

М. В. ЯРМОЛИЧ^{1, 3}, к. ф.-м. н. Н. А. КАЛАНДА¹, д. ф.-м. н. С. Е. ДЕМЬЯНОВ¹,
к. ф.-м. н. М. В. СИЛИБИН³, к. т. н. Г. Г. ГОРОХ^{2, 4}

Беларусь, г. Минск, ¹НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ²БГУИР;

Россия, г. Москва, ³НИУ «МИЭТ», г. Санкт-Петербург, ⁴Университет ИТМО

E-mail: jarmolich@physics.by, kalanda@physics.by, demyanov@physics.by, pcfme@mee.ru, gorokh@bsuir.by

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ СВЕРХСТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ДЛЯ СПИНТРОНИКИ

Наноразмерная магнитная керамика со структурой двойного перовскита на основе соединений ферромолибдата стронция (ФМС) $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ синтезирована цитрат-гель-методом из консистентных растворов с различным значением pH. Установлена корреляционная зависимость скорости и степени фазовых превращений ФМС в результате высокотемпературного отжига. Показано, что на магнитное состояние керамики влияет микроструктура порошка ФМС и степень сверхструктурного упорядочения катионов Fe^{3+} , Mo^{5+} , которая существенным образом зависит от величины pH исходных растворов. Установлено, что при pH = 4 образуются наночастицы с большей микроструктурной и магнитной однородностью, а также меньшей магнитной анизотропией. Определены оптимальные условия синтеза нанопорошков ФМС, позволяющие осуществлять направленное изменение фазового состава синтезируемой наноразмерной керамики с воспроизводимыми физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: ферромолибдат стронция, цитрат-гель-метод, сверхструктурное упорядочение катионов, намагниченность, суперпарамагнитное состояние.

Большой научный интерес к разработке методов получения двойных перовскитов состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и к исследованию их магнитных и электрофизических свойств обусловлен перспективой их применения в микроэлектронике и спинтронике. Возможность реализации в таких системах туннельного барьера [1, 2], наличие вероятности возникновения туннельного магнитного резонанса, гигантского магниторезистивного эффекта наделяют такие объекты уникальными и чрезвычайно важными для практического применения свойствами, в частности туннельным магнетосопротивлением, достигающим при комнатной температуре 60–120% [3, 4]. Вместе с тем электрофизические свойства и магнитные характеристики пленок таких материалов во многом зависят от микроструктуры, размеров и состава частиц, составляющих их, то есть от физических параметров, которые в свою очередь определяются методами и технологическими режимами синтеза самих пленок [5–7].

В двойных перовскитах при образовании точечных дефектов катионы железа могут одновременно находиться в различных спиновых состояниях: низкоспиновом, промежуточном и высокоспиновом [8, 9], и тогда спиновым состоянием катионов Fe и Mo можно управлять путем введения антиструктурных и других точеч-

ных дефектов. При этом наличие нульмерных дефектов в структуре $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ определяется прежде всего условиями синтеза и микроструктурой образцов. Так, в [10–13] показано, что при повышении температуры синтеза образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ наблюдается увеличение ферромагнитного упорядочения спинов электронов из-за роста зерен и уменьшения межзеренных границ, на которых происходит их разупорядочение, что способствует повышению температуры Кюри и намагниченности материала. Однако наряду с улучшением магнитных свойств соединения результаты измерений магнитной восприимчивости при переменном токе, а также температурных зависимостей намагниченности образцов, предварительно охлажденных от комнатной температуры до 4,2 К и затем нагретых в магнитном поле, указывают на наличие в ферромагнитной матрице антиферромагнитных включений и магнитного спинового стекла. Присутствие антиферромагнитных кластеров со средним радиусом 20–30 нм подтверждалось также методом малоуглового рассеяния на нейтронах SANS [14].

Для того чтобы контролируемо управлять спиновым состоянием катионов железа, молибдена и, соответственно, физико-химическими свойствами $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, необходимо изучить магнитный беспорядок материала на нано- и микроуровне. Такие исследования могут помочь в решении проблем, возникающих при разработке магнитоуправляемых устройств для электронной техники, обусловленных прежде всего по-

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (проект № 16-38-50018 мол_нр).

исками надежных методов синтеза. Это позволит воспроизводимым образом получать двойные перовскиты с требуемыми для микроэлектронной промышленности физико-химическими свойствами.

Ранее нами были синтезированы наноразмерные порошки соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ цитрат-гель-методом [15]. В результате рентгенофазового анализа установлено, что степень сверхструктурного упорядочения катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} зависит от условий получения образцов. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определено химическое состояние катионов железа и молибдена в порошках, в результате анализа энергетических спектров получены численные значения энергий связи основных электронных уровней ($\text{Fe}2p$ и $\text{Mo}3d$) и процентное соотношение валентных состояний катионов железа и молибдена в соединении. На основании анализа температурных зависимостей намагниченности выдвинуто предположение о реализации в наноразмерных зернах ферромолибдата стронция метастабильного суперпарамагнитного состояния при температуре ниже 19 К.

В настоящей работе продолжены комплексные исследования наноразмерной магнитной керамики со структурой двойного перовскита на основе соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, в процессе которых устанавливалась взаимосвязь условий получения, микроструктуры и магнитных характеристик образцов для эффективного выбора методов получения материалов, перспективных для устройств спинтроники и магнитоэлектроники.

Образцы и методы исследований

Наноразмерные порошки соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ получали цитрат-гель-методом из концентрированного раствора, состоящего из смеси веществ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ [15]. Растворы с различным значением pH (2, 4, 6, 9), полученные добавлением соответствующего количества этилендиамина в исходный раствор, выпаривали до консистенции масла и затем подвергали многостадийной термической обработке. Сначала проводили отжиг при температуре 373 К, затем нагревали со скоростью 0,4 К/мин до 473 К и выдерживали в течение 18 ч. Образовавшийся осадок в виде пены после мелкого помола отжигали сначала при 773 К в атмосфере кислорода при давлении $0,21 \cdot 10^5$ Па в течение 10 ч, а затем в восстановительной среде, состоящей из смеси газов 5% H_2/Ar , при 1223 К в течение 4 ч.

Серии отжигаемых порошков были обозначены в зависимости от значения pH исходных растворов: SFMO-2 (pH=2), SFMO-4 (pH=4), SFMO-6 (pH=6) и SFMO-9 (pH=9).

Поскольку после термического отжига синтезированные порошки представляли собой агломерированные частицы, они были подвергнуты процедуре диспергирования с помощью ультразвукового гомогенизатора Bandelin HD 2200 в

непрерывном режиме с номинальной мощностью 55%. Для диспергирования готовились взвеси из $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в растворе этилового спирта с различной концентрацией. После этого на установке лазерной диагностики Zetasizer Nano ZS90 фирмы Malvern (Великобритания) проводились измерения размеров частиц порошков.

Рентгенофазовый анализ выполняли при комнатной температуре на установке ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) со скоростью съемки $60^\circ/\text{ч}$. Долю α образующегося в порошке ферромолибдата стронция (ФМС), а также других фаз, оценивали на основании данных рентгенофазового анализа с использованием программы PowderCell. Анализ микроструктуры и элементного состава проводился с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-700F. Для измерения размеров наночастиц использован метод динамического рассеяния света (ДРС).

Магнитные свойства порошков исследовали с помощью универсальной установки фирмы Cryogenic Limited (Великобритания) в диапазоне 4,2–300 К в постоянном магнитном поле с индукцией B до 8 Тл. Для исследования температурных зависимостей удельной намагниченности порошки предварительно охлаждали до 4,2 К и затем проводили нагрев в присутствии магнитного поля.

Результаты исследований и их обсуждение

На основании результатов рентгенофазового анализа было установлено, что полученные после отжига при 773 К порошки являются многофазными и содержат соединения SrMoO_4 , SrCO_3 и Fe_3O_4 (их процентное содержание можно увидеть на рис. 1). При нагреве порошков со скоростью 2 К/мин от 773 до 1273 К происходили фазовые превращения, приводящие к образованию твердого раствора ФМС. При этом, как видно из рис. 1, а, порошок SFMO-2 не получился однофазным (с ростом температуры увеличивалось процентное содержание не только двойного перовскита, но и сопутствующей фазы Sr_3MoO_6), в связи с чем температурные зависимости степени превращения фаз в нем не рассматривались.

Характер рентгеновских рефлексов (их уширение и смещение) указывает на то, что для всех исследованных порошков на начальном этапе взаимодействия образующийся ФМС обогащен железом, и его химическая формула имеет вид $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{6-\delta}$, где $0 < x < 1$. Состав ФМС в ходе протекания химических процессов при постепенном увеличении температуры меняется в сторону увеличения содержания молибдена, что приводит к изменению параметров его кристаллической решетки. Молибден несколько быстрее, чем железо, вступает в реакцию с карбонатом стронция. При температуре 1223 К наблюдаются рентгеновские рефлексы практически только соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

Установлено, что использованный метод позволил синтезировать ФМС со сверхструк-

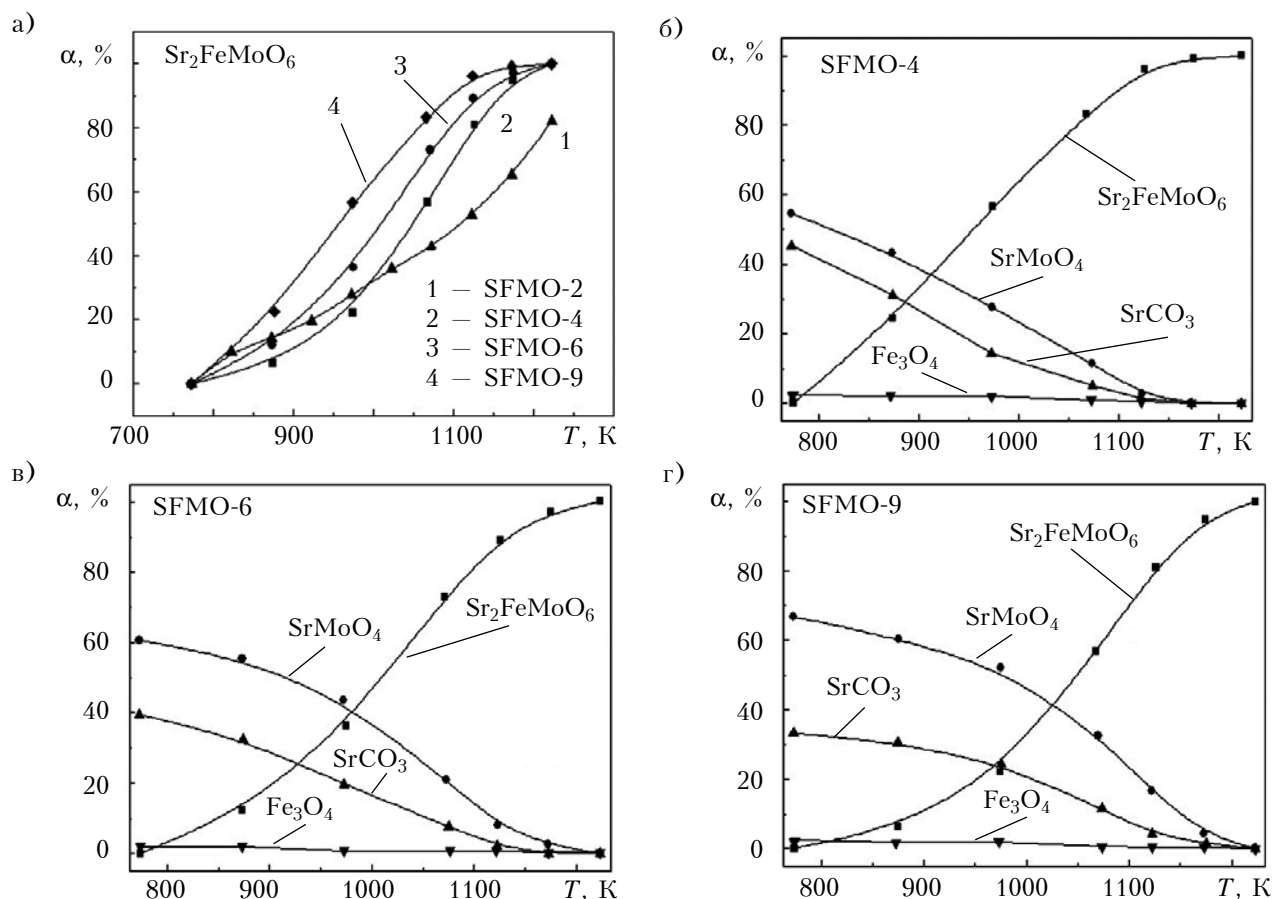


Рис. 1. Изменение с повышением температуры (скорость нагрева 2 К/мин) доли $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ в порошках SFMO-2, -4, -6, -9 (а), а также доли других фаз, содержащихся в этих порошках (б, в, г)

турным упорядочением катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} уже при температуре 1223 К. Это хорошо видно из сопоставления рентгеновских спектров,

представленных на **рис. 2**, где для образцов SFMO-4, -6, -9 появляются рефлексы (011) и (013) сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo различной интенсивности (см. вставку).

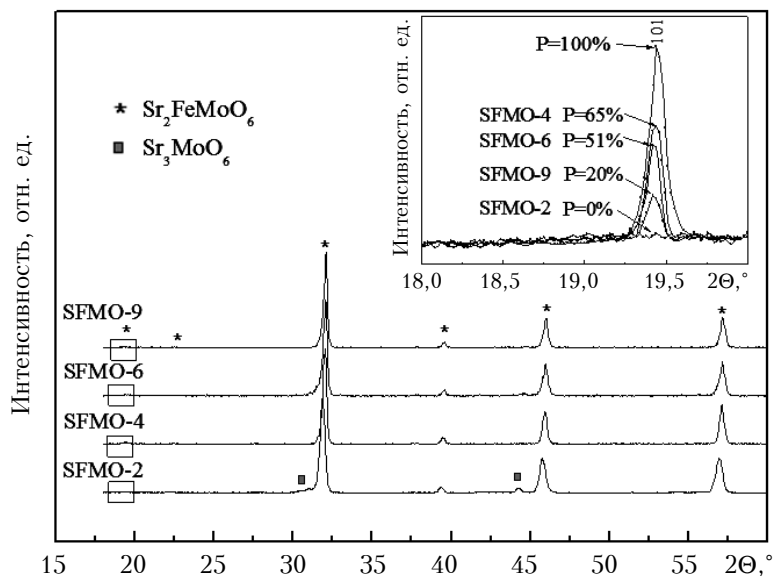


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исследованных порошков, представленные в диапазоне углов $2\theta = 16 - 60^\circ$ (на вставке — в диапазоне $18 - 20^\circ$, пик (011))

При использовании данных рентгеноструктурного анализа и с помощью программы FullProf были получены значения степени сверхструктурного упорядочения P катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} : 0% для SFMO-2; 65% для SFMO-4; 51% для SFMO-6; 20% для SFMO-9.

Электронно-микроскопические исследования порошков после их диспергирования показали, что размер частиц соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ больше в порошках, синтезированных из растворов с более высокими значениями pH. Установлена также тенденция к агрегации зерен $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ при увеличении температуры в процессе отжига порошков, проводимого в политемическом режиме в интервале $T = 300 - 1220$ К.

На **рис. 3** показана морфология зерен ферромolibдата строн-

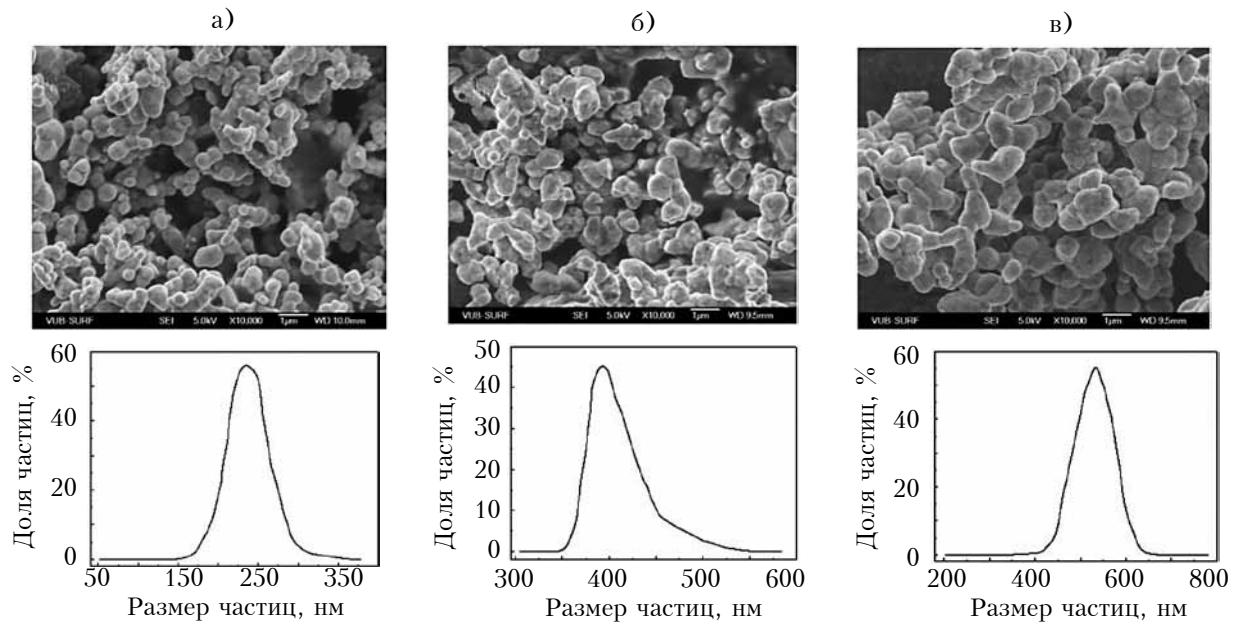


Рис. 3. Микроструктура и распределение частиц по размерам, полученные для порошков SFMO-4 (а), SFMO-6 (б) и SFMO-9 (в) после их отжига в политермическом режиме при $T = 300 - 1220$ К

ция, полученных из растворов с разными pH, а также результаты ДРС-анализа, с помощью которого были установлены размеры частиц порошков. Как видно из рисунка, для SFMO-4 они лежат в диапазоне 150–300 нм, при этом около 50% частиц имеют размер около 240 нм; для SFMO-6 — в диапазоне 350–550 нм с максимальным распределением около 400 нм; для SFMO-9 — в диапазоне 420–640 нм с максимумом распределения 520 нм. Достаточно узкий диапазон, в котором лежат размеры частиц каждого из порошков, указывает на определенную зависимость их микроструктуры и магнитных свойств от условий синтеза.

Анализ температурных зависимостей намагниченности M порошков, измеренных в магнитном поле с магнитной индукцией 0,15 Тл (рис. 4, а),

позволил заключить, что образцы SFMO-4, -6 и -9, имеющие различную степень P сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Мо, являются ферримагнетиками с температурой Кюри 424, 413 и 406 К соответственно (значения T_C определялись с использованием зависимостей $(M/M_0)^2 = f(T)$, как это показано на рис. 4, б). С величиной P хорошо коррелируют значения намагниченности: $M_{\text{SFMO-4}} = 0,46$ мБ/ф.е., $M_{\text{SFMO-6}} = 0,41$ мБ/ф.е. и $M_{\text{SFMO-9}} = 0,36$ мБ/ф.е. при $T = 300$ К.

В порошках, намагниченность которых в достаточной степени однородна, наличие низкоразмерных зерен (с размерами ниже критического $V_{\text{кр}}$ [16, 17]) способствует реализации суперпарамагнитного состояния в ферромолибдате стронция, которое приводит к резкому росту

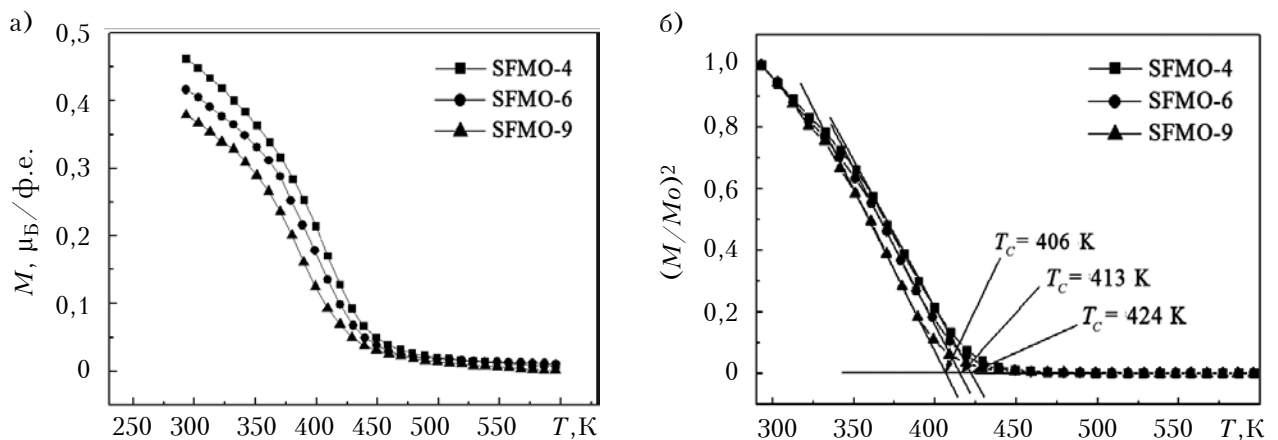


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности порошков SFMO-4, -6 и -9, измеренные в магнитном поле с $B = 0,15$ Тл (а) и температурная зависимость квадрата нормированной намагниченности

намагниченности охлажденных до 4,2 К нанопорошков при включении даже слабого магнитного поля и увеличении температуры до определенного значения T_S . Это обусловлено тем, что величина потенциального барьера образца, помещенного во внешнее магнитное поле, становится выше энергии тепловых колебаний атомов, и поэтому процесс перемагничивания суперпарамагнитных зерен объемом меньше некоторого критического значения происходит когерентно: их спины поворачиваются так, что все время остаются ориентированными параллельно друг другу, тогда как величина магнитного поля недостаточна для перемагничивания несуперпарамагнитных зерен. При увеличении температуры выше T_S наблюдается более плавный рост намагниченности материала, что, скорее всего, обусловлено вкладом в ее величину размороженных спинов электронов несуперпарамагнитных зерен.

Согласно приведенным на рис. 3 распределениям частиц по размерам, количество частиц, размеры которых меньше $V_{кр}$ и, следовательно, обладающих суперпарамагнитными свойствами, в порошке SFMO-4 больше, чем в SFMO-6 и SFMO-9, поэтому и увеличение намагниченности

в нем при включении слабого магнитного поля и последующем нагреве происходит резче: на 29% в SFMO-4; 26% в SFMO-6; 16% в SFMO-9 (рис. 5).

Следует отметить, что суперпарамагнитные свойства в двойном перовските $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, содержащем сферические зерна размером 20–100 нм, наблюдали также и авторы [18].

В процессе исследований было выдвинуто логичное, на первый взгляд, предположение, что магнитно-неоднородное состояние с ферромагнитным упорядочением спинов катионов Fe и Mo ближнего порядка способствует фрустрации обменных связей и реализации состояния спинового стекла в порошках $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, при котором инверсия спинов не изменяет энергию системы в широком интервале температур. Однако исследования это предположение не подтвердили. Проведенная аппроксимация экспериментальных зависимостей намагниченности функцией, представляющей собой сумму функции Ланжевена и функции, отвечающей парамагнитному поведению невзаимодействующих ионов (закон Кюри) с магнитным моментом, равным магнитному моменту иона примеси (см. рис. 6), показала реализацию метастабильного суперпарамагнитного состояния в наноразмерных зернах $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$. Теоретическая зависимость намагниченности от величины напряженности приложенного магнитного поля представлена в следующем виде:

$$M(H, T) = N\mu_B L + \beta H,$$

где N — число невзаимодействующих магнитных частиц в объеме V с магнитным моментом μ ;

L — функция Ланжевена,

$$L = \coth[\mu_B H / (Tk)] - 1/[\mu_B H / (Tk)];$$

k — постоянная Больцмана;

β — коэффициент аппроксимации.

На отсутствие состояния спинового стекла в образцах SFMO-4, -6 и -9 указывают температурные зависимости намагниченности образцов при их нагреве в различных магнитных полях.

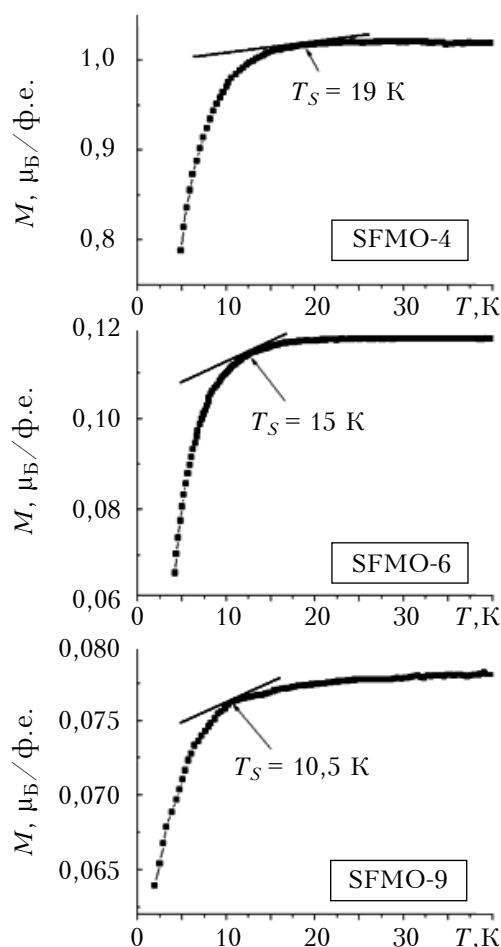


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности исследованных порошков, измеренные при $B = 0,01$ Тл

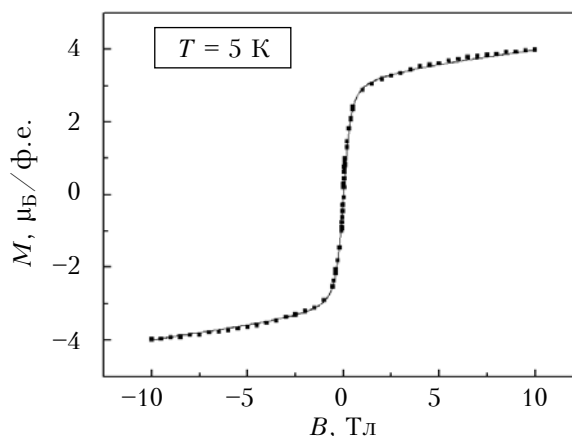


Рис. 6. Аппроксимация экспериментальных значений намагниченности порошка SFMO-4

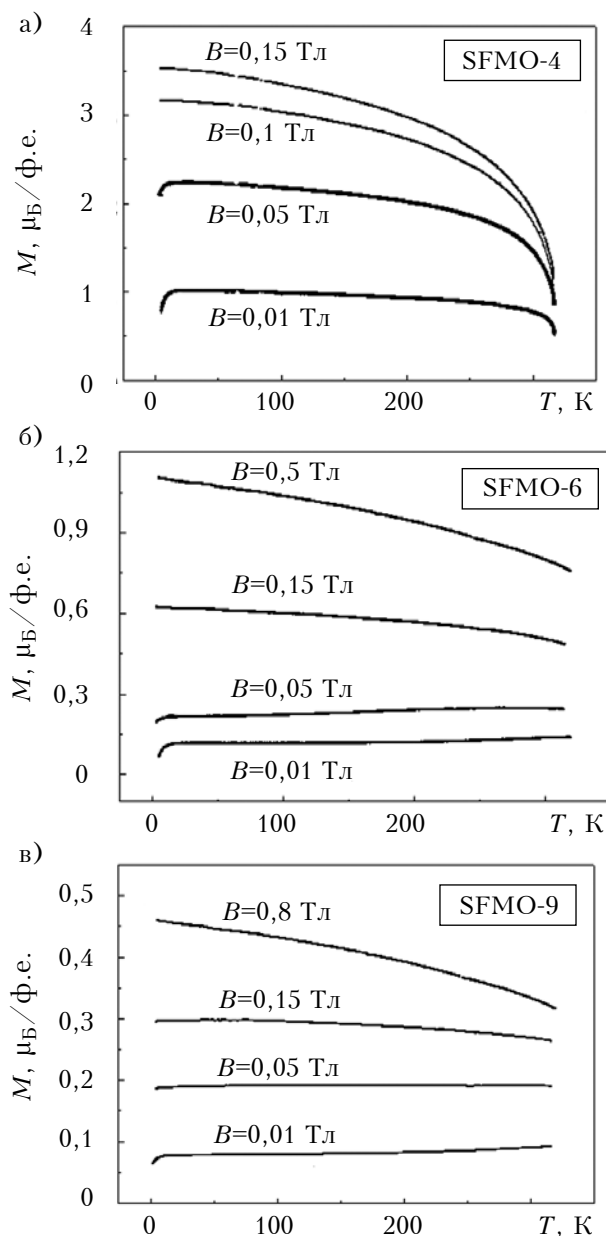


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности исследованных образцов, измеренные при различной величине магнитного поля

Как видно на **рис. 7**, для всех образцов значения T_S зависят от величины B , и с увеличением магнитного поля они сдвигаются в сторону более низких температур, что обусловлено уменьшением величины энергетического барьера при приложении внешнего магнитного поля. Приведенные на рисунке данные указывают на решающую роль индукции магнитного поля в переманчивании $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$: при ее увеличении намагниченность материалов возрастает.

Выводы

Проведенные исследования позволили установить корреляцию условий получения, микроструктуры и магнитных характеристик наноке-

рамики со структурой двойного перовскита на основе соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Полученные результаты открывают перспективы управления эффектами гигантского и туннельного магнетосопротивления, температурой Кюри, намагниченностью насыщения, коэрцитивной силой и степенью сверхструктурного упорядочения путем изменения технологических режимов синтеза ферромolibдата стронция, и помогут в решении ряда проблем, возникающих при разработке магнитоуправляемых устройств для электронной техники, связанных с их стабильностью и надежностью.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Fix T., Barla A., Ulhaq-Bouillet C. et al. Absence of tunnel magnetoresistance in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -based magnetic tunnel junctions // *Chem. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 434, iss. 4-6. — P. 276–279. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2006.12.020>
2. Kovalev L., Yarmolich M., Petrova M. et al. Double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ films prepared by electrophoretic deposition // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2014. — Vol. 6, N 21. — P. 19201–19206. — <http://dx.doi.org/10.1021/am5052125>
3. Niebieskikwiat D., Caneiro A., Sánchez R. D., Fontcuberta J. Oxygen-induced grain boundary effects on magnetotransport properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 64, iss. 18. — P. 1804061–1804064. — <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.180406>
4. Huang Y. H., Lindén J., Yamauchi H., Karppinen M. Large low-field magnetoresistance effect in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ homocomposites // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 86, iss. 7. — P. 0725101–07251013. — <http://dx.doi.org/10.1063/1.1864241>
5. Kalanda N.A., Gorokh G.G., Yarmolich M.V. et al. Magnetic and magnetoresistive properties of Al_2O_3 - $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ - Al_2O_3 nanoheterostructures // *Phys. Solid State.* — 2016. — Vol. 58, iss. 2. — P. 341–349. — <http://dx.doi.org/10.1134/S1063783416020128>
6. Shinde S.R., Ogale S.B., Greene R.L. et al. Thin films of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Growth, optimization, and study of the physical and magnetotransport properties of films grown on single-crystalline and polycrystalline SrTiO_3 substrates // *J. Appl. Phys.* — 2003. — Vol. 93, iss. 3. — P. 1605–1612. — <http://dx.doi.org/10.1063/1.1533831>
7. Santiso J., Figueras A., Fraxedas J. Thin films of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ grown by pulsed laser deposition: preparation and characterization // *Surf. Interface Anal.* — 2002. — Vol. 33, iss. 33. — P. 676–680. — <http://dx.doi.org/10.1002/sia.1435>
8. Sarma D. D., Mahadevan P., Ray S., Kumar A. Electronic Structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85, iss. 12. — P. 2549–2552. — <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.2549>
9. Klencsár Z., Németh Z., Vértés A. et al. The effect of cation disorder on the structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2004. — Vol. 281, iss. 1. — P. 115–123. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.04.097>
10. 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 $\text{SrO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MoO}_3$ // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2004. — Vol. 87, iss. 7. — P. 1330–1335. — <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb07730.x>

11. Kang J.-S., Kim J. H., Sekiyama A. et al. Bulk-sensitive photoemission spectroscopy of $A_2\text{FeMoO}_6$ double perovskites ($A=\text{Sr}, \text{Ba}$) // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 66, iss. 11. — P. 1131051-11310514. — <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.113105>

12. Kalanda N.A., Kovalev L.V., Waerenborgh J.C. et al. Interplay of superstructural ordering and magnetic properties of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskite // Science of Advanced Materials. — 2015. — Vol. 7, N 3. — P. 446–454. — <http://dx.doi.org/10.1166/sam.2015.2134>

13. Topwal D., Sarma D. D., Kato H. et al. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($-1 \leq x \leq 0.25$) // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 73, iss. 9. — P. 0944191-0944195. — <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094419>

14. Kobayashi K.-I., Kimura T., Sawada H. et al. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure // Nature. — 1998. — Vol. 395. — P. 677–680. — <http://dx.doi.org/10.1038/27167>

15. Ярмолич М.В., Каланда Н.А., Демьянов С.Е. и др. Магнетизм в наноразмерных порошках ферромольбдата стронция // Доклады БГУИР. — 2016. — №3(97). — С. 63–68.

16. Фролов Г.И., Бачина О.И., Завьялова М.М., Равочкин С.И. Магнитные свойства 3d-металлов // ЖТФ. — 2008. — Т. 78, вып. 8. — С. 101–106.

17. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строения и свойства // Усп. хим. — 2005. — Т. 74, вып. 6. — С. 539–574.

18. Suominen T., Raittila J., Salminen T. et al. Magnetic properties of fine SFMO particles: Superparamagnetism // J. Magn. Magn. Mater. — 2007. — Vol. 309, iss. 2. — P. 278–284. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.016>

Дата поступления рукописи
в редакцию 05.04 2016 г.

М. В. ЯРМОЛИЧ^{1, 3}, к. ф.-м. н. Н. А. КАЛАНДА¹, д. ф.-м. н. С. Е. ДЕМЬЯНОВ¹,
к. ф.-м. н. М. В. СИЛИБИН³, к. т. н. Г. Г. ГОРОХ^{2, 4}

Білорусь, м. Мінськ, ¹НПЦ НАН Білорусі з матеріалознавства, ²БГУІР;
Росія, м. Москва, ³НДУ «МІЕТ», м. Санкт-Петербург, ⁴Університет ІТМО

E-mail: jarmolich@physics.by, kalanda@physics.by, demyanov@physics.by,
pcfme@miee.ru, gorokh@bsuir.by

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОПОРОШКІВ ФЕРРОМОЛІБДАТУ СТРОНЦІЮ З ВИСОКИМ СТУПЕНЕМ НАДСТРУКТУРНОГО УПОРЯДКУВАННЯ ДЛЯ СПІНТРОНІКИ

Нанорозмірну магнітну кераміку зі структурою подвійного перовскіту на основі сполук ферромольбдату стронцію (ФМС) $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ синтезовано цитрат-гель-методом з сумісних розчинів з різним значенням рН. Встановлено кореляційну залежність швидкості і ступеня фазових перетворень ФМС внаслідок високотемпературного відпалу. Показано, що на магнітний стан кераміки впливає мікроструктура порошку ФМС і ступінь надструктурного впорядкування катіонів Fe^{3+} , Mo^{5+} , яка істотно залежить від рН вихідного розчину. Встановлено, що при меншій величині рН утворюються наночастинки з більшою мікроструктурною і магнітною однорідністю, а також меншою магнітною анізотропією. Визначено оптимальні умови синтезу нанопорошків ФМС, що дозволяють здійснювати спрямовану зміну фазового складу синтезованої нанорозмірної кераміки з відтворюваними фізико-хімічними властивостями.

Ключові слова: ферромольбдат стронцію, цитрат-гель-метод, надструктурне впорядкування катіонів, намагніченість, суперпарамагнітний стан.

DOI: 10.15222/TKEA2016.2-3.41
UDC 544.015.4+537.621.5+ 537.9

M. V. YARMOLICH^{1, 2}, N.A. KALANDA¹,
S. E. DEMYANOV¹, M.V. SILIBIN²,
G.G. GOROKH^{3, 4}

Belarus, Minsk, ¹Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus,
²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics;
Russia, Moscow, ³National Research University of Electronic Technology “MIET”,
St. Petersburg, ⁴ITMO University

E-mail: jarmolich@physics.by, kalanda@physics.by, demyanov@physics.by,
pcfme@miee.ru, gorokh@bsuir.by

SYNTHESIS AND STUDY OF STRONTIUM FERROMOLYBDATE NANOPOWDERS WITH HIGH DEGREE OF SUPERSTRUCTURAL ORDERING FOR SPINTRONICS

The metal oxide compounds $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ systems with an ordered double perovskite structure due to their unique and extremely important magnetotransport and magnetic properties are among the most promising materials

for spintronic devices. In the present work, we investigated the correlation between the citrate-gel synthesis conditions (pH of initial solutions and annealing temperature) and the microstructure, phase transformations and magnetic properties of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ nanopowders. According to the results the average grain size of the powders in the dispersion grows from 250 to 550 nm with increasing of pH values. Single-phase nanosized $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ powders had various degrees of superstructural ordering of Fe^{3+} and Mo^{5+} ($P = 65\%$ for pH = 4, $P = 51\%$ for pH = 6 and $P = 20\%$ for pH = 9). With increasing of pH, the Fe^{2+} concentration increases from 63% to 72%, and the Fe^{3+} concentration drops from 37% to 28%. According to the results of investigations of magnetization temperature dependence in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ powders a metastable superparamagnetic state was established at $T_S < 19$ K in low-dimensional grains. An optimized synthesis procedure, based on an initial solution of pH = 4, has allowed obtaining a single-phase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ compound having grain size in the range of 50–120 nm and a superstructural ordering of iron and molybdenum cations of 88%. The optimum conditions of synthesis of nanopowders strontium ferromolybdate allow for the directional change of the phase composition of the synthesized nanosized ceramic with reproducible physical and chemical properties.

Keywords: strontium ferromolybdate, citrate-gel method, superstructural ordering, redistribution of the electron density, magnetization, superparamagnetic state.

REFERENCES

1. 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, iss. 4-6, pp. 276-279. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2006.12.020>
2. Kovalev L., Yarmolich M., Petrova M., Ustarroz J., Terryn H., Kalanda N., Zheludkevich M. Double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ films prepared by electrophoretic deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, no. 21, pp. 19201-19206. <http://dx.doi.org/10.1021/am5052125>
3. Niebieskikwiat D., Caneiro A., Sánchez R. D., Fontcuberta J. Oxygen-induced grain boundary effects on magnetotransport properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64, iss. 18, pp. 1804061-1804064. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.180406>
4. Huang Y.H., Lindén J., Yamauchi H., Karppinen M. Large low-field magnetoresistance effect in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ homocomposites. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 86, iss. 7, pp. 0725101-07251013. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1864241>
5. Kalanda N.A., Gorokh G.G., Yarmolich M.V., Lozovenko A.A., Kanyukov E.Yu. Magnetic and magnetoresistive properties of Al_2O_3 - $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ - Al_2O_3 nanoheterostructures. *Phys. Solid State*, 2016, vol. 58, iss. 2, pp. 341-349. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063783416020128>
6. Shinde S.R., Ogale S.B., Greene R.L., Venkatesan T., Tsoi K., Cheong S.-W., Millis A.J. Thin films of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Growth, optimization, and study of the physical and magnetotransport properties of films grown on single-crystalline and polycrystalline SrTiO_3 substrates. *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 93, iss. 3, pp. 1605-1612. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1533831>
7. Santiso J., Figueras A., Fraxedas J. Thin films of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ grown by pulsed laser deposition: preparation and characterization. *Surf. Interface Anal.*, 2002, vol. 33, iss. 33, pp. 676-680. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.1435>
8. Sarma D. D., Mahadevan P., Ray S., Kumar A. Electronic Structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, vol. 85, iss. 12, pp. 2549-2552. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.2549>
9. Klencsár Z., Németh Z., Vértés A., Kotsis I., Nagy M., Cziráki Á., Ulhaq-Bouillet C., Pierron-Bohnes V., Vad K., Mészáros S., Hák J. The effect of cation disorder on the structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, vol. 281, iss. 1, pp. 115-123. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.04.097>
10. 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 $\text{SrO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MoO}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, vol. 87, iss. 7, pp. 1330-1335. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb07730.x>
11. Kang J.-S., Kim J. H., Sekiyama A., Kasai S., Suga S., Han S. W., Kim K. H., Muro T., Saitoh Y., Hwang C., Olson C. G., Park B. J., Lee B. W., Shim J. H., Park J. H., Min B. I. Bulk-sensitive photoemission spectroscopy of A_2FeMoO_6 double perovskites (A=Sr, Ba). *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 66, iss. 11, pp. 1131051-11310514. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.113105>
12. 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. *Science of Advanced Materials*, 2015, vol. 7, no. 3, pp. 446-454. <http://dx.doi.org/10.1166/sam.2015.2134>
13. Topwal D., Sarma D. D., Kato H., Tokura Y., Avignon M. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($-1 \leq x \leq 0.25$). *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 73, iss. 9, pp. 0944191-0944195. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094419>
14. Kobayashi K.-I., Kimura T., Sawada H., Terakura K., Tokura Y. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, 1998, vol. 395, pp. 677-680. <http://dx.doi.org/10.1038/27167>
15. Yarmolich M.V., Kalanda N.A., Dem'yanov S.E., Gurskii L.I., Kovalev L.V., Galyas A.I. [Magnetism in nanoscale powders of ferro strontium molybdate]. *Doklady BGUIR*, 2016, no. 3(97), pp. 63-68. (Rus)
16. Frolov G. I., Bachina O. I., Zav'yalova M. M., Ravochkin S. I. Magnetic properties of nanoparticles of 3d metals. *Technical Physics*, 2008, vol. 53, iss. 8, pp. 1059-1064. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063784208080136>
17. Gubin S. et al. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*, 2005, vol. 74, iss. 6, pp. 489-520. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>
18. Suominen T., Raittilä J., Salminen T., Schlesier K., Lindén J., Paturi P. Magnetic properties of fine SFMO particles: Superparamagnetism. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, vol. 309, iss. 2, pp. 278-284. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.016>