

УДК 621.315.592

## Катионное разупорядочение в двойном оксиде $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ со структурой перовскита

© Л.С. Лобановский<sup>¶</sup>, С.В. Труханов, М.В. Бушинский, И.О. Троянчук

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

(Получена 21 апреля 2004 г. Принята к печати 28 апреля 2004 г.)

Для определения влияния степени кристаллографического упорядочения магнитоактивных ионов в оксиде  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  на свойства этого соединения проведено исследование образцов, полученных различными методами. Синтезированный по обычной керамической технологии в токе аргона образец характеризовался высокой степенью катионного упорядочения ионов железа и молибдена. В полученном под высоким давлением образце, закаленном до комнатной температуры, степень упорядочения магнитоактивных ионов была несколько ниже. Установлено, что кристаллографическое разупорядочение ионов железа и молибдена отразилось на магнитных и магниторезистивных свойствах. В результате разупорядочения наблюдается снижение величины удельной намагниченности вследствие формирования антиферромагнитных взаимодействий между одноименными ионами, а также снижение величины магниторезистивного эффекта вследствие уменьшения степени спиновой поляризации носителей заряда.

### 1. Введение

Обнаружение аномально большого магнитосопротивления (магниторезистивного эффекта) под действием умеренных магнитных полей в ферромагнитных замещенных манганитах лантана  $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_x\text{MnO}_3$  стимулировало поиск новых магнитных систем, проявляющих подобный эффект в связи с неясностью природы явления и широкими возможностями его практического применения [1,2]. В результате исследований магнитосопротивления на различных марганецсодержащих твердых растворах было установлено, что магниторезистивный эффект проявляется в поликристаллических магнитных системах с высокой степенью спиновой поляризации носителей заряда при температурах значительно ниже температуры магнитного упорядочения [3]. Магнитосопротивление возникает вследствие уменьшения рассеяния носителей заряда на границах смежных гранул с различной ориентацией вектора намагниченности под действием внешнего магнитного поля. Такой эффект был назван эффектом гигантского магнитосопротивления (ГМС) [2].

Недавно было обнаружено, что соединения  $A_2\text{FeMoO}_6$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) с удвоенной структурой перовскита, являясь ферримангнетиками, демонстрируют большой магниторезистивный эффект межгранульной природы [4,5]. Последующие научные публикации установили полуметаллический характер проводимости соединения  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  [6]. Таким образом было обосновано, что проводимость в соединениях типа  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  осуществляется носителями заряда с одной ориентацией спина на уровне Ферми. Среди прочих магнитных систем, проявляющих ГМС, магнитосопротивление в  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  наиболее близко соответствовало поведению, ожидаемому в рамках существующих теоретических моделей [7].

Поэтому соединения типа  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  могут служить модельными объектами при изучении связи магнитных и транспортных свойств в перовскитоподобных оксидах.

Ранее нами было проведено исследование влияния кислородной нестехиометрии на магнитные и электрические свойства оксидов  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$  и  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$  [8,9]. Было установлено, что в случае изменения кислородной нестехиометрии этих соединений в первую очередь изменяется состояние межгранульной прослойки, а также происходит изменение валентных состояний ионов железа и молибдена. Был обнаружен переход металл–полупроводник и определен ряд важных закономерностей поведения магнитосопротивления в зависимости от концентрации кислорода. Немаловажно также изучить влияние катионного разупорядочения на магниторезистивные свойства этих соединений. Ожидается, что в соединениях с кристаллографически разупорядоченным расположением ионов Fe и Mo магниторезистивные свойства могут возрасти, поскольку при разупорядочении внутри гранул возникнут магнитные неоднородности с различным типом обменных взаимодействий. Наложение внешнего магнитного поля в таком случае может оказывать большое влияние на магнитный порядок и в результате на электропроводность этих соединений. С практической точки зрения представляет интерес изучение связи магнитных и магниторезистивных свойств в двойных оксидах со структурой перовскита типа  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  вследствие высокой температуры магнитного упорядочения этих соединений и возможности их использования при комнатных температурах в качестве сенсоров магнитного поля или других устройств, где необходимо преобразование магнитных сигналов в электрические. Таким образом, цель работы заключается в изучении влияния катионного разупорядочения магнитоактивных ионов в оксиде  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  со структурой перовскита на свойства этого соединения.

<sup>¶</sup> E-mail: Lobanov@ifftp.bas-net.by

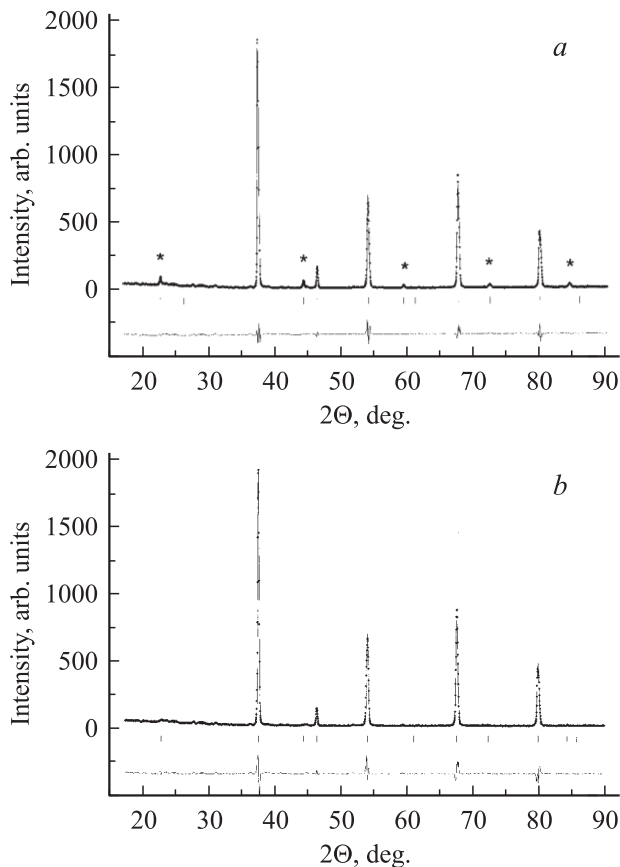
## 2. Эксперимент

Для выяснения влияния катионного упорядочения ионов железа и молибдена на свойства  $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$  нами были синтезированы образцы с различной степенью кристаллографического упорядочения этих ионов. Образцы  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  были приготовлены из оксидов соответствующих элементов, взятых в стехиометрических пропорциях. Образец с кристаллографически упорядоченным расположением ионов железа и молибдена (условно обозначим (1)) был получен методом твердофазных реакций путем синтеза в токе аргона при температуре 1423 К с последующим отжигом в вакуумированной кварцевой ампуле. Образец с разупорядоченным расположением ионов Fe и Mo (условно обозначим (2)) был синтезирован методом твердофазных реакций под высоким давлением. Разупорядочение достигалось путем резкого охлаждения образца от температуры синтеза, равной 1423 К.

Проведенный химический анализ показал, что химический состав образцов близок (в пределах допустимой погрешности) к номинальной химической формуле. Рентгеноструктурный анализ и уточнение параметров элементарной ячейки проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием программы полнопрофильного анализа рентгенограмм FULLPROF [10]. Измерение магнитных свойств было выполнено на магнитометре типа Foner. Электрические свойства и магнитосопротивление измерялись стандартным четырехконтактным методом. Магнитосопротивление определялось как  $MR = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$  (где  $\rho_0$  — величина удельного электросопротивления в поле  $H = 0$ ;  $\rho_H$  — величина удельного электросопротивления в поле напряженностью 0.71 МА/м).

## 3. Результаты и обсуждение

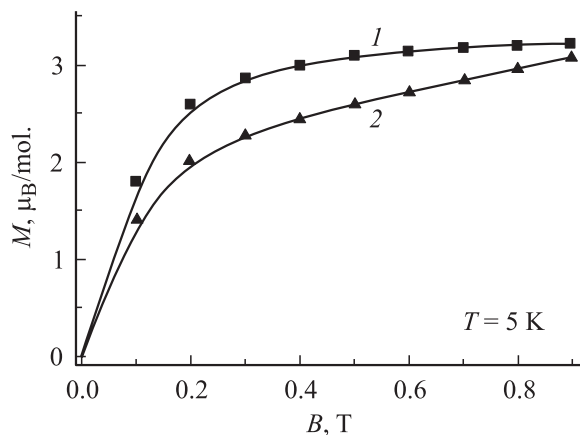
При проведении рентгеноструктурного анализа установлено, что исследуемые образцы кристаллизуются в структуру перовскита с кубической симметрией элементарной ячейки (рис. 1, *a, b*). Различная интенсивность сверхструктурных рефлексов образцов 1 и 2 указывает на различную степень упорядочения ионов железа и молибдена в исследуемых образцах. Параметр элементарной ячейки образца 1 ( $a = 7.86761 \pm 0.00054 \text{ \AA}$ ) меньше параметра элементарной ячейки образца 2 ( $a = 7.88473 \pm 0.00011 \text{ \AA}$ ). Такое поведение несколько неожиданно, учитывая близость катионных радиусов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$ , а также методики синтеза образцов. Как правило, составы, полученные под высоким давлением, характеризуются более плотной упаковкой элементарной ячейки [11]. Однако полученный результат можно интерпретировать, учитывая валентное и кристаллографическое состояние ионов железа и молибдена. При упорядочении этих ионов энергия кулоновского взаимодействия по всей кристаллической решетке мини-



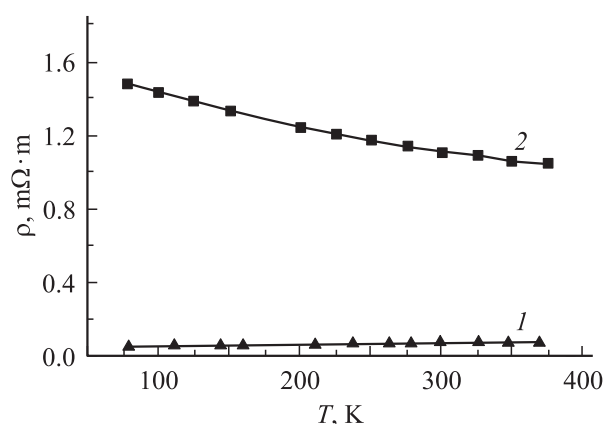
**Рис. 1.** Рентгенограммы, обработанные с помощью программы FULLPROF [10] для *a* — образца 1; *b* — образца 2. Символом \* отмечены сверхструктурные рефлексы.

мальна. Объем элементарной ячейки также стремится к минимальному значению. В результате разупорядочения энергия кулоновского отталкивания возрастает, стремясь, таким образом, увеличить параметр элементарной ячейки. Данное предположение обосновывается теоретическими расчетами полученных рентгенограмм методом Ритвелда [10]. Так, установлено, что степень упорядочения ионов железа и молибдена в образце 1 составляет 97%, в то время как в образце 2 эта величина значительно ниже и составляет 76%. Визуально различное упорядочение ионов железа и молибдена можно оценить по интенсивности сверхструктурных рефлексов в исследуемых образцах (рис. 1, *a, b*).

Измерение намагниченности показало (рис. 2), что суммарный магнитный момент образца, полученного под высоким давлением, составляет  $M = 2.0$  магнетона Бора на молекулу вещества ( $\mu_B/\text{мол}$ ). Это значение несколько ниже, чем значение суммарного магнитного момента образца, синтезированного в токе аргона ( $M = 2.9 \mu_B/\text{мол}$ ). Расхождение в намагниченности исследуемых образцов также можно интерпретировать, основываясь на предположении о разупорядочении магнитоактивных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$ . Исходя из величины удельной намагниченности образца 1 можно заключить, что магнит-



**Рис. 2.** Полевая зависимость намагниченности образцов, снятая при температуре 5 К. Символом 1 отмечено поведение образца 1, символом 2 — образца 2.



**Рис. 3.** Температурная зависимость удельного электросопротивления образцов  $Sr_2FeMoO_6$ . Символом 1 отмечено поведение образца 1, символом 2 — образца 2.

ные моменты ионов железа и молибдена упорядочены ферромагнитно. Такое упорядочение наблюдалось нами ранее на других соединениях типа  $A_2FeMoO_6$  ( $A = Ca, Ba$ ) с удвоенной структурой перовскита [8,9]. Вследствие разупорядочения ионов  $Fe^{3+}$  и  $Mo^{5+}$  происходит образование дополнительных связей  $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$  и  $Mo^{5+} - O^{2-} - Mo^{5+}$ . В данном случае косвенные обменные взаимодействия ожидаются отрицательными, что ведет к антиферромагнитному упорядочению магнитных моментов этих ионов [3]. В результате наблюдается снижение величины удельной намагниченности.

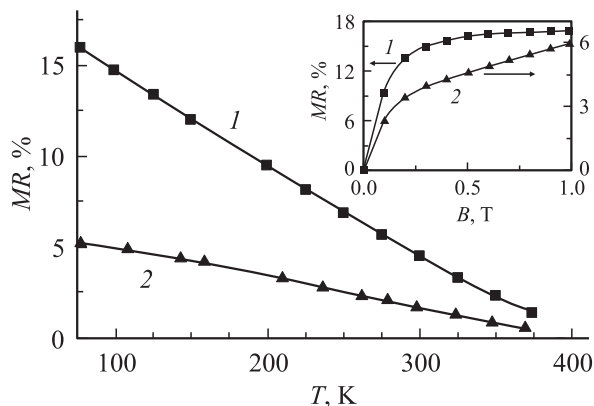
Температуры Нееля упорядоченного и разупорядоченного образцов различаются и составляют 418 и 412 К соответственно. Подобное поведение также можно приписать ионному разупорядочению в закаленном образце 2, поскольку вследствие образования дополнительных антиферромагнитных связей происходит магнитное разбавление основного ферромагнитного состояния, что ведет к уменьшению температуры магнитного упорядочения.

Поведение электрического сопротивления исследуемых образцов различно как по величине, так и по зависимости от температуры (рис. 3). Образец 1 характеризовался более низким удельным электросопротивлением и металлическим типом проводимости в зависимости от температуры. Аналогичное поведение наблюдалось авторами [12] на монокристаллических образцах двойного перовскита  $Sr_2FeMoO_6$ , полученных методом зонной плавки. Этот факт указывает на хорошее качество полученной нами керамики и слабое влияние границ гранул на электрические свойства в образце 1. Закаленный образец 2, полученный под высоким давлением, обладал более высоким электросопротивлением и демонстрировал полупроводниковый характер поведения удельного сопротивления в зависимости от температуры во всем измеренном температурном интервале (рис. 3).

Интерпретация электрических свойств исследуемых образцов только в модели катионного разупорядочения затруднительна, поскольку на электрические свойства поликристаллов существенное влияние оказывают границы гранул, структура которых сильно зависит от условий синтеза [13]. Можно предположить две наиболее вероятные модели, описывающие электрические свойства этих соединений. Электрические свойства поликристаллов формируются проводимостью гранул и межгранульных прослоек. Одна из моделей, основываясь на которой можно интерпретировать поведение электрических свойств межгранульных прослоек, была разработана Дж. Сето для легированных поликристаллических образцов кремния [14]. Позднее эта теория была доработана и распространена на другие поликристаллические полупроводниковые материалы [15,16]. Исходя из этой теории, электрические свойства поликристаллов в основном определяются захватом носителей на оборванные связи атомов, локализованных на межзеренных границах. Захват носителей заряда приводит, во-первых, к уменьшению участвующих в проводимости свободных носителей заряда и, во-вторых, к существенному уменьшению их подвижности из-за рассеяния на возникающих на границах потенциальных барьерах.

Вторая модель, описывающая поведение внутригранульной прослойки (т. е. отдельных кристаллитов), часто используется для интерпретации электрических свойств замещенных манганитов лантана [17]. Суть модели состоит в том, что электрические свойства замещенных манганитов лантана определяются переносом заряда между разновалентными ионами марганца. При большой концентрации ионов марганца одинаковой валентности формируется антиферромагнитное состояние и наблюдается изменение типа проводимости с металлической на полупроводниковую [17].

Мы считаем, что поведение исследованных нами образцов можно интерпретировать, учитывая обе указанные модели. Так, полученный под высоким давлением образец, закаленный сразу после отжига до комнатных температур, характеризуется большей дефектностью как межгранульной, так и внутригранульной структуры.



**Рис. 4.** Температурная зависимость магнитосопротивления образца 1 (обозначен как 1) и образца 2 (обозначен как 2). На вставке — полевая зависимость магнитосопротивления исследуемых образцов, снятая при температуре 78 К.

Качественно это можно оценить по незначительному уширению спектральных линий на рентгенограммах образцов. В свою очередь электрический транспорт в дефектной структуре будет характеризоваться меньшей подвижностью. Такое состояние, согласно первой модели, ведет к дополнительному захвату электронов на оборванные связи и обеднению образца электронами проводимости, а также к уменьшению их подвижности. Согласно второй модели, формирование дополнительных антиферромагнитных связей внутри гранул в образце 2 также ведет к снижению электропроводности этого образца. Влияние всех перечисленных факторов, на наш взгляд, привело не только к увеличению удельного электросопротивления, но и к изменению типа проводимости закаленного образца. Однако для более детального изучения влияния катионного разупорядочения на электрические свойства оксида  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  измерения предпочтительно провести на монокристаллических образцах.

Магниторезистивный эффект обнаружен во всех исследуемых образцах (рис. 4). Величина магнитосопротивления в образце 1 достигала 18% при температуре 78 К. В образце 2 наблюдалось снижение величины магнитосопротивления. Значительный наклон полевой зависимости магнитосопротивления в закаленном образце 2 в области высоких магнитных полей указывает на взаимосвязь магнитных свойств и магнитосопротивления (ср. рис. 2 и рис. 4, вставка). Важно отметить, что поля, при которых магнитосопротивление насыщается, в обоих образцах составляют  $\sim 0.2$  Тл. Этот факт указывает на то, что природа магниторезистивного эффекта вследствие разупорядочения катионов не изменилась и связана с рассеянием носителей заряда на границах смежных гранул.

Авторами [13] экспериментально было показано, что более дефектное состояние межгранулярной прослойки способствует увеличению магниторезистивного эффекта

межгранулярной природы. В нашем случае наблюдается обратный эффект. Магниторезистивные свойства образца 2, полученного при воздействии высокого давления, ухудшаются, что указывает на другую причину, вызывающую изменение величины магнитосопротивления. Более чем двукратное уменьшение магнитосопротивления затруднительно описать, учитывая только изменение удельной намагниченности, как указывает теория [7]. Поэтому мы считаем, что на уменьшение величины магнитосопротивления в закаленном образце 2, наряду с изменением намагниченности, влияет изменение степени спиновой поляризации носителей заряда, связанное с катионным разупорядочением ионов железа и молибдена. Как отмечалось, катионное разупорядочение ведет к конкуренции ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий в образце. Кристаллическое поле при этом становится сильно неоднородным, снижая расщепление двух подзон с различной ориентацией спина [3]. При этом снижается степень поляризации носителей заряда.

Таким образом, при выполнении работы установлено, что кристаллографическое разупорядочение ионов железа и молибдена в двойном оксиде со структурой перовскита  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ведет к уменьшению величины удельной намагниченности и величины магнитосопротивления вследствие формирования дополнительных антиферромагнитных связей. Результатом катионного разупорядочения явилось также снижение степени спиновой поляризации носителей заряда. Уменьшение величины удельной намагниченности и степени спиновой поляризации носителей заряда ведет к снижению магниторезистивного эффекта в соединении  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь, грант № Ф02М-098 и ГПОФИ „Наноматериалы—нанотехнологии“ (задание 3.3).

## Список литературы

- [1] В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов. ФНТ, **26**, 231 (2000).
- [2] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnár. Adv. Phys., **48**, 167 (1999).
- [3] Д. Гуденаф. *Магнетизм и химическая связь* (М., Металлургия, 1968).
- [4] К.-И. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura. Nature, **395**, 677 (1998).
- [5] A. Maignan, B. Raveau, C. Martin, M. Hervieu. J. Sol. St. Chem., **144**, 224 (1999).
- [6] К.-И. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura. Phys. Rev. B, **59**, 11 159 (1999).
- [7] H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, N.P. Ong, B. Batlogg. Phys. Rev. Lett., **77**, 2041 (1996).
- [8] Л.С. Лобановский, И.О. Троянчук, Г. Шимчак. ЖЭТФ, **118**, 617 (2000).
- [9] Л.С. Лобановский, И.О. Троянчук, Н.В. Пушкарев, Г. Шимчак. ФТТ, **43**, 651 (2001).

- [10] J. Rodriguez-Carvajal. *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr* (Toulouse, France, 1990) p. 127.
- [11] П. Хагенмюллер. *Препаративные методы в химии твердого тела* (М., Мир, 1976) гл. 1, с. 15.
- [12] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K.-I. Kobayashi. *Phys. Rev. B*, **61**, 422 (2000).
- [13] N. Zhang, W.P. Ding, W. Zhong, Y.W. Du. *Phys. Rev. B*, **56**, 8138 (1997).
- [14] J.Y.W. Seto. *J. Appl. Phys.*, **46**, 5247 (1975).
- [15] G. Vaccarani, B. Riccò, G. Spadini. *J. Appl. Phys.*, **49**, 5565 (1978).
- [16] С.А. Колосов, Ю.В. Клевков, А.Ф. Плотников. *ФТП*, **38**, 305 (2004).
- [17] G.H. Jonker, J.H. Van Santen. *Physica*, **16**, 337 (1950).

Редактор Л.В. Беляков

## Cation disorder in $Sr_2FeMoO_6$ double oxide with perovskite structure

L.S. Lobanovsky, S.V. Trukhanov, M.V. Bushinsky,  
I.O. Troyanchuk

Institute of Solids and Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Belarus,  
220072 Minsk, Belarus

**Abstract** The samples of  $Sr_2FeMoO_6$  double perovskite oxide have been synthesized by conventional solid phase reaction and under high pressure methods to investigate magnetic cation disorder effect on the properties of this compound. The sample synthesized in argon flow by conventional solid phase reaction method is characterized by high degree of iron and molybdenum cation order. In the sample synthesized by high-pressure method and quenched down to room temperature, the degree of the order is somewhat lower. It has been established that crystallographic disorder of iron and molybdenum cations influenced both magnetic and magnetotransport properties. Because of the cation disorder the specific magnetization decreases as a result of antiferromagnetic interaction between the same cations. The degradation of the magnetoresistance effect due to decrease in the spin polarization degree of charge carriers has also been observed.