

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 3 2016
СЕРЫЯ ФІЗІКА-ТЭХНІЧНЫХ НАВУК

УДК 537.638.212:538.955:537.9

М. В. ЯРМОЛИЧ, Н. А. КАЛАНДА

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ
В НАНОРАЗМЕРНЫХ ЗЕРНАХ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$**

*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь,
e-mail: jarmolich@physics.by, kalanda@physics.by*

Однофазные наноразмерные порошки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ синтезированы цитрат-гель-методом при pH = 4, 6, 9 с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} ($P = 65\%$ для pH = 4, $P = 51\%$ для pH = 6 и $P = 20\%$ для pH = 9). Интервал значений размера зерен для всех порошков составляет 200–600 нм, причем наибольшее количество зерен, имеющих размер примерно 550 нм, характерно для порошков с pH = 9, а примерно 230 нм для pH = 4. Установлено уменьшение величины P с ростом pH, что указывает на увеличение числа кластеров $-\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}-$ с антипараллельным распределением спинов железа, приводящее к снижению суммарного магнитного момента и значений температур Кюри. В порошках, синтезированных при pH = 4, количество низкоразмерных зерен значительно больше, чем в порошках при pH = 6, 9, что обусловило их большую намагниченность при $T = 4,2-19$ К.

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

M. V. YARMOLICH, N. A. KALANDA

LOW-TEMPERATURE MAGNETIC ORDERING IN $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ NANO-SIZED GRAINS

*The Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: jarmolich@physics.by, kalanda@physics.by*

Single-phase nanosized $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ powders were synthesized by the citrate-gel-method at pH = 4, 6, 9, with 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). Grain size of the powders are in the range of 200–600 nm. With that, the largest number of grains having a size of 550 nm was characteristic for powders with pH = 9 and 230 nm for pH = 4. It was established that the value of P decreases with increasing pH, which indicates an increase in the number of $-\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}-$ clusters with antiparallel distribution of iron spins which leads to a decrease in the total magnetic moment and the Curie temperature. In powders with pH = 4 the number of low dimensional grain is significantly larger than in powders with pH = 6 and 9, which led to their large magnetization value at $T = 4,2-19$ K.

Keywords: strontium ferromolybdate, citrate-gel-method, superstructural ordering, magnetization, superparamagnetic state.

Введение. В полуметаллических ферримагнетиках $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ наблюдается многообразие магнитных состояний и физических свойств, обусловленное взаимосвязью орбитальных, зарядовых, спиновых и решеточных степеней свободы [1]. Ферримагнитная структура формируется упорядочением спинов электронов железа и молибдена под углом 120° . При отсутствии точечных дефектов идеальная структура имеет длинноцепочечное сверхструктурное упорядочение (P) катионов $-\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mo}^{5+}-$ со значениями намагниченности насыщения ($M_{\text{нас}}$), приближающимися к теоретическим величинам $4,0\mu_B/\text{ф. е.}$ Уменьшение $M_{\text{нас}}$ обусловлено наличием антиструктурных дефектов типа Fe_{Mo} и Mo_{Fe} и антифазных границ в структуре $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ [2]. При этом между одновалентными катионами железа могут возникнуть антиферромагнитное упорядочение в цепочках $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ и парамагнитное упорядочение в цепочках $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ [3].

При рассмотрении магнитных свойств наноразмерных зерен двойного перовскита установлены их корреляция с размером, формой, а также влияние на них взаимодействия зерен с окружающими частицами. Данное утверждение обусловлено тем, что при уменьшении размера частиц до наноразмерного масштаба возрастает количество атомов, находящихся на поверхности зерен. В результате из-за различного влияния внутрикристаллического поля на поверхностные

© Ярмолич М. В., Каланда Н. А., 2016

и объемные атомы наблюдается увеличение роли поверхностной магнитной анизотропии, приводящей к росту коэрцитивной силы и как результат – к увеличению ширины петли гистерезиса. Наноразмерность зерен при их объеме меньше некоторого критического значения ($V < V_{кр}$) часто приводит к переходу от многодоменного к однодоменному состоянию и появлению в них суперпарамагнетизма [4].

Кроме того, размерность зерен $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ влияет и на значения температуры Кюри (T_K), которые, согласно литературным источникам, могут существенно отличаться [5]. Таким образом, магнитные свойства наночастиц обусловлены их взаимодействием с окружающими частицами, их размерами, формой, морфологией, структурными дефектами, что позволяет регулированием режимов синтеза воздействовать на их магнитное состояние.

Методика эксперимента. Для синтеза цитрат-гель-методом наноразмерного соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ использовались исходные реагенты: $Sr(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и моногидрат лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ марки ОСЧ. Для получения коллоидного золя производили смешивание водных растворов нитратов стронция $Sr(NO_3)_2$ и железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в мольном отношении (2Sr):(Fe). Лимонная кислота добавлена к раствору в мольном отношении: 6,5 (лимонная кислота):(Fe). После этого готовый водный раствор с $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ смешивали с общим раствором с нитратами стронция и железа в мольном отношении (Mo):(Fe). Затем при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки IKA C-MAG HS 7 добавляли этилендиамин до тех пор, пока значения pH раствора не становились равными 4, 6, 9. После этого производили упаривание вещества при 352 К. Полученное вещество затем помещалось в печь при 370 К. Нагрев консистенции осуществляли со скоростью 0,4 К/мин до 470 К с последующей выдержкой при этой температуре в течение 18 ч. Затем вещество охлаждали в режиме выключенной термоустановки. Полученную твердую пену размельчали и отжигали при 770 К и $p(O_2) = 0,21 \cdot 10^5$ Па в течение 10 ч. Серии отжигаемых порошков обозначены в зависимости от значения pH исходных растворов: pH = 4 (SFMO-4), pH = 6 (SFMO-6) и pH = 9 (SFMO-9). Отжиг серий SFMO-4, SFMO-6 и SFMO-9 осуществляли в восстановительной среде смеси газов 5% H_2/Ar в несколько этапов при окончательном отжиге при $T = 1220$ К в течение 4 ч. Параметр P катионов железа и молибдена рассчитывали с помощью уравнения $P = (2 SOF - 1) 100\%$, где SOF – фактор заселенности кристаллографических позиций с использованием программного обеспечения PowderCell и FullProf на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН-3 в CuK_α -излучении при комнатной температуре со скоростью съемки 60 град/ч.

Распределение частиц по размерам получено методом динамического рассеяния света (ДРС) при использовании прибора Zetasizer Nanoparticles analyzer (Malvern Nano ZS90, UK).

Магнитные свойства образцов изучали на универсальной установке фирмы Cryogenic Limited в температурном диапазоне 4,2–300 К при постоянном магнитном поле до 1 Тл. Температурные зависимости удельной намагниченности $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ измеряли в различных режимах: предварительное охлаждение 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 различных магнитных полях. Температурные зависимости удельной намагниченности $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ измеряли также пондеромоторным методом в интервале $T = 800–77$ К в магнитном поле ($B = 0,86$ Тл).

Результаты и их обсуждение. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, образцы серий SFMO-4, SFMO-6 и SFMO-9 являются однофазными состава $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe^{3+} и 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 (таблица). Дополнительный отжиг SFMO-4, SFMO-6 и SFMO-9 в восстановительной среде потока смеси газов 5% H_2/Ar при $T = 1220$ К в течение 4 ч способствует увеличению значений P . Данная температура выбрана так, что при ней не наблюдалось увеличения размера зерен и в то же время происходило изменение параметра P (таблица). На основании полученных данных ДРС установлено, что интервал значений размера зерен для всех порошков составляет 200–600 нм. Установлено, что наибольшее количество зерен, имеющих размер примерно 550 нм, характерно для порошков с pH = 9, а количество зерен, имеющих размер примерно 230 нм, характерно для порошков с pH = 4.

Параметры кристаллической решетки, степени сверхструктурного упорядочения порошков SFMO-4, SFMO-6 и SFMO-9, отожженных при 1220 К в течение 4 ч в непрерывном потоке газовой смеси 5% H_2/Ar

ρH	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$P, \%$
4	5,5676	7,8911	244,6097	65
6	5,5709	7,9035	245,2845	51
9	5,5774	7,9087	246,0190	20

В связи с наличием антиструктурных дефектов происходит перераспределение электронной плотности с появлением катионов Fe^{2+} и Mo^{6+} . Поскольку в обменных взаимодействиях диамагнитный катион $Mo^{6+}(4d^0)$ не участвует, а между ионами $Fe^{2+}(3d^6)$, имеющими меньший магнитный момент, чем ионы $Fe^{3+}(3d^5)$, возможны только отрицательные обменные взаимодействия, то имеет место реализация сверхобменного взаимодействия по механизму Крамерса–Андерсона [6]. В результате в структуре $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ происходит формирование антипараллельного упорядочения спинов и антиферромагнитных кластеров $-Fe^{2+}-O^{2-}-Fe^{2+}-$.

На основании проведенных исследований установлено уменьшение величины P с ростом ρH , что свидетельствует об увеличении числа обменных кластеров $-Fe^{2+}-O^{2-}-Fe^{2+}-$ с антипараллельным распределением спинов катионов железа, приводящим к снижению суммарного магнитного момента, о чем свидетельствуют данные температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ порошков SFMO-4, SFMO-6 и SFMO-9 (рис. 1).

На основании изучения зависимостей $M(T)$, измеренных в магнитном поле величиной $B = 0,86 \text{ Тл}$, определено, что образцы SFMO-4, SFMO-6 и SFMO-9 с различным сверхструктурным упорядочением катионов Fe/Mo являются ферримагнетиками с T_K примерно 424, 413, 406 К соответственно. Значения T_K определяли согласно данным зависимостей $(M/M_0)^2 = f(T)$ (вставка на рис. 1).

Известно, что на магнитное состояние наночастиц влияет их взаимодействие [3, 6]. Наличие агломератов и слипшихся частиц может способствовать формированию магнитного упорядочения дальнего порядка. Тем не менее намагниченность насыщения порошка SFMO-9, для которого характерна агломерация зерен, имеет наименьшие величины. Резкое уменьшение $M_{\text{нас}}$ отражает наличие большего количества ионов Mo^{6+} и Fe^{2+} в SFMO-9 по сравнению с SFMO-4 и SFMO-6, способствующее формированию антиферромагнитных кластеров, блокирующих магнитное упорядочение дальнего порядка.

Низкоразмерные зерна сферической формы находятся в порошках SFMO-9 и SFMO-6 и в большем количестве в SFMO-4, где обменные силы обеспечивают однородную намагниченность и могут способствовать реализации суперпарамагнитного состояния в двойном перовските

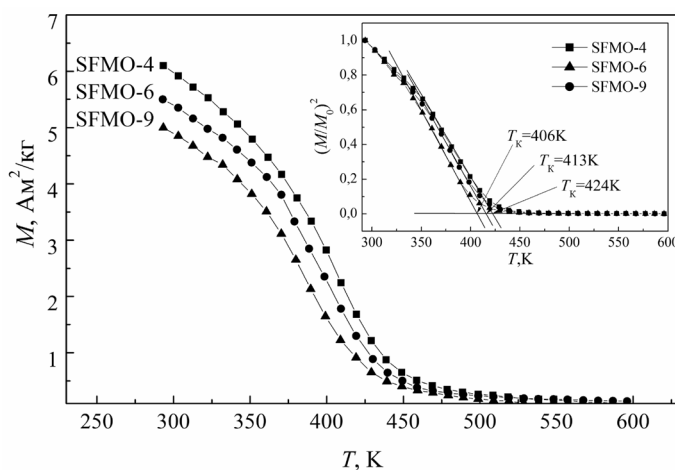


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности порошков SFMO-4, SFMO-6 и SFMO-9, измеренные в магнитном поле с магнитной индукцией $B = 0,86 \text{ Тл}$ (вставка: температурные зависимости квадрата нормированной намагниченности)

$Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, на что указывают температурные зависимости, измеренные в ZFC-режиме, в низкотемпературной области при $T = 4,2-19 \text{ К}$ (рис. 2). При включении магнитного поля с индукцией $B = 0,01 \text{ Тл}$ при $T = 4,2 \text{ К}$ после охлаждения порошков с последующим их нагревом до $T = 19 \text{ К}$ на указанных выше зависимостях происходит резкое увеличение намагниченности образцов SFMO-4, SFMO-6 и SFMO-9 до критической температуры T_C вследствие перехода низкоразмерных зерен с $V < V_{\text{кр}}$ в суперпарамагнитное состояние. В этом случае T_B – температура блокировки, при которой замораживаются магнитные моменты у частиц максимального размера, T_C – температура, при которой заморажива-

ются магнитные моменты у частиц минимального размера.

При температурах $4,2 < T < T_C$ К в случае ZFC-измерений при $\Delta E/k_B T \geq 1$ наблюдается метастабильное суперпарамагнитное состояние частиц со временем релаксации $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T)$, где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, τ_0 – предэкспоненциальный множитель. При $T = T_C$ система переходит в стабильное суперпарамагнитное состояние и метастабильное ферримагнитное состояние, заблокированное энергией магнитной анизотропии. Из-за неоднородности распределения частиц по дефектам, размерам, формам и соответственно по величинам полей магнитной анизотропии изменение магнитного состояния в порошках SFMO-4, SFMO-6 и SFMO-9 происходит в интервале $\Delta T = T_C - T_B$ (рис. 2). Отмечено, что с ростом индукции магнитного поля T_B смещается в сторону низких температур, что указывает на определяющую роль внешнего магнитного поля на процесс формирования магнитного состояния в порошках SFMO-4, SFMO-6 и SFMO-9. В этом случае интервал $\Delta T = T_C - T_B$ сужается, причем величина T_B в большей степени зависит от индукции магнитного поля, чем T_C , что обусловлено асимметрией распределения частиц по размерам. Наименьшие величины $\Delta T = 120$ К наблюдали для порошка SFMO-4, что указывает на большую микроструктурную и магнитную однородность, а также меньшую величину магнитной анизотропии.

Вывод. На основании полученных результатов установлено:

образцы серий SFMO-4, SFMO-6 и SFMO-9 являются однофазными состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} ($P = 65\%$ для SFMO-4, $P = 51\%$ для SFMO-6 и $P = 20\%$ для SFMO-9) и интервал значений размера зерен для всех порошков составляет 200–600 нм. Наибольшее количество зерен, имеющих размер примерно 550 нм, характерно для порошков с рН = 9, а количество зерен, имеющих размер примерно 230 нм, характерно для порошков с рН = 4;

величина P уменьшается с ростом рН, что указывает на появление кластеров $-\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}-$ с антипараллельным упорядочением спинов железа. Последнее приводит к снижению суммарного магнитного момента и значений температур Кюри;

согласно данным температурных зависимостей намагниченностей, выполненных в ZFC- и FC-режимах в порошках ферримагнетика $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, полученных цитрат-гель-методом при различных рН, установлено метастабильное суперпарамагнитное состояние при $T < 19$ К в низкоразмерных зернах с $V < V_{кр}$. При этом в порошках SFMO-4 количество низкоразмерных зерен значительно больше, чем в порошках SFMO-6 и SFMO-9, что обусловило их большую намагниченность при $T = 4,2-19$ К в полях до 0,05 Тл;

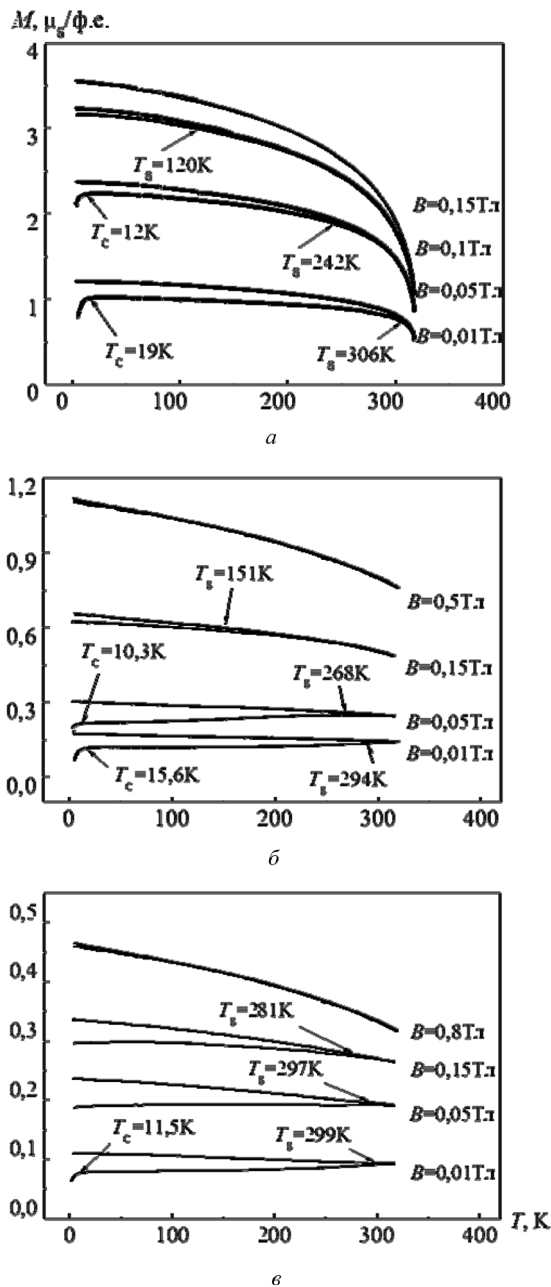


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности порошков SFMO-4 (а), SFMO-6 (б) и SFMO-9 (в), измеренные при различных значениях магнитного поля в ZFC- и FC-режимах

наименьшие величины $\Delta T = T_C - T_B = 120$ К наблюдали для порошка SFMO-4, что указывает на большую микроструктурную и магнитную однородность, а также меньшую величину магнитной анизотропии в нем.

Список использованной литературы

1. Influence of preparation method on SrMoO₄ impurity content and magnetotransport properties of double perovskite Sr₂FeMoO₆ polycrystals / C. L. Yuan [et al.] // Sol. Stat. Comm. – 2004. – N 129(9). – P. 551–554.
2. Interplay between phase formation mechanisms and magnetism in the Sr₂FeMoO₆ metal-oxide compound / N. Kalanda [et al.] // Cryst. Res. Technol. – 2011. – Vol. 6. – N 5. – P. 463–469.
3. Inhomogeneous magnetic state in the Sr₂FeMoO_{6-δ} double perovskite / N. A. Kalanda [et al.] // Science of Advanced Materials. – 2015. – Vol. 7. – P. 446–454.
4. Magnetic properties of fine SFMO particles: Superparamagnetism / T. Suominen [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2007. – Vol. 309. – P. 278–284.
5. Absence of tunnel magnetoresistance in Sr₂FeMoO₆-based magnetic tunnel junctions / T. Fix [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 434. – P. 276–279.
6. Coey, J. M. D. Magnetism and Magnetic Materials/ J. M. D. Coe. – Cambridge University Press: New York, – 2010. – P. 231–263.

Поступила в редакцию 04.10.2015