

УДК 537.621.5: 537.9

## МАГНЕТИЗМ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКАХ ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ

М.В. ЯРМОЛИЧ<sup>1</sup>, Н.А. КАЛАНДА<sup>1</sup>, С.Е. ДЕМЬЯНОВ<sup>1</sup>,  
А.Л. ГУРСКИЙ<sup>2</sup>, Л.В. КОВАЛЕВ<sup>1</sup>, А.И. ГАЛЯС<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»  
П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 28 января 2016

Цитрат-гель методом при pH = 4, 6, 9 были получены однофазные наноразмерные порошки Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub> с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe<sup>3+</sup> и Mo<sup>5+</sup>. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в полученных порошках Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub> установлено смешанное валентное состояние катионов железа и молибдена, при котором с увеличением pH концентрация Fe<sup>2+</sup> растет, а концентрация Fe<sup>+3</sup> падает. Согласно данным температурных зависимостей намагниченностей, выполненных в ZFC и FC режимах в порошках ферримагнетика Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub>, установлено нестабильное суперпарамагнитное состояние при T < 19 К. Обнаружено, что внешнее магнитное поле стимулирует переход в наноразмерных зернах из метастабильного суперпарамагнитного состояния в стабильное выше некоторого значения индукции магнитного поля, превышающей по величине минимальное поле анизотропии. При этом в порошках при pH = 4, количество наноразмерных зерен больше, чем в pH = 6, 9, что обусловило их большую намагниченность при T = (4,2–19) К.

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

### Введение

В полуметаллических ферримагнетиках Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub> наблюдается многообразие магнитных состояний, которые обусловлены взаимосвязью орбитальных, зарядовых, спиновых и решеточных степеней свободы [1, 2]. Ферримагнитная структура формируется за счет упорядочения спинов электронов железа и молибдена в плоскостях Fe/Mo, пересекающихся под углом 120°. При отсутствии точечных дефектов, идеальная структура имеет длинноцепочечное сверхструктурное упорядочение (P) катионов -Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>-Mo<sup>5+</sup> – с высокими значениями величины намагниченности насыщения (M<sub>S</sub>), приближающейся к теоретической 4,0 μ<sub>B</sub>/ф.е. Уменьшение M<sub>S</sub> свидетельствует о наличии антиструктурных дефектов типа Fe<sub>Mo</sub>, Mo<sub>Fe</sub> [3], а теоретические расчеты, проведенные в работах [4–7], предсказывают возможность появления антиферромагнитного упорядочения в цепочках Fe-O-Fe и парамагнитного в цепочках Mo-O-Mo.

Наличие подобных дефектов в структуре Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub> определяется, прежде всего, условиями синтеза, которые влияют на магнитные свойства двойного перовскита, так же как и наноразмерный масштаб зерен и их форма. Уменьшение размера зерен способствует увеличению эффективного магнитного момента катионов на поверхности зерна, в то время как в объеме зерна магнитный момент делокализован, что приводит к более низким значениям его намагниченности [6–7].

В связи с этим, синтез двойного перовскита цитрат-гель методом в виде наноразмерного порошка и анализ результатов измерений температурной зависимости намагниченности позволят определить степень магнитного упорядочения в соединении  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . Изучение магнитного беспорядка будет способствовать контролируемому управлению спиновым состоянием катионов железа, молибдена и, соответственно, физико-химическими свойствами  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . Данное исследование ускорит решение ряда проблем, возникающих при разработке магнитоуправляемых устройств для электронной техники, связанных с их стабильностью и надежностью.

### Методика эксперимента

При синтезе наноразмерных порошков соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  цитрат-гель методом в качестве исходных реагентов использовались реагенты марки «ОСЧ»:  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  и моногидрат лимонной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Для получения коллоидного золя проводилось смешивание водных растворов нитратов стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в мольном отношении катионов:  $(2\text{Sr})/(\text{Fe})$ . Лимонная кислота добавлялась в раствор в мольном отношении: 6,5 (лимонная кислота) / (Fe). После этого готовая водная смесь  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  была добавлена в раствор нитратов стронция и железа в мольном отношении (Mo) / (Fe). Затем при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки ИКА С-MAG HS7 добавлялся этилендиамин до тех пор, пока значения pH раствора не становились равными 2, 4, 6 и 9. После этого проводилось выпаривание вещества при температуре 353 К. Полученный осадок помещался в печь при температуре 373 К с последующим нагревом со скоростью 0,4 град/мин до 473 К и выдержкой в течение 18 ч, а затем охлаждался в режиме выключенной термоустановки. На данном этапе была получена твердая пена, которая размельчалась и после этого подвергалась термообработке при 773 К в атмосфере кислорода давлением  $p_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot 10^5$  Па в течение 10 ч. Окончательный отжиг, позволивший синтезировать  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , осуществлялся в восстановительной среде смеси газов 5%  $\text{H}_2$  / Ar в несколько этапов при окончательном отжиге при  $T = 1223$  К в течение 4 ч. Серии полученных порошков в зависимости от значения pH исходных растворов обозначены: SFMO-2 (pH = 2), SFMO-4 (pH = 4), SFMO-6 (pH = 6) и SFMO-9 (pH = 9).

Степень сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена ( $P$ ) рассчитывалась методом Ритвельда с использованием программного обеспечения PowderCell, FullProf на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН-3 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре со скоростью съемки  $60^\circ/\text{ч}$ .

Валентное состояние катионов Fe и Mo определялось методом рентгеновской фотоэлектронной микроскопии (РФЭС) с использованием фотоэлектронного спектрометра марки PHI 5600 (Physical Electronics) с монохроматическим источником рентгеновского излучения  $\text{AlK}\alpha$  1486,6 эВ в вакууме  $7,5 \cdot 10^{-10}$  Торр. Анализируемая поверхность составляла 800  $\text{мкм}^2$ , угол между анализатором и поверхностью образца равнялся  $45^\circ$ . Энергия связи была откалибрована относительно пика C 1s при 284,9 эВ, связанного с поверхностным загрязнением образца, для предотвращения эффекта заряжения. Для обработки данных использовалась программа PHI Multipack 9,3.

Магнитные свойства образцов изучались на универсальной установке «Cryogenic Limited» в температурном диапазоне 4,2–300 К в магнитном поле до 8 Тл. Температурные зависимости намагниченности измерялись в режимах: предварительно охлажденных от 300 до 4,2 К в магнитном поле (FC – field cooling) или без него (ZFC – zero-field cooling) с последующим нагревом до 300 К в интервале магнитных полей 0,01–0,5 Тл.

### Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенофазового анализа образцы SFMO-4, 6 и 9 являются однофазными с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  ( $P = 65\%$  для SFMO-4,  $P = 51\%$  для SFMO-6 и  $P = 20\%$  для SFMO-9) и характеризуются тетрагональной симметрией элементарной ячейки  $I4/m$ . В связи с тем, что синтезировать однофазный порошок SFMO-2 так и не удалось ( $P = 0$ ), то в дальнейшем данный образец не

рассматривался (рис. 1, *a*, *б*). Увеличение разупорядочения шахматного порядка в размещении атомов Fe и Mo в кристаллической структуре двойного перовскита способствует уменьшению амплитудной величины рентгеновского рефлекса (101) (рис. 1, *б*).

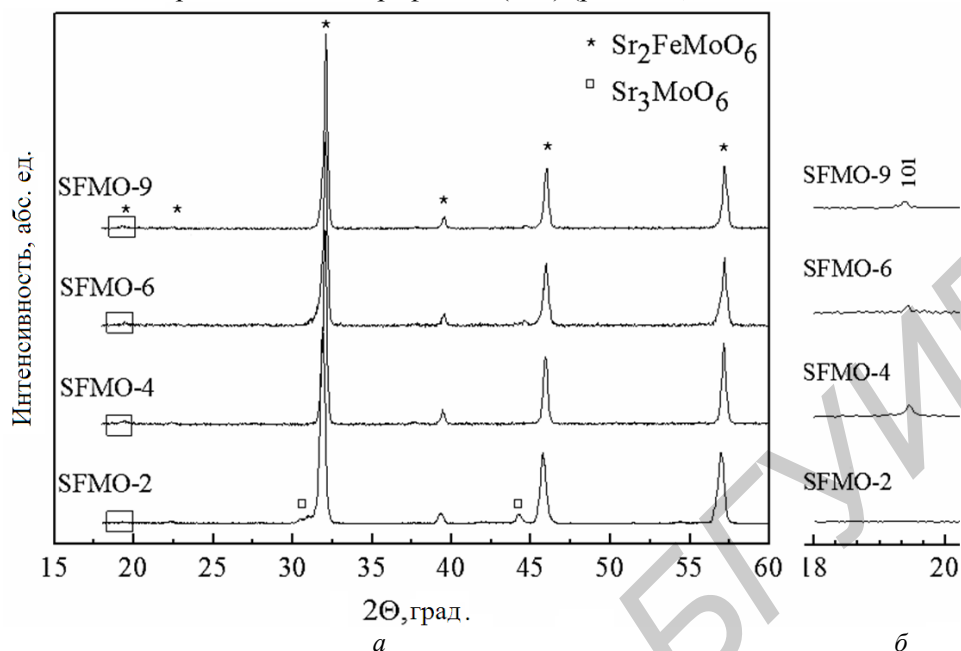


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6\text{-}\delta$ , синтезированные при различных pH и представленные в диапазоне углов: *a* – 16–60 град; *б* – 18–20 град (пик (101))

Уменьшение величины  $P$  с ростом значений pH является следствием перераспределения электронной плотности и переходу части катионов железа и молибдена в более низкоспиновые состояния  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ , что, в свою очередь, уменьшает степень заселенности  $e_g$  орбиталей катионов железа. Понижение количества катионов  $[\text{Fe}^{2+}]$  и  $[\text{Mo}^{6+}]$  с увеличением  $P$  обосновывается следующими результатами. При анализе химического состояния катионов железа и молибдена в порошках SFMO-4, 6, 9 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что остовный уровень Fe2p является спин-орбитальным дублетом и состоит из двух Fe2p3/2 и Fe2p1/2-подуровней, а остовный уровень Mo3d – из Mo3d5/2 и Mo3d3/2 (рис. 2). После разложения рентгеновских фотоэлектронных спектров железа установлено, что спектр остовного уровня железа Fe2p представляет собой суперпозицию четырех компонент – двух для 2p3/2 подуровня и двух для 2p1/2-подуровня, указывающие на наличие  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  валентных состояний.

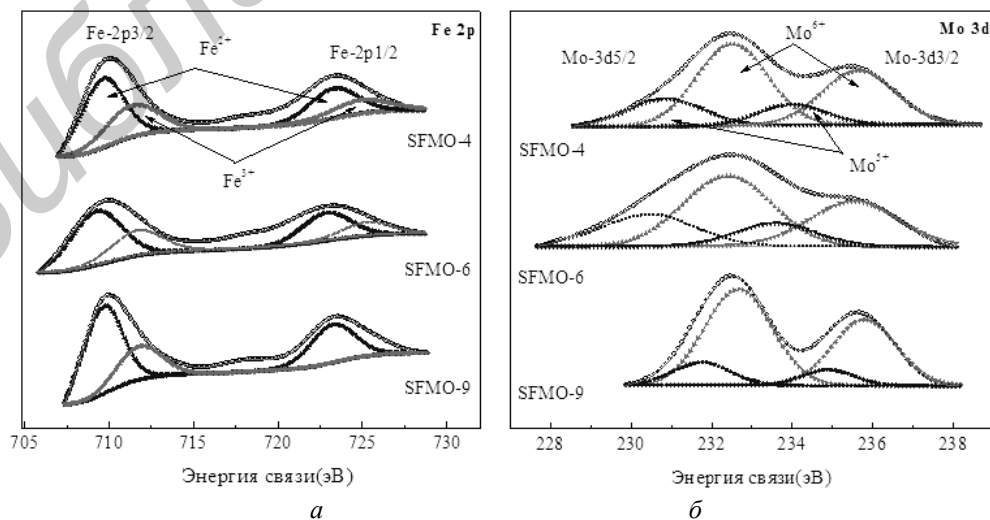


Рис. 2. РФЭС-спектры остовных уровней: *a* – Fe 2p; *б* – Mo 3d порошков SFMO-4, 6 и 9

Таблица 1. Энергия связи  $E_{св}$  остовных электронных уровней Fe2p и Mo3d и процентное соотношение валентных состояний катионов железа и молибдена в соединении Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub>, полученного при различных pH

Исследуемый образец	$E_{св}$ (Mo3d <sub>5/2</sub> ), эВ		$E_{св}$ (Fe2p <sub>3/2</sub> ), эВ	
	Mo <sup>6+</sup>	Mo <sup>5+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
SFMO-4	232,51 (68 %)	230,86 (32 %)	709,63 (63 %)	711,35 (37 %)
SFMO-6	232,40 (73 %)	230,46 (27 %)	709,25 (67 %)	711,71 (33 %)
SFMO-9	232,67 (79 %)	231,76 (21 %)	709,66 (72 %)	711,79 (28 %)

При обработке энергетических спектров железа расстояние между дублетами задавалось равным 13,6 эВ и отношение пиков (Fe2p<sub>3/2</sub>)/(Fe2p<sub>1/2</sub>) составляло 2/1 [8]. При этом при разложении спектра фотоэлектронной эмиссии иона Fe2p в порошках SFMO-4, 6 и 9 установлено наличие спектральных особенностей, отвечающих росту энергии связи для Fe<sup>2+</sup>, а также концентрации Fe<sup>2+</sup> с увеличением pH (табл. 1). В противоположность с ростом pH энергия связи катионов Fe<sup>3+</sup> и их концентрация падает. Аналогичная ситуация наблюдалась и для смешанного валентного состояния молибдена: спектр Mo3d представляет собой суперпозицию четырех компонент – двух для Mo3d<sub>3/2</sub> и двух для Mo3d<sub>5/2</sub>, указывающие на Mo<sup>5+</sup> и Mo<sup>6+</sup> валентные состояния. При обработке энергетических спектров молибдена расстояние между дублетами задавалось равным 3,13 эВ и отношение пиков (Mo3d<sub>5/2</sub>)/(Mo3d<sub>3/2</sub>) составляло 3/2 [8].

При увеличении [Fe<sup>2+</sup>] и возрастании концентрации антиструктурных дефектов [Fe]<sub>Mo</sub> и [Mo]<sub>Fe</sub> повышается вероятность образования кластеров типа Fe-O-Fe и Mo-O-Mo. В этом случае катион Fe, находящийся в узле Mo, окружен катионами Fe, что приводит к реализации сверхобменного взаимодействия по механизму Крамерса-Андерсона. Это происходит потому, что в обменных взаимодействиях диамагнитный катион Mo<sup>6+</sup>(4d<sup>0</sup>) не участвует и между ионами Fe<sup>2+</sup>(3d<sup>6</sup>), имеющими меньший магнитный момент, чем ионы Fe<sup>3+</sup>(3d<sup>5</sup>), возможны только отрицательные обменные взаимодействия с формированием антипараллельного упорядочения магнитных моментов и формирование антиферромагнитных кластеров [9–11].

На формирование антиферромагнитных кластеров, снижающих вероятность образования ферромагнитного упорядочения дальнего порядка и понижающих значения намагниченности образцов, указывают зависимости  $M(T)$ , выполненные в ZFC и FC режимах. Резкое увеличение намагниченности порошков SFMO-4, 6, 9, у которых обменные силы обеспечивают однородную намагниченность вдоль оси анизотропии, в низкотемпературной области при  $T = (4,2–19)$  К на температурных зависимостях ZFC указывает на реализацию суперпарамагнитного состояния в двойном перовските Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub> (рис. 3). Данный эффект наиболее выражен для SFMO-4 по сравнению с SFMO-9 и SFMO-6.

Так при включении магнитного поля с магнитной индукцией  $B = 0,01$  Тл при  $T = 4,2$  К с последующим их нагревом до  $T < 19$  К на зависимостях ZFC вследствие перехода наноразмерных зерен в суперпарамагнитное состояние происходит резкое увеличение намагниченности образцов SFMO-4, 6, 9 до  $T_S$ . При этом температура  $T_S$  является критической точкой разграничивающей области с различными магнитными состояниями. При температурах  $T < T_S$  в случае ZFC-измерений при условии  $\Delta E/k_B T \geq 1$  наблюдается метастабильное суперпарамагнитное состояние частиц со временем релаксации  $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T)$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\Delta E$  – энергетический барьер для перемагничивания наноразмерных зерен,  $T$  – температура,  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель. При  $T = T_S$  система переходит в стабильное суперпарамагнитное состояние, тогда как ферромагнитное все еще остается метастабильным, заблокированным энергией магнитной анизотропии. Из-за неоднородности распределения частиц по размерам, формам и, соответственно, по величинам полей магнитной анизотропии, изменение магнитного состояния в SFMO-4, SFMO-6 и SFMO-9 происходит в интервале температур  $\Delta T = T_S - T_B$  (рис. 3). В данном случае  $T_B$  – температура блокировки, при которой замораживаются магнитные моменты у частиц максимального размера. Замечено, что с ростом индукции магнитного поля, температуры блокировки смещаются в сторону низких температур, что указывает на определяющую роль внешнего магнитного поля на процесс формирования магнитного состояния в порошках SFMO-4, 6 и 9 (табл. 2). В этом случае интервал температур  $\Delta T = T_S - T_B$  сужается, причем температура  $T_B$  в большей степени зависит от индукции магнитного поля, чем  $T_S$ , что обусловлено неоднородным распределением частиц по размерам. Наименьшие величины  $\Delta T = 120$  К наблюдали для SFMO-4, что указывает на большую микроструктурную и магнитную однородность, а также меньшую величину магнитной анизотропии.

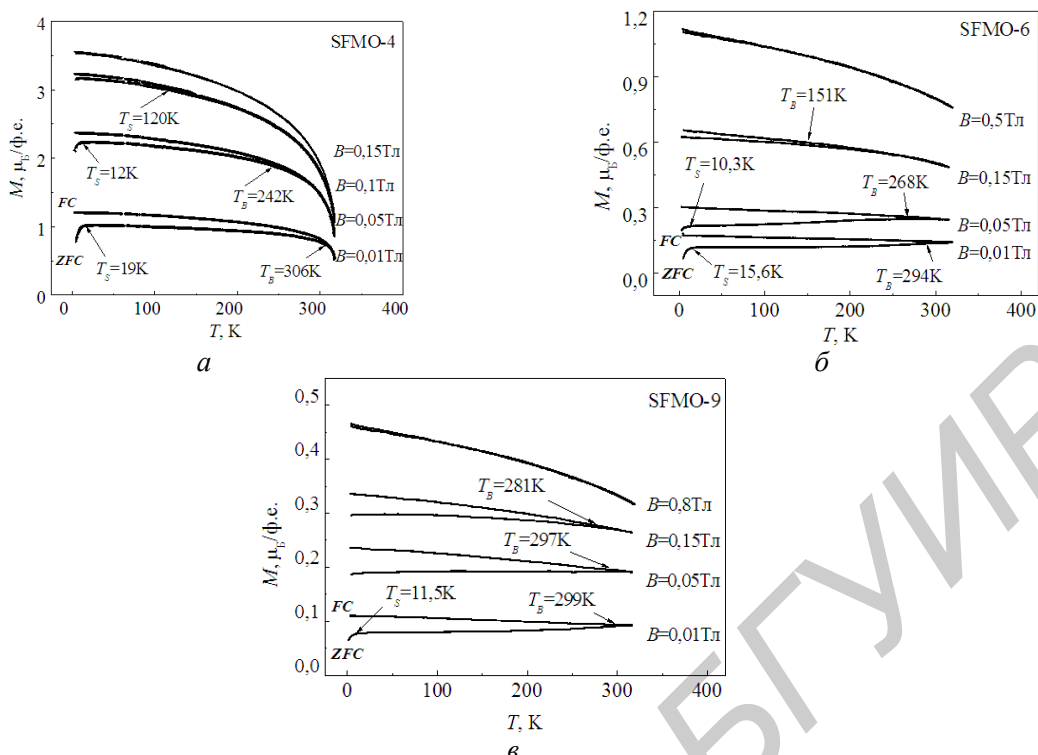


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности порошков: а – SFMO-4; б – SFMO-6; в – SFMO-9, измеренных в ZFC и FC режимах

Таблица 2. Зависимости температур блокировки низкоразмерных частиц порошков состава  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , синтезированных при различных pH, от величины индукции внешнего магнитного поля

$B_s$ , Тл	$T_B$ , К	$T_S$ , К	$\Delta T = T_B - T_S$ , К
SFMO-4			
0,01	306	19	287
0,05	242	12	230
0,1	120	0	120
0,15	0	0	0
SFMO-6			
0,01	294	15,6	278,4
0,05	268	10,3	257,7
0,15	151	0	151
0,5	0	0	0
SFMO-9			
0,01	299	10,5	299
0,08	299	0	299
0,12	281	0	281

### Заключение

Цитрат-гель методом при pH = 4, 6, 9 были получены однофазные наноразмерные порошки  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  ( $P = 65\%$  для pH = 4,  $P = 51\%$  для pH = 6 и  $P = 20\%$  для pH = 9). Согласно данным РФЭС анализа в полученных порошках установлено смешанное валентное состояние катионов железа и молибдена при котором с увеличением pH концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  растет от 63 % до 72 %, а концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  падает с 37 % до 28 %. Согласно данным температурных зависимостей намагниченностей, выполненных в ZFC и FC режимах, в порошках ферримагнетика  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  обнаружено метастабильное суперпарамагнитное состояние при  $T < 19$  К в наноразмерных зернах. Установлено, что внешнее магнитное поле стимулирует переход в наноразмерных зернах из метастабильного суперпарамагнитного состояния в стабильное выше некоторого значения индукции магнитного поля, превышающей по величине минимальное поле анизотропии. При этом в порошках при pH = 4 количество наноразмерных зерен значительно больше, чем в pH = 6, 9, что обусловило их большую намагниченность при  $T = (4,2-19)$  К.

## MAGNETISM IN THE NANOSIZED STRONTIUM FERROMOLYBDATE

M.V. YARMOLICH, N.A. KALANDA, S.E. DEMYANOV,  
L.I. HURSKI, L.V. KOVALEV, A.I. GALYAS

### Abstract

Single-phase nanosized  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  powders were synthesized by citrate-gel method at pH = 4, 6, 9, with various degrees of superstructural ordering of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mo}^{5+}$  cations ( $P = 65\%$  for pH = 4,  $P = 51\%$  for pH = 6 and  $P = 20\%$  for pH = 9). According to the XPS analysis results, mixed valence state of cations iron and molybdenum was established. With increasing of pH, the  $\text{Fe}^{2+}$  concentration value rises from 63 % to 72 %, whereas the  $\text{Fe}^{3+}$  concentration drops from 37 % to 28 %. According to the results of investigations of magnetization temperature dependence performed in ZFC (zero-field cooling) and FC (field cooling) modes a metastable superparamagnetic state in low-dimensional grains of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  ferrimagnetic powders at  $T < 19$  K was established. In powders with pH = 4 the number of low dimensional grains is significantly larger than powders with pH = 6 and 9. This has led to their large magnetization value at  $T = (4,2-19)$  K.

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

### Список литературы

1. Serrate D., De Teresa J. M., Ibarra M.R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. Vol. 19. P. 1–86.
2. Sarma D. D., Mahadevan P., Ray S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85 (12). P. 2549–2552.
3. Klencsár Z., Németh Z., Vértés A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 281. P. 115–123.
4. Rager J., Zipperle M., Sharma A. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. Vol. 87. P. 1330–1335.
5. Kang J. S., Kim J. H., Sekiyama A. et al. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. P. 113105.
6. Kalanda N.A., Kovalev L.V., Waerenborgh J.C. et al. // SAM. 2015. Vol. 7. P. 446–454.
7. Topwal D., Sarma D. D., Kato H. et al. // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 0944191–0944195.
8. Wagner C., Moulder J., Muilenberg G. et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy. MN, 1979.
9. Kovalev L. V., Yarmolich M. V., Petrova M. L. et al. // J. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6 (21). P. 19201–19206.
10. Falcón H, Barbero J.A, Araujo G. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2004. Vol. 53 (1). P. 37–45.
11. Rager J., Zipperle M., Sharma A. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2004 Vol.87. P. 1330–1335.