

# 多晶 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$ 的晶粒内低场磁电阻效应\*

王先杰<sup>1)</sup> 隋郁<sup>1)</sup> 千正男<sup>1)</sup> 程金光<sup>1)</sup> 刘志国<sup>1)</sup> 李妍<sup>1)</sup> 苏文辉<sup>1)†</sup> C. K. Ong<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 哈尔滨工业大学理学院凝聚态科学与技术研究中心, 哈尔滨 150001)

<sup>2)</sup> 新加坡国立大学物理系超导与磁性材料研究中心, 新加坡 117542)

(2004 年 3 月 5 日收到, 2004 年 7 月 12 日收到修改稿)

用传统的固相反应法合成了 Fe 位掺杂 Al 的双钙钛矿型氧化物  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$  ( $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.3$ ) 多晶材料. x 射线衍射和扫描电子显微分析显示, 在 Fe 位掺杂 Al 既没有引入杂相, 也没有明显改变  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  多晶材料的晶粒尺寸和晶界状态. 非磁性 Al 离子的掺杂使晶粒内部磁有序区细化成更小的区域, 同时使反铁磁区内的磁耦合作用变弱. 这一方面提高了亚铁磁区磁化方向的磁场灵敏度; 另一方面也降低了反铁磁区对自旋相关电子的散射, 两方面的共同作用使  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  的低场磁电阻效应明显增强, 但这种尺寸效应也使材料的磁电阻在高温下下降得更快.

关键词: 低场磁电阻, 掺杂, 自旋极化电子

PACC: 7530V, 6170T, 6114R

## 1. 引言

近年来, 由于发现  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (SFMO) 在室温时具有高达 5% ( $H = 1\text{T}$ ) 的磁电阻效应, 引起了人们对这类双钙钛矿氧化物的研究兴趣<sup>[1-3]</sup>. 能带结构计算表明, 理想的 SFMO 化合物是半金属氧化物, 而且其居里温度高达 410—450K, 这一特点使得 SFMO 成为可应用于室温的自旋电子学器件的理想候选材料<sup>[1]</sup>, 成为近几年的研究热点. SFMO 这类  $A_2B'B''O_6$  双钙钛矿型氧化物结构中,  $B'$  (Fe) 和  $B''$  (Mo) 位离子的排列既可以是有序的也可以是无序的. 在完全有序的  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  晶格中,  $\text{FeO}_6$  八面体和  $\text{MoO}_6$  八面体是交替有序排列的. 有序的 -Fe-O-Mo- 区中的  $\text{Fe}^{3+}$  离子的磁矩与  $\text{Mo}^{5+}$  离子的磁矩反平行排列, 形成亚铁磁相互作用. 然而, 如果部分的  $\text{Fe}^{3+}$  离子占据了  $B''$  位而  $\text{Mo}^{5+}$  离子占据了  $B'$  位就会导致  $\text{FeO}_6$  八面体和  $\text{MoO}_6$  八面体排列的无序<sup>[11]</sup>. 在这种反位缺陷存在的情况下, 无序区内  $\text{Fe}^{3+}$  离子之间磁矩反平行排列, 使得材料的饱和磁矩降低. 而且这种无序也会对  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  的低场磁电阻效应产生影响<sup>[4]</sup>.

以前的研究显示, SFMO 的低场磁电阻 (LFMR)

效应主要来源于自旋相关电子在磁性边界处的隧穿或散射<sup>[1,5,6]</sup>, 这使得 SFMO 的单晶或单晶薄膜材料只有在高场和低温下才有弱的磁电阻效应<sup>[5,7]</sup>, 限制了 SFMO 材料在实际器件中的应用. 因此, 常通过增加这种化合物的晶界数目, 如采用双联晶晶界<sup>[7]</sup> 或降低晶粒尺寸<sup>[8]</sup>, 来提高它的低场磁电阻. 但随着晶界数目的增多, 电子通过界面局域态的非弹性跳跃也会增强, 从而使磁电阻表现出更强的温度关联性<sup>[9]</sup>. 近来, García-Hernández 等人提出 SFMO 结构中阳离子排列的有序度也会对其 LFMR 产生很大的影响<sup>[10]</sup>. 在他的模型中, 由于存在阳离子的反位缺陷, SFMO 中除了有序的 -Fe-O-Mo- 亚铁磁区外, 还会存在由于阳离子占位无序所形成的 -Fe-O-Fe- 反铁磁区和 -Mo-O-Mo- 顺磁区, 后者可以起到亚铁磁区间的自旋相关散射势垒的作用, 如图 1(a) 所示. 因此, 适当提高 SFMO 中阳离子的有序度, 降低反铁磁区的尺寸会增加材料的低场磁电阻效应. 根据这一模型, 我们提出可以不改变晶界状态而通过在 SFMO 结构中引入非磁性的离子, 改变晶粒内部磁性区域的尺寸和分布来提高材料的 LFMR 的设想. 如图 1(b) 所示, 通过将部分的  $\text{Fe}^{3+}$  离子替换为  $\text{Al}^{3+}$  离子, 原来的亚铁磁区就会被顺磁的 -Mo-O-Al-O-Mo- 分割

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10304004) 和哈尔滨工业大学校基金 (批准号: HIT.2002.46) 资助的课题.

† E-mail: suiyou@hit.edu.cn

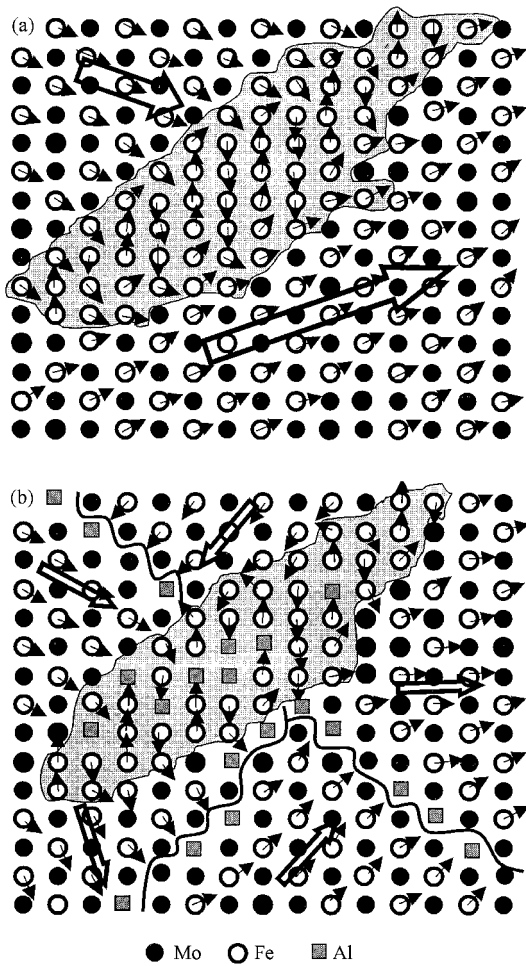


图1 Al掺杂前后SFMO的结构变化示意图 (a) Al掺杂前, (b) Al掺杂后

成许多更小的亚铁磁区. 亚铁磁区被分割后, 磁矩变小, 耦合作用变弱, 更容易在磁场的作用下转动, 从而获得更高的LFMR. 因为通常的器件制作都要求使用高质量的单晶薄膜, 根据上述模型就可以通过非磁性离子的掺杂来提高SFMO体系单晶薄膜的LFMR, 使得SFMO体系材料在自旋电子学器件上的应用成为可能. 本文通过对 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$  ( $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.3$ )系列多晶材料磁电阻性质的研究, 探讨了上述模型的可行性.

## 2. 实验过程

$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$  ( $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.3$ )系列样品是利用传统的固相反应法合成的. 将分析纯的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 按化学计量比混合, 充分研磨使其混合均匀、压片. 在空气中

于 $900^\circ\text{C}$ 下烧结3h, 随炉冷却至室温. 再次充分研磨并压片. 将片状样品置于氢气和氮气混合的还原气氛中(1.5%的氢气), 在 $1200^\circ\text{C}$ 下烧结1.5h, 在同样的气氛中冷却到室温, 得到多晶材料.

样品的x射线衍射谱(XRD)是利用英国Bede公司生产的D1型x射线衍射仪测得的, 采用的是Cu靶 $K\alpha$ 射线, 利用HITACHI S-4700场发射扫描电子显微镜观察了Al掺杂前后样品的形貌变化以及Al元素的分布情况. 样品电磁输运性质的测量是采用标准的四端法利用美国Quantum Design公司生产的物理性质测量系统(PPMS)完成的.

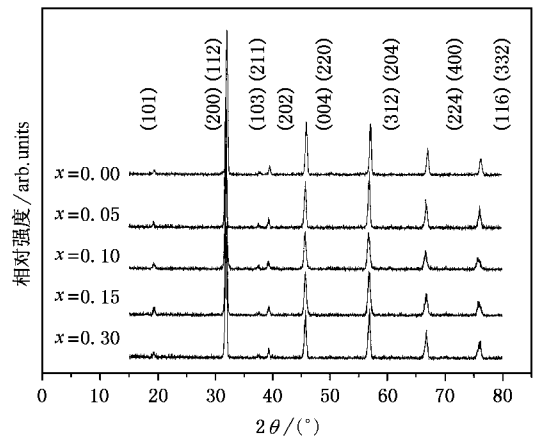


图2  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$ 系列样品的室温XRD谱

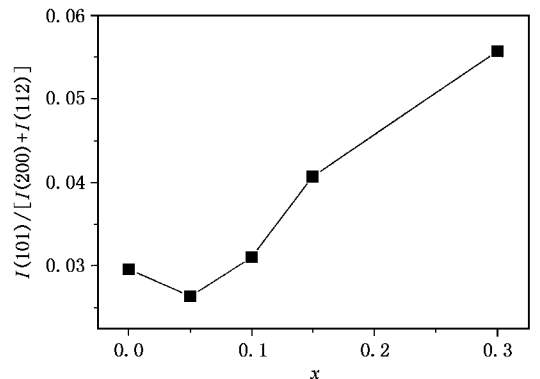


图3  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$ 系列样品的超晶格衍射峰强度比 $I(101)/[I(112)+I(200)]$ 与x的关系

## 3. 结果和讨论

图2给出了 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$  ( $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.3$ )系列样品室温的XRD谱图. 如图所示 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 样品的各衍射峰的位置与相对强度

均与文献 [2] 的结果一致, 没有杂相峰的出现, 并且具有明显的  $19.8^\circ$  超晶格衍射峰, 说明样品具有较高的阳离子有序. XRD 谱图指标化结果表明所得到的  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  样品是四方结构, 晶格参数为  $a = b = 0.557963\text{nm}$ ,  $c = 0.790898\text{nm}$ , 与文献报道相一致<sup>[1,2]</sup>, 说明我们合成的样品是单相的双钙钛矿结构. 掺杂 Al 之后的 XRD 谱图显示样品的结构没有变化, 但  $19.8^\circ$  超晶格衍射峰更强. 从图 3 给出的系列样品的  $K(101) [K(112) + K(200)]$  与  $x$  的关系可以看出, 表征双钙钛矿结构有序度的超晶格衍射峰强度比  $K(101) [K(112) + K(200)]$  基本上是随着 Al 含量的增加而提高的, 说明 Al 的掺杂使样品具有更高的阳离子有序度<sup>[11]</sup>. 从这点也可以看出, Al 掺杂之后确实进入了晶格并替代了 Fe 的位置. 因为, 如果 Al 替代了 Mo, 则会有更多的 Mo 占据 Fe 的位置, 导致更大的阳离子占位无序.

图 4 给出了 5K 时在小于 1T 的不同磁场下样品的磁电阻值随 Al 掺杂量的变化. 这里, 磁电阻定义为  $\text{MR}(T, H) = [\rho(0, T) - \rho(H, T)] / \rho(H, T) \times 100\%$  其中  $\rho(0, T)$  和  $\rho(H, T)$  分别是在零场和外磁场  $H$  下样品的电阻率<sup>[1]</sup>. 很明显, 随着 Al 掺杂量

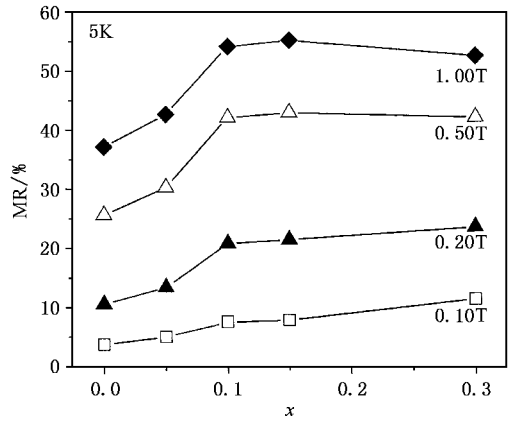


图 4 5K 时在小于 1T 的不同磁场下样品的磁电阻值随 Al 掺杂量的变化

的增加样品的低场磁电阻效应明显增强, 而且磁场越低, 效应越明显. 30% Al 的掺杂在 0.2T 磁场下使 SFMO 的 MR 值增加 100%, 在 0.1T 下使其增加 200%, 尤其是在 0.05T 下使 SFMO 的 MR 值从 1% 增加到 4.8%, 增加了近 400%. 以前的研究发现半金属材料晶粒边界绝缘相的存在对材料的低场磁电阻效应有很强影响<sup>[12,13]</sup>. 考虑到所有的样品都是采用同样的烧结工艺条件得到的, 且图 2 中的 XRD 结

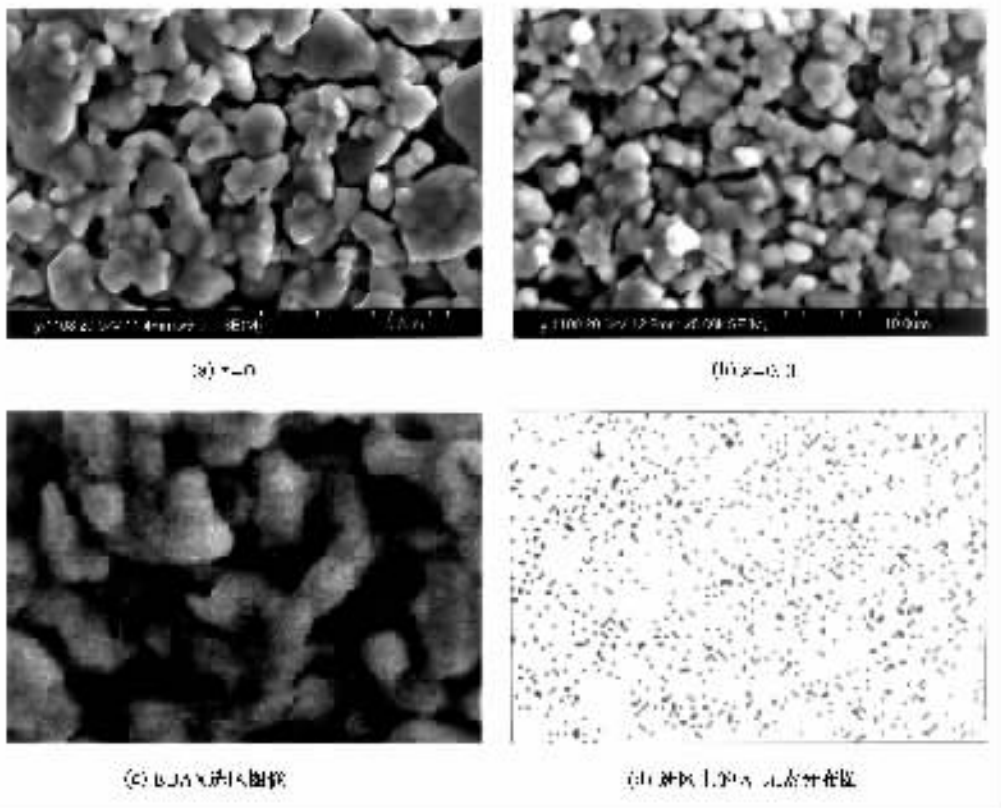


图 5 掺杂 30% Al 前后样品的颗粒形貌照片以及掺杂后 Al 元素的分布图

果显示掺杂 Al 之后 SFMO 既没有明显的晶粒尺寸变化,也没有形成杂相,这说明 LFMR 的增加并不是由晶界的变化所引起的. 为证实这一结果,我们用扫描电子显微镜观察了 Al 掺杂前后样品的形貌变化以及 Al 元素的分布情况,如图 5 所示. 结果显示,掺杂前后样品的晶粒尺寸都处于  $0.5\text{--}1.0\mu\text{m}$  之间,而且 Al 元素也基本上均匀地分布于整个晶粒内,并没有在晶界上出现局部偏析. 因此,可以认为 Al 掺杂后 SFMO 低场磁电阻效应的增强应该来源于其晶粒内部的变化.

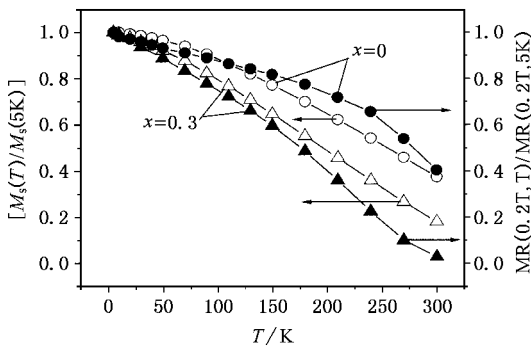


图 6 掺杂 30% Al 前后样品的归一化磁阻和归一化的饱和磁矩的平方随温度的变化

图 6 给出了 SFMO 样品掺杂 30% Al 前后的归一化磁电阻以及归一化的饱和磁矩的平方随温度的变化关系. 这里,归一化的磁电阻定义为  $MR(0.2T, T)/MR(0.2T, 5K)$ , 归一化的饱和磁矩定义为  $M_s(T)/M_s(5K)$ . 显然,掺杂 30% Al 前后二者在整个温区范围内都具有较好的比例关系. 其他 Al 掺杂的样品也具有类似的关系. 这说明  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$  系列样品的低场磁电阻效应是与样品内磁性边界处自旋相关电子的散射密切相关的<sup>[1]</sup>.

根据图 1 所示的模型,在有序区,Al 的掺杂会使 SFMO 晶粒内部亚铁磁-Fe-O-Mo-的交替有序,部分的被-Fe-O-Mo-O-Al-O-Mo-O-Fe-所代替,顺磁的-Mo-O-Al-O-Mo-可以作为自旋相关散射势垒将原来较大的亚铁磁有序区分割成许多较小的亚铁磁区. 亚铁磁区被分割后,磁矩变小,耦合作用变弱,磁矩取向不再一致,增强了对自旋相关电子的散射,电阻值提高;同时小的磁矩更容易在较低磁场的作用下转动. 另一方面,如前面所述,Al 的掺杂同样会破坏结构无序区域内-Fe-O-Fe-反铁磁结构,降低了反铁磁区的大小,使得较低的磁场就可以抑制反铁磁区对自旋相关电子的散射<sup>[10]</sup>. 上述两种变化的共同作

用使 Al 掺杂后样品的低场磁电阻明显增强.

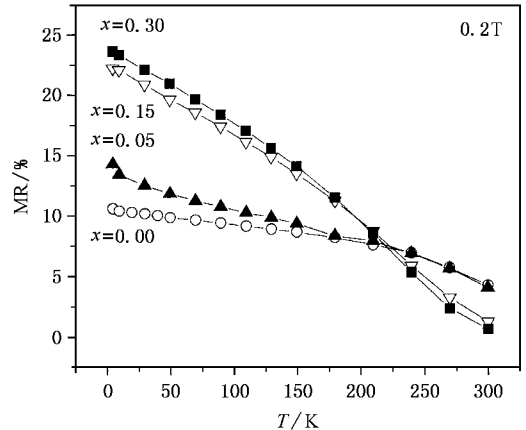


图 7 不同 Al 掺杂量的样品在 0.2T 的磁场下的 MR-T 曲线

然而,如图 7 所示,Al 的掺杂使 SFMO 样品表现出更强的温度依赖性. 随着温度的升高,样品的 LFMR 效应逐渐减弱,而且掺杂量越大,磁电阻值的下降越快. 这是因为,在高温下,由于较大的亚铁磁区内被分割为很多更小的区域后,尺寸的降低使得这些小亚铁磁区的磁各向异性性能下降,以致在热运动的影响下出现磁化方向的随机涨落,小的磁场已经不能使其磁化方向稳定地平行排列,因此随着温度升高就不容易观察到低场磁电阻效应,样品的磁电阻也就表现出更强烈的温度依赖性. 同样,这种尺寸效应也使得 Al 掺杂后样品的饱和磁矩表现出更强烈的温度依赖性. 上述实验结果证明了图 1 所提出的模型的合理性.

## 4. 结 论

本文提出通过在 SFMO 结构中引入非磁性的离子,改变晶粒内部磁性区域的尺寸和分布来提高材料的 LFMR 效应的设想,并通过在  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$  ( $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.3$ ) 系列多晶材料电磁学性质的研究,证实了它的合理性. x 射线衍射和扫描电子显微分析结果表明,Al 的掺杂并没有改变 SFMO 的晶粒尺寸和晶界状态. 但非磁性的 Al 离子进入  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  晶格替代 Fe 离子后,一方面使得晶粒内部结构有序区域的 O-Fe-O-Mo-O 亚铁磁区被分割成多个尺寸更小的区域,使得其磁化方向更容易在低场下平行排列;另一方面,Al 的掺杂同样降低结构无序区域内 O-Fe-O-Fe-O 反铁磁区的尺寸,降低了其对自旋相关电子的散射. 这两方面的共同作

用显著增强了材料的低场磁电阻效应。但是掺杂导致的这种尺寸效应也使得样品的低场磁电阻效应和

饱和磁矩表现出更强的温度依赖性。

- [ 1 ] Kobayashi K I , Kimura T , Sawada H , Terakura K and Tokura Y 1998 *Nature* ( London ) **395** 677
- [ 2 ] Sarma D D , Sampathkumaran E V , Sugata Ray , Nagarajan R , Subham Majumdar , Ashwani Kumar , Nalini G and Guru Row T N 2000 *Solid State Commun.* **114** 465
- [ 3 ] Kim T H , Uehara M , Cheong S W and Lee S 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1737
- [ 4 ] Ogale A S , Ogale S B , Ramesh R and Venkatesan T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 537
- [ 5 ] Tomioka Y , Okuda T , Okimoto Y , Kumai R and Kobayashi K I 2000 *Phys. Rev. B* **61** 422
- [ 6 ] Venimadhav A , Sher F , Attfield J P and Blamire M G 2004 *J. Magn. Magn. Mater* **269** 101
- [ 7 ] Yin H Q , Zhou J S , Zhou J P , Dass R , McDevitt J T and Goodenough J B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2812
- [ 8 ] Yuan C L , Wang S G , Song W H , Yu T , Dai J M , Ye S L and Sun Y P 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3853
- [ 9 ] Wang K and Sui Y 2004 *Solid State Commun.* **129** 135
- [ 10 ] García-Hernández M , Martínez J L , Martínez-Lope M J , Casais M T and Alonso J A 2001 *Phys. Rev. Lett* **86** 2443
- [ 11 ] Balcells L , Navarro J , Bibes M , Roig A , Martínez B and Fontcuberta J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 781
- [ 12 ] Niebieskikwiat D , Caneiro A , Sánchez R D and Fontcuberta J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 180406
- [ 13 ] Dai J B and Tang J K 2001 *Phys. Rev. B* **63** 064410

## Large intragranular low field magnetoresistance in polycrystalline $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$ compounds \*

Wang Xian-Jie<sup>1)</sup> Sui Yu<sup>1)</sup> Qian Zheng-Nan<sup>1)</sup> Cheng Jin-Guang<sup>1)</sup> Liu Zhi-Guo<sup>1)</sup> Li Yan<sup>1)</sup>  
Su Wen-Hui<sup>1)</sup> C.K. Ong<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Center for Condensed Matter Science and Technology ( CCMST ), Department of Applied Physics , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China )

<sup>2)</sup>Department of Physics , National University of Singapore , 2 Science Drive 3 , 117542 Singapore )

( Received 5 March 2004 ; revised manuscript received 12 July 2004 )

### Abstract

Polycrystalline powders of the family of compounds  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.30$ ) were prepared according to the standard solid-state reaction . XRD patterns and SEM images show that the structure and the grain size of these compounds were not changed and no impurity was observed by doping with Al in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  . In the cationic ordered segregation , a large ferrimagnetic patch can be separated into some smaller ones by the Al doping . So the chain of the ferrimagnetic exchange path will be shortened and the strength of exchange will be weakened . Therefore , their moments become more sensitive to external field . Furthermore , when the Al ion replaces the Fe ion in the disordered segregation , the antiferromagnetic coupling becomes weaker . As a result , the low-field magnetoresistance is enhanced . But the smaller ferrimagnetic segregates become more sensitive to thermal agitation at high temperatures . The weakness of the Al-doped SFMO lies in its stronger temperature dependence of the saturated moments and the low-field magnetoresistance .

**Keywords** : low-field magnetoresistance , doping , spin-polarized electron

**PACC** : 7530V , 6170T , 6114R

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10304004 ) and the Scientific Research Foundation of Harbin Institute of Technology , China ( Grant No. HIT.2002.46 ) .