.02}$ составляет $2.9 \mu_B/\text{f.u.}$ Из температурной зависимости динамической восприимчивости (рис. 2) определена температура Кюри T_C для каждого состава. Как видно из рис. 2, температуры Кюри составов $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_{5.99}$ и $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_{6.02}$, полученных после синтеза, соответственно равны 375 и 418 К. При восстановлении образцов $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_{5.99}$ и $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_{6.02}$ наблюдалось уменьшение величины магнитного момента (рис. 1, б) и температуры Кюри (рис. 2). Для состава $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_{5.94}$ магнитный момент был равен $3.07 \mu_B/\text{f.u.}$ при 8 К, а T_C снизилась до 367 К. Величина намагниченности состава $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_{5.90}$ имела значение $2.63 \mu_B/\text{f.u.}$, а температура Кюри составила 399 К.

Величина удельного электрического сопротивления (ρ) при температуре жидкого азота для образца $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_{5.99}$ имела порядок $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (рис. 3, б). Для состава $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_{6.02}$: $\rho \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ (рис. 4, б) при 77 К. При восстановлении образцов обеих серий наблюдалось уменьшение ρ . На рис. 3, б и 4, б приведены температурные зависимости ρ для образцов, полученных после синтеза, а также для окисления и восстановленных

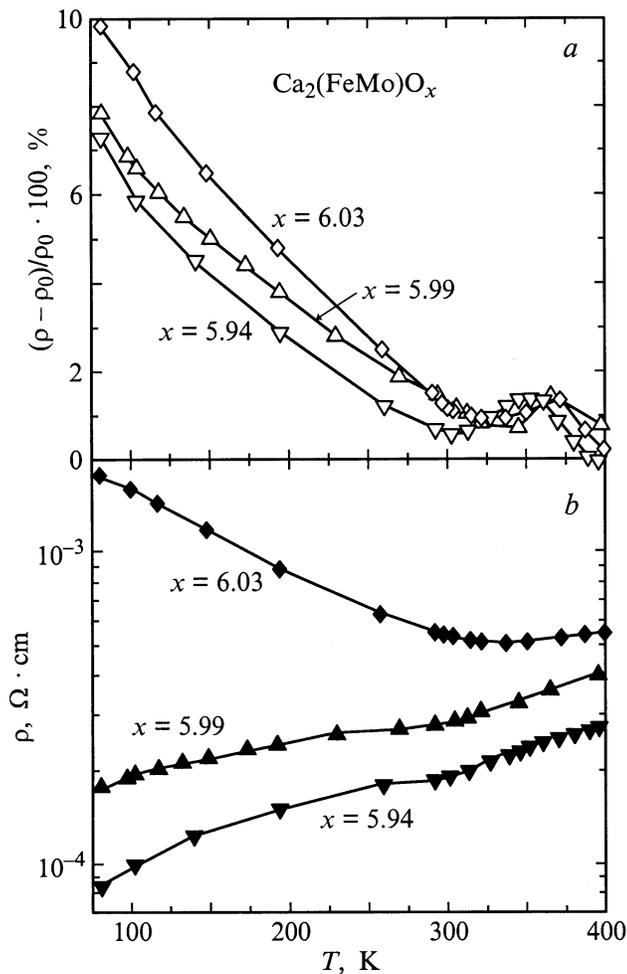


Рис. 3. Зависимость магнитосопротивления (а) и электросопротивления (b) от температуры для $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_x$ ($5.94 \leq x \leq 6.03$).

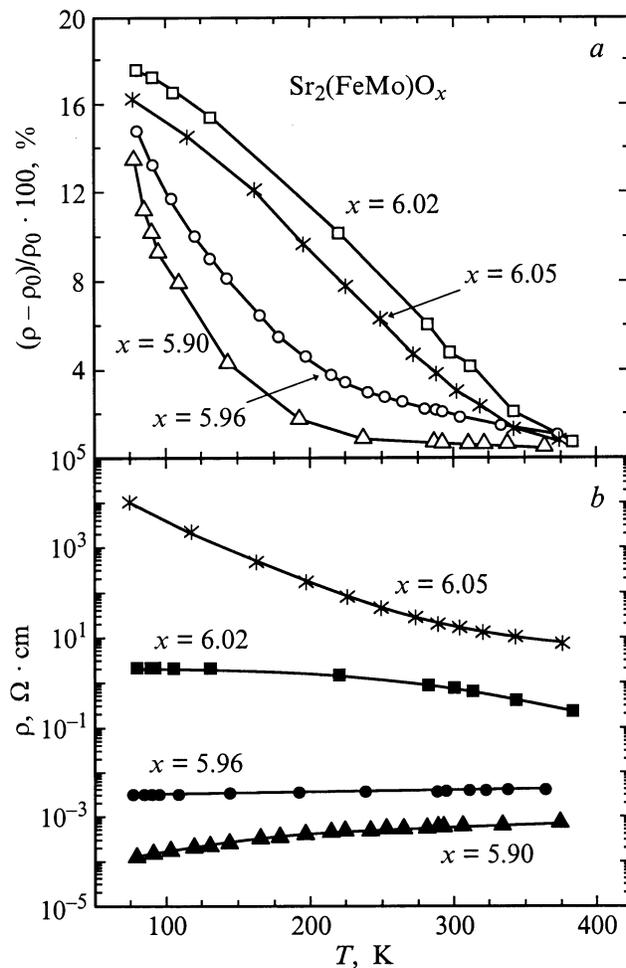


Рис. 4. Зависимость магнитосопротивления (а) и электросопротивления (b) от температуры для $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_x$ ($5.90 \leq x \leq 6.05$).

образцов каждой серии. При этом для восстановленных образцов ρ незначительно увеличивалось с ростом температуры во всем измеренном температурном интервале, что характерно для металлов. Составы кальциевой серии вблизи температуры Кюри демонстрировали излом на зависимости $\rho(T)$.

При окислении образцов всех серий наблюдалось возрастание ρ . Для состава $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_{6.05}$ при незначительном изменении содержания кислорода с 6.02 до 6.05 сопротивление увеличилось на четыре порядка при температуре жидкого азота. Изменилась также температурная зависимость ρ этого образца. Сопротивление состава $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_{6.05}$ на всем измеренном температурном интервале носило активационный характер. Для окисленного образца $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_{6.03}$ наблюдалось падение ρ с ростом температуры в интервале от 77 до 325 К. При дальнейшем нагревании образца сопротивление увеличивалось.

Величина магнитосопротивления рассчитывалась как $MR = \{[\rho(H = 0) - \rho(H = 5 \text{ kOe})]/\rho(H = 0)]\} \cdot 100\%$.

Температурные зависимости магнитосопротивления для серий $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_x$ ($5.94 \leq x \leq 6.03$) и $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_x$ ($5.90 \leq x \leq 6.05$) показаны на рис. 3, а и 4, а соответственно. Наибольшее значение магниторезистивного эффекта в поле 5 кОе демонстрировали образцы стронциевой серии. Величина MR для всех образцов при температуре жидкого азота составляла 13–18% и убывала по мере возрастания температуры до значения $\sim 1\%$ (рис. 4).

Величина магнитосопротивления при 77 К для серии $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_x$ ($5.94 \leq x \leq 6.03$) сохраняется в пределах от 7 до 10%. С ростом температуры магниторезистивный эффект уменьшается до $\sim 0.5\%$. Затем при температуре Кюри наблюдается пик магнитосопротивления, не превышающий значения 1.5%. Аналогичное поведение магнитосопротивления вблизи температуры Кюри описано в [4] для состава $\text{Ba}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$. Величина MR при T_C для образцов серии $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_x$ ($5.94 \leq x \leq 6.03$) слабо зависит от кислородной нестехиометрии состава.

Интересную особенность в поведении магнитосопротивления можно видеть, анализируя его температурную зависимость. По мере уменьшения содержания кислорода в образцах низкотемпературный магниторезистивный эффект убывает с ростом температуры быстрее, т.е. чем меньше коэффициент при кислороде, тем круче наклон кривой магнитосопротивления для составов каждой из серий. Наиболее ярко эта тенденция выражена у образцов стронциевой серии.

Результаты исследования $\text{Ba}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$, $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ и $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ методом ЯМР показали, что ионы железа находятся в трехвалентном состоянии, а ионы молибдена — в пятивалентном [13].

Мы полагаем, что на изменение объема элементарной ячейки в наших составах влияли два противоположных фактора: при восстановлении составов происходили удаление атомов кислорода и переход ионов железа из трехвалентного в двухвалентное состояние. Причем при удалении одного атома кислорода в двухвалентное состояние должны переходить два иона железа для сохранения электронейтральности образца. Первый процесс приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки, в то время как в результате второго процесса параметр должен увеличиваться, так как ионный радиус Fe^{2+} значительно больше ионного радиуса Fe^{3+} . Как видно из экспериментальных данных, объем ячейки при восстановлении возрастает. Это свидетельствует о том, что на изменение параметра элементарной ячейки несколько сильнее влияет уменьшение среднего окислительного состояния ионов железа.

Можно предположить, что процесс окисления составов $\text{A}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) аналогичен окислению перовскитов типа LaMnO_3 . Тогда при окислении образцов изменяется валентное состояние ионов молибдена ($\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$) и появляются катионные вакансии. Оба процесса приводят к уменьшению объема элементарной ячейки. Как отмечалось ранее, для наших образцов параметр элементарной ячейки при окислении уменьшался.

Спонтанный магнитный момент для стехиометрических составов $\text{A}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) определяется антипараллельным упорядочением магнитных моментов ионов железа Fe^{3+} ($3d^5$) и молибдена Mo^{5+} ($4d^1$). В этом случае для стехиометрического соединения следует ожидать величину спонтанного магнитного момента $4 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ при 0 К. По-видимому, сильная гибридизация орбиталей ионов Fe и Mo с $2p$ -орбиталями ионов кислорода уменьшает эффективный магнитный момент этих ионов. В нашем случае наибольшее значение намагниченности имел состав $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_{5.99}$, величина магнитного момента которого, как указывалось выше, составляла $3.17 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ при 8 К.

Восстановление образцов $\text{Ca}_2(\text{FeMo})\text{O}_{5.99}$ и $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_{6.02}$ ведет к уменьшению спонтанного магнитного момента, приходящегося на формульную единицу этих соединений, вследствие изменения электронной конфигурации части ионов желез с Fe^{3+} ($3d^5$) на

Fe^{2+} ($3d^6$). Ионы Fe^{2+} ($3d^6$) имеют меньший магнитный момент, чем ионы Fe^{3+} ($3d^5$). Шестивалентные ионы молибдена являются диамагнитными. Поэтому в результате окисления $\text{A}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) следует ожидать увеличения спонтанного магнитного момента. Уменьшение температуры Кюри по мере восстановления образцов, по-видимому, обусловлено тем, что обменное взаимодействие $\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Mo}^{5+}$ немного слабее обменного взаимодействия $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Mo}^{5+}$.

В результате восстановления образцов электропроводность увеличивалась (рис. 3, *b* и 4, *b*), несмотря на появление вакансий по кислороду, которые являются структурными дефектами и должны ограничивать подвижность носителей заряда. Возможно, эта тенденция связана с частичным разрушением упорядочения ионов Fe^{3+} и Mo^{5+} . В сильно восстановленных образцах мы наблюдали значительное ослабление интенсивности сверхструктурных линий, обусловленных упорядочением ионов железа и молибдена. Хорошо известно, что перовскиты, содержащие только ионы Fe^{3+} , являются хорошими диэлектриками. В случае когда содержание кислорода становится больше значения, соответствующего стехиометрическому, наблюдалось резкое увеличение сопротивления. Вид температурной зависимости удельного сопротивления (рис. 3, *b* и 4, *b*) можно интерпретировать в предположении, что проводимость сильно окисленных образцов обусловлена перколяционными процессами. По-видимому, образцы состоят из основной металлической фазы и диэлектрических прослоек. В некоторых местах диэлектрические прослойки ослаблены, что приводит к перколяционной проводимости по металлической фазе. При окислении образцов, вероятно, в первую очередь радикально меняется состав поверхности гранул. Косвенно это предположение подтверждается тем, что сильно окисленные образцы становились хрупкими.

Магниторезистивный эффект и магнитные свойства коррелируют между собой. Чем более ослаблены обменные взаимодействия в $\text{A}_2(\text{FeMo})\text{O}_x$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$), тем быстрее уменьшается магниторезистивный эффект при повышении температуры. Максимум магниторезистивного эффекта в районе температуры Кюри обусловлен, по-видимому, теми же процессами, что и в металлическом $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора [14]. В $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ в точке T_C тип проводимости также не меняется, однако величина магниторезистивного эффекта в несколько раз больше [14]. Возможно, частично это обусловлено тем, что соединения $\text{A}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$) являются ферромагнетиками, тогда как $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ характеризуется параллельным упорядочением магнитных моментов всех ионов марганца. Хорошо известно, что ферромагнитные шпинели типа MnFe_2O_4 также проявляют максимум магнитосопротивления вблизи температуры Кюри, хотя его величина весьма мала.

Список литературы

- [1] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura. *Nature (London)* **395**, 677 (1998).
- [2] T.H. Kim, M. Uehara, S.-W. Cheong, S. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1737 (1999).
- [3] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Savada, K. Terakura, Y. Tokura. *Phys. Rev.* **B59**, 17, 11 159 (1999).
- [4] A. Maignan, B. Raveau, C. Martin, M. Hervieu. *J. Sol. Stat. Chem.* **144**, 224 (1999).
- [5] H. Asano, S.B. Ogale, J. Garrison. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 24, 3726 (1999).
- [6] P. Raychaudhuri, K. Shechadri, P. Taneja. *Phys. Rev.* **B59**, 1 (1999).
- [7] M. Ziese. *Phys. Rev.* **B60**, R738 (1999).
- [8] S. Lee, H.Y. Hwang, B.I. Shraiman. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4508 (1999).
- [9] H.Q. Yin, J.-S. Zhou, J.-P. Zhou, R. Dass, J.T. McDevitt, J.B. Goodenough. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 18, 2812 (1999).
- [10] H.Y. Hwang, S.-W. Gheong, P.G. Radaely. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 5, 914 (1995).
- [11] S. Nakamura, K. Namba, S. Iida. *L. Magn. Magn. Mater.* **177–181**, 884 (1998).
- [12] T. Nakagawa. *J. Phys. Soc. Jap.* **24**, 806 (1970).
- [13] H. Yokoyama, T. Nakagawa. *J. Phys. Soc. Jap.* **28**, 5, 1197 (1970).
- [14] M.A. Subramanian, B.H. Toby, A.P. Ramirez. *Science* **273**, 81 (1996).