

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  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  ( $P = 65\%$  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  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mo}^{5+}$  ( $P = 65\%$  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  $120^\circ$ . 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  $\text{Fe}_{\text{Mo}}$  и  $\text{Mo}_{\text{Fe}}$  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

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  $T = 1220K$  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  $CuK_\alpha$ -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 300К 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%  $H_2/Ar$**

$pH$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$P, \%$
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  $pH$ , 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

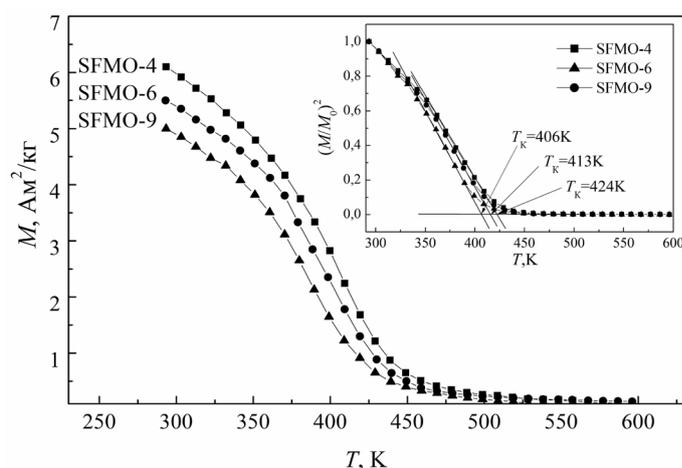


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности порошков SFMO-4, SFMO-6 и SFMO-9, измеренные в магнитном поле с магнитной индукцией  $B = 0,86 \text{ Тл}$  (вставка: температурные зависимости квадрата нормированной намагниченности)

$Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ , 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,  $\tau_0$  – 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.

**Заключение.** 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  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  ( $P = 65\%$  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;

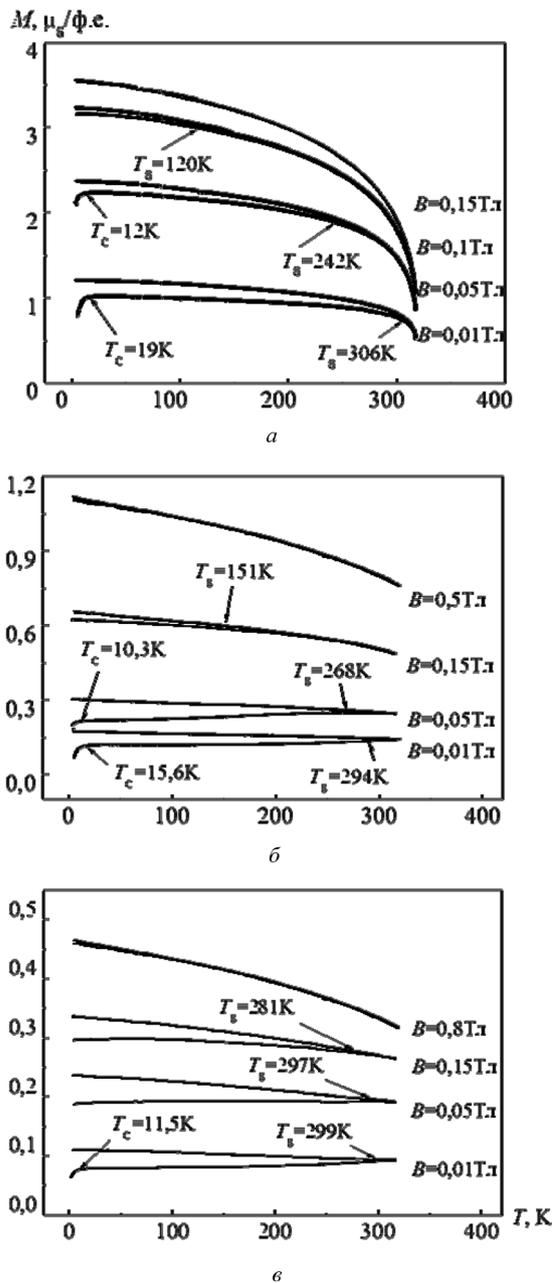


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности порошков SFMO-4 (а), SFMO-6 (б) и SFMO-9 (в), измеренные при различных значениях магнитного поля в ZFC- и FC-режимах

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  $\text{SrMoO}_4$  impurity content and magnetotransport properties of double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  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  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  metal-oxide compound / N. Kalanda [et al.] // Cryst. Res. Technol. – 2011. – Vol. 6. – N 5. – P. 463–469.
3. Inhomogeneous magnetic state in the  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  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  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -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*