

Низкотемпературные магнитно-неоднородные состояния в соединении $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

Н.А. Каланда, С.Е. Демьянов, Л.В. Ковалев

Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

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

Статья поступила в редакцию 28 февраля 2011 г.

Показано, что неоднородность магнитной структуры металлооксидного соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, существенно зависящая от условий синтеза, приводит к различной степени сверхструктурного упорядочения катионов Fe^{3+} , Mo^{5+} . Согласно данным температурных зависимостей намагниченности в условиях охлаждения образцов без магнитного поля, резкий скачок намагниченности в области низких температур (2,3–23 К) свидетельствует о существовании магнитных областей с низкой коэрцитивной силой, в которых реализуется суперпарамагнитное состояние. Установлено, что магнитная неоднородность антиферромагнетик–ферромагнетик способствует фрустрации обменных связей и реализации состояния спинового стекла в материале. Уменьшение магнитной неоднородности и соответственно повышение степени сверхструктурного упорядочения катионов приводит к увеличению отрицательного магниторезистивного эффекта до 14%, не изменяющегося при температурах ниже 15 К.

Показано, що неоднорідність магнітної структури металлооксидного сполучення $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, яка істотно залежить від умов синтезу, призводить до різної міри надструктурного впорядкування катіонів Fe^{3+} , Mo^{5+} . Згідно з даними температурних залежностей намагніченості в умовах охолодження зразків без магнітного поля, різкий стрибок намагніченості в області низьких температур (2,3–23 К) свідчить про існування магнітних областей з низькою коерцитивною силою, у яких реалізується суперпарамагнітний стан. Встановлено, що магнітна неоднорідність антиферромагнетик–ферромагнетик сприяє фрустрації обмінних зв'язків та реалізації стану спинового скла в матеріалі. Зменшення магнітної неоднорідності і відповідно підвищення міри надструктурного впорядкування катіонів призводить до збільшення негативного магніторезистивного ефекту до 14%, що не змінюється при температурах нижче 15 К.

PACS: **75.10.-b** Общая теория и модели магнитного упорядочения;
76.60. Nг Модель спинового стекла и другие неупорядоченные модели;
75.30. Сг Моменты насыщения и магнитные восприимчивости.

Ключевые слова: двойной перовскит, магнитосопротивление, намагниченность.

Введение

Недавно было открыто семейство ферромагнитных оксидов переходных металлов на основе металлооксидной системы Sr–Fe–Mo–O со структурой двойного перовскита, обладающей высокой чувствительностью электрических и магнитных свойств к магнитному полю с температурой Кюри $T_C \sim 400\text{--}500$ К [1,2]. Наиболее интересно и малоизучено соединение $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, которое выше T_C находится в парамагнитном состоянии с кубической структурой ($Fm\bar{3}m$, $Z = 2$) и удвоенной элементарной ячейкой $c \approx 2a_0$, где $a_0 \approx 3,9$ Å — параметр элементарной ячейки [3]. При $T < T_C$

возникает магнитное упорядочение с формированием тетрагональной структуры ($I4/m$, $Z = 2$), в которой октаэдры $[\text{FeO}_6]$ и $[\text{MoO}_6]$ вращаются вокруг кристаллографической оси c . При этом в результате упорядочения спинов электронов Fe и Mo в плоскостях Fe–Mo, пересекающихся под углом 120° , образуется ферромагнитная структура, а длинные цепочки $\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Mo}^{5+}$ способствуют сверхструктурному упорядочению катионов. Повышение степени упорядочения увеличивает плотность электронных состояний на уровне Ферми, усиливая выраженность ферромагнитных и металлических свойств $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ [4,5].

При введении точечных (антиструктурных) дефектов в соединения катионы железа могут находиться в различных спиновых состояниях: низкоспиновом $t_{2g}^6 e_g^0$, промежуточном $t_{2g}^4 e_g^2$ и высокоспиновом $t_{2g}^3 e_g^3$, что и определяет магнитную структуру ферромолибдата стронция [6]. В зависимости от концентрации точечных дефектов могут быть реализованы ферромагнитное (ФРМ), антиферромагнитное (АФМ) или смешанное магнитное (ФРМ–АФМ) состояния [7–9], что дает возможность контролируемо управлять спиновым состоянием катионов.

Методические особенности эксперимента

С целью изучения влияния условий получения соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ на нульмерную дефектность его структуры и в конечном счете на магнитные и электрические характеристики применялись два метода синтеза: в качестве исходных реагентов использовались исходные оксидные компоненты $SrCO_3$, Fe_2O_3 , MoO_3 (образцы серии №1) и частично восстановленные прекурсоры $SrFeO_{3-x}$, $SrMoO_{4-y}$ (образцы серии №2). Для получения прекурсоров из соответствующих оксидов их синтез проводился при 1270 К в течение 20 ч в аргоне с последующим охлаждением в режиме выключенной термоустановки. При этом после вибропомола зерна прекурсоров имели субмикронный размер $\sim 0,2$ мкм.

Синтез соединения осуществлялся в политермическом режиме при температурах до 1420 К и скорости нагрева 120 К/ч в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии гетера (Fe), с последующей закалкой при комнатной температуре. Содержание кислорода определялось путем разложения образца в токе аргона в графитовом контейнере. После разложения на рентгенограммах наблюдались рефлексы оксида стронция, металлического железа и молибдена. Рефлексы, характерные для двойного перовскита, не обнаружены.

Электрические и магнитные свойства образцов изучались на универсальной установке фирмы «Cryogenic Limited» в интервале температур 2,3–700 К в постоянном магнитном поле до 8 Тл. Температурные зависимости удельной намагниченности $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ измерялись в режимах предварительного охлаждения до 2,3 К в магнитном поле (FC-field cooling) или без него (ZFC-zero field cooling) с последующим нагревом в магнитном поле.

Результаты и их анализ

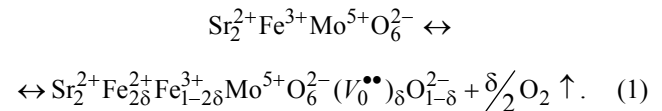
Согласно данным рентгеноструктурного анализа установлено, что образцы $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ серий №1 и №2 являются однофазными и выше T_C находятся в парамагнитном состоянии с кубической структурой ($Fm\bar{3}m$, $Z = 2$) [4]. При $T \sim T_C$ формируется магнитное упорядочение и наблюдается структурный переход типа $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$. В этом случае ферромагнитная

структура реализуется по механизму двойного обмена t_{2g} -электронами, находящимися на гибритизованных орбиталях $Fe(t_{2g}\downarrow)$ и $Mo(t_{2g}\uparrow)$ цепочечной группы $Fe^{3+}(3d^5; t_{2g}^3 e_g^2) - O^{2-}(2p^6) - Mo^{5+}(4d^1; t_{2g}^1 e_g^0)$. Использование частично восстановленных прекурсоров при синтезе образцов серии №2 позволило реализовать сверхструктурное упорядочение катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} , что следует из появления рефлексов (011) и (013) на рентгенограммах. Упорядоченные состояния катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} приводят к уменьшению объема элементарной ячейки на 0,22% по сравнению с соединением, полученным прямым синтезом из оксидов, при этом степень сверхструктурного упорядочения P достигает 64% (см. табл. 1).

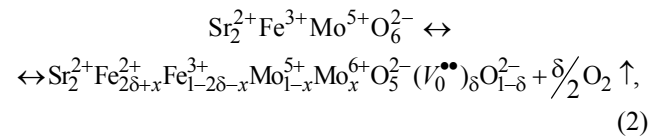
Таблица 1. Параметры кристаллической решетки и структурного упорядочения для образцов $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ №1 и №2

Образцы	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	P , %
№1	5,5717(5)	5,5717(5)	7,9031(2)	245,2867(3)	0
№2	5,56404(3)	5,56404(3)	7,90539(2)	244,7393(5)	64

Интерпретация полученных данных представляется следующим образом. В кристаллической решетке соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ образуются анионные вакансии $V_0^{\bullet\bullet}$, способствующие перераспределению электронной плотности между катионами Fe^{3+} и Mo^{5+} , и реакция дефектообразования для идеально упорядоченного соединения с учетом соблюдения электронейтральности выглядит следующим образом:



Из выражения (1) следует, что с увеличением δ , согласно определению $[Fe^{2+}] = 2\delta$, концентрация двухвалентных катионов железа растет, а $[Fe^{3+}] = 1 - 2\delta$ концентрация трехвалентных катионов железа уменьшается, что способствует перераспределению электронной плотности и образованию катиона Mo^{6+} . В связи с этим реакция дефектообразования для неупорядоченного состояния Fe/Mo имеет вид:



где величина $x = [Fe_{Mo}] + [Mo_{Fe}]$ определяет концентрацию антиструктурных дефектов.

При измерении температурных зависимостей намагниченности M (рис. 1) установлено, что образцы серий №1 и №2 с различным сверхструктурным упорядочением катионов Fe/Mo являются ферромагнетиками с одинаковой температурой фазового перехода $T_C \sim 418$ К. Приведенные зависимости $M(T)$ в первую очередь

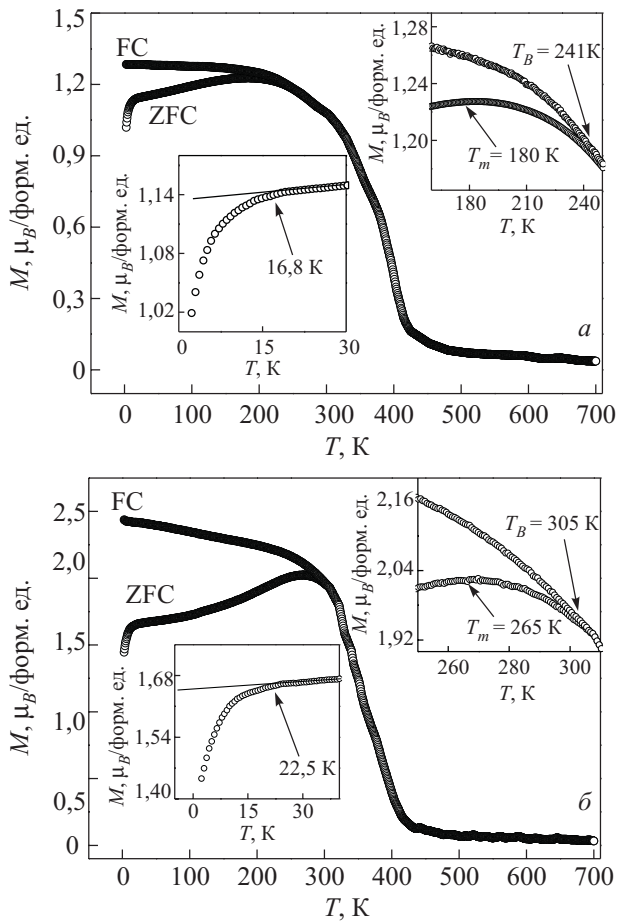


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченностей образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, измеренных при $B = 0,01$ Тл и синтезированных: из оксидов MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 (образец №1) (а) и из прекурсоров SrFeO_{3-x} , SrMoO_{4-y} (образец №2) (б).

свидетельствуют о том, что намагниченность образцов серии №2 выше значений M образцов серии №1 во всем интервале температур для ZFC и FC режимов. Это обусловлено переходом в образцах №1 части катионов Fe, находящихся в высокоспиновом состоянии $\text{Fe}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^2)$, в промежуточное $\text{Fe}^{2+}(t_{2g}^4 e_g^2)$ или низкоспиновое $\text{Fe}^{2+}(t_{2g}^6 e_g^0)$ состояние. Такой переход уменьшает степень заселенности e_g -орбиталей и повышает вероятность формирования кластеров типа $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Mo}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{Mo}^{5+}$. Образование таких антиструктурных дефектов стимулирует перераспределение электронной плотности с изменением электронной конфигурации части ионов железа и молибдена по схеме $\text{Fe}^{3+}(3d^5)+\text{Mo}^{5+}(4d^1) \rightarrow \text{Mo}^{6+}(4d^0) + e^- + \text{Fe}^{3+}(3d^5) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(3d^6) + \text{Mo}^{6+}(4d^0)$. Исходя из того, что в обменных взаимодействиях диамагнитный катион $\text{Mo}^{6+}(4d^0)$ не участвует и между ионами $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$, имеющими меньший магнитный момент, чем ионы $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$, возможны только отрицательные обменные взаимодействия, очевидно, что антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов формируется между ионами $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$.

При этом становится очевидным, что микроструктура образцов, т.е. форма и размер зерен, оказывает существенное влияние на их магнитное состояние. Можно утверждать о большей магнитной неоднородности образца серии №1 (средний размер зерен равен 1 мкм), чем образцов серии №2 (средний размер зерен равен 0,03 мкм), обладающих упорядоченной по катионам Fe/Mo кристаллической структурой. Так, в образцах серии №1 зависимости $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC}(T)$ расходятся при более низкой температуре $T_B = 241$ К, чем у образцов серии №2 ($T_B = 305$ К), где T_B можно считать температурой, при которой замораживаются магнитные моменты частиц максимального размера. Максимумы на зависимостях $M_{ZFC}(T)$ наблюдаются при температуре, когда замораживаются магнитные моменты у частиц минимального размера ($T_m = 180$ К и 265 К соответственно). Поэтому из-за большей магнитной неоднородности образцов серии №1 по сравнению с серией №2 величина разности $\Delta T = T_B - T_m$ различна $\Delta T = 61$ К (№1) и $\Delta T = 39$ К (№2).

На магнитно-неоднородное состояние соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ при низких температурах указывают и его магниторезистивные характеристики. Так, для образцов серии №1 с большей магнитной неоднородностью максимальное значение магнитосопротивления MR , определяемое как $MR = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)$, где $\rho(H)$ и $\rho(0)$ — соответственно удельное сопротивление в поле и без, в магнитных полях до 8 Тл достигает 4% при $T = 15$ К и практически не изменяется до температур порядка 3 К (рис. 2,а). В соединении серии №2, обладающем упорядоченной по катионам Fe/Mo кристаллической структурой, величина MR при низких температурах возрастает до 14%, что подтверждается высоким значением степени сверхструктурного упорядочения P по данным рентгеноструктурного анализа (рис. 2,б).

Такое увеличение MR объясняется с точки зрения низкотемпературной проводимости в системе зерно ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$)–наноконтакт–зерно ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$), где поперечные сечения межзеренного контакта порядка фермиевской длины волны электрона. При приложении внешнего магнитного поля вырождение по спину в области наноконтакта снимается, в результате чего вероятность туннелирования электронов с различной степенью спиновой поляризации не одинакова и доминирующими становятся однонаправленные спин-поляризованные токи.

Анализ поведения температурных зависимостей ZFC намагниченностей образцов №1 и №2 показывает, что в магнитном поле $B = 0,01$ Тл при нагревании от 2,3 до 23 К происходит резкое увеличение M . Это указывает на наличие в материале $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ магнитных областей с низкой коэрцитивной силой H_c , в качестве которых могут выступать зерна сферической формы размером $\sim 0,03-0,04$ мкм, у которых обменные

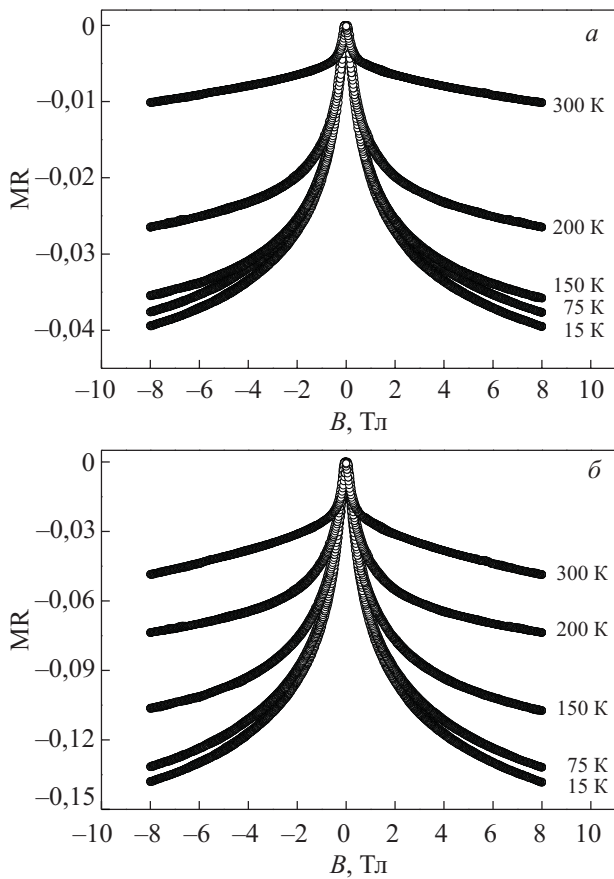


Рис. 2. Полевые зависимости магниторезистивного эффекта в образцах $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ №1 (а) и №2 (б) при различных температурах.

силы обеспечивают однородную намагниченность и способствуют реализации в них суперпарамагнитного состояния. Такое предположение может быть объяснено при учете влияния магнитного поля на величину потенциального барьера для изменения ориентации \mathbf{M} . Так, в процессе охлаждения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ниже T_C при $B=0$ Тл магнитные моменты частиц ориентируются вдоль их осей легкого намагничивания случайным образом, при этом $\mathbf{M} = \sum_{i=1}^n \mu_i = 0$. При помещении во внешнее магнитное поле энергия однодоменной одноосной частицы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ малого объема V определяется выражением

$$E = VK \sin^2 \theta + VMH \cos \theta, \quad (3)$$

где K — константа одноосной кристаллографической анизотропии, θ — угол между вектором \mathbf{M} частицы и осью легкого намагничивания [8]. В этом случае для перемагничивания частицы преодолевается энергетический барьер, равный

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{H}{H_c^0} \right), \quad (4)$$

где $H_c^0 = 2K/M$ — коэрцитивная сила. Из выражения (4) следует, что внешнее магнитное поле понижает энергетический барьер и при $H = H_c^0$ на перемагничивание суперпарамагнитных частиц могут оказывать влияние тепловые флуктуации. Поэтому в магнитном поле $B = 0,01 \text{ Тл} < \mu_0 H_c^0$, где μ_0 — магнитная постоянная, процесс перемагничивания суперпарамагнитных зерен происходит когерентно: их спины остаются ориентированными параллельно друг другу, а величины поля недостаточно для перемагничивания зерен, находящихся в несуперпарамагнитном состоянии.

При дальнейшем увеличении температуры наблюдается плавный рост \mathbf{M} , что, скорее всего, обусловлено вкладом в намагниченность «размороженных» спинов электронов несуперпарамагнитных зерен. Ферромагнитное упорядочение спинов катионов железа и молибдена ближнего порядка способствует фрустрации обменных связей и реализации состояния спинового стекла в $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, при котором инверсия спинов не изменяет энергию системы в достаточно широком интервале температур. На возможность существования спинового стекла в образцах №1 и №2 указывают температурные зависимости намагниченностей ZFC образцов с последующим их нагревом при различных величинах магнитных полей $B = (0,01-0,2)$ Тл (см. рис. 3).

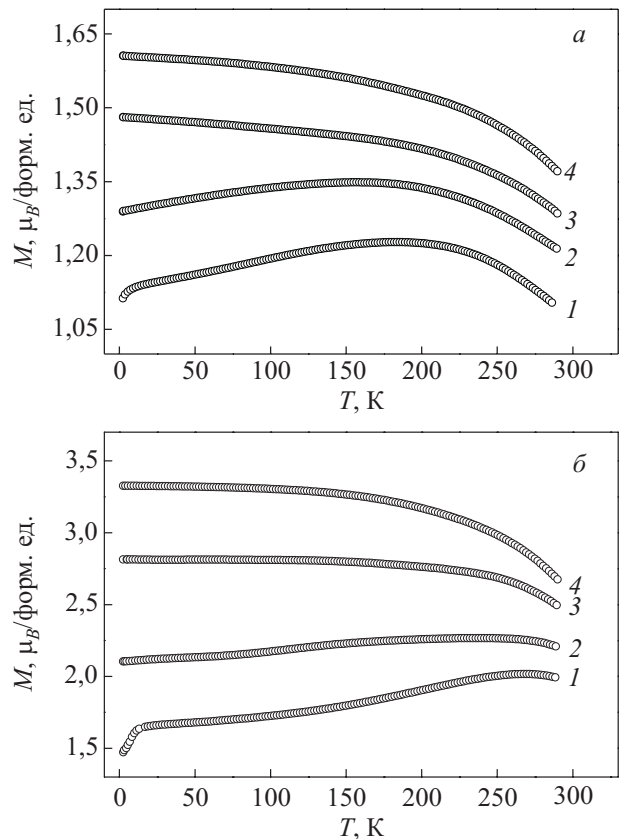


Рис. 3. Температурные зависимости ZFC намагниченностей образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ №1 (а) и №2 (б) при различных значениях магнитного поля B , Тл: 0,01 (1), 0,06 (2), 0,12 (3) и 0,2 (4).

Анализ данных свидетельствует, что для образцов обеих серий значения T_{\max} при увеличении магнитного поля сдвигаются в сторону более низких температур, что обусловлено уменьшением величины энергетического барьера при увеличении магнитного поля. При некотором критическом поле $\mu_0 H_c^0 \approx 0,07$ Тл (№1) и $\mu_0 H_c^0 \approx 0,09$ Тл (№2) величина M_{ZFC} в интервале $T = 2,3-160$ К для серии №1 и $T = 2,3-250$ К для серии №2 не изменяется, что указывает на отсутствие влияния температуры на процессы перемагничивания образцов. При выделении из выражения (3) составляющей энергии магнитного поля $E_M = VMH \cos \theta$ плавный рост $M_{ZFC}(T, H)$ при $B < \mu_0 H_c^0$ определяется условием $\Delta E > kT$. В этом случае из-за величины $\cos \theta$ перемагничивается только часть магнитных моментов зерен определенной ориентации. Так, для зерен с \mathbf{M} , удовлетворяющим условию $\cos \theta < 0,5$, энергетический барьер $\Delta E \rightarrow 0$, и они намагничиваются вдоль поля, а для зерен с \mathbf{M} при $\cos \theta > 0,5$ реализуется условие $\Delta E \rightarrow \max$, при котором уменьшается общая намагниченность образца.

Выводы

Изучение металлооксидного соединения Sr₂FeMoO_{6-δ} со структурой двойного перовскита показало, что его микроструктура, существенно зависящая от условий синтеза, определяет степень сверхструктурного упорядочения катионов Fe³⁺, Mo⁵⁺ в кристаллической решетке. Это способствует появлению магнитных областей с низкой коэрцитивной силой и реализации суперпарамагнитного состояния в них. По данным магнитных и магниторезистивных исследований установлено, что при низких температурах в соединении формируются магнитно-неоднородные АФМ–ФРМ области, способствующие фрустрации обменных связей и реализации состояния спинового стекла. Уменьшение магнитной неоднородности и, соответственно, повышение степени сверхструктурного упорядочения катионов приводит к увеличению отрицательного магниторезистивного эффекта до 14%, не изменяющегося при температурах ниже 15 К.

1. Y.C. Hu, Q. Ji, J.J. Ge, R.B. Xie, Z.S. Jiang, X.S. Wu, G.F. Cheng, H. Liu, and Q. Lu, *J. Alloys Compounds* **492**, 496 (2010).
2. D.D. Sarma, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **5**, 261 (2001).

3. M. Retuerto, M.J. Martinez-Lope, M. Garcia-Hernandez, and J.A. Alonso, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 186003 (2009).
4. T. Suominen, J. Raittila, T. Salminen, K. Schlesier, J. Lindén, and P. Paturi, *J. Magn. Magn. Mater.* **309**, 278 (2007).
5. A. Deb, N. Hiraoka, M. Itou, Y. Sakurai, A. Koizumi, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B70**, 104411 (2004).
6. K. Kuepper, I. Balasz, H. Hesse, A. Winiarski, K.C. Prince, M. Matteucci, D. Wett, R. Szargan, E. Burzo, and M. Neumann, *Phys. Status Solidi* **A201**, 3252 (2004).
7. S. Ray, A. Kumar, D.D. Sarma, R. Cimino, S. Turchini, S. Zennaro, and N. Zema, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 097204 (2001).
8. M.T. Causa, A. Butera, M. Tovar, and J. Fontcuberta, *Physica* **B320**, 79 (2002).
9. M. Kalanda, G. Suchaneck, A. Saad, S. Demyanov, and G. Gerlach, *Materials Science Forum* **636**, 338 (2010).

Low-temperature magnetically-inhomogeneous states in Sr₂FeMoO_{6-δ} compounds

N.A. Kalanda, S.E. Demyanov, and L.V. Kovalev

It is shown, that the degree of inhomogeneity of the Sr₂FeMoO_{6-δ} metal oxide compound microstructure, that essentially depends on synthesis conditions, leads to different degrees of superstructural ordering of Fe³⁺ and Mo⁵⁺ cations. According to the temperature dependences of magnetization of the samples measured without any magnetic field, the sharp jump in the low temperature region (2.3–23 K) indicates that there are magnetic regions with low coercitive force, where the superparamagnetic state is realized. It is established that magnetic inhomogeneity of antiferromagnetic–ferrimagnetic states promotes a frustration of the exchange coupling and facilitates a realization of the spin glass state in the material. A decrease of magnetic inhomogeneity and corresponding increase of the degree of superstructural ordering of cations cause the negative magnetoresistance effect to increase up to 14%, and to be unchanged at temperature below 15 K.

PACS: **75.10.-b** General theory and models of magnetic ordering;
76.60.Nr Spin-glass and other random models;
75.30.Cr Saturation moments and magnetic susceptibilities.

Keywords: double perovskite, magnetoresistance, magnetization.