

УДК 621.315.592

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В НАНОРАЗМЕРНОМ ФЕРРОМОЛИБДАТЕ СТРОНЦИЯ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПРОСЛОЙКАМИ

© 2016 г. М. В. Ярмолич¹, Н. А. Каланда¹, И. А. Свито²,
А. Л. Желудкевич¹, Н. А. Соболев³

¹Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Беларусь

²Белорусский государственный университет,
пл. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Беларусь

³Departamento de Física and I3N, Universidade de Aveiro,
Aveiro 3810-193, Portugal

Однофазный наноразмерный порошок ферромolibдата стронция со структурой двойного перовскита синтезирован цитрат-гель-методом при $pH = 4$ со значением степени сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена 88 %. Спрессованные порошки исследовали методом рентгеновской дифракции $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, подвергнутые изотермическому воздействию при температуре 700 К и давлении $p(O_2) = 10$ Па. Установлено образование в этих порошках на межзеренных границах фазы $SrMoO_4$. Температурная зависимость электросопротивления в температурном диапазоне 4,2–300 К имеет металлический тип в однофазном $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ и полупроводниковый в структуре $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ – $SrMoO_4$ – $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с диэлектрической оболочкой. Обнаружено, что в последнем случае наблюдается прыжковый механизм переноса заряда. При приложении магнитного поля температурная зависимость качественно не изменяется. При этом с увеличением индукции поля значение электросопротивления уменьшается, т. е. проявляется отрицательный магниторезистивный эффект, достигающий 41 % при индукции магнитного поля $B = 8$ Тл и $T = 10$ К. Внешнее магнитное поле формирует коллинеарную магнитную структуру, тем самым увеличивая спин-поляризованный ток через энергетические барьеры в гранулированной гетероструктуре $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ – $SrMoO_4$ – $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$.

Ключевые слова: ферромolibдат стронция, ферромагнетик, золь-гель-метод, диэлектрические прослойки, электрическое сопротивление, туннельное магнитосопротивление

Введение

Магнитные и магниторезистивные свойства магнитных полуметаллов со структурой двойного перовскита продолжают привлекать внимание исследователей как перспективные материалы для микроэлектронной промышленности. Эти объекты представляют практический интерес, так как они имеют высокие температуры Кюри ($T_C = 400\div 600$ К), большие значения отрицательного магнитосопротивления (MR) ~30–100 % при 4,2 К и практически 100%-ную спиновую поляризацию электронов проводимости [1–5]. Недавно было открыто семейство ферромагнитных оксидов переходных металлов на базе соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ (SFMO), обладающее большими значениями $T_C \sim 400\text{—}500$ К, с высокой чувствительностью к магнитным полям и достаточной температурной стабильностью для использования в качестве различного типа сенсоров магнитного поля.

Выше температуры Кюри SFMO находится в парамагнитном состоянии с кубической структурой ($Fm\bar{3}m$, $Z = 2$) и удвоенной

элементарной ячейкой с $\approx 2a_0$, где $a_0 \approx 0,39$ нм — параметр элементарной ячейки. При $T < T_C$ образуется магнитное упорядочение в тетрагональной ($I4/m$, $Z = 2$) структуре с пространственной группой $(\sqrt{2}a_0 \times \sqrt{2}a_0 \times \sqrt{2}a_0)$, в которой октаэдры $[FeO_6]$ и $[MoO_6]$ вращаются вокруг кристаллографической оси c . В этом случае ферримагнитная структура формируется путем упорядочения спинов электронов Fe и Mo в ферромагнитных плоскостях Fe/Mo, пересекающихся под углом 120° . При отсутствии точечных дефектов идеальная структура имеет длинные цепочки $-Fe^{3+}-O^{2-}-Mo^{5+}-$, способствующие сверхструктурному упорядочению катионов Fe и Mo. Повышение степени сверхструктурного упорядочения катионов Fe и Mo путем уменьшения антиструктурных дефектов типа $[Fe]_{Mo}$ и $[Mo]_{Fe}$ увеличивает плотность состояний на уровне Ферми (E_F), усиливая выраженность ферримагнитных и металлических свойств двойного перовскита [6–8]. Это обусловлено тем, что при нахождении катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} в высокоспиновом состоянии с электронными конфигу-

Марта Викторовна Ярмолич¹ — младший научный сотрудник, e-mail: jarmolich@physics.by; Николай Александрович Каланда¹ — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник; Иван Антонович Свито² — научный сотрудник, e-mail: ivansvito184@gmail.com; Александр Ларионович Желудкевич¹ — научный сотрудник, e-mail: zheludkevich27@gmail.com; Николай Андреевич Соболев³ — профессор, e-mail: sobolev@ua.pt.

рациями: $(3d^5, t_{\uparrow\uparrow\uparrow e\uparrow\uparrow}, S = 5/2)$ и $(4d^1, t_{\downarrow}, S = 1/2)$ соответственно, их гибридные орбитали формируют зонную структуру, у которой имеется щель на уровне Ферми. В результате спин-поляризованная энергетическая зона расщепляется на две подзоны: одна из них имеет полупроводниковый характер проводимости, а другая — металлический [8, 9].

Наблюдаемые высокие значения магнитосопротивления в SFMO обусловлены наличием прежде всего межзеренных границ, которые являются потенциальными барьерами при туннелировании электронов. Кроме того, значение MR зависит от степеней спиновой поляризации и сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена в ферромолибдате стронция, находящемся в ферромагнитном состоянии. Изменяя высоту и ширину потенциальных барьеров межзеренных границ магнитного полупроводника путем варьирования условий синтеза керамики, а также использования высокого гидростатического давления (~1–5 ГПа) при формовании поликристаллических таблеток, можно управлять значением магнитосопротивления [10–14]. Дополнительный отжиг соединения SFMO за счет увеличения кислородной нестехиометрии может привести к смене механизма проводимости при кардинальном изменении как значений, так и вида температурных зависимостей электросопротивления. Такая ситуация может быть реализована при термическом окислении SFMO, когда на начальной стадии окисления поверхность зерен ферромолибдате стронция обогащается катионами Sr и Mo с последующим формированием соединения $SrMoO_4$, являющегося диэлектриком.

Цель работы — изучение режимов термообработки, приводящих к изменению состояния межзеренных границ ферромолибдате стронция за счет формирования потенциальных барьеров протеканию электрического тока. Кроме того, рассмотрена возможность проявления повышенного магнитосопротивления в гранулированной гетероструктуре $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ — $SrMoO_4$ — $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$.

Образцы и методы исследования

При синтезе наноразмерных порошков соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ цитрат-гель-методом в качестве исходных реагентов использовали реагенты марки «ОСЧ»: $Sr(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и моногидрат лимонной кислоты $C_6H_8O_7H_2O$. Для получения коллоидного золя проводили смешивание водных растворов нитратов стронция $Sr(NO_3)_2$ и железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в мольном отношении катионов $(2Sr)/(Fe)$. Лимонную кислоту добавляли в раствор в мольном отношении 6,5 : 1 (лимонная кислота)/(Fe). После этого готовую водную смесь $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ добавляли в раствор нитратов стронция и железа в мольном отношении $(Mo)/(Fe)$. Затем при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки ИКАС–MAG HS7 добавляли этилендиамин до тех пор,

пока значение pH раствора не достигало 4. После этого проводили выпаривание вещества при температуре 353 К. Полученный осадок помещали в печь при температуре 373 К с последующим нагревом со скоростью 0,4 К/мин до температуры 473 К и выдержкой в течение 18 ч, а затем охлаждали в режиме выключенной термоустановки. На данном этапе была получена твердая пена, которую размельчали и после этого подвергали термообработке при 773 К в атмосфере кислорода под давлением $p(O_2) = 0,21 \cdot 10^5$ Па в течение 10 ч. Окончательный отжиг, позволивший синтезировать однофазное соединение $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ со средним диаметром зерен 75 нм, осуществляли в восстановительной среде смеси газов 5 % H_2/Ar в несколько этапов при окончательном отжиге при $T = 1223$ К в течение 4 ч.

Наноразмерные однофазные порошки $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ прессовали в таблетки диаметром 10 мм при различном давлении ($p = 1-4$ ГПа) и температуре ($T = 300-1100$ К).

Степень сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена P рассчитывали методом Ритвельда с использованием программного обеспечения PowderCell, FullProf на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН–3 (CuK_{α} -излучение) при комнатной температуре со скоростью съемки 60°/ч.

Магнитные и магниторезистивные характеристики образцов изучали на универсальной установке Cryogenic Ltd.. Температурные зависимости намагниченности измеряли в двух режимах: с предварительным охлаждением от 600 до 4,2 К в магнитном поле (FC , *field cooling*) или без него (ZFC , *zero-field cooling*) с последующим нагревом до 600 К в магнитном поле 0,86 Тл.

Изучение электрофизических свойств SFMO проводили на образцах прямоугольной формы размером $10 \times 3 \times 3$ мм³. Измерения электросопротивления и коэффициента MR выполняли стандартным четырехзондовым методом в температурном диапазоне 4,2–300 К в стационарном поперечном магнитном поле до 8 Тл. Для исключения вкладов паразитной термо–ЭДС проводили коммутацию направлений тока и магнитного поля. Значение MR определяли как $(R(0) - R(H))/R(0)$, где $R(H)$ и $R(0)$ — электросопротивление в поле и без него соответственно.

Результаты и их обсуждение

Наименьшее удельное электросопротивление получено на образце после отжига при давлении $p = 4$ ГПа и температуре $T = 800$ К (образец SFMO–1). Во всем исследуемом интервале температур 4,2–300 К этот образец имеет металлический тип проводимости (рис. 1).

По данным рентгеноструктурного анализа, спрессованные образцы SFMO–1 являются однофазными и имеют тетрагональную ($I4/m$, $Z = 2$) структуру со сверхструктурным упорядочением ка-

тионов Fe^{3+} и Mo^{5+} (рис. 2, а). Это следует из наличия рентгеновских рефлексов (101) и (103). Используя программу FullProf, были рассчитаны параметры кристаллической решетки: $a = b = 0,556(2)$ нм, $c = 0,789(3)$ нм и $V = 0,244(2)$ нм³. При этом степень сверхструктурного упорядочения составила $P = 88\%$ [15, 16].

После дополнительного отжига в атмосфере кислорода при $T = 700$ К и $p(\text{O}_2) = 10$ Па в течение 5 ч (образец SFMO-2) было обнаружено появление рефлексов фазы SrMoO_4 . Согласно данным расчета, ее содержание не превышало 5,5 % (см. рис. 2, б), в то время как кристаллоструктурные параметры a , b , c и P образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ не изменились.

Показано, что образцы SFMO-1, 2 до и после отжига имеют практически одинаковую намагниченность при $T = 4,2+600$ К и являются ферримагнетиками с температурой Кюри $T_C \approx 424$ К (рис. 3). Исходя из того, что низкотемпературный отжиг существенно не повлиял на магнитные свойства и параметры кристаллической решетки, можно утверждать, что в объеме зерна $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ для SFMO-2 никаких изменений не произошло.

Для установления влияния диэлектрических прослоек между зернами $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ на механизм переноса электрического заряда рассматривали температурную зависимость удельного электросопротивления. Образец SFMO-2 имеет хорошо вы-

раженный полупроводниковый тип проводимости с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления ($dp/dT < 0$), что указывает на присутствие непрерывной диэлектрической прослойки (рис. 4).

При приложении магнитного поля в образце SFMO-2 наблюдали уменьшение электросопротивления, особенно в области низких температур 4,2—120 К. Параметры решетки a , b , c и зависимости $M_{\text{ZFC}}(T)$, $M_{\text{FC}}(T)$ для обоих типов образцов одинаковы. Поэтому можно уверенно предположить, что основная роль в смене типа проводимости с металлического для SFMO-1 на полупроводниковый для SFMO-2 принадлежит межзеренным границам. В нулевом поле энергетический барьер, образованный прослойкой SrMoO_4 между гранулами $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, достаточно велик, что приводит к прыжковому механизму переноса заряда. С увеличением магнитного поля возрастает вероятность туннелирования электронов через диэлектрическую прослойку (см. рис. 4).

На наличие туннельного барьера указывают данные зависимости нормализованного сопротивления (ρ/ρ_0) от температуры. Зависимости строили в координатах $\ln(\rho/\rho_0) = f(T^{-1/2})$, линейная зависимость наблюдается в интервале 130—200 К, и $\ln(\rho/\rho_0) = f(T^{-1/4})$, линейная зависимость наблюдается в интервале 250—300 К, где ρ/ρ_0 — нормирован-

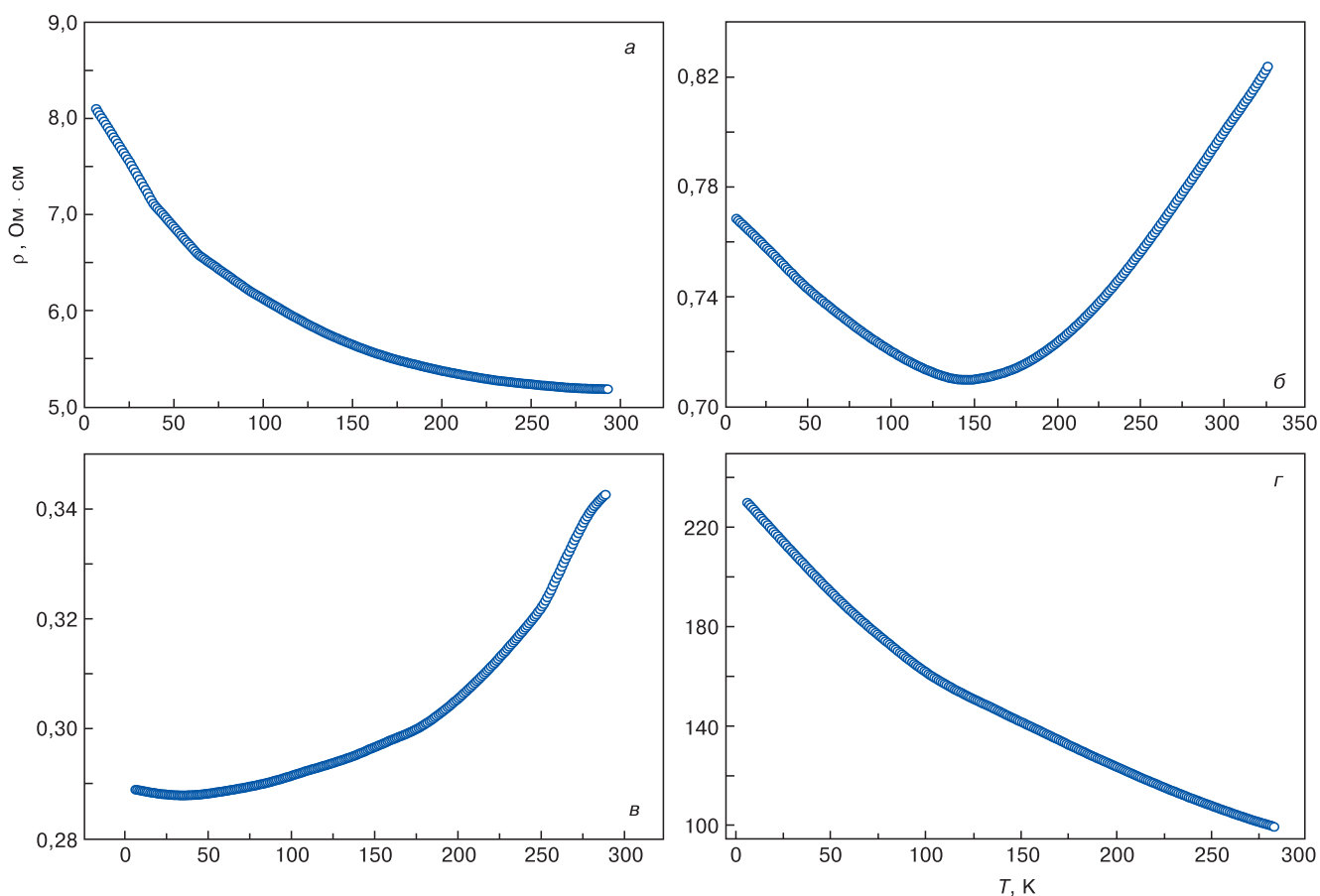


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления порошков $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, спрессованных под различным давлением: а — $p = 1$ ГПа, $T = 300$ К; б — $p = 3$ ГПа, $T = 300$ К; в — $p = 4$ ГПа, $T = 800$ К; г — $p = 4$ ГПа, $T = 1100$ К

Fig. 1. Temperature dependence of the electrical resistance of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ powders pressed under the following conditions: (а) $p = 1$ GPa/cm² at $T = 300$ K, (б) $p = 3$ GPa/cm² at $T = 300$ K, (в) $p = 4$ GPa/cm² at $T = 800$ K and (г) $p = 4$ GPa/cm² at $T = 1100$ K

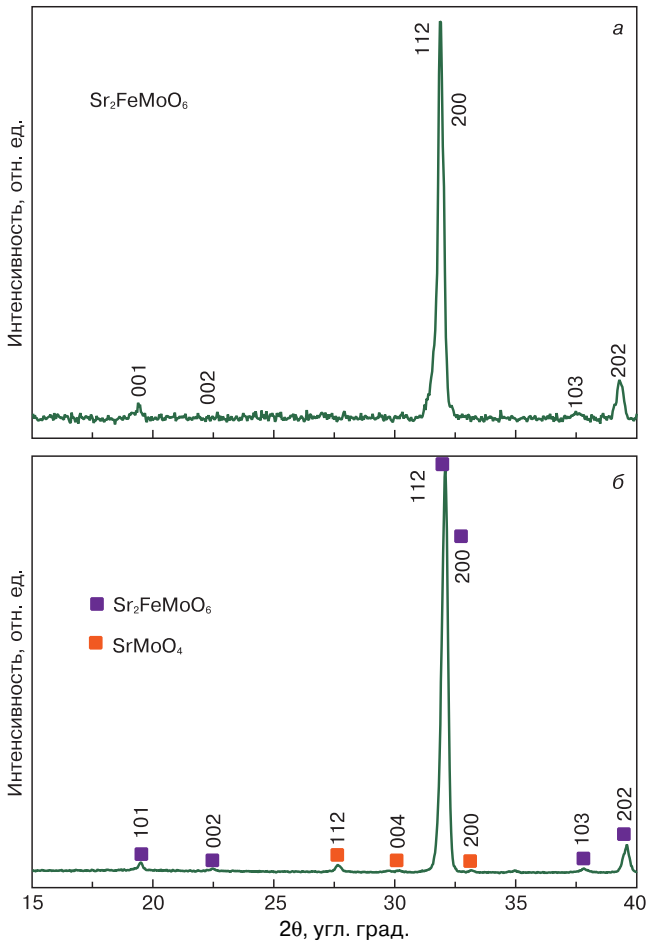


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы спрессованных порошков $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (а) и дополнительно отожженных при $T = 700$ К и $p(\text{O}_2) = 10$ Па в течение 5 ч (б)

Fig. 2. X-Ray diffraction patterns of (a) pressed $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ pellets and (b) additionally annealed pellets at $T = 700$ K and $p(\text{O}_2) = 10$ Pa for 5 h

ное удельное электросопротивление; ρ_0 — удельное электросопротивление при $T_0 = 300$ К. Степенной закон $\ln(\rho/\rho_0) \propto T^{-1/4}$ характерен для прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка

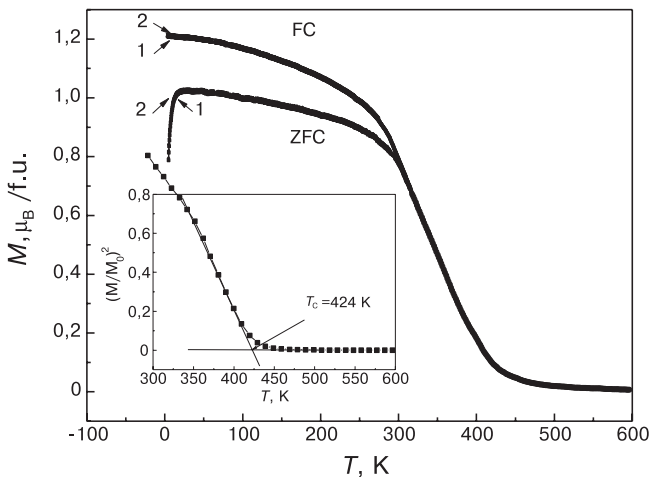


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности образцов SFMO-1 (1) и SFMO-2 (2), измеренные при $B = 0,86$ Тл

Fig. 3. Temperature dependences of magnetisation of the SFMO-1 (1) and SFMO-2 (2) samples as measured at $B = 0.86$ T

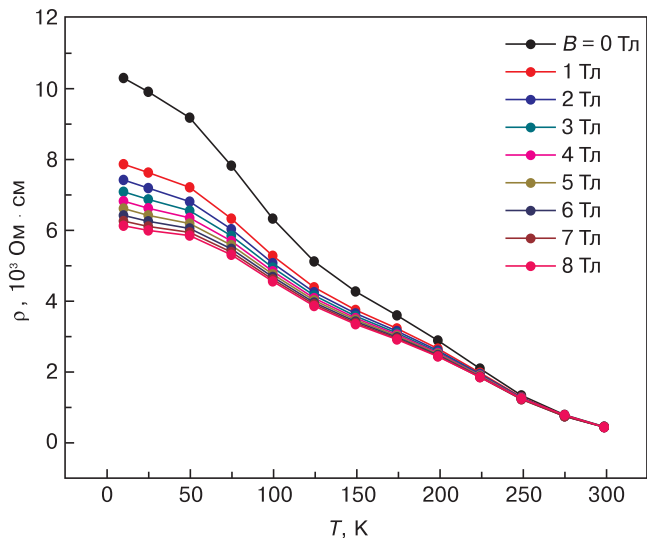


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления образца SFMO-2, измеренные при различных значениях индукции магнитного поля

Fig. 4. Temperature dependences of resistivity of the SFMO-2 sample measured at various applied magnetic field magnitudes

по локализованным состояниям (механизм Мотта) в прослойках SrMoO_4 (рис. 5, а) [17, 18].

Наличие локализованных состояний в диэлектрической прослойке оказывает влияние на характер проводимости также в интервале температур $T = 130 \div 200$ К, где выполняется закон $\ln(\rho/\rho_0) \propto T^{-1/2}$ (см. рис. 5, б) [19–21]. Следовательно, наблюдается переход от механизма Мотта к механизму Эфроса—Шкловского [22]. Таким образом, перенос заряда осуществляется путем прыжковой проводимости сквозь энергетический барьер (оксидную прослойку) между различными состояниями в зернах SFMO различного диаметра. В рамках данной модели удельное сопротивление может быть выражено через параметры барьера как

$$\rho \propto \exp\left[2\left(\frac{2\pi}{h}\right)(2m\phi)^{1/2}s\right],$$

где h — постоянная Планка; m — эффективная масса электронов; ϕ — эффективная высота барьера; s — ширина барьера, равная минимальной длине прыжка [17].

В этом случае при прыжке нарушается электронейтральность, и прыгающему электрону приходится преодолевать кулоновский барьер E_C . Принимая во внимание комбинацию этих двух процессов, а именно: туннелирования электрона и необходимости для него приобрести некую энергию $E > E_C$, можем записать аналитическое выражение для удельного электросопротивления:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(2\sqrt{\frac{E_a}{k_B T}}\right),$$

где $E_a = (2\pi/h)(2m\phi)^{1/2}sE_C$ — высота туннельного барьера [23]. Это выражение в итоге дает степенной закон $\ln(\rho/\rho_0) = 2[(E_a/(k_B T))]^{1/2}$.

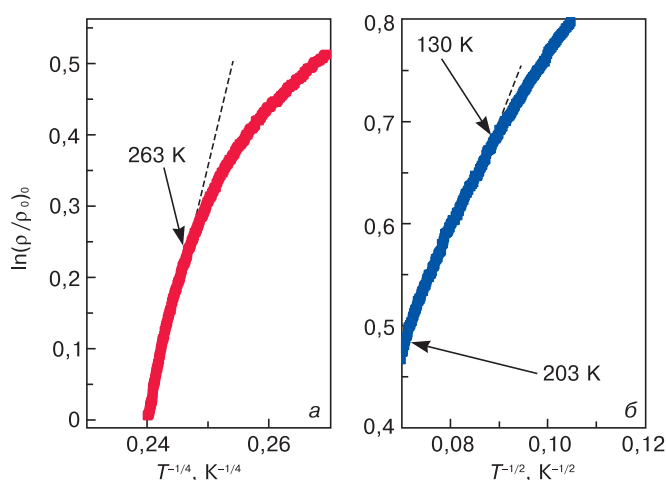


Рис. 5. Температурные зависимости нормированного электросопротивления образца SFMO-2: а — в координатах $\ln(\rho/\rho_0)$ — $T^{-1/4}$; б — в координатах $\ln(\rho/\rho_0)$ — $T^{-1/2}$

Fig. 5. Temperature dependences of normalized electrical resistivity in the SFMO-2 sample: (a) in the $\ln(\rho/\rho_0)$ vs. $T^{-1/4}$ coordinates; (б) in the $\ln(\rho/\rho_0)$ vs. $T^{-1/2}$ coordinates

При изучении магнитосопротивления гранулированных образцов с диэлектрическими прослойками обнаружено, что с увеличением индукции магнитного поля, направленной вдоль протекания тока, значение электрического сопротивления, измеренное при токе $I_{\text{изм}} = 1$ мА, уменьшается, т. е. наблюдается отрицательное магнитосопротивление (рис. 6).

Максимальное изменение значения магнитосопротивления ΔMR наблюдается при магнитных полях $B \leq 0,2$ Тл, а при дальнейшем увеличении индукции магнитного поля MR выходит на насыщение. Как следует из модели Слончевского, при протекании спин-поляризованного тока вероятность туннелирования электронов, термически активи-

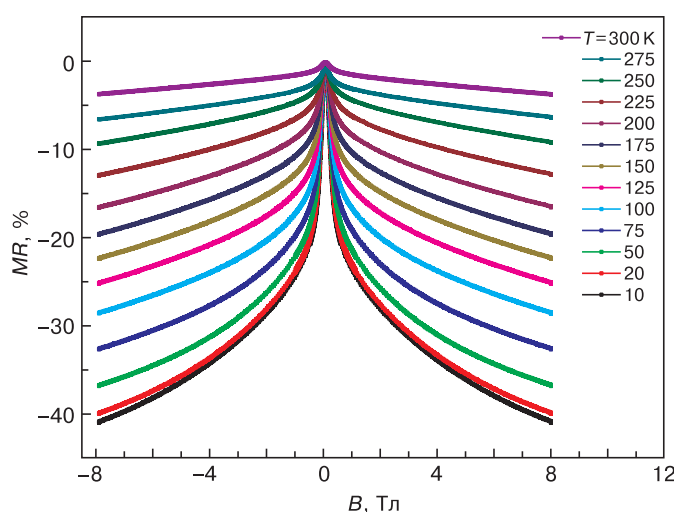


Рис. 6. Полевая зависимость магнитосопротивления образца SFMO-2, измеренная в магнитном поле с вектором индукции, направленным вдоль межфазной границы ($I = 0,1$ мА)

Fig. 6. Field dependence of magnetoresistance of the SFMO-2 sample measured in magnetic fields with the induction vector aligned parallel to the electrical current

рованных выше энергетического барьера, между зернами $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ зависит от взаимной ориентации их магнитных моментов [24, 25]. Так, при $B = 0$ магнитные моменты зерен ориентированы случайным образом. Тогда, согласно модели Слончевского, туннельный ток, пропорциональный относительно углу между векторами намагниченности зерен, минимален, т. е. $R - R_s \propto 1 - \cos\Theta_{12}$, где Θ — угол между векторами намагниченности, являющийся функцией магнитного поля, а R_s — электросопротивление при $\Theta_{12} = 0$. В этом случае реализуется состояние с высоким электросопротивлением. При $B \neq 0$ внешнее магнитное поле формирует коллинеарную магнитную структуру, увеличивая спин-поляризованный ток через энергетические барьеры в гранулированной гетероструктуре $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ — SrMoO_4 — $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

Заключение

Показано, что отжиг в течение 5 ч при $T = 700$ К и $p(\text{O}_2) = 10$ Па нанопорошков $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, спрессованных при $p = 4$ ГПа и $T = 800$ К, способствует формированию на межзеренных границах диэлектрических прослоек из SrMoO_4 . Зависимости $\rho(T)_{B=\text{const}}$ для полученной структуры имеют ярко выраженный полупроводниковый характер с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления ($dR/dT < 0$) в диапазоне магнитных полей 0—8 Тл и температур 4,2—300 К. Полученные структуры обнаруживают существование туннельного барьера во всем исследованном температурном диапазоне. При этом в интервале температур 250—300 К в прослойках SrMoO_4 доминирует прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям (механизм Мотта), обеспечивающий перенос заряда между различными состояниями в зернах SFMO. В температурном интервале $T = 130$ – 200 К наблюдается переход от механизма Мотта к механизму Эфроса—Шкловского. При воздействии внешнего магнитного поля электросопротивление структуры $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ — SrMoO_4 — $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ уменьшается во всем исследуемом интервале температур, не меняя полупроводниковый тип проводимости. Максимальное изменение значений магнитосопротивления наблюдается при магнитных полях $B \leq 0,2$ Тл, а при дальнейшем увеличении индукции магнитного поля MR выходит на насыщение, достигая 41 % при $T = 10$ К и $B = 8$ Тл.

Библиографический список

1. Serrate, D. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature / D. Serrate, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra // J. Phys.: Condensed Matter. – 2007. – V. 19. – P. 1–86. DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201
2. Topwal, D. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ / D. Topwal, D. D. Sarma, H. Kato, Y. Tokura, M. Avignon // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73. – P. 0944191–0944195. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094419
3. Ferreira, N. M. Effects of transition metal additives on redox stability and high-temperature electrical conductivity of

(Fe,Mg)₃O₄ spinels / N. M. Ferreira, A. V. Kovalevsky, E. N. Naumovich, A. A. Yaremchenko, K. V. Zakharchuk, F. M. Costa, J. R. Frade // J. European Ceram. Society. – 2014. – V. 34, N 10. – P. 2339–2350. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.016

4. **Chana, T. S.** Structure and physical properties of double perovskite compounds Sr₂FeMoO₆ (M = Mo, W) / T. S. Chana, R. S. Liua, S. F. Hub, J. G. Linc // Mater. Chem. Phys. – 2005. – V. 93, N 2–3. – P. 314–319. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.03.060

5. **Markov, A. A.** Structural features, nonstoichiometry and high-temperature transport in SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-δ} / A. A. Markov, O. A. Savinskaya, M. V. Patrakeeve, A. P. Nemudry, I. A. Leonidov, Yu. T. Pavlyukhin, A. V. Ishchenko, V. L. Kozhevnikov // J. Solid State Chem. – 2009. – V. 182, N 4. – P. 799–806. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.12.026

6. **Klencsár, Z.** The effect of cation disorder on the structure of Sr₂FeMoO₆ double perovskite / Z. Klencsár, Z. Németh, A. Vértes, I. Kotsis, M. Nagy, A. Cziráki, C. Ulhaq–Bouillet, V. Pierron–Bohnes, K. Vad, S. Mészáros, J. Hák // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – V. 281. – P. 115–123. DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.04.097

7. **Rager, J.** Oxygen stoichiometry in Sr₂FeMoO₆, the determination of Fe and Mo valence states, and the chemical phase diagram of SrO–Fe₃O₄–MoO₃ / J. Rager, M. Zipperle, A. Sharma, J. L. MacManus–Driscoll // J. American Ceram. Society. – 2004. – V. 87. – P. 1330–1335. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07730.x

8. **Sarma, D. D.** Electronic Structure of Sr₂FeMoO₆ / D. D. Sarma, P. Mahadevan, S. Ray, A. Kumar // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 85, N 12. – P. 2549–2552. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.2549

9. **Menéndez, N.** Charge transfer and disorder in double perovskites / N. Menéndez, M. García–Hernández, D. Sánchez, J. D. Tornero, J. L. Martínez, J. A. Alonso // Chem. Mater. – 2004. – V. 16. – P. 3565–3572. DOI: 10.1021/cm049305t

10. **Kalanda, N. A.** Interplay of superstructural ordering and magnetic properties of the Sr₂FeMoO_{6-δ} double perovskite / N. A. Kalanda, L. V. Kovalev, J. C. Waerenborgh, M. R. Soares, M. L. Zheludkevich, M. V. Yarmolich, N. A. Sobolev // Sci. Adv. Mater. – 2015. – V. 7. – P. 446–454. DOI: 10.1166/sam.2015.2134

11. **Fix, T.** Absence of tunnel magnetoresistance in Sr₂FeMoO₆-based magnetic tunnel junctions / T. Fix, A. Barla, C. Ulhaq–Bouillet, S. Colis, J. P. Kappler, A. Dinia // Chem. Phys. Lett. – 2007. – V. 434. – P. 276–279. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.12.020

12. **Zhou, J. P.** Enhancement of room temperature magnetoresistance in double perovskite ferrimagnets / J. P. Zhou, R. Dass, H. Q. Yin, J.-S. Zhou, L. Rabenberg, J. B. Goodenough // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87. – P. 5037–5039. DOI: 10.1063/1.373240

13. **Huang, Y. H.** Large low-field magnetoresistance effect in Sr₂FeMoO₆ homocomposites / Y. H. Huang, J. Lindén, H. Yamauchi,

M. Karppinen // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 87. – P. 0725101–0725103. DOI: 10.1063/1.1864241

14. **Harnagea, L.** Low-field magnetoresistance up to 400 K in double perovskite Sr₂FeMoO₆ synthesized by a citrate route / L. Harnagea, B. Jurca, P. Berthet // J. Solid State Chem. – 2014. – V. 211. – P. 219–226. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.01.001

15. **Yarmolich, M.** Influence of synthesis conditions on microstructure and phase transformations of annealed Sr₂FeMoO_{6-δ} nanopowders formed by citrate–gel method / M. Yarmolich, N. Kalanda, S. Demyanov, H. Terryn, J. Ustarroz, M. Silibin, G. Gorokh // Beilstein J. Nanotechnology. – 2016. – V. 7. – P. 1202–1207. DOI: 10.3762/bjnano.7.111

16. **Yarmolich, M. V.** Sequence of phase transformations and inhomogeneous magnetic state in nanosized Sr₂FeMoO_{6-δ} / M. V. Yarmolich, N. A. Kalanda, A. A. Yaremchenko, S. A. Gavrillov, A. A. Dronov, M. V. Silibin // Inorg. Mater. – 2017. – V. 53, N 1. – P. 70–76. DOI: 10.1134/S0020168517010186

17. **Гантмахер, В. Ф.** Электроны в неупорядоченных средах / В. Ф. Гантмахер. – М.: Физматлит, 2013. – 288 с.

18. **Gantmakher, V. F.** Electrons and disorder in solids / V. F. Gantmakher. – Oxford ; New York : Oxford University Press, 2005. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780198567561.001.0001

19. **Mitani, S.** Spin-dependent tunneling phenomena in insulating granular systems / S. Mitani, H. Fujimori, S. Ohnuma // J. Magn. Magn. Mater. – 1997. – V. 165. – P. 141–148. DOI: 10.1016/S0304-8853(96)00490-8

20. **Fujimori, H.** Tunnel-type GMR in metal–nonmetal granular alloy thin films / H. Fujimori, S. Mitani, S. Ohnuma // Materials Science and Engineering: B. – 1995. – V. 31, N 1–2. – P. 219–223. DOI: 10.1016/0921-5107(94)08032-1

21. **Mitani, S.** Tunnel MR and spin electronics in metal–nonmetal granular systems / S. Mitani, H. Fujimori, K. Takanashi // J. Magn. Magn. Mater. – 1999. – V. 198–199. – P. 179–184. DOI: 10.1016/S0304-8853(98)01041-5

22. **Шкловский, Б. И.** Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.

23. **Efros, A. L.** Critical behaviour of conductivity and dielectric constant near the metal–non-metal transition threshold / A. L. Efros, B. I. Shklovski // Phys. status solidi (b). – 1976. – V. 76, N 2. – P. 475–485. DOI: 10.1002/pssb.2220760205

24. **Slonczewski, J.** Current-driven excitation of magnetic multilayers / J. Slonczewski // J. Magn. Magn. Mater. – 1996. – V. 159, N 1–2. – P. L1–L7. DOI: 10.1016/0304-8853(96)00062-5

25. **Slonczewski, J. C.** Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier / J. C. Slonczewski // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39, N 10. – P. 6995–7002. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.6995

Авторы благодарят Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований за поддержку в рамках проекта № Ф16КОР–002, а также Комитет по науке и технологиям Португалии за поддержку в рамках проекта I3N/FSCOSD (Ref. FCTUID/CTM/50025/2013).

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 3, pp. 149–155.

Magnetoresistance in nanosize strontium ferromolybdate with dielectric interlayers

M. V. Yarmolich¹, N. A. Kalanda¹, I. A. Svito², A. L. Zheludkevich¹, N. A. Sobolev³

¹Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus

²Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Avenue, Minsk 220030, Belarus

³Departamento de Física and I3N, Universidade de Aveiro, Aveiro 3810-193, Portugal

Abstract. Single phase strontium ferromolybdate nanopowder with a double perovskite structure has been synthesized using the citrate gel technique at pH = 4. A superstructural ordering degree of the iron and molybdenum cations of 88% has been obtained. X-ray diffraction

of pressed Sr₂FeMoO_{6-δ} pellets subjected to annealing at T = 700 K and p(O₂) = 10 Pa has revealed the formation of the SrMoO₄ phase at grain boundaries. The temperature dependence of the electrical resistivity in the 4.2 to 300 K range changes from a metal type one in the single phase Sr₂FeMoO_{6-δ} to a semiconductor type one in the Sr₂FeMoO_{6-δ}–SrMoO₄–Sr₂FeMoO_{6-δ} structure containing dielectric interlayers, indicating variable charge hopping in the latter structure. In the applied magnetic fields the temperature dependence does not change qualitatively; however, the resistivity decreases with increasing field, i.e., a negative magnetoresistance of up to 41% at T = 10 K and B = 8 T is observed. The external field forms a collinear spin structure,

Marta V. Yarmolich¹ — Junior Researcher (jarmolich@physics.by); **Nikolay A. Kalanda¹** — Leading Researcher, Cand. Sci. (Phys.–Math.); **Ivan A. Svito²** — Researcher (ivansvito184@gmail.com); **Aliaksandr L. Zheludkevich¹** — Researcher (zheludkevich27@gmail.com); **Nikolai A. Sobolev³** — Prof., Dr. Rer. Nat. (sobolev@ua.pt)

thus increasing the spin-polarized current through the barriers in the granular $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ – SrMoO_4 – $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ heterostructure.

Keywords: strontium ferromolybdate, ferrimagnetic, sol-gel synthesis, dielectric interlayers, electrical resistivity, magnetoresistance

References

- Serrate D., De Teresa J. M., Ibarra M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. *J. Phys.: Condensed Matter*. 2007, vol. 19, pp. 1–86. DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201
- Topwal D., Sarma D. D., Kato H., Tokura Y., Avignon M. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$. *Phys. Rev. B*. 2006, vol. 73, pp. 0944191–0944195. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094419
- Ferreira N. M., Kovalevsky A. V., Naumovich E. N., Yaremchenko A. A., Zakharchuk K. V., Costa F. M., Frade J. R. Effects of transition metal additives on redox stability and high-temperature electrical conductivity of $(\text{Fe,Mg})_3\text{O}_4$ spinels. *J. European Ceram. Society*. 2014, vol. 34, no. 10, pp. 2339–2350. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.016
- Chana T. S., Liua R. S., Hub S. F., Linc J. G. Structure and physical properties of double perovskite compounds Sr_2FeMO_6 ($M = \text{Mo}, \text{W}$). *Mater. Chem. Phys.* 2005, vol. 93, no. 2–3, pp. 314–319. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.03.060
- Markov A. A., Savinskaya O. A., Patrakeev M. V., Nemudry A. P., Leonidov I. A., Pavlyukhin Yu. T., Ishchenko A. V., Kozhevnikov V. L. Structural features, nonstoichiometry and high-temperature transport in $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$. *J. Solid State Chem.* 2009, vol. 182, no. 4, pp. 799–806. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.12.026
- Klencsár Z., Németh Z., Vértes A., Kotsis I., Nagy M., Czirák Á., Ulhaq-Bouillet C., Pierron-Bohnes V., Vad K., Mészáros S., Hakl J. The effect of cation disorder on the structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite. *J. Magn. Mater.* 2004, vol. 281, pp. 115–123. DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.04.097
- Rager J., Zipperle M., Sharma A., MacManus-Driscoll J. L. Oxygen stoichiometry in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, the determination of Fe and Mo valence states, and the chemical phase diagram of $\text{SrO-Fe}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3$. *J. American Ceram. Society*. 2004, vol. 87, pp. 1330–1335. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07730.x
- Sarma D. D., Mahadevan P., Ray S., Kumar A. Electronic Structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Phys. Rev. Lett.* 2000, vol. 85, no. 12, pp. 2549–2552. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.2549
- Menéndez N., García-Hernández M., Sánchez D., Tornero J. D., Martínez J. L., Alonso J. A. Charge transfer and disorder in double perovskites. *Chemistry of Materials*. 2004, vol. 16, pp. 3565–3572. DOI: 10.1021/cm049305t
- Kalanda N. A., Kovalev L. V., Waerenborgh J. C., Soares M. R., Zheludkevich M. L., Yarmolich M. V., Sobolev N. A. Interplay of superstructural ordering and magnetic properties of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskite. *Sci. Adv. Mater.* 2015, vol. 7, pp. 446–454. DOI: 10.1166/sam.2015.2134
- Fix T., Barla A., Ulhaq-Bouillet C., Colis S., Kappler J. P., Dinia A. Absence of tunnel magnetoresistance in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -based magnetic tunnel junctions. *Chem. Phys. Lett.* 2007, vol. 434, pp. 276–279. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.12.020
- Zhou J. P., Dass R., Yin H. Q., Zhou J.-S., Rabenberg L., Goodenough J. B. Enhancement of room temperature magnetoresistance in double perovskite ferrimagnets. *J. Appl. Phys.* 2000, vol. 87, pp. 5037–5039. DOI: 10.1063/1.373240
- Huang Y. H., Lindén J., Yamauchi H., Karppinen M. Large low-field magnetoresistance effect in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ homo-composites. *J. Appl. Phys.* 2005, vol. 87, pp. 0725101–07251013. DOI: 10.1063/1.1864241
- Harnagea L., Jurca B., Berthet P. Low-field magnetoresistance up to 400 K in double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ synthesized by a citrate route. *J. Solid State Chem.* 2014, vol. 211, pp. 219–226. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.01.001
- Yarmolich M., Kalanda N., Demyanov S., Terryn H., Us-tarroz J., Silibin M., Gorokh G. Influence of synthesis conditions on microstructure and phase transformations of annealed $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ nanopowders formed by citrate-gel method. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2016, vol. 7, pp. 1202–1207. DOI: 10.3762/bjnano.7.111
- Yarmolich M. V., Kalanda N. A., Yaremchenko A. A., Gavrilov S. A., Dronov A. A., Silibin M. V. Sequence of phase transformations and inhomogeneous magnetic state in nanosized $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. *Inorg. Mater.* 2017, vol. 53, no. 1, pp. 70–76. DOI: 10.1134/S0020168517010186
- Gantmakher V. F. *Elektronny v neuporyadochennykh sredakh* [Electrons in disordered media]. Moscow, Fizmatlit, 2013. 288 p. (In Russ.).
- Gantmakher V. F. *Electrons and disorder in solids*. Oxford; New York: Oxford University Press, 2005. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780198567561.001.0001
- Shklovski B. I., Efros A. L. *Elektronnyye svoystva legirovannykh poluprovodnikov* [Electronic properties of doped semiconductors]. Moscow: Nauka, 1979. 416 p. (In Russ.).
- Mitani S., Fujimori H., Ohnuma S. Spin-dependent tunneling phenomena in insulating granular systems. *J. Magn. Mater.* 1997, vol. 165, pp. 141–148. DOI: 10.1016/S0304-8853(96)00490-8
- Fujimori H., Mitani S., Ohnuma S. Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films. *Materials Science and Engineering: B*. 1995, vol. 31, no. 1–2, pp. 219–223. DOI: 10.1016/0921-5107(94)08032-1
- Mitani S., Fujimori H., Takashi K. Tunnel MR and spin electronics in metal-nonmetal granular systems. *J. Magn. Mater.* 1999, vol. 198–199, pp. 179–184. DOI: 10.1016/S0304-8853(98)01041-5
- Efros A. L., Shklovski B. I. Critical behaviour of conductivity and dielectric constant near the metal-non-metal transition threshold. *Phys. status solidi (b)*. 1976, vol. 76, no. 2, pp. 475–485. DOI: 10.1002/pssb.2220760205
- Slonczewski J. Current-driven excitation of magnetic multilayers. *J. Magn. Mater.* 1996, vol. 159, no. 1–2, pp. L1–L7. DOI: 10.1016/0304-8853(96)00062-5
- Slonczewski J. C. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. *Phys. Rev. B*. 1989, vol. 39, no. 10, pp. 6995–7002. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.6995

Acknowledgements. The authors acknowledge the support by the Belarusian Republican Basic Research Foundation through project No. $\Phi 16\text{KOP-002}$ and by the Fundação para a Ciência e a Tecnologia de Portugal through project ID I3N/FSCOSD (Ref. FCTUID/CTM/50025/2013).