

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
БЕЛАРУСИ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ»

УДК 537.9; 537.621; 537.622; 544.77; 544.015

ЯРМОЛИЧ
Марта Викторовна

**МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА
НАНОПОРОШКОВ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЦИТРАТ-ГЕЛЬ
МЕТОДОМ, И КЕРАМИКИ НА ИХ ОСНОВЕ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Минск, 2017

Работа выполнена в Государственном научно-производственном объединении «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

Научный руководитель: **Каланда Николай Александрович**,
кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник отдела криогенных исследований ГНПО «Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

Официальные оппоненты: **Троянчук Игорь Олегович**,
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией неметаллических ферромагнетиков ГНПО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

Лукашевич Михаил Григорьевич,
доктор физико-математических наук, профессор
кафедры физики полупроводников и
нанoeлектроники физического факультета
Белорусского государственного университета

Оппонирующая
организация: Научно-исследовательское учреждение «Институт
ядерных проблем» Белорусского государственного
университета

Защита состоится «20» апреля 2017 г. в 14⁰⁰ на заседании совета по защите диссертаций Д 01.06.01 при Государственном научно-производственном объединении «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» по адресу: 220072, г. Минск, ул. П.Бровки 19, e-mail: ifttranb@physics.by, телефон ученого секретаря совета 284-12-49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»

Автореферат разослан «15» марта 2017 года

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
доктор физико-математических наук

Гременок В.Ф.

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные полуметаллы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с упорядоченной структурой двойного перовскита привлекают внимание исследователей ввиду того, что они имеют высокие значения температуры Кюри ($T_c \sim 420$ K), большие величины отрицательного магнитосопротивления и практически ~ 100 % спиновую поляризацию электронов проводимости. Это определяет перспективу их использования в качестве базовых элементов устройств спинтроники, датчиков магнитного поля и т.д.

Получение однофазного нанопорошка ферромолибдата стронция со сверхструктурным упорядочением катионов железа и молибдена с воспроизводимыми физико-химическими свойствами весьма проблематично. Несмотря на большое количество работ, посвященных данной проблематике, многие вопросы, связанные с оптимизацией способа получения наноразмерных однофазных порошков двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ остаются невыясненными, а экспериментальные данные противоречивы.

Немаловажной проблемой при получении наноразмерного порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ является наличие в нем антиструктурных точечных дефектов типа $[\text{Fe}]_{\text{Mo}}$, $[\text{Mo}]_{\text{Fe}}$ и анионных вакансий V_o , значительно уменьшающие степень сверхструктурного упорядочения катионов железа, молибдена и значения намагниченности и магнитосопротивления. Немалую, а иногда и определяющую роль в установлении природы магниторезистивного эффекта играет и состояние межзеренных границ, на которых могут образовываться потенциальные барьеры при протекании электрического тока по керамике. При этом, несмотря на интенсивные исследования магниторезистивных свойств ферромолибдата стронция, практически отсутствует систематическое изучение влияния искусственно созданных межзеренных диэлектрических прослоек на его магнитотранспортные характеристики.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами

Работа выполнена в Государственном научно–производственном объединении «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» в рамках следующих программ и проектов:

– НТП Союзного государства «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к другим отраслям техники и массовому производству» (Нанотехнология СТ) (утверждена постановлением Совета Министров Союзного Государства от 26 июня 2009 г. № 22), задание № 1.2.1 «Разработать технологическую инструкцию и опытные образцы магнитоуправляемых сенсоров на основе наноразмерных

гранулированных и мультислойных структур» (№ гос. рег. 20100335 от 24.03.2010 г.);

– программа ГКПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (утверждена постановлением Бюро Президиума НАН Беларуси № 1 от 13.10.2010 г.), задание КМС–1.16 «Разработка физико–химических основ создания датчиков магнитного поля на основе комплексного анализа электропроводности, магнитосопротивления и магнитных свойств гранулированных композиционных материалов» (№ гос. рег. 20143227 от 22.02.2011 г.);

– проект по программе БРФФИ–НИФК–2012 (утвержден решением Научного совета Фонда от 25 октября 2015 г., протокол № 6), задание № Ф12КОР–004 «Изучение динамики магнитных доменов в тонкоплёночных материалах с магнитокалориметрическим эффектом» (№ гос.рег. 201223571 от 26.12.2012 г.);

– Международный научный проект по обмену научными кадрами 7–й рамочной программы Евросоюза "FP7–PEOPLE–2010–IRSES". Задание проекта «Упорядоченные многофункциональные наноматериалы, полученные различными электрохимическими методами с использованием неводных электролитов» (PIRSES–GA–2011–295273–NANEL);

– программа ГКПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы», подпрограмма «Функциональные материалы» (утверждена постановлением Бюро Президиума НАН Беларуси № 3 от 27.05.2013 г.), задание ФМ–3.02 «Создание композиционных наноструктур $\text{Si-Al}_2\text{O}_3\text{-Sr}_2\text{FeMoO}_6$ и изучение их магнитотранспортных характеристик в зависимости от концентрации ферромолибдата стронция в регулярных диэлектрических матрицах» (№ гос. рег. 20143227 от 25.12.2014 г.);

– проект по программе БРФФИ «Наука МС-2015» (утвержден решением Научного совета Фонда от 28 апреля 2015 г., протокол № 1), задание № Ф15МС–016 «Электроперенос и процессы рассеяния электронов проводимости в гранулированных композиционных металлооксидных соединениях «сверхпроводник-ферритмагнетик» (№ гос.рег. 20151344 от 06.08.2015 г.);

– проект РФФИ, выполняемый молодыми учеными под руководством кандидатов и докторов наук в научных организациях Российской Федерации «№16–38–50018 мол_нр» по теме «Разработка режимов синтеза цитрат-гель методом однофазного наноразмерного $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ порошка с дальнейшей его адаптацией для микроэлектронной промышленности» (№ гос.рег. 115123010031 от 15.02.2016 г.);

– программа ГКПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов»

(утверждена постановлением Бюро Президиума НАН Беларуси (МВЭС1701) № 1 от 24.06.2015 г.), задание МАТТЕХ–1.02 «Синтез металлоксидных соединений на основе системы Sr–Fe–Mo–O для изделий микроэлектроники» (№ гос. рег. 20160305 от 09.03.2016 г.).

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь 2016–2020 годы, утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 190 от 12 марта 2015 г., в частности пункту 8. «Многофункциональные материалы и технологии», а также перечню приоритетных направлений научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2016–2020 годы, утвержденным Указом Президента Республики Беларусь № 166 от 22 апреля 2015 г., а именно пунктам 3. «Промышленные и строительные технологии и производство: новые многофункциональные материалы, специальные материалы с заданными свойствами; технологии электронного приборостроения, микроэлектроника, радиоэлектроника, СВЧ-электроника, электротехника»; 6. «Био- и наноиндустрия: нанотехнологии»; 7. «Информационно-коммуникационные и авиакосмические технологии: информационные авиационно-космические технологии; технологии и системы электронной идентификации».

Цель и задачи исследования

Цель исследования заключается в изучении магнитных свойств однофазного наноразмерного порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с высокой степенью сверхструктурного упорядочения и магниторезистивных характеристик керамики на его основе с диэлектрическими межзеренными прослойками.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- установить последовательность фазовых превращений в системе исходных реагентов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ при синтезе порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ цитрат-гель методом;
- выявить корреляции между условиями синтеза, степенью сверхструктурного упорядочения и размером зерен порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, на основании оптимизации которых разработать модифицированный цитрат-гель метод синтеза однофазного наноразмерного порошка;
- изучить магнитное состояние порошка ферромolibдата стронция в интервале температур 4,2–500 К;
- сформировать керамику на основе $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с диэлектрическими межзеренными прослойками SrMoO_4 и изучить ее электротранспортные характеристики;
- изучить влияние магнитного поля на магниторезистивные характеристики керамики $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с диэлектрическими межзеренными прослойками SrMoO_4 .

Объектами исследования являлись однофазный наноразмерный порошок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, синтезированный модифицированным цитрат-гель методом, и керамика на основе $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с диэлектрическими межзеренными прослойками SrMoO_4 .

Предметом исследования являлись структурные, магнитные и магнитотранспортные свойства ферромолибдата стронция.

Научная новизна

Научная новизна заключается в установлении характера магнитного состояния однофазного наноразмерного порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с высокой степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe и Mo, синтезированного модифицированным цитрат-гель методом. Показано, что порошок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в интервале температур 4,2–500 К характеризуется магнитной неоднородностью, включающей ферримагнитное, антиферромагнитное и суперпарамагнитное состояния. При изучении гальваномагнитных характеристик керамики на основе $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с диэлектрическими межзеренными прослойками SrMoO_4 установлено, что при туннелировании электронов проводимости между зернами $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ перенос заряда становится спин-зависимым, а магниторезистивный эффект является отрицательным, достигая величины 43,6 % в поле 10 Тл.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально установленные особенности синтеза порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ из исходных реагентов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, заключающиеся в существовании ряда последовательно-параллельных реакций, позволившие выявить корреляции между условиями синтеза, степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe и Mo и размером зерен, и, как результат, разработать модифицированный цитрат-гель метод получения однофазного наноразмерного порошка. Полученные результаты важны для поиска магнитных материалов с заданными свойствами на основе ферромолибдата стронция.

2. Выявленная магнитная неоднородность порошков $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ обусловлена зарядовым состоянием катионов железа и молибдена, зависящим от степени их сверхструктурного упорядочения и влияющим на величины полей магнитной анизотропии, что важно для магнитной сенсорики.

3. Закономерность перехода порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ из замороженного состояния при температуре выше 19 К в смешанное суперпарамагнитное и ферримагнитное, подтверждаемая аппроксимацией температурной зависимости намагниченности функцией Ланжевена.

4. Экспериментально установленные особенности поведения гальваномагнитных характеристик керамики на основе $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с

диэлектрическими межзеренными прослойками SrMoO_4 , заключающиеся в проявлении отрицательного магниторезистивного эффекта (до 43,6 % при 10 Тл), вследствие спин-зависимого переноса заряда через диэлектрические барьеры, что может быть использовано при создании магниточувствительных гетероструктур.

Личный вклад соискателя

Планирование и разработка методики эксперимента, оптимизация условий получения наноразмерных порошков ферромолибдата стронция, идентификация кристаллической структуры и расчет параметров элементарных ячеек, непосредственное проведение экспериментальных исследований магнитных и электрических свойств проведены лично соискателем. Изучение морфологии структур высокоразрешающими методами атомно-силовой и электронной микроскопии, исследования валентного состояния методом Мёссбауэровской спектроскопии, магнитных и магниторезистивных характеристик выполнены при участии научного руководителя и совместно с соавторами по соответствующим публикациям. Анализ и интерпретация полученных данных, подготовка научных публикаций, а также выводы по диссертационной работе сделаны соискателем по итогам обсуждений результатов с научным руководителем.

Апробация результатов диссертации

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 16 симпозиумах, конференциях и семинарах, в том числе на 15 международных. Некоторые из них: the International Heat Transfer Symposium, Beijing, China, 6–9 May, 2014; Третья школа молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов (Нижний Новгород, Россия, 2014 г.); VIII Международная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Минск, Беларусь, 2014 г.); Международная научно–практическая конференция «Актуальные вопросы теоретической физики, физики конденсированных сред и астрофизики» (Брест, Беларусь, 2014 г.); 2–ая международная Иранско–Белорусская конференция «Modern Applications of Nanotechnology» (Минск, Беларусь, 2015 г.); 25–я Международная Крымская конференция «СВЧ–техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2015) (Севастополь, Крым, Россия, 2015 г.); II Российско–белорусская научно-техническая конференция «Элементная база отечественной радиоэлектроники: импортозамещение и применение» им. О.В. Лосева (Нижний Новгород, Россия, 2015 г.); XIII Всеукраинская школа-семинар и конкурс молодых ученых по статистической физике и теории конденсированных сред «ІФКС» (Львов, Украина, 2013 г.); Международная конференция «13th European

Vacuum Conference & 9th Iberian Vacuum Meeting & 7th European Topical Conference on Hard Coatings» (Авейру, Португалия, 2014); IV Международная научная конференция «Наноструктурные материалы–2014: Беларусь–Россия–Украина» (Минск, Беларусь, 2014 г.); 58–ая Научная конференция для молодых ученых «OPEN READINGS 2015» (Вильнюс, Литва, 2015); X–ая Конференция польского керамического общества, (Закопане, Польша, 2015); Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС–2016) (Санкт-Петербург, Россия, 2016 г.); а также на Индийско–Белорусском симпозиуме по наноматериалам и нанотехнологиям (Нью–Дели, Индия, 2015), на семинарах отдела электрохимии и поверхностной инженерии Свободного университета Брюсселя (Брюссель, Бельгия).

Диссертационная работа была отмечена стипендией Президента Республики Беларусь.

Опубликованность результатов диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в 28 научных работах, в числе которых 14 статей в рецензируемых научных журналах (7,6 авторских листа), 6 статей (1,7 авторских листа) и 8 тезисов (0,5 авторских листа) докладов в сборниках научных трудов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав основной части, заключения и библиографического списка и одного приложения. Диссертация изложена на 126 страницах, включая 55 рисунков на 30 страницах, 6 таблиц на 4 страницах и библиографический список на 11 страницах, включающий 117 наименований использованных источников и 28 наименований публикаций соискателя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и общей характеристике работы обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель, задачи исследований, изложены положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертационной работы и их опубликованность, о структуре и объеме диссертации.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы по теме диссертации. Кратко рассмотрены основные методы синтеза однофазных наноразмерных порошков ферромолибдата стронция, включающие твердофазный синтез и методы растворной химии. Показано, что твердофазный метод синтеза не позволяет получить наноразмерный порошок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, а в

области золь-гель технологии синтеза существуют много невыясненных вопросов, связанных с оптимизацией получения этим методом однофазных и одновременно наноразмерных порошков ферромолибдата стронция. Отмечено, что магнитные свойства ферромолибдата стронция определяются, прежде всего, степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена, которая в свою очередь влияет на распределение заряда между катионами Fe и Mo и определяет их валентное состояние. Также, на основании литературных данных установлено, что наиболее высокие значения магниторезистивного эффекта наблюдаются в туннельных многослойных гетероструктурах. Однако получение таких структур весьма проблематично из-за необходимости использования дорогостоящего оборудования и сложного технологического исполнения, что обуславливает поиск упрощенных способов создания туннельных структур.

Во второй главе изложен способ получения порошков ферромолибдата стронция, а также использованные в работе методы и оборудование для исследования физических свойств $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

Для синтеза цитрат-гель методом наноразмерного порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в качестве исходных реагентов были использованы $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ и моногидрат лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки “ОСЧ”. Для получения коллоидного раствора производили 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: $(2\text{Sr}) : (\text{Fe})$. Лимонная кислота была добавлена к раствору в мольном отношении: $6,5(\text{лимонная кислота}) : (\text{Fe})$. После этого готовый водный раствор с $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ был добавлен в общий раствор с нитратами стронция и железа в мольном отношении $(\text{Mo}) : (\text{Fe})$, затем добавлялся этилендиамин (ЭДА). Полученный гель нагревался на воздухе до 470 К последующей выдержкой в течение 18 часов. Полученная твердая пена, размельчалась и отжигалась при 770 К на воздухе в течение 10 часов. Серии синтезированных порошков были обозначены в соответствии со значениями pH исходных растворов: $pH=2$ – SFMO–2; $pH=4$ – SFMO–4; $pH=6$ – SFMO–6 и $pH=9$ – SFMO–9.

Степень превращения (α), параметры кристаллической решетки, степень сверхструктурного упорядочения (P) рассчитывали с использованием программного обеспечения PowderCell, FullProf методом Ритвельда на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН–3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре со скоростью съемки 60 °/ч.

Микроструктура, морфология и элементный состав зерен исследовали методом сканирующей электронной микроскопии JEOL JSM–7000F (FESEM). Размеры зерен оценивались с помощью атомно-силовой микроскопии (NT–206 ACM). Распределение по размерам частиц было получено на основе данных динамического рассеяния света (ДРС) используя Zetasizer Nanoparticles analyzer

(Malvern Nano ZS90, UK). Диспергирование порошков, полученных цитрат-гель методом осуществлялось на ультразвуковом гомогенизаторе «Bandelin HD2200».

Дифференциально–термический и термогравиметрический анализы порошков проводились на установке Setaram SetSys 16/18 при температуре нагрева 2,5 град/мин в непрерывном потоке газовой смеси 5% H₂/Ar.

Измерения методом рентгеновской фотоэлектронной микроскопии (РФЭС) с целью определения валентного состояния молибдена проводились с использованием фотоэлектронного спектрометра марки PHI 5600 (Physical Electronics) с монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK α 1486,6 эВ при 350 Вт в вакууме $7,5 \cdot 10^{-10}$ Торр. Для обработки данных использовалась программа PHI Multipack 9.3.

Локальные конфигурации атомов железа исследовались методом Мессбауэровской спектроскопии на изотопе ⁵⁷Fe с помощью комплекса Мессбауэровской спектроскопии с криостатом замкнутого цикла MS4 (SeeCo, США). Измерения проводились с использованием источника ⁵⁷Co/Rh (14 мК) в геометрии на просвет при комнатной температуре. Обработка спектров выполнялась с применением программы MOSMOD.

Магнитные и резистивные свойства образцов изучали с помощью универсальной измерительной системы «Liquid Helium Free High Field Measurement System» фирмы «Cryogenic Ltd» в интервале температур 4,2–300 К в полях до 14 Тл. Магнитные свойства порошков изучались как на основании полевых зависимостей намагниченности, так и температурных, выполненных в FC (field cooling) и ZFC (zero-field cooling) режимах. Электрофизические характеристики изучались на спрессованных порошках 4-х электродным методом с коммутацией направлений электрического и магнитного полей.

Третья глава посвящена изучению фазовых превращений в процессе синтеза порошков соединения Sr₂FeMoO_{6- δ} и кинетики их образования в системе Sr(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃·9H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.

Установлено, что синтез твердого раствора ферромолибдата стронция протекает через ряд последовательно-параллельных химических реакций с образованием промежуточных фаз SrMoO₄, SrCO₃ и Fe₃O₄ (рисунок 1). Процентное содержание промежуточных фаз с увеличением температуры неравномерно уменьшается, а соединения Sr₂FeMoO_{6- δ} увеличивается и его максимальная скорость роста при более низких температурах наблюдается для порошка SFMO–4 при T=925 К (рисунок 2). При анализе последовательности фазовых превращений в образцах SFMO–4, 6, 9 в процессе нагрева установлено, что их химические процессы сходны. В порошке SFMO–2 получить однофазное соединение Sr₂FeMoO_{6- δ} не удалось, поэтому в дальнейшем он не рассматривался.

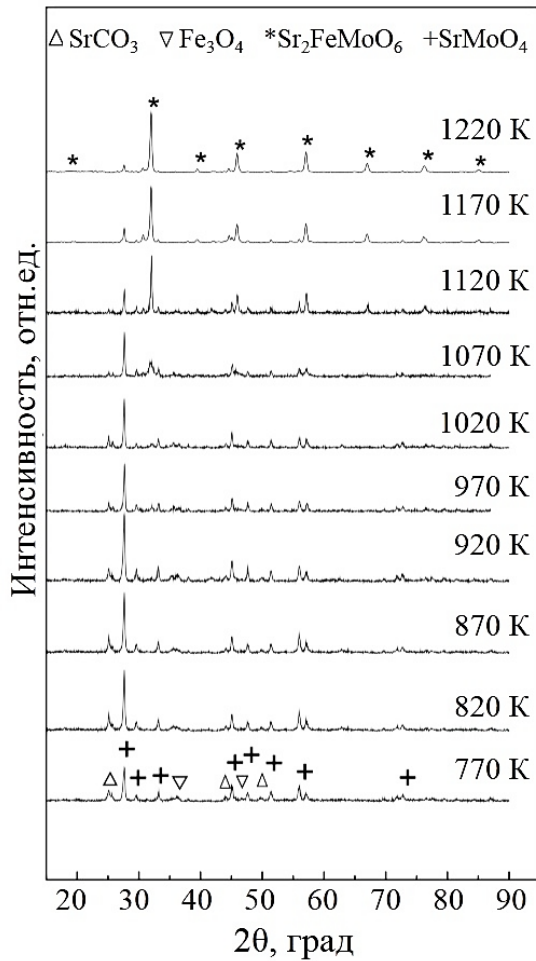


Рисунок 1. – Рентгеновские дифракционные спектры порошка SFMO–9, полученные при разных температурах отжига

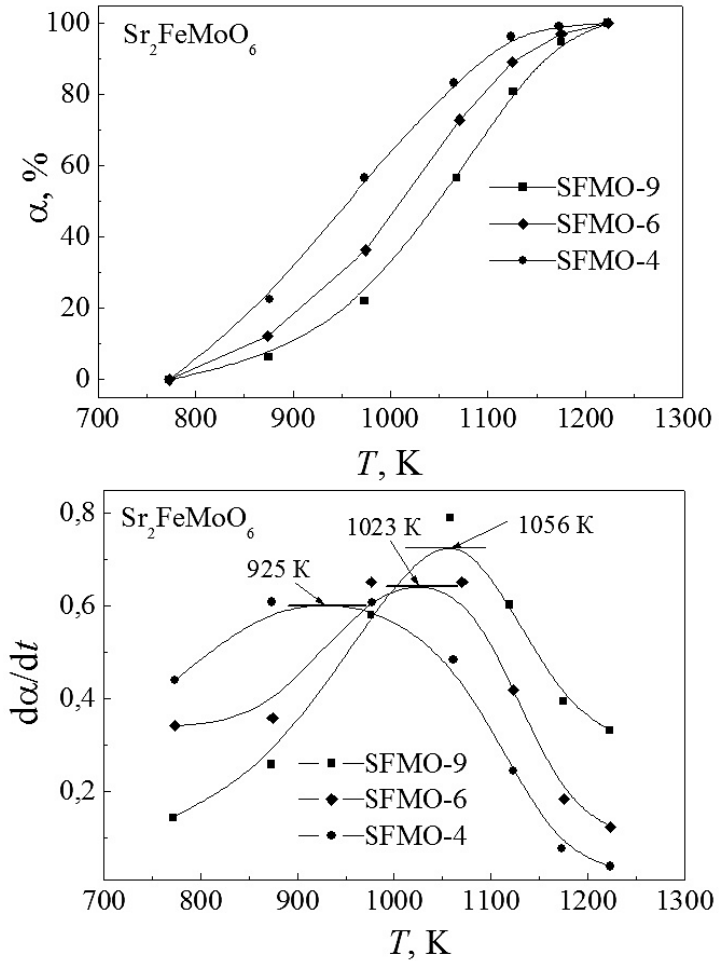
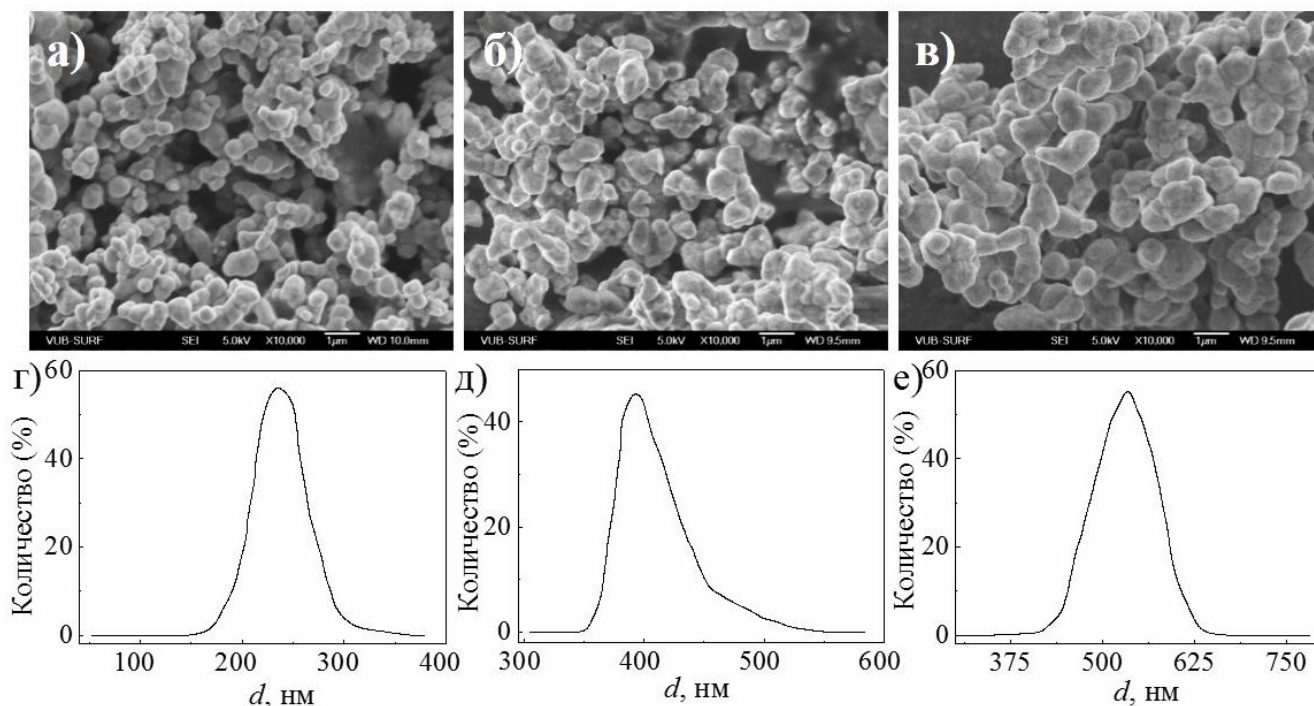


Рисунок 2. – Температурные зависимости степени (α) и скорости ($d\alpha/dt$) образования фазы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ в порошках SFMO–4, 6 и 9

При изучении состава ферромolibдата стронция на разных этапах его образования обнаружено, что двойной перовскит в интервале температур 1120–1220 K обогащен железом и его химическая формула принимает вид $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{O}_{6-\delta}$, $0 < x < 1$. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению содержания молибдена, и порошки SFMO–4, 6 и 9 становятся однофазными с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} при размерах зерен $d \sim 200\text{--}600$ нм. Так, для SFMO–4: $P=65\%$, $d \sim 230$ нм, для SFMO–6: $P=51\%$, $d \sim 400$ нм, для SFMO–9: $P=20\%$, $d \sim 550$ нм (рисунок 3).

Уменьшение величины степени сверхструктурного упорядочения с ростом размера зерен связано с большим неупорядочением распределения катионов в крупных кристаллитах, что сопровождается перераспределением электронной плотности и переходом части катионов железа и молибдена в более низкоспиновые состояния $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$.



а, б, в – микроструктура порошков SFMO–4, 6, 9;

г, д, е – ДРС анализ порошков SFMO–4, 6, 9

Рисунок 3. – Микроструктура и ДРС анализ порошков SFMO–4, 6, 9, отожженных в политермическом режиме в интервале температур 300–1220 К со скоростью нагрева 2 град/мин в непрерывном потоке газовой смеси 5% H₂/Ar

Согласно данным Мёссбауэровской спектроскопии с уменьшением P наблюдается увеличение электронной плотности на атомах железа до состояния, близкого к Fe^{2+} . Показано, что зарядовое диспропорционирование для порошков, имеющих наименьшие значения P (50 и 20 %), способствует выделению $\alpha\text{-Fe}$.

В четвертой главе приведены результаты измерений температурной и полевой зависимостей намагниченности $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена.

На основании данных температурных зависимостей намагниченности для всех порошков выявлено наличие магнитно-неоднородного состояния. При изучении температурных зависимостей намагниченности порошков в магнитном поле 0,86 Тл обнаружено, что увеличение значений P приводит к росту величин намагниченности и температуры Кюри. Порошки SFMO–4, 6 и 9 являются ферромагнетиками с $T_c \sim 424$ К, $T_c \sim 413$ К, $T_c \sim 406$ К, соответственно (рисунок 4). Можно предположить, что возрастание T_c с увеличением P обусловлено ростом длинноцепочечного упорядочения типа Fe–O–Mo с уменьшением вероятности образования антиферромагнитных цепочек Fe–O–Fe и Mo–O–Mo. Катионное разупорядочение ведет к конкуренции ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий в образце, в результате чего наблюдается снижение величины удельной намагниченности. Монотонное возрастание T_c с ростом P коррелирует

также с уменьшением удельного электросопротивления и увеличением магнитосопротивления спрессованных порошков (рисунок 5). Таким образом, наличие магнитосопротивления в слабом магнитном поле и взаимосвязь электрического сопротивления с температурой Кюри, указывают на то, что спин-поляризованные носители заряда на уровне Ферми играют доминирующую роль в обменных взаимодействиях.

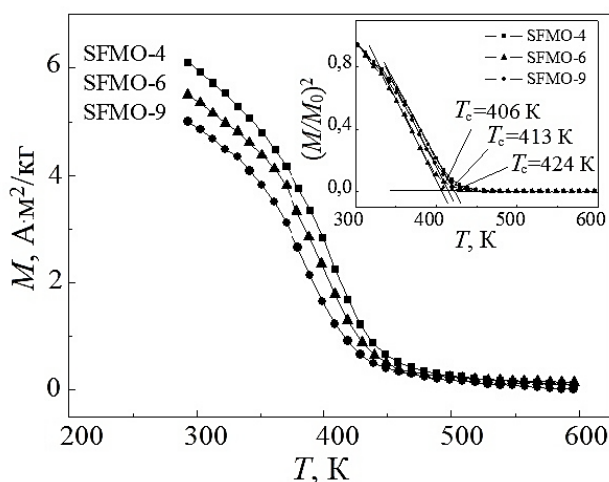


Рисунок 4. – Температурные зависимости намагниченности порошков SFMO–4, 6 и 9, измеренные в магнитном поле 0,86 Тл
Вставка: температурная зависимость квадрата нормированной намагниченности

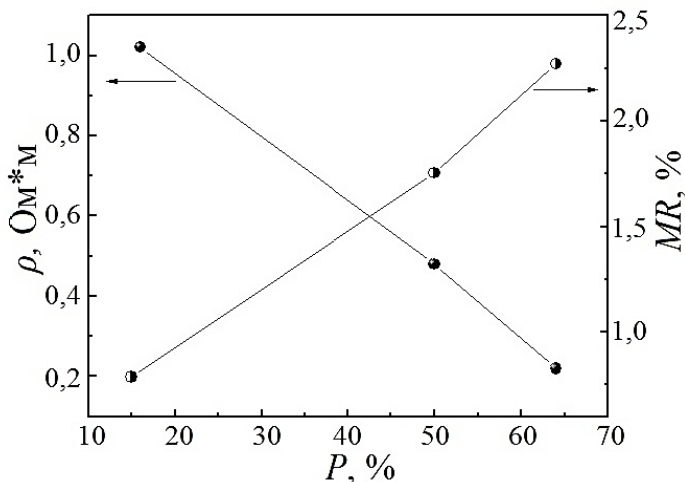


Рисунок 5. – Зависимости удельного электросопротивления и магнитосопротивления в поле 0,86 Тл в порошках $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ от величины P при температуре 270 К

Для уменьшения размера зерен проводилось ультразвуковое диспергирование порошков в условиях, предотвращающих процесс коагуляции частиц, что позволило получить $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, у которого максимальное число зерен имеет размер ~ 75 нм (рисунок 6).

Резкое увеличение намагниченности в интервале температур 4,2–19 К при включении магнитного поля 0,01 Тл (ZFC–режим) указывает на реализацию суперпарамагнитного состояния в двойном перовските $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (рисунок 7). Данный эффект наиболее ярко проявляется на наноразмерных зернах с коэрцитивной силой $H_c \rightarrow 0$. С повышением температуры система переходит в смешанное суперпарамагнитное и ферромагнитное состояния. Суперпарамагнитное состояние подтверждено аппроксимацией полевой зависимости намагниченности с помощью функции Ланжевена:

$$M(H, T) = N \cdot \mu \cdot \mu_B \cdot (\coth(\mu \cdot \mu_B \cdot H / (T \cdot k)) - 1 / ((\mu \cdot \mu_B \cdot H) / (T \cdot K))) + \beta \cdot H,$$

где $L = \coth(\mu \cdot \mu_B \cdot H / (T \cdot k)) - 1 / ((\mu \cdot \mu_B \cdot H) / (T \cdot K))$ – функция Ланжевена (N – число невзаимодействующих магнитных частиц в объеме V с магнитным моментом μ ;

k – постоянная Больцмана; T – температура; H – напряженность внешнего магнитного поля); β – коэффициент аппроксимации (рисунок 7).

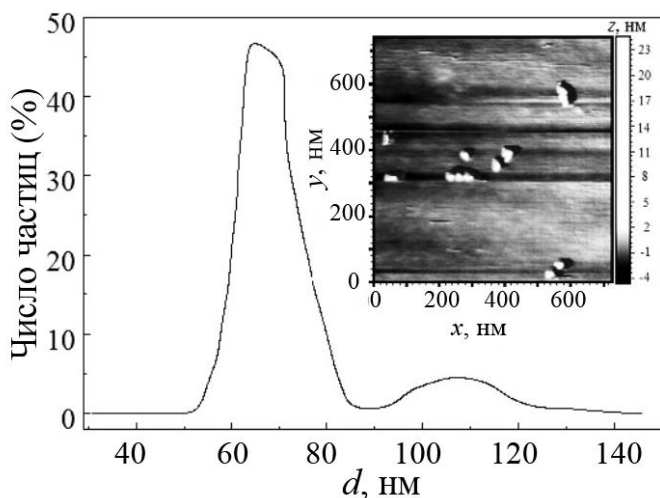


Рисунок 6. – ДРС анализ размера зерен $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ после ультразвуковой диспергации.

Вставка: АСМ изображение зерен $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

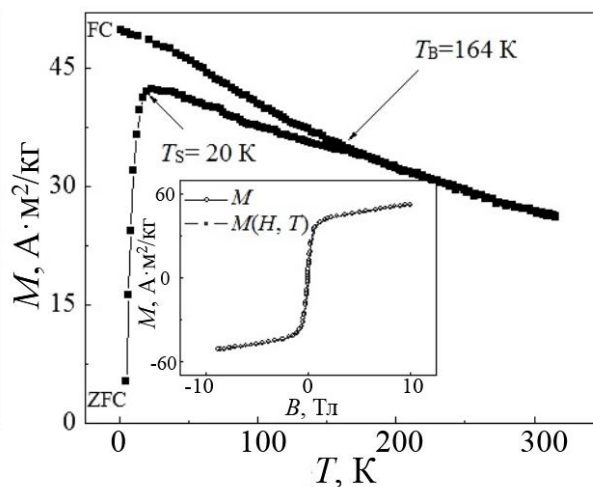


Рисунок 7. – Температурная зависимость намагниченности наноразмерного порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в поле 0,01 Тл

Вставка: Аппроксимация кривой намагниченности порошка функцией Ланжевена

В пятой главе описан метод получения керамики с диэлектрическими межзеренными прослойками SrMoO_4 на основе наноразмерного порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$; приведены результаты изучения магниторезистивных свойств и механизмов электропереноса в керамике $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с диэлектрическими межзеренными прослойками.

Наноразмерные порошки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ прессовались в таблетки диаметром 10 мм в интервале давлений 1–4 ГПа и температур 300–1100 К. Последующая термообработка проводилась с целью создания диэлектрических оболочек вокруг зерен керамики. Для этого были сопоставлены 3 серии образцов: не отожженная серия (SFMO–I), отожженная при $T=700$ К, $p(\text{O}_2)=10$ Па в течение $t=3$ ч (SFMO–II) и в течение $t=5$ ч (SFMO–III). Согласно данным рентгеноструктурного анализа установлено, что параметры ячейки a , b и c , а также P всех образцов остались неизменными. Все три образца имеют практически одинаковую намагниченность при $T=4,2\text{--}500$ К и являются ферромагнетиками с температурой Кюри $T_c \sim 424$ К. Однако, в образце серии SFMO–III, обнаружено появление рефлексов диэлектрической фазы SrMoO_4 , ее содержание не превышало 5,4 % (рисунок 8).

На изменение валентного состояния ионов молибдена на поверхности зерен $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, обусловленное образованием молибдата стронция, указывают данные РФЭС анализа (рисунок 9).

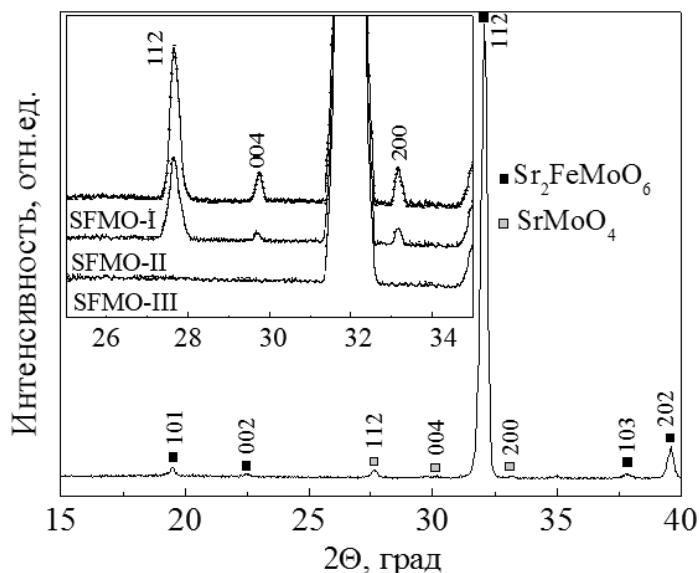


Рисунок 8. – Рентгеновская дифрактограмма керамики $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, отожженной при $T=700$ К в аргоне в течение 5 ч

Вставка: рентгеновские дифрактограммы керамики серий SFMO-I, SFMO-II, SFMO-III в диапазоне углов 25–35 град

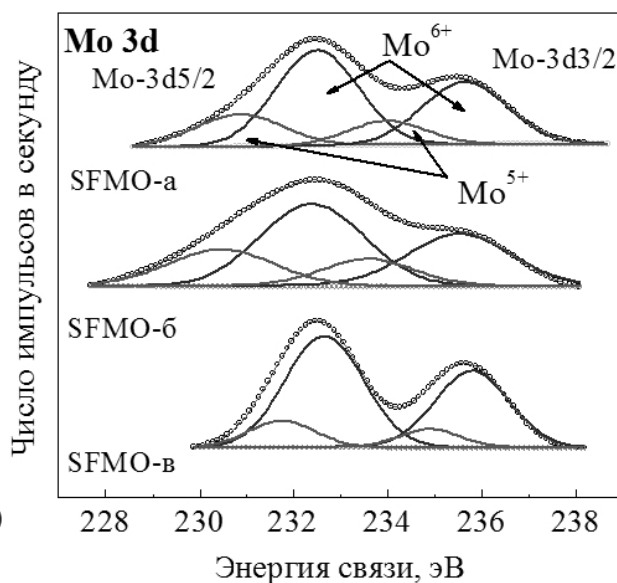


Рисунок 9. – РФЭС-спектры основных уровней Mo3d образцов серий SFMO-I, SFMO-II, SFMO-III

Увеличение времени отжига при $T=700$ К способствует переходу поверхностных катионов молибдена в более высокое валентное состояние $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$, что приводит к формированию соединения SrMoO_4 .

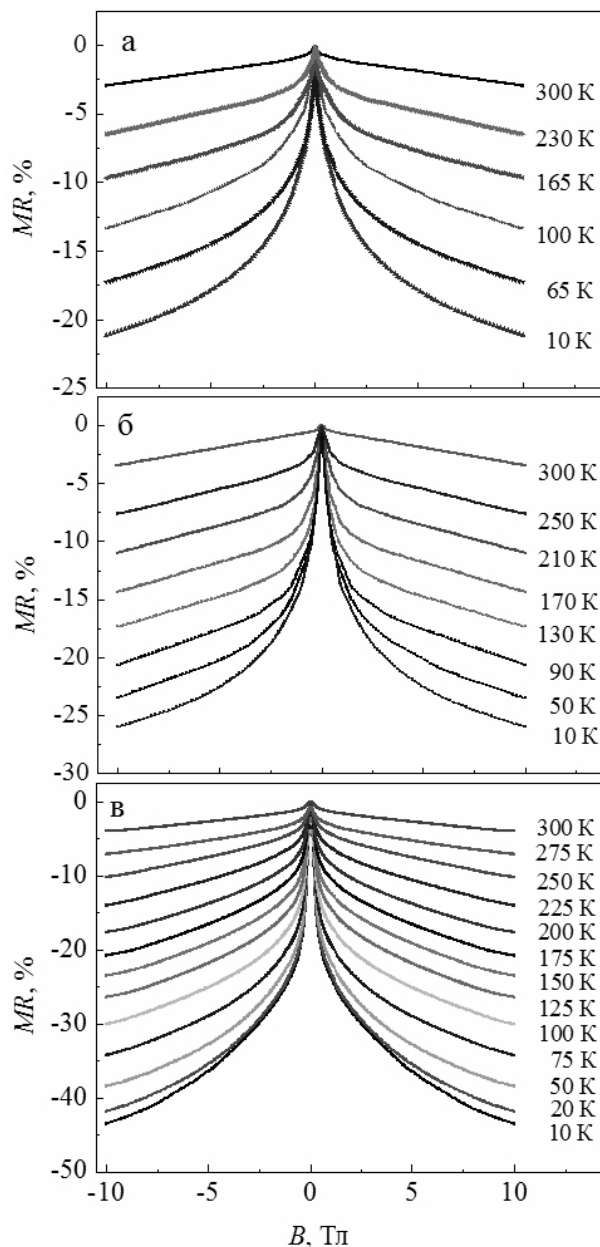
В результате изотермических отжигов при 700 К и $p(\text{O}_2)=10$ Па с увеличением продолжительности отжига до 5 часов наблюдается тенденция роста удельного электросопротивления с переходом от металлического типа проводимости к полупроводниковому. Образцы серии SFMO-I имеют отрицательный магниторезистивный эффект, максимальное значение которого достигает 21,2 % при 10 Тл и 10 К (рисунок 10 а). После отжига при $T=700$ К и $p(\text{O}_2)=10$ Па в течение 3 часов (серия SFMO-II) обнаружено увеличение максимального значения магнитосопротивления до 26,1 % при 10 Тл и 10 К (рисунок 10 б). При увеличении времени отжига до 5 часов при $T=700$ К и $p(\text{O}_2)=10$ Па в образце серии SFMO-III обнаружен последующий рост магниторезистивного эффекта до 43,6 % при 10 Тл и 10 К (рисунок 10 в).

При изучении механизмов электропереноса установлено, что в интервале температур 250–300 К выполняется степенной закон $\ln(\rho/\rho_0) \propto T^{-1/4}$, что указывает на доминирование переноса заряда путем прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям (механизм Мотта) в прослойках SrMoO_4 . Выполнение закона $\ln(\rho/\rho_0) \propto T^{-1/2}$ в интервале температур 50–190 К свидетельствует о возможности реализации нескольких механизмов

электротранспорта заряда через потенциальный барьер: прыжковый механизм проводимости при наличии кулоновской щели в плотности состояний в окрестности уровня Ферми (механизм Эфроса–Шкловского), а также спин-зависимое туннелирование электронов между магнитными зернами $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ через диэлектрический барьер SrMoO_4 (механизм П. Шенга и Б. Абелеса).

Согласно модели Жульера, при рассмотрении магниторезистивного эффекта в керамике $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с диэлектрическими прослойками, учитывается только величина степени спиновой поляризации (\mathbf{P}) двух близко-расположенных магнитных зерен: $\Delta\rho/\rho = (\rho_{\uparrow\uparrow} - \rho_{\uparrow\downarrow})/\rho_{\uparrow\uparrow} = 2\mathbf{P}_1\mathbf{P}_2/(1+\mathbf{P}_1\mathbf{P}_2)$, где $\rho_{\uparrow\uparrow}$ и $\rho_{\uparrow\downarrow}$ – это удельное сопротивление при параллельной и антипараллельной ориентации намагниченности зерен. Однако с помощью этой модели трудно объяснить изменение полевой и температурной зависимости магнитосопротивления, а также различные величины MR для образцов серий SFMO–I, II, III.

Полученный эффект можно интерпретировать в рамках модели Слончевского, согласно которой величина магниторезистивного эффекта обусловлена взаимной ориентацией магнитных моментов зерен $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. В случае наличия большого количества потенциальных барьеров, как это реализовано в образце серии SFMO–III, выполняется $(\rho - \rho_s) \propto \langle (1 - \cos\theta_{ij}) \rangle_{ij}$, где θ_{ij} – угол между векторами намагниченности, а ρ_s – это ρ при $\theta_{ij}=0$. Учитывая обменное взаимодействие и \mathbf{P} туннелирующих электронов, получаем $\Delta\rho/\rho \sim -(M/M_s)^2$, (M и M_s – это намагниченность и намагниченность насыщения, соответственно), что экспериментально подтверждается на образце серии SFMO–III.



**а – SFMO–I; б – SFMO–II;
в – SFMO–III**

**Рисунок 10. – Полевые зависимости
магнитосопротивления керамики
 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Показано, что синтез порошка ферромolibдата стронция цитрат-гель методом из исходных реагентов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ протекает через образование промежуточных фаз SrMoO_4 , SrCO_3 и Fe_3O_4 . Образующийся двойной перовскит обеднен молибденом при $T=1020\text{--}1120\text{ K}$, а при $T=1200\text{ K}$ происходит образование стехиометрического соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ [1–6, 21, 22].

2. Впервые на основании установленных корреляций между параметрами синтеза, степенью сверхструктурного упорядочения и размером зерен был разработан модифицированный цитрат-гель метод синтеза однофазного соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с высокой степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена (88 %). Применение ультразвукового диспергирования позволяет получить наноразмерный порошок ферромolibдата стронция, у которого максимальное число зерен имеет размер $\sim 75\text{ нм}$ [4, 5, 15, 21, 22].

3. Показано, что степень сверхструктурного упорядочения катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} однофазного порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и величина температуры Кюри зависят от состава зольных реакционных смесей. Согласно данным Мёссбауэровской спектроскопии установленное изменение величины степени сверхструктурного упорядочения (65–20 %) сопровождается перераспределением электронной плотности и переходом части катионов железа и молибдена в низкоспиновые состояния. На основании данных температурных зависимостей намагниченности выявлено наличие магнитной неоднородности, включающей ферромагнитное, антиферромагнитное и суперпарамагнитное состояния. Уменьшение значений температур Кюри (424–406 K) с понижением степени сверхструктурного упорядочения обусловлено наличием антиферромагнитных цепочек ($-\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}-$), приводящих к снижению суммарного магнитного момента [4, 7–10, 16–18, 23–27].

4. На основе данных температурных зависимостей намагниченности обнаружено, что в ZFC режиме в магнитном поле с индукцией $B=0,01\text{ Тл}$ при температурах до 19 K происходит резкое увеличение намагниченности порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, обусловленное активацией суперпарамагнитного состояния в наноразмерных зернах, что подтверждается аппроксимацией полевой зависимости намагниченности функцией Ланжевена. При дальнейшем повышении температуры ферромагнитное состояние становится доминирующим вплоть до температуры Кюри [7–9, 11, 17, 19, 28].

5. Определены условия получения керамики из наноразмерных порошков $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ при $p=4\text{ ГПа}$ и $T=800\text{ K}$. Последующий отжиг при температуре около 700 K в потоке аргона в течение 5 часов способствует

образованию фазы SrMoO_4 на межзеренных границах, что позволяет сформировать керамику $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с диэлектрическими прослойками [12–14, 20].

6. На основании данных электротранспортных характеристик установлено, что в керамике $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с диэлектрическими межзеренными прослойками SrMoO_4 температурная зависимость электросопротивления имеет полупроводниковый тип проводимости в температурном диапазоне 4,2–300 К, а перенос заряда осуществляется через созданные прослойками энергетические барьеры. Показано, что в магнитном поле проявляется отрицательный магниторезистивный эффект, и перенос заряда является спин-зависимым с наибольшим значением магниторезистивного эффекта – 43,6 %, достигаемым в поле 10 Тл [12–14, 20].

Рекомендации по практическому использованию результатов

На основании результатов экспериментальных и теоретических исследований показано, что наноразмерные порошки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с высокой степенью сверхструктурного упорядочения могут найти широкое применение для их использования в инжекторах спин-поляризованных электронов, в качестве электродов для твердотопливных элементов, спиновых транзисторах, датчиках слабых магнитных полей, для записи и обработки информации и т.д. Этому способствуют такие характеристики ферромолибдата стронция, как наличие существенного магнитосопротивления (– 43,6 % при 10 Тл), высоких значений температуры Кюри (~424 К), практически 100 %-ной степени спиновой поляризации и высокой термической стабильности в восстановительной среде. Практическая значимость результатов, полученных в процессе выполнения диссертационной работы, состоит в распространении физико-технологических основ модифицированного цитрат-гель метода для синтеза сложных металлооксидных соединений со структурой двойного перовскита. С помощью данной технологии появляется возможность разработки новых материалов, в том числе и композиционных $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ –(сверхпроводник, полупроводник, диэлектрик) для создания спинтронных устройств нового поколения.

Результаты могут найти применение для ряда предприятий и организаций Республики Беларусь: НПО «Интеграл», ГНПО «Планар», Минский НИИ радиоматериалов. В настоящее время они используются в учебном процессе на кафедре электронной техники и технологии БГУИР.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Ковалев, Л. В. Влияние условий синтеза на структурные и магнитотранспортные свойства $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / М. В. Ярмолич, Л. В. Ковалев // Известия НАН Беларуси (серия физ.- техн. наук). – 2014. – № 1. – С. 46–50.
2. Последовательность фазовых превращений при кристаллизации материала состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ из прекурсоров / Н. А. Каланда, С. А. Ковалева, Л. С. Лобановский, Л. И. Гурский, М. В. Ярмолич // Доклады БГУИР. – 2015. – №4 (90). – С. 116–121.
3. Степень превращения и механизм кристаллизации металлооксидного $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / Н. А. Каланда, М. В. Ярмолич, О. В. Игнатенко, А. Л. Желудкевич, С. В. Леончик // Доклады НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 1. – С. 49–53
4. Синтез и исследование нанопорошков ферромолибдата стронция с высокой степенью сверхструктурного упорядочения для перспективных устройств спинтроники / М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, С. Е. Демьянов, М. В. Силибин, Г. Г. Горох // Журнал «Технология и конструирование в электронной аппаратуре». – 2016. – № 2–3. – С. 41–48.
5. Influence of synthesis conditions on microstructure and phase transformations of annealed $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ nanopowders formed by citrate-gel method / M. Yarmolich, N. Kalanda, S. Demyanov, H. Terryn, J. Ustarroz, M. Silibin, G. Gorokh // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2016. – Vol. 7. – P. 1202–1207.
6. Влияние условий синтеза на структурные и магнитотранспортные свойства $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / Н. А. Каланда, М. В. Ярмолич, А. М. Панасевич, Д. А. Кривченя // Известия НАН Беларуси (серия физ.- мат. наук). – 2015. – № 2. – С. 82–85.
7. Charge ordering and magnetic properties in nanosized $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ powders / M. Yarmolich, N. Kalanda, S. Demyanov, Ju. Fedotova, V. Bayev, N. Sobolev // Physica Status Solidi B. – 2016. – Vol. 253, No. 11. – P. 32160–2166.
8. Interplay of Superstructural Ordering and Magnetic Properties of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ Double Perovskite / N. A. Kalanda, L. V. Kovalev, J. C. Waerenborgh, M. R. Soares, M. L. Zheludkevich, M. V. Yarmolich, N. A. Sobolev // Science of Advanced Materials. – 2015. – Vol. 7. – P. 446–454.
9. Interrelation between the structural, magnetic and magnetoresistive properties of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ thin films / N. A. Kalanda, S. E. Demyanov, A. V. Petrov, D. V. Karpinsky, M. V. Yarmolich, S. K. Oh, S. C. Yu, D.-H. Kim // Journal of Electronic Materials. – 2016. – Vol. 45, No. 7. – P. 3466–3472.
10. Магнетизм в наноразмерных порошках ферромолибдата стронция / М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, С. Е. Демьянов, Л. И. Гурский, Л. В. Ковалев, А. И. Галяс // Доклады БГУИР. – 2016. – №3 (97). – С. 63–68.

11. Ярмолич, М. В., Каланда, Н. А. Низкотемпературное магнитное упорядочение в наноразмерных зернах $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда // Известия НАН Беларуси (серия физ. – тех. наук). – 2016. – № 3. – С. 16–20.
12. Effect of Annealing Temperature to Oxidation State of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Double Perovskite Film / D. Handoko, S.-H.Lee, N. A. Kalanda, S.- C. Yu, S. K. Oh, D.- H. Kim, D. S. Yang, A. V. Petrov, M. V. Yarmolich, S. E. Demyanov // IEEE Transactions on Magnetics. – 2015. – Vol.FP, No. 16 (99). – P. 1–4.
13. Double Perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Films Prepared by Electrophoretic Deposition / L. V. Kovalev, M. V. Yarmolich, M. L. Petrova, J. Ustarroz, H. Terryn, N. A. Kalanda, M. L. Zheludkevich // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014. – Vol.6, No. 21. – P. 19201–19206.
14. Магниторезистивный эффект в наноразмерном ферромолибдате стронция с диэлектрическими прослойками / М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, И. А. Свито, А. Л. Желудкевич, Н. А. Соболев // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2016. – Т.19, №3. – С. 149–155.

Статьи в научных журналах и сборниках материалов конференций

15. Ярмолич, М.В. Магнитно-неоднородное состояние в двойном перовските $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, Л. В. Ковалев // Актуальные вопросы теоретической физики, физики конденсированных сред и астрофизики: сб. материалов междунаро. научн.-практ. конф., Брест, Беларусь, 2–3 октября 2014 г, С. 119–124.
16. Magnetic properties in the nanosized $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskite / M. Yarmolich, M. Kalanda, L. Lobanovskiy, O. Ignatenko, S. Leonchik // In: Proceeding of the 2nd Iran–Belarus International Conference “Modern Applications of Nanotechnology”, Minsk, Belarus, 6–8 May 2015, Article S205 (3p.).
17. Магнитное состояние в наноразмерных зернах $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, Г. Г. Горох, Л. С. Лобановский, А. Л. Желудкевич // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. / Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси; редкол. : О.Г. Пенязков [и др.]. – Минск, 2015. – С. 63–72.
18. Ярмолич, М. В., Каланда, Н. А. Зарядовое упорядочение в соединении $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, синтезированном цитрат-гель методом / М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда // Приложение к журналу «Известия НАН Беларуси» в 5 ч. (серии физ. – тех. и физ.-мат. наук) – 2016. – Ч.1. – С. 80–84.
19. Ярмолич, М. В. Низкотемпературное магнитное упорядочение в наноразмерном $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, А. В. Петров // 25-я Международная Крымская конференция «СВЧ–техника и

телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2015), Севастополь, Крым, Россия, 6–12 сентября 2015 г., С. 769–770.

20. Туннельный магниторезистивный эффект в нанопорошке $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с диэлектрическими барьерами / М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, И. А. Свито, С. Е. Демьянов // V Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь–Россия–Украина»: сборник материалов, Минск, Беларусь, 22–25 ноября 2016 г., С. 378–380.

Тезисы докладов на научных конференциях

21. Ярмолич, М. В. Кинетика кристаллизации наноразмерных порошков $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, С. А. Ковалева // IV Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина»: сборник материалов, Минск, Беларусь, 7–10 октября 2014 г., С. 337–338.

22. Yarmolich, M. V. Magnetic, magnetotransport and thermodynamic properties of nanocrystalline $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ prepared by sol-gel method / M. V. Yarmolich, L. V. Kovalev // Сборник материалов “XIII Всеукраинской школы-семинара и конкурса молодых ученых по статистической физике и теории конденсированного вещества”, Львов, Украина, 5–7 июня 2013 г., С. 34

23. Inhomogeneous magnetic state in the nanosized $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ prepared by citrate-gel method / M. V. Yarmolich, N. A. Kalanda, J. Ustarroz, H. Terryn // Proceedings of the 58th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences «OPEN READINGS 2015», Vilnius, Lithuania, 24–27 March 2015, P. 237.

24. Yarmolich, M. V. Magnetic state of nanosize $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / M. V. Yarmolich, N. A. Kalanda, N. A. Sobolev // Proceedings of the Xth Conference of the Polish Ceramic Society, Zakopane, Poland, 17–20 September 2015, P. 61.

25. Ярмолич, М. В. Зарядовое упорядочение в соединении $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, синтезированном цитрат-гель методом / М. В. Ярмолич // Материалы X Международной научной конференции «Молодежь в науке–2015», Минск, Беларусь, 1–4 декабря 2015 г., С. 298.

26. Особенности кристаллической и магнитной структур двойных перовскитов в широком интервале температур / М. В. Ярмолич, В. А. Турченко, Н. А. Каланда, С. Е. Демьянов, В. Г. Симкин, А. М. Балагуров, А. Х. Исламов // Сборник тезисов школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС – 2016), Санкт-Петербург, Россия, 14–19 марта 2016 г., С. 54.

27. Зарядовое упорядочение и магнитные свойства в наноразмерных порошках $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, С. Е. Демьянов, В. А. Турченко // Сборник тезисов школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС–2016), Санкт-Петербург, Россия, 14–19 марта 2016 г., С. 151.

28. Ярмолич, М. В. Низкотемпературное магнитное упорядочение в наноразмерных зернах $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / М. В. Ярмолич // Материалы X Международной научной конференции «Молодежь в науке–2015», Минск, Беларусь, 1–4 декабря 2015 г., С. 299.

РЕЗЮМЕ

Ярмолич Марта Викторовна

Магнитные и магниторезистивные свойства нанопорошков $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, синтезированных цитрат-гель методом, и керамики на их основе

Ключевые слова: ферромолибдат стронция, золь-гель синтез, ферримагнетизм, антиферромагнетизм, суперпарамагнетизм, диэлектрические прослойки, вольт-амперные характеристики, электроперенос, магниторезистивный эффект.

Цель работы: изучение магнитных свойств однофазного наноразмерного порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с высокой степенью сверхструктурного упорядочения и магниторезистивных характеристик керамики на его основе с диэлектрическими межзеренными прослойками.

Методы исследования: рентгенофазовый, дифференциально-термический и термогравиметрический анализы, сканирующая и атомно-силовая микроскопия, ультразвуковое диспергирование, рентгеновская фотоэлектронная и Мёссбауэровская спектроскопия, магнитные и электротранспортные измерения.

Полученные результаты и их новизна: на основании экспериментально установленных закономерностей по последовательностям фазовых превращений и кинетики синтеза $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ из исходных реагентов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ был разработан модифицированный цитрат-гель метод получения однофазного наноразмерного порошка ($\langle d \rangle \sim 75$ нм) ферромолибдата стронция с высокой степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена (88 %). Выявлена магнитная неоднородность полученного порошка в интервале температур 4,2–500 К, обусловленная наличием ферримагнитного, антиферромагнитного и суперпарамагнитного состояний. Оптимизирован способ получения керамики на основе наноразмерного порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с диэлектрическими межзеренными прослойками SrMoO_4 . На основании данных гальваномагнитных характеристик установлено, что при туннелировании электронов проводимости между зернами $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в температурном интервале 50–190 К перенос заряда становится спин-зависимым, а магниторезистивный эффект является отрицательным, достигая величины 43,6 % при поле 10 Тл.

Область применения: физика магнитных материалов, рабочие элементы сенсоров магнитного поля, приборы спинтроники.

РЭЗЮМЭ

Ярмоліч Марта Віктараўна

Магнітныя і магнітарэзістыўныя ўласцівасці нанапарашкоў $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$,
сінтэзаваных цытрат-гель метадам, і керамікі на іх аснове

Ключавыя словы: ферамалібдат стронцыя, золь-гель сінтэз, ферымагнетызм, антыферамагнетызм, суперпарамагнетызм, дыэлектрычныя праслойкі, вольт-амперныя характарыстыкі, электраперанос, магнітарэзістыўны эфект.

Мэта працы: вывучэнне магнітных уласцівасцяў аднафазнага нанапамернага парашку $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ з высокай ступенню звышструктурнага ўпарадкавання і магнітарэзістыўных характарыстык керамікі на яго аснове з дыэлектрычнымі міжзерневымі праслойкамі.

Метады даследавання: рэнтгенофазавы, дыферэнцыяльна-тэрмічны і тэрмагравіметрычны аналізы, сканавальная і атамна-сілавая мікраскапія, ультрагукавое дыспергаванне, рэнтгенаўская фотаэлектронная і Мёсбаўэраўская спектраскапія, магнітныя і электратранспартныя вымярэнні.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: на аснове эксперыментальна ўсталяваных заканамернасцяў па паслядоўнасцях фазавых ператварэнняў і кінетыкі сінтэзу парашку $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ з зыходных рэагентаў $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ быў распрацаваны мадыфікаваны цытрат-гель метад атрымання аднафазнага нанапамернага парашку ($\langle d \rangle \sim 75$ нм) ферамалібдата стронцыя з высокай ступенню звышструктурнага ўпарадкавання катыёнаў жалеза і малібдэну (88 %). Выяўлена магнітная неаднастайнасць атрыманага парашку ў інтэрвале тэмператур 4,2–500 К, абумоўленая наяўнасцю ферымагнітнага, антыферамагнітнага і суперпарамагнітнага станаў. Аптымізаваны спосаб атрымання керамікі на аснове нанапамернага парашку $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ з дыэлектрычнымі міжзерневымі праслойкамі SrMoO_4 . На падставе дадзеных гальванамагнітных характарыстык ўсталявана, што пры тунэляванні электронаў праводнасці паміж зернямі $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ у тэмпературным інтэрвале 50–190 К перанос зарада робіцца спін-залежным, а магнітарэзістыўны эфект з'яўляецца адмоўным, дасягаючы велічыні 43,6 % у магнітным полі 10 Тл.

Галіна скарыстання: фізіка магнітных матэрыялаў, працоўныя элементы сэнсараў магнітнага поля, прыборы спінтронікі.

SUMMARY

Marta Yarmolich

Magnetic and magnetoresistive properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ nanopowders, synthesized by citrate-gel method, and ceramics on their base

Keywords: strontium ferromolybdate, sol-gel synthesis, ferrimagnetism, antiferromagnetism, superparamagnetism, dielectric shell, current-voltage characteristics, electron transport, magnetoresistive effect.

Objective: the study of the magnetic properties of single-phase nanosized powder $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ with the high degree of superstructural ordering and magnetoresistive characteristics of ceramics on its basis with intergrain dielectric shells.

Method of investigation: X-ray diffraction, differential thermal and thermogravimetric analysis, scanning and atomic force microscopy, ultrasonic dispersion, X-ray photoelectron and Mossbauer spectroscopy, magnetic and electrotransport measurements.

Obtained results and their novelty: on the base of experimentally established relationships on the sequence of phase transformations and kinetics of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ synthesis from initial reagents $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ the modified citrate-gel method of obtaining the single-phase strontium ferromolybdate nanopowder ($\langle d \rangle \sim 75$ nm) with the high degree of superstructural ordering of iron and molybdenum cations (88 %), has been developed. Magnetic inhomogeneity of the resulting powder in a temperature range 4,2–500 K, due to the presence of ferromagnetic, superparamagnetic and antiferromagnetic states, was revealed. The method of the preparation of ceramics based on $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ with the intergrain SrMoO_4 dielectric sheaths has been optimized. Based on the characteristics of galvanomagnetic characteristics investigations results it was determined that during tunneling of conduction electrons between $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ grains in the temperature range 50-190 K charge transfer becomes the spin-dependent one, and the magnetoresistive effect is negative, reaching values of 43,6 % at the field of 10 T.

Application field: physics of magnetic materials, operating elements of the magnetic field sensors, spintronic devices.

Научное издание

Ярмолич Марта Викторовна

**МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА
НАНОПОРОШКОВ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЦИТРАТ-ГЕЛЬ
МЕТОДОМ, И КЕРАМИКИ НА ИХ ОСНОВЕ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Ответственный за выпуск М.В. Ярмолич

Подписано в печать 13.03.2017. Формат 60×84 $\frac{1}{16}$.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1.0.
Тираж 60 экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.