

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 61.72.Dd, 64.60.Cn, 75.50.Gg, 75.50.Tt, 75.75.Lf, 75.76.+j, 81.70.Pg

Фазовые превращения и магнитное состояние в наноразмерном металлооксидном соединении $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

Н. Н. Крупа^{***}, Н. А. Каланда^{*}, М. В. Ярмолич^{**,*}, С. Е. Демьянов^{*},
М. В. Силибин^{**}, И. В. Шарай^{***}

^{*}ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
ул. П. Бровки, 19,
220072 Минск, Беларусь

^{**}Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
площадь Шокина, 1,
124498 Москва, Зеленоград, Россия

^{***}Институт магнетизма НАН и МОН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36^b,
03142 Киев, Украина

Однофазные наноразмерные порошки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с различной степенью P сверхструктурного упорядочения катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} были получены цитрат-гель-методом при pH = 4, 6, 9 ($P = 65\%$ для pH = 4, $P = 51\%$ для pH = 6 и $P = 20\%$ для pH = 9). Методами рентгенофазового, термогравиметрического анализов, атомно-силовой, сканирующей электронной микроскопии (АСМ, СЭМ) и динамического рассеяния света (ДРС-анализ) изучена последовательность фазовых превращений, установлены температурные интервалы образования и растворения сопутствующих фаз SrMoO_4 , SrCO_3 и Fe_3O_4 . На основании изучения последовательностей фазо-

Corresponding author: Mykola Mykolayovych Krupa
E-mail: krupa@imag.kiev.ua

^{*}SSPA 'Scientific and Practical Materials Research Centre of N.A.S. of Belarus',
19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus

^{**}National Research University of Electronic Technology 'MIET',
1 Shokin Square, 124498 Zelenograd, Moscow, Russia

^{***}Institute of Magnetism under N.A.S. and M.E.S. of Ukraine,
36^b Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

Please cite this article as: M. M. Krupa, M. A. Kalanda, M. V. Jarmolich, S. E. Demyanov, M. V. Silibin, and I. V. Sharay, Phase Transformations and Magnetic State in the Nanoscale Metal-Oxide $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ Compounds, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 1: 11–32 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.01.0011.

вых превращений при кристаллизации ферромolibдата стронция цитрат-гель-методом с $\text{pH} = 4$ исходного раствора были отработаны комбинированные режимы синтеза однофазного соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ со средним размером зёрен 50–120 нм и максимальной ($P = 88\%$) степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена. Согласно данным РФЭС анализа в полученных порошках $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ установлено смешанное валентное состояние катионов железа и молибдена, при котором с увеличением pH концентрация Fe^{2+} растёт, а концентрация Fe^{3+} уменьшается. Согласно данным температурных зависимостей намагниченностей, полученных в ZFC- и FC-режимах, в порошках ферромагнетика $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ установлено нестабильное суперпарамагнитное состояние при $T < 19$ К. Обнаружено, что внешнее магнитное поле, превышающее значения магнитного поля анизотропии, стимулирует переход в наноразмерных зёрнах из метастабильного суперпарамагнитного состояния в стабильное суперпарамагнитное состояние. При этом в порошках при $\text{pH} = 4$ количество наноразмерных зёрен больше, чем при $\text{pH} = 6$ и 9, что обуславливает их большую намагниченность при $T = 4,2\text{--}19$ К.

Ключевые слова: ферромolibдат стронция, сверхструктурное упорядочение катионов, перераспределение электронной плотности, намагниченность, суперпарамагнитное состояние, цитрат-гель-метод.

Однофазні нанорозмірні порошки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ з різним ступенем P надструктурного впорядкування катіонів Fe^{3+} і Mo^{5+} було одержано цитрат-гель-методом при $\text{pH} = 4, 6, 9$ ($P = 65\%$ для $\text{pH} = 4$, $P = 51\%$ для $\text{pH} = 6$ і $P = 20\%$ для $\text{pH} = 9$). Методами рентгенофазового, термогравіметричного аналізів, атомно-силової, сканувальної електронної мікроскопії (АСМ, СЕМ) і динамічного розсіяння світла (ДРС-аналіз) вивчено послідовність фазових перетворень, встановлено температурні інтервали утворення і розчинення супутніх фаз SrMoO_4 , SrCO_3 і Fe_3O_4 . На підставі вивчення послідовностей фазових перетворень при кристалізації ферромolibдату стронцію цитрат-гель-методом з $\text{pH} = 4$ вихідного розчину було відпрацьовано комбіновані режими синтезу однофазної сполуки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ із середнім розміром зерен у 50–120 нм і максимальним ($P = 88\%$) ступенем надструктурного впорядкування катіонів Феруму і Молибдену. Згідно з даними РФЕС-аналізу в одержаних порошках $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ виявлено змішаний валентний стан катіонів Феруму і Молибдену, при якому зі збільшенням pH концентрація Fe^{2+} зростає, а концентрація Fe^{3+} зменшується. Згідно з даними температурних залежностей намагніченостей, одержаних у ZFC- і FC-режимах, у порошках ферромагнетика $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ знайдено нестабільний суперпарамагнетний стан при $T < 19$ К. Виявлено, що зовнішнє магнетне поле, що перевищує значення магнетного поля анізотропії, стимулює перехід у нанорозмірних зернах з метастабільного суперпарамагнетного стану в стабільний суперпарамагнетний стан. При цьому в порошках при $\text{pH} = 4$ кількість нанорозмірних зерен більше, ніж при $\text{pH} = 6$ і 9, що зумовлює їхню велику намагніченість при $T = 4,2\text{--}19$ К.

Ключові слова: ферромolibдат стронцію, надструктурне впорядкування катіонів, перерозподіл електронної густини, намагніченість, суперпарамагнетний стан, цитрат-гель-метод.

The single-phase nanoscale $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ powders with various degrees P of superstructural ordering of Fe^{3+} and Mo^{5+} cations are obtained with the use of citrate-gel method at pH = 4, 6, 9 ($P = 65\%$ for pH = 4, $P = 51\%$ for pH = 6, and $P = 20\%$ for pH = 9). The sequence of phase transformations is studied, the temperature ranges of formation and dissolution of associated phases of SrMoO_4 , SrCO_3 and Fe_3O_4 are determined by the methods of X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM), and dynamic light scattering (DLS analysis). Due to studying the sequences of phase transitions during crystallization of strontium ferromolibdat by the citrate-gel method with pH = 4 of the initial solution, the mixed regimes of synthesis of a single-phase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ compound with an average grain size of 50–120 nm and with maximum ($P = 88\%$) degree of superstructural ordering of the Fe and Mo cations are developed. According to the method of X-ray photoelectron spectroscopy, in the obtained powders of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, it is found a mixed valence state of the Fe and Mo cations, in which the Fe^{2+} concentration increases with pH, and the concentration of Fe^{3+} decreases. According to the temperature dependences of magnetization measured in ZFC and FC regimes, in powders of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ferrimagnetic, an unstable superparamagnetic state is determined at $T < 19$ K. As found, an external magnetic field exceeding the value of the magnetic anisotropy field stimulates the transition in nanosize grains from the metastable superparamagnetic state into a stable superparamagnetic state. Herewith, in the powders at pH = 4, the amount of nanoscale grains is greater than at pH = 6 and 9 that leads to their greater magnetization at $T = 4.2\text{--}19$ K.

Key words: strontium ferromolibdat, superstructural ordering of cations, electron density redistribution, magnetization, superparamagnetic state, citrate-gel method.

(Получено 22 марта 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Полуметаллические ферромагнитные соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ являются одним из наиболее перспективных материалов для создания элементов спинтроники. Это обусловлено высоким значением температуры Кюри $T_C = 400\text{--}460$ K $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, практически 100% спиновой поляризацией электронов проводимости, хорошей температурной и химической стабильностью, а также очень высокой скоростью перемагничивания такого соединения [1, 2]. С другой стороны, известно, что в ферромагнетиках $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ наблюдается многообразие магнитных состояний, которые обусловлены взаимосвязью орбитальных, зарядовых, спиновых и решёточных степеней свободы [5, 6], что требует хорошего понимания особенностей технологии их получения.

Ферромагнитная структура в $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ формируется за счёт 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 — $\text{Fe}^{3+}\text{—O}^{2-}\text{—Mo}^{5+}$ — с высокими значениями величины намагниченности насыщения (*MS*), приближающейся к теоретической $4,0\mu_B/\text{ф.е.}$ Уменьшение *MS* свидетельствует о наличии антиструктурных дефектов типа FeMo, MoFe [7], а теоретические расчёты, проведённые в работах [8–11], предсказывают возможность появления антиферромагнитного упорядочения в цепочках Fe–O–Fe и парамагнитного в цепочках Mo–O–Mo.

В литературе имеются сведения о получении $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ механохимическим методом с использованием высокотемпературного синтеза в восстановительной газовой среде, при котором средний размер зёрен порядка микронных размеров [7, 12–17]. Однако синтезировать ферромолибдат стронция с заданной анионной и катионной дефектностью весьма проблематично [18]. Поэтому такие свойства двойного перовскита как степень сверхструктурного упорядочения, намагниченность, величина магнитосопротивления (*MR*) и т.д., полученные различными исследователями, отличаются от автора к автору [18]. Это указывает на невозможность получения физико-химических свойств ферромагнетика, которые обусловлены различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена ввиду наличия неконтролируемых процессов дефектообразования в структуре двойного перовскита.

Повышение степени сверхструктурного упорядочения катионов Fe и Mo увеличивает плотность свободных носителей заряда на уровне Ферми $D(E_F)$ и повышает ферромагнитные и металлические свойства двойного перовскита [5, 12]. Это обусловлено тем, что при нахождении катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} в высокоспиновом состоянии с электронными конфигурациями ($3d^5, t_{2g}^3 \uparrow \uparrow e_g^2 \uparrow \uparrow, S = 5/2$) и ($4d^1, t_{2g}^1 \downarrow, S = 1/2$), соответственно, их гибридные орбитали формируют зонную структуру, у которой имеется щель на уровне Ферми. В результате спиновая энергетическая зона расщепляется на две подзоны: одна подзона имеет полупроводниковый характер проводимости, а другая — металлический, что влияет на процессы спин-зависимой проводимости и на намагниченность $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

Практическая трудность регулировки концентрации дефектов кристаллической структуры и их упорядочения связана со сложностью и многостадийностью химических реакций, протекающих при кристаллизации $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, низкой кинетикой фазообразования и слабой подвижностью катионов Fe и Mo [7, 11, 18, 20]. В связи с этим в последнее время учёные все больше начинают прибегать к золь-гель-технологии, обладающей большими потенциальными возможностями, позволяющей синтезировать наноразмерный двойной перовскит при сравнительно невысокой температуре и

меньших затратах времени [13, 14, 21]. Интерес к данному методу синтеза обусловлен и тем, что с помощью золь–гель-технологии появляется возможность разработки новых композиционных материалов типа $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (сверхпроводник, полупроводник, диэлектрик) для спинтронных устройств нового поколения.

Однако, несмотря на большое количество работ по данной тематике многие вопросы, связанные с оптимизацией способа получения золь–гель-методом наноразмерных однофазных порошков двойных перовскитов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с максимальной степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe и Mo, остаются невыясненными, а экспериментальные данные противоречивыми. Так по результатам одних авторов [13, 15, 17, 18, 22, 23], следует, что получить однофазный наноразмерный порошок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ подобным методом крайне сложно ввиду присутствия побочных фаз, таких как SrMoO_4 , Fe, Sr_3MoO_6 и Fe_3O_4 , а устранить SrMoO_4 практически невозможно. Кроме того, наличие вторичных фаз, особенно железа, даёт вклад в общую картину намагниченности, что ведёт к некорректной интерпретации приведённых данных [13, 19, 20]. При этом точность расчёта степени сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена в неоднородных порошках достаточно сомнительна. Увеличение температуры синтеза ферримагнетика золь–гель-методом увеличивает однофазность шихты, но приводит к увеличению размера зёрен до величин 700–1000 нм [16, 17, 23]. Наличие в образце больших зёрен $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ приводит к росту коэрцитивной силы, уменьшению межзёренных границ и, соответственно, к падению величины магнитосопротивления [13, 23, 24]. Уменьшение размера зёрен способствует увеличению эффективного магнитного момента катионов на поверхности зерна, но уменьшает намагниченность в объёме зерна из-за делокализации магнитного момента [11, 16]. Все это показывает, что в настоящий момент не установлено чётких корреляций между режимами термообработки, фазовым составом реакционных смесей и морфологическими параметрами для получения однофазного, наноразмерного порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с высокой степенью сверхструктурного упорядочения, которое зависит от точечной дефектности. Наличие подобных дефектов в структуре $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ определяется, прежде всего, условиями синтеза, которые влияют на магнитные свойства двойного перовскита и на размер зёрен и их форму.

В связи с этим в настоящей работе мы хотим показать корреляционные зависимости между условиями синтеза (величиной pH исходных растворов, температурой и временем отжига) и физико-химическими свойствами получаемого соединения, что позволит осуществлять направленное изменение фазового состава и катионного упорядочения $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{5+}$ в ферромolibдате стронция для его использования в электронной промышленности. Кроме того, будет

показано, что магнитный беспорядок влияет на спиновое состояние катионов железа и молибденит способствует контролируемому управлению спиновым состоянием катионов железа в $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Результаты таких исследований будут полезными при разработке технологии получения магнитных материалов золь-гель-методом.

2. 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) . Полученная водная смесь $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ добавлялась в раствор нитратов стронция и железа в мольном отношении $(\text{Mo})/(\text{Fe})$, и в раствор при постоянном перемешивании магнитной мешалкой ИКАС-MAGHS7 добавлялся этилендиамин до достижения значения pH раствора 4, 6 и 9. Полученный после испарения при температуре 353 К осадок помещался в печь при температуре 373 К и нагревался со скоростью 0,4 град/мин до 473 К, выдерживался в течение 18 часов, а затем охлаждался в режиме выключенной термоустановки. Готовая твёрдая пена размельчалась и подвергалась термообработке при 773 К в атмосфере кислорода при давлении $0,21 \cdot 10^5$ Па в течение 10 часов. Окончательный отжиг, позволивший синтезировать $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, осуществлялся в восстановительной среде смеси газов 5% H_2/Ar в несколько этапов при окончательном отжиге при $T = 1223$ К в течение 4 часов. Серии полученных порошков в зависимости от значения pH исходных растворов обозначены: pH = 4 — (SFMO-4), pH = 6 — (SFMO-6) и pH = 9 — (SFMO-9).

Степень сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена (P) рассчитывалась методом Ритвельда на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН-3 в CuK_α -излучении при комнатной температуре со скоростью съёмки $60^\circ/\text{ч}$. Использовалось программное обеспечение PowderCell.

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 AlK_α 1486,6 эВ в вакууме $7,5 \cdot 10^{-10}$ торр. Анализируемая поверхность составляла 800 мкм^2 , угол между анализатором и поверхностью образца равнялся 45° . Энергия связи была откалибрована относительно пика $\text{C}1s$ при 284,9 эВ, связанного с поверхност-

ным загрязнением образца, для предотвращения эффекта заряжения. Для обработки данных использовалась программа РИ 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 при охлаждении 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.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Последовательность фазовых превращений при кристаллизации $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ цитрат-гель-методом

При исследовании процессов фазовых превращений в порошках SFMO-4, SFMO-6 и SFMO-9 при их нагреве со скоростью $\vartheta = 2$ град/мин обнаружено, что синтез твёрдого раствора ферромolibдата стронция протекает также как, и в случае твердофазного метода, через ряд последовательно-параллельных химических реакций. При анализе последовательности фазовых превращений, протекающих в порошках SFMO-4, 6, 9 в процессе их нагрева, установлено, что их химические процессы сходны, тогда как в порошке SFMO-2 получить однофазное соединение $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ так и не удалось; поэтому в дальнейшем данный порошок не рассматривался. На рисунке 1 представлены рентгеновские спектры порошка SFMO-9 на различных этапах его термообработки.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1) установлено, что порошок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в процессе его нагрева при скорости $\vartheta = 2$ град/мин в интервале температур 770–1220 К является многофазным с содержанием фаз $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, SrMoO_4 , SrCO_3 и Fe_3O_4 . При этом процентное содержание фаз SrMoO_4 , SrCO_3 и Fe_3O_4 с увеличением температуры неравномерно уменьшается, а твёрдого раствора $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ увеличивается и при 1220 К наблюдается практически однофазное соединение ферромolibдата стронция с незначительным содержанием фазы SrMoO_4 (рис. 1).

На рисунке 2 представлены температурные зависимости нормированной массы и её производной порошков SFMO-4, 6 и 9 при их нагреве в непрерывном потоке смеси газов 5% H_2/Ar со скоростью $\vartheta = 2$ град/мин. Приведённые температурные зависимости (ТГА) свидетельствуют о наличии трёх ярко выраженных экстремумов функции $\partial m/\partial T = f(T)$, минимумы которых соответствуют максимальной потере массы порошками.

Для исследования химических процессов, протекающих в про-

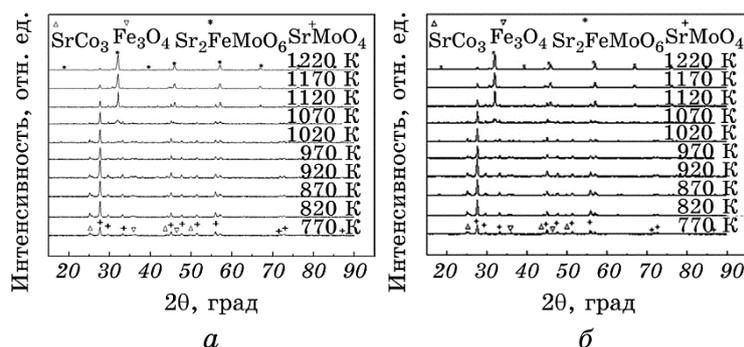


Рис. 1. Рентгеновские спектры порошка SFMO-9, отожжённого в политермическом режиме при скорости нагрева $\vartheta = 2$ град/мин в потоке смеси инертных газов 5% H_2/Ar и закалённого при различных температурах.

Fig. 1. X-ray spectra of powder SFMO-9 annealed in polythermal heating mode at the rate $\vartheta = 2$ deg/min in a stream of inert gas mixture of 5% H_2/Ar and tempered at different temperatures.

цессе синтеза $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, рассмотрим поведение кривых ТГА для всех порошков в пяти температурных интервалах: 573–843 К, 843–970 К, 970–1050 К, 1050–1160 К и 1160–1350 К. В первом температурном интервале 573–843 К на зависимостях $\Delta m/m = f(T)$ наблюдается незначительное уменьшение массы ($\Delta m/m_0 < 4\%$), что объясняется выделением слабосвязанного кислорода, адсорбированного на поверхности зёрен, находящихся в порах, трещинах и пр., а также CO_2 , выделяющегося в процессе разложения SrCO_3 (рис. 2). Для получения большей информации о протекании химических процессов в процессе кристаллизации двойного перовскита были построены температурные зависимости степени фазового превращения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, SrMoO_4 и SrCO_3 составов в порошках SFMO-4, 6 и 9 при их нагреве в непрерывном потоке смеси газов 5% H_2/Ar со скоростью $\vartheta = 2$ град/мин (рис. 2).

Ввиду наличия наиболее интенсивного разложения Fe_3O_4 в порошках SFMO-4, 6 и 9, количество которого уже при $T = 843$ К не превышало 4%, а при $T = 920$ К полностью исчезало, его в дальнейшем для построения зависимостей $\alpha = f(T)$ не рассматривали. Обнаружено, что в температурном диапазоне 573–843 К начинается кристаллизация двойного перовскита с разложением SrCO_3 и SrMoO_4 , что подтверждает предположение о выделении слабосвязанного кислорода и CO_2 в этом температурном диапазоне (рис. 2, 3).

При дальнейшем нагреве химические процессы в порошках интенсифицируются и в температурном диапазоне 843–970 К наблюдаются первые минимумы функции $\partial m/\partial T = f(T)$ при $T = 917$ К для

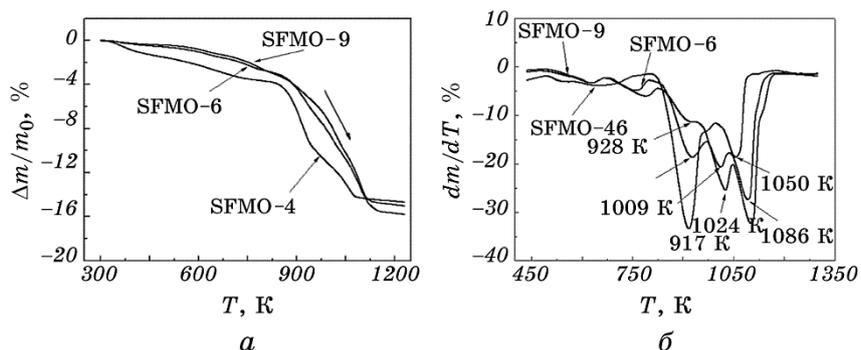


Рис. 2. Температурные зависимости изменения нормированной массы (а) и её производной (б) порошков SFMO-4, 6 и 9 при их нагреве в непрерывном потоке смеси газов 5% H_2/Ar со скоростью $\dot{\gamma} = 2$ град/мин.

Fig. 2. The temperature dependences of changes in the normalized mass (a) and its derivative (б) for powders SFMO-4, 6, and 9 when they are heated in a continuous stream of a gas mixture of 5% H_2/Ar at the rate $\dot{\gamma} = 2$ deg/min.

SFMO-4, $T = 922$ K для SFMO-6 и $T = 927$ K для SFMO-9 (рис. 3). Можно предположить, что данные минимумы обусловлены, прежде всего, интенсификацией процессов разложения фазы SrCO_3 . Так при сопоставлении кривых ТГА и температурных зависимостей степеней фазовых превращений SrCO_3 , $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, SrMoO_4 в области температур 843–970 K установлено, что наибольшее амплитудное значение $(d\alpha/dt)_{\min}$ и, соответственно, максимальная скорость разложения SrCO_3 , присущи SFMO-4 при $T = 893$ K (рис. 3). Замечено, что уменьшение массы на $\Delta m/m_0 \cong (3-5)\%$ наиболее характерно для порошков SFMO-4, 6 и практически отсутствует для SFMO-9. Установлено, что при повышении величины рН значения $(d\alpha/dt)_{\min}$ смещаются в сторону больших температур, а величина изменения массы порошка уменьшается, что указывает на увеличение кинетических трудностей при разложении карбоната стронция с ростом концентрации этилендиамина (рН) в исходной шихте (рис. 3, а, б).

При сопоставлении данных термогравиметрического и рентгенофазового анализов обнаружено, что вклад других соединений в формирование первых минимумов $dm/dT(1)_{\min}$ в интервале температур $T = 843-970$ K незначителен, кроме порошка SFMO-4, для которого наблюдается максимальная скорость кристаллизации $(d\alpha/dt)_{\max}$ ферритмагнетика при $T = 925$ K (рис. 3, в, г).

При рассмотрении третьего температурного диапазона $T = 970-1050$ K обнаружены вторые минимумы $dm/dT(2)_{\min}$ наибольшего изменения массы порошков. При сопоставлении данных рентгенофазового и термогравиметрического анализов установлено, что формирование экстремума $dm/dT(2)_{\min}$ для порошка SFMO-6 при

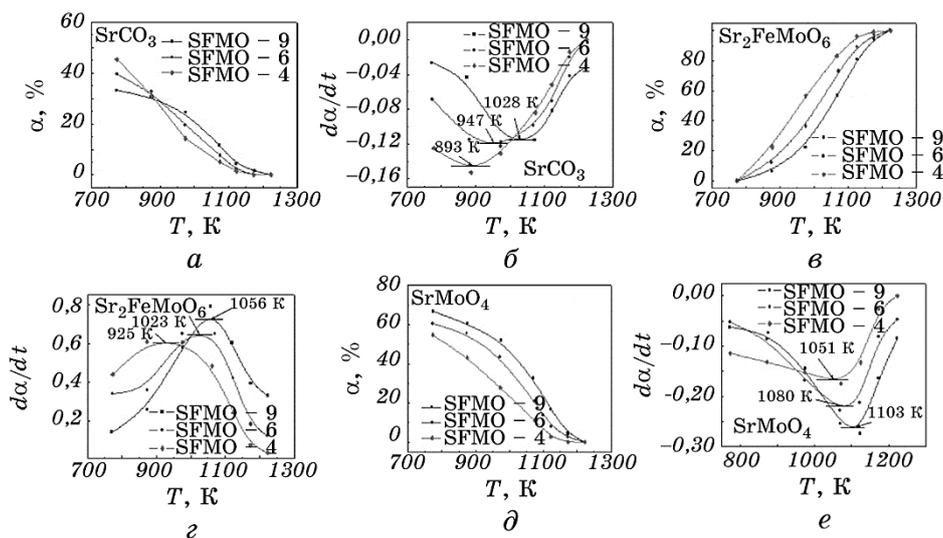


Рис. 3. Температурные зависимости степени фазового превращения α (а, в, д) и её производной ($d\alpha/dt$) (б, г, е) соединений SrCO_3 , $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, SrMoO_4 , соответственно, в порошках SFMO-4, 6 и 9 при их нагреве в непрерывном потоке смеси газов 5% H_2/Ar со скоростью $\dot{\gamma} = 2$ град/мин.

Fig. 3. The temperature dependences of the degree of phase transformations α (а, в, д) and its derivative ($d\alpha/dt$) (б, г, е) of compounds SrCO_3 , $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, SrMoO_4 , respectively, for the powders SFMO-4, 6, and 9 when they are heated in a continuous stream of a gas mixture of 5% H_2/Ar at the rate $\dot{\gamma} = 2$ deg/min.

$T = 1009$ К обусловлено кристаллизацией фазы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ($T(d\alpha/dt)_{\max} = 1023$ К), а пик SFMO-9 при $T = 1024$ К связан с разложением SrCO_3 ($T(d\alpha/dt)_{\min} = 1028$ К) (рис. 2, 3, а-г). Второй минимум $dm/dT(2)_{\min}$ для SFMO-4 при $T = 1050$ К (рис. 2) определяется химическими процессами, связанными с растворением SrMoO_4 в процессе кристаллизации $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.5}$ для которого $T(d\alpha/dt)_{\min} = 1051$ К (рис. 3, д, е).

Третьи минимумы функции $dm/dT(3)_{\min} = f(T)$ в интервале температур $T = (1050-1160)$ К обусловлены растворением SrMoO_4 при $T(d\alpha/dt)_{\min} = 1080$ К для SFMO-6 (рис. 3, д, е) и кристаллизацией $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ при $T(d\alpha/dt)_{\max} = 1056$ К для SFMO-9 (рис. 3, в, г). Замечено, что уменьшение массы в данном температурном диапазоне практически отсутствует для SFMO-4, поскольку интенсивность процессов кристаллизации $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ значительно снизилась, а степень превращения вышла на насыщение. Таким образом, для порошков SFMO-6, 9 в высокотемпературной области существования третьего минимума потери массы основным химическим процессом является кристаллизация твёрдого раствора двойного пе-

ровскита и растворение уже образовавшегося ранее соединения SrMoO_4 .

Различие в химических процессах, протекающих при синтезе с разными значениями δ , можно объяснить следующим образом. Замечено, что химические реагенты, входящие в состав стехиометрической смеси $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ порошка SFMO-4 являются более реакционно-способными и реагируют с образованием $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ уже при 870 К. Причём скорость реакции $d\alpha/dT$ для SFMO-4 выше, чем в порошках SFMO-6, 9 (рис. 3, в, з). Выявленный факт более быстрого вступления в реакцию SrMoO_4 с SrCO_3 и Fe_3O_4 именно при более низких температурах, возможно, связан с увеличением кристаллообразующей поверхности реагирующего вещества из-за множественности зародышеобразования в реакционной смеси. Можно предположить, что в качестве активных центров для появления зародышей новой фазы ферромолибдата стронция является поверхность SrMoO_4 фазы, на которой реализуется процесс диссоциации молибдата стронция во время роста $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Начиная с зародышей нового соединения, граница раздела твёрдых фаз перемещается вглубь кристаллической решётки материнской фазы SrMoO_4 . Рост толщины слоя продукта реакции способствует уменьшению скорости роста $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Если образовавшийся слой продукта обладает низкой диффузионной подвижностью катионов и анионов, то гетерогенная реакция из адсорбционно-химического режима переходит в диффузионный.

3.2. Корреляции между условиями синтеза, степенью сверхструктурного упорядочения и морфологией зёрен $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

При изучении изменения состава ферромолибдата стронция в интервале температур его кристаллизации ($T = 1120\text{--}1220$ К) обнаружено, что первоначально образующийся двойной перовскит, согласно данным анализа энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) для всех порошков SFMO-4, 6 и 9, обогащён железом и его химическая формула принимает вид $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{6-\delta}$, где $0 < x < 1$ (рис. 4).

При увеличении температуры отжига концентрация молибдена в порошке SFMO-4 увеличивается (см. вставку на рис. 4). Идентичная тенденция наблюдается для всех исследуемых порошков SFMO-4, 6 и 9. В связи с вышесказанным можно утверждать, что состав ферромолибдата стронция в ходе протекания химических процессов при росте температуры меняется в сторону увеличения содержания молибдена.

На данный процесс также указывают данные РФ анализа порошков, закалённых при различных температурах. Обнаружено, что

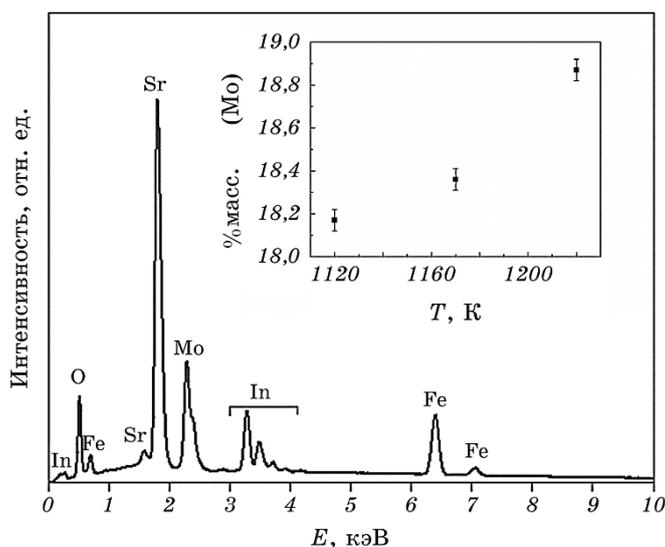


Рис. 4. Элементный ЭРС-анализ порошка SFMO-4, отожжённого при $T = 1120$ К в непрерывном потоке смеси газов 5% H_2/Ar со скоростью $\vartheta = 2$ град/мин. Вставка: изменение содержания молибдена в процессе кристаллизации $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ в интервале температур $T = 1120-1220$ К.

Fig. 4. The elemental EDS analysis of the powder SFMO-4 annealed at $T = 1120$ K in a continuous flow of a gas mixture of 5% H_2/Ar at the rate $\vartheta = 2$ deg/min. Insert: the change in the content of molybdenum in the crystallization of $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ in the temperature range $T = 1120-1220$ K.

увеличение температуры отжига приводит к уширению и смещению рентгеновских рефлексов и соответственно к изменению параметров и уменьшению объёма кристаллической решётки двойного перовскита (табл. 1). Установлено, также, что степень сверхструктурного упорядочения (P) катионов железа и молибдена увеличивается как с ростом температуры, так и с понижением величины рН исходных растворов.

При изучении влияния рН исходных растворов на морфологию порошков $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ согласно данным СЭМ установлено наличие существенной агломерации зёрен Sr_2FeMoO_6 с агрегатами, имеющими размер от $\cong 0,7$ до 1,2 мкм. Каждый агрегат состоит из частиц различного размера. Для изучения распределения частиц по размерам был проведён анализ динамического рассеяния света (ДРС) с использованием прибора Zetasizer Nanoparticles Analyzer (Malvern Nano ZS90, UK). Для этих измерений 10 мг SFMO-4, 6, 9 диспергировали в 20 мл этанола в течение 20 мин. При построении диаграммы распределения частиц по размерам установлено, что интервал значений диаметра зёрен для всех порошков составляет 200–600

ТАБЛИЦА 1. Параметры кристаллической решётки и степень сверхструктурного упорядочения порошков SFMO-4, 6, 9, отожжённых в течение 4 часов при 1120, 1170, 1220 К соответственно.

TABLE 1. The lattice parameters and the degree of superstructure ordering of powders SFMO-4, 6, and 9 annealed during 4 hours at 1120, 1170, and 1220 K, respectively.

pH	T , К	a , Å	c , Å	V , Å ³	P , %
4	1120	5,5754	7,9003	245,5815	56
	1170	5,5691	7,8968	244,9183	60
	1220	5,5676	7,8911	244,6097	65
6	1120	5,5709	7,9035	245,2845	44
	1170	5,5692	7,8979	244,9612	50
	1220	5,5684	7,8939	244,7668	51
9	1120	5,5774	7,9087	246,0190	12
	1170	5,5722	7,9043	245,4239	17
	1220	5,5706	7,8991	245,1216	20

нм. Обнаружено, что наибольшее количество зёрен, имеющих размер $\cong 550$ нм, характерно для порошков с pH = 9, а $\cong 230$ нм для pH = 4 (рис. 5).

Несмотря на то, что синтез порошков SFMO-4, 6, 9 протекал в одинаковых условиях, тем не менее, порошок SFMO-4 после синтеза обладал минимальным содержанием SrMoO_4 ($\cong 2\%$), имел самое высокое значение степени сверхструктурного упорядочения ($P = 65\%$) и обладал наибольшим количеством зёрен с размерами $\cong 230$ нм. На основании вышесказанного, именно SFMO-4 в дальнейшем был выбран для оптимизации режимов синтеза однофазного, наноразмерного порошка состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с максимальными значениями P .

На основании выше полученных данных следует указать на необходимость учёта режимов синтеза для полноты протекания реакции образования твёрдого раствора ферромolibдата стронция. В связи с этим для получения однофазного наноразмерного твёрдого раствора использовали комбинированные режимы нагрева:

- на первом этапе производили предварительный синтез в политермическом режиме при скорости нагрева $\vartheta = 2$ град/мин до $T = 893$ К с последующей выдержкой в течение $t = 1$ ч. Данная температура была выбрана в связи с тем, что при ней наблюдается наибольшее амплитудное значение $(d\alpha/dt)_{\min}$ и, соответственно, максимальная скорость растворения SrCO_3 ;

- на втором этапе с целью максимально быстрого разложения промежуточной фазы SrMoO_4 и достижения значений степени превращения $\alpha = 100\%$ для $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, осуществляли повышение

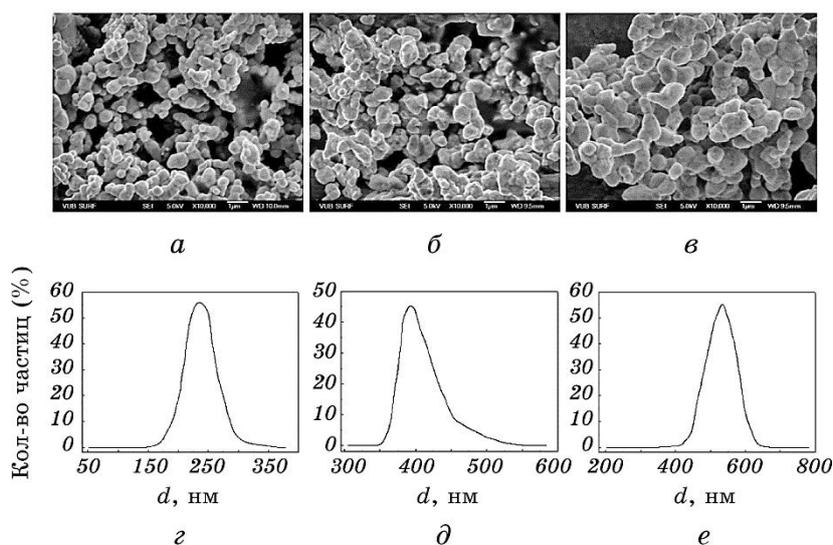


Рис. 5. Микроструктура (*a–в*) и ДРС-анализ (*г–е*) порошков SFMO-4, 6, 9, отожжённых в политермическом режиме в интервале температур 300–1220 К со скоростью нагрева $\vartheta = 2$ град/мин в непрерывном потоке смеси газов 5% H_2/Ar .

Fig. 5. The microstructure (*a–в*) and DRS analysis (*г–е*) of powders SFMO-4, 6, 9 annealed using polythermal mode in the temperature range of 300–1220 K with the heating rate $\vartheta = 2$ deg/min in a continuous flow of a gas mixture of 5% H_2/Ar .

температуры до $T = 1060$ К с последующей выдержкой в течение $t = 1$ ч, так как при этой температуре протекают химические процессы связанными с растворением $SrMoO_4$ при $(d\alpha/dt)_{\min} = 1051$ К (рис. 3, *д, е*) и кристаллизацией SFMO при $(d\alpha/dt)_{\max} = 1056$ К (рис. 3, *в, г*); – окончательный синтез $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ осуществляли при $T = 1220$ К в течение 4 ч.

В результате использования комбинированных режимов синтеза удалось получить однофазное соединение $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с параметрами кристаллической решётки $a = b = 5,5629$ Å, $c = 7,8936$ Å, $V = 244,2742$ Å³, с $P = 88\%$ и наибольшее количество зёрен с размером $\cong 68$ нм (рис. 6).

3.3. Зарядовое упорядочение и магнитное состояние в наноразмерном $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$

При образовании точечных дефектов в SFMO катионы железа могут находиться в различных спиновых состояниях: низкоспиновом $t_{2g}^6 e_g^0$, промежуточном $t_{2g}^5 e_g^1$ и высокоспиновом $t_{2g}^4 e_g^2$ [9]. Причём, в

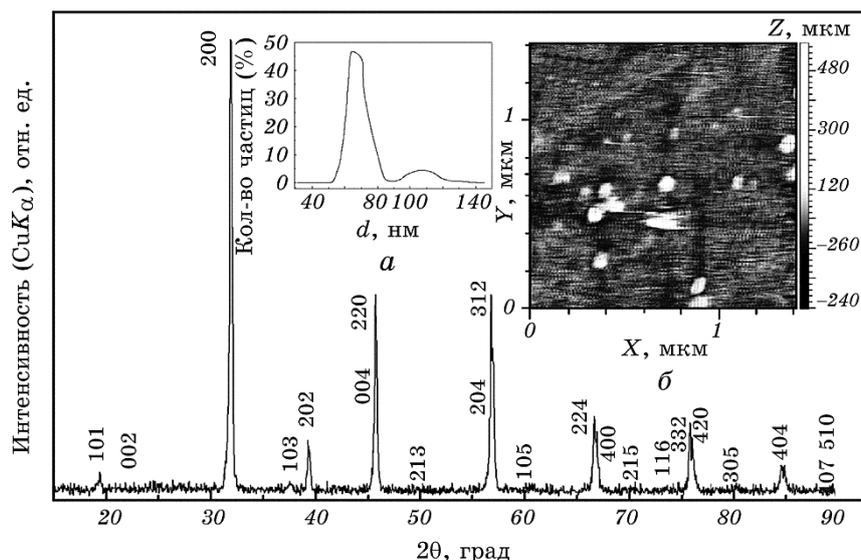


Рис. 6. Дифрактограмма порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, синтезированного при комбинированных режимах отжига и закалённого при комнатной температуре. На вставках: результаты ДРС-анализа $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (а); АСМ изображение зёрен $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (б).

Fig. 6. The diffractogram of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ powder synthesized at the combined annealing conditions and tempered at room temperature. Inserts: DRS analysis of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (a); AFM image of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ grains (b).

зависимости от концентрации дефектов, может быть реализован случай, при котором имеется смесь высокого, промежуточного и низкого спиновых состояний одновременно. Так, согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) в SFMO установлено совместное сосуществование как цепочечных фрагментов 30% ($\text{Fe}^{3+}\text{-Mo}^{5+}$), так и 70% ($\text{Fe}^{2+}\text{-Mo}^{6+}$) [24]. На основании анализа мёссбауэровских спектров также обнаружено наличие смешанного состояния валентности катионов железа [8]. Это приводит к тому, что спиновым состоянием катионов Fe и Mo можно управлять путём введения антиструктурных и других точечных дефектов. При этом наличие нульмерных дефектов в структуре SFMO определяется, прежде всего, условиями синтеза и микроструктурой образцов.

Согласно данным рентгенофазового анализа образцы SFMO-4, 6 и 9 являются однофазными 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 $14/m$.

Уменьшение величины P с ростом значений pH является след-

ствием перераспределения электронной плотности и перехода 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 заселённости 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 основной уровень $\text{Fe}2p$ является спин-орбитальным дублетом и состоит из двух $\text{Fe}2p_{3/2}$ - и $\text{Fe}2p_{1/2}$ -подуровней, а основной уровень $\text{Mo}3d$ — из $\text{Mo}3d_{5/2}$ - и $\text{Mo}3d_{3/2}$ -подуровней (рис. 7). После разложения рентгеновских фотоэлектронных спектров железа установлено, что спектр основного уровня железа $\text{Fe}2p$ представляет собой суперпозицию четырёх компонент — двух для $2p_{3/2}$ -подуровня и двух для $2p_{1/2}$ -подуровня, указывающих на наличие Fe^{2+} и Fe^{3+} валентных состояний.

При обработке энергетических спектров железа расстояние между дублетами задавалось, равным 13,6 эВ и отношение пиков ($\text{Fe}2p_{3/2}$)/($\text{Fe}2p_{1/2}$) составляло 2/1 [24]. При этом при разложении спектра фотоэлектронной эмиссии иона $\text{Fe}2p$ в порошках SFMO-4, 6 и 9 установлено наличие спектральных особенностей, отвечающих росту энергии связи для Fe^{2+} , а также концентрации Fe^{2+} с увеличением pH (табл. 2). В противоположность этому с ростом pH энергия

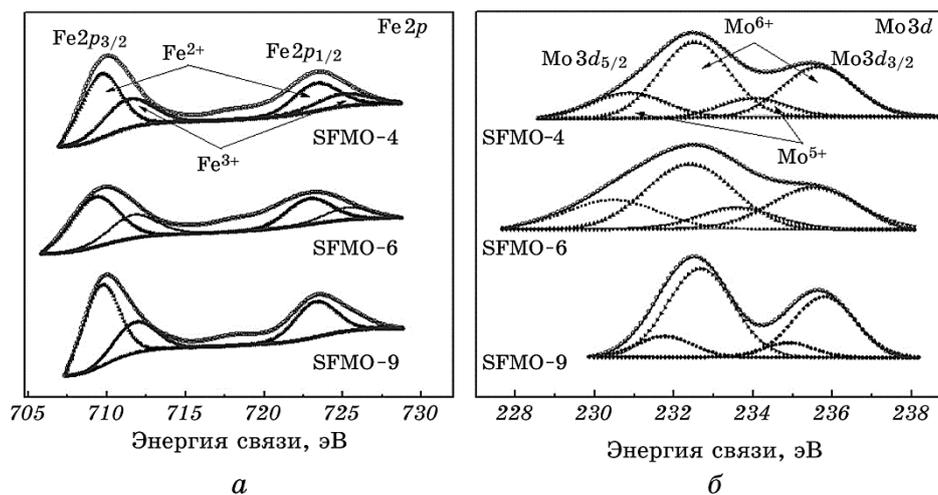


Рис. 7. РФЭС-спектры основных уровней $\text{Fe}2p$ (а) и $\text{Mo}3d$ (б) порошков SFMO-4, 6 и 9.

Fig. 7. XPS-spectra of the core levels of $\text{Fe}2p$ (a) and $\text{Mo}3d$ (b) of powders SFMO-4, 6, and 9.

связи катионов Fe^{3+} и их концентрация падают. Аналогичная ситуация наблюдалась и для смешанного валентного состояния молибдена: спектр $\text{Mo}3d$ представляет собой суперпозицию четырёх компонент — двух для $\text{Mo}3d_{3/2}$ и двух для $\text{Mo}3d_{5/2}$, указывающих на Mo^{5+} и Mo^{6+} валентные состояния. При обработке энергетических спектров молибдена расстояние между дублетами задавалось равным 3,13 эВ, а отношение пиков ($\text{Mo}3d_{5/2}$)/($\text{Mo}3d_{3/2}$) составляло 3/2 [25].

При увеличении числа $[\text{Fe}^{2+}]$ и возрастании концентрации антиструктурных дефектов $[\text{Fe}]_{\text{Mo}}$ и $[\text{Mo}]_{\text{Fe}}$ повышается вероятность образования кластеров типа Fe-O-Fe и Mo-O-Mo . В этом случае катион Fe, находящийся в узле Mo, окружён катионами Fe, что приводит к реализации сверхобменного взаимодействия по механизму Крамерса–Андерсона. Это происходит потому, что в обменных взаимодействиях диамагнитный катион $\text{Mo}^{6+}(4d^0)$ не участвует и между ионами $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$, имеющими меньший магнитный момент, чем ионы $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$, возможны только отрицательные обменные взаимодействия с формированием антипараллельного упорядочения магнитных моментов и формирование антиферромагнитных кластеров [6, 12, 23].

На формирование антиферромагнитных кластеров, снижающих вероятность образования ферримагнитного упорядочения дальнего порядка и понижающих значения намагниченности образцов, указывают зависимости $M(T)$, снятые 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 $T = 4,2\text{--}19\text{ K}$ на температурных зависимостях ZFC указывает на реализацию суперпарамагнитного состояния в двойном перовските $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (рис.

ТАБЛИЦА 2. Энергия связи $E_{\text{св}}$ остовных электронных уровней $\text{Fe}2p$ и $\text{Mo}3d$, а также процентное соотношение валентных состояний катионов железа и молибдена в образцах $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, полученных при различных pH.

TABLE 2. The binding energy $E_{\text{св}}$ of the core electronic levels of $\text{Fe}2p$ and $\text{Mo}3d$ and the percentage ratio of the valence states of iron and molybdenum cations in the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ samples obtained at various pH.

Образец	$E_{\text{св}}(\text{Mo}3d_{5/2}), \text{эВ}$		$E_{\text{св}}(\text{Fe}2p_{3/2}), \text{эВ}$	
	Mo^{6+}	Mo^{5+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
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%)

8). 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 нагревом до $T < 19$ К на зависимостях ZFC вследствие перехода наноразмерных зёрен в суперпарамагнитное состояние происходит резкое увеличение намагниченности образцов SFMO-4, 6 и 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, ΔE — энергетический барьер для перемагничивания наноразмерных зёрен, T — температура, τ_0 — предэкспоненциальный множитель.

При $T = T_s$ система переходит в стабильное суперпарамагнитное состояние, тогда как ферримагнитное состояние всё ещё остаётся метастабильным, заблокированным энергией магнитной анизотропии. Из-за неоднородности распределения частиц по размерам,

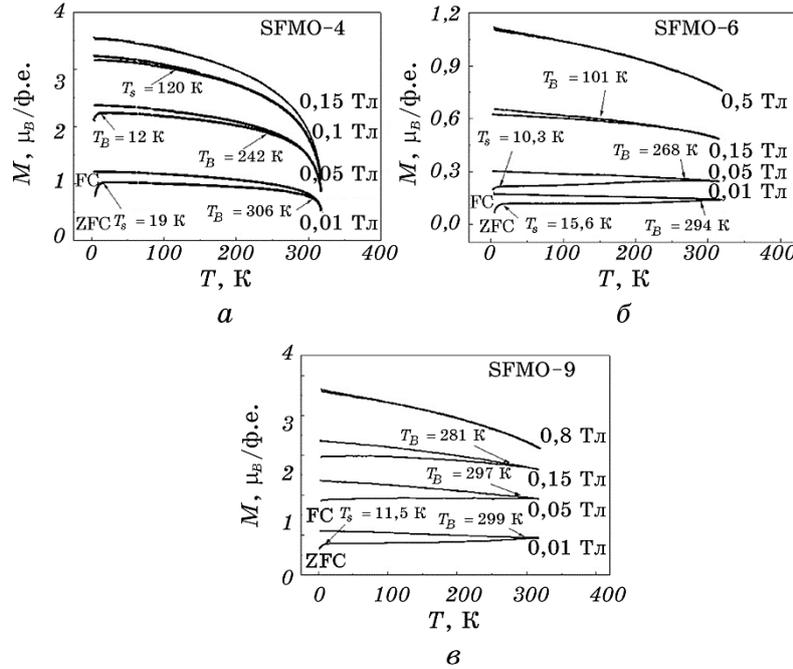


Рис. 8. Температурные зависимости намагниченности порошков SFMO-4 (а), SFMO-6 (б) и SFMO-9 (в), измеренные в ZFC и FC режимах.

Fig. 8. The temperature dependences of the magnetization of powders SFMO-4 (а), SFMO-6 (б) and SFMO-9 (в) measured in ZFC and FC regimes.

ТАБЛИЦА 3. Зависимости температур блокировки низкоразмерных частиц порошков состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, синтезированных при различных pH, от величины индукции внешнего магнитного поля.

TABLE 3. The dependencies of blocking temperatures of low-dimensional particles of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ powders, synthesized at different pH, on the external magnetic field induction.

B , 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

формам и, соответственно, по величинам полей магнитной анизотропии, изменение магнитного состояния в SFMO-4, 6 и 9 происходит в интервале температур $\Delta T = T_s - T_B$ (рис. 8). 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 понижаются, что указывает на определяющую роль внешнего магнитного поля в процессе формирования магнитного состояния в порошках SFMO-4, 6 и 9 (табл. 3). В этом случае интервал температур $\Delta T = T_s - T_B$ сужается, причём 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.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов установлено:

- в процессе кристаллизации твёрдого раствора ферромолибдата

стронция цитрат-гель-методом с разными величинами рН процентное содержание вторичных фаз SrMoO_4 , SrCO_3 и Fe_3O_4 с увеличением температуры уменьшается, а $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ — увеличивается, и при 1220 К наименьшее содержание молибдата стронция отмечается для порошка SFMO-4;

– общей закономерностью в порошках, полученных цитрат-гель-методом с разными величинами рН, является переход от адсорбционно-химического режима взаимодействия к диффузионному. Однако следует указать, что особенно для систем с рН = 6 и 9 адсорбционно-химическая стадия твердофазных взаимодействий является смешанной с присутствием некоторой доли диффузионной части, в виду образования промежуточных продуктов реакции и по мере увеличения α доля диффузионной части увеличивается;

– состав ферромолибдата стронция в ходе протекания химических процессов при росте температуры меняется в сторону увеличения содержания молибдена, что приводит к изменению параметров кристаллической решётки и уменьшению объёма;

– на основании использования цитрат-гель-метода при рН = 4 с комбинированными режимами синтеза, удалось получить однофазное соединение $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с максимальным количеством зёрен размера $\cong 68$ нм и степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена ($P = 88\%$), превышающей таковую у ранее описанных образцов с рН = 6 и 9;

– согласно данным РФЭС-анализа в полученных порошках установлено смешанное валентное состояние катионов железа и молибдена, при котором с увеличением рН концентрация Fe^{2+} растёт от 63% до 72%, а концентрация Fe^{3+} падает с 37% до 28%;

– в ферримагнетике $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ при всех исследуемых рН обнаружено метастабильное суперпарамагнитное состояние при $T < 19$ К в наноразмерных зёрнах;

– внешнее магнитное поле со значениями индукции, превышающими по величине минимальное поле анизотропии, стимулирует переход в наноразмерных зёрнах из метастабильного суперпарамагнитного состояния в стабильное. При этом в порошках при рН = 4 количество наноразмерных зёрен значительно больше, чем при рН = 6 и 9, что обусловило их большую намагниченность при $T = 4,2-19$ К.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. N. V. Volkov, *Physics Uspekhi*, 55, No. 3: 250 (2012).
2. I. Razdolski, R. R. Subkhangulov, D. G. Gheorghe, F. Bern, I. Vrejoiu, A. V. Kimel, A. Kirilyuk, M. Ziese, and T. Rasing, *Phys. Status Solidi RRL*, 9: 583 (2015).
3. J. M. Michalik, J. M. De Teresa, J. Blasco, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra,

- Cz. Kapusta, and U. Zeitler, *J. Phys.: Condensed Matter*, **19**, No. 50: 506206 (2007).
4. D. D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, S. Ray, and A. Kumar, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, No. 12: 2549 (2000).
 5. Z. Klencsar, Z. Nemeth, A. Vertes, I. Kotsis, M. Nagy, A. Cziraki, C. Ulhaq-Bouillet, V. Pierron-Bohnes, K. Vad, S. Meszaros, and J. Hakl, *J. Magn. Magn. Mater.*, **281**: 115 (2004).
 6. J. Rager, A. Zipperle, A. Sharma, and J. L. MacManus-Driscoll, *J. American Ceramic Society*, **87**: 1330 (2004).
 7. J.-S. Kang, J. H. Kim, A. Sekiyama, S. Kasai, S. Suga, S. W. Han, K. H. Kim, T. Muro, Y. Saitoh, C. Hwang, C. G. Olson, B. J. Park, B. W. Lee, J. H. Shim, J. H. Park, and B. I. Min, *Phys. Rev. B*, **66**: 113105 (2002).
 8. N. A. Kalanda, L. V. Kovalev, J. C. Waerenborgh, M. R. Soares, M. L. Zheludkevich, M. V. Yarmolich, and N. A. Sobolev, *Sci. Adv. Mater.*, **7**, No. 3: 446 (2015).
 9. D. Topwal, D. D. Sarma, H. Kato, Y. Tokura, and M. Avignon, *Phys. Rev. B*, **73**: 0944191 (2006).
 10. E. Hemery, *Magnetic and Transport Studies of Strongly Correlated Perovskite Ceramics* (Thesis ... for the Degree of Doctor of Philosophy) (England: Victoria University of Wellington: 2007).
 11. T. Suominen, J. Raittila, and P. Paturi, *Thin Solid Films*, **517**, No. 20: 5793 (2009).
 12. L. V. Kovalev, M. V. Yarmolich, M. L. Petrova, J. Ustarroz, H. A. Terryn, N. A. Kalanda, and M. L. Zheludkevich, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, No. 21: 19201 (2014).
 13. S. J. Pearton, C. R. Abernathy, D. P. Norton, A. F. Hebard, Y. D. Park, L. A. Boatner, and J. D. Budai, *Mater. Sci. Eng. R*, **40**, No. 4: 137 (2003).
 14. M. Cernea, F. Vasiliu, C. Bartha, C. Plapcianu, and I. Mercioniu, *Ceramics International Part A*, **40**, No. 8: 11601 (2014).
 15. M. Cernea, F. Vasiliu, C. Plapcianu, C. Bartha, I. Mercioniu, I. Pasuk, R. Lowndes, R. Trusca, G. V. Aldica, and L. Pintilie, *J. Eur. Ceramic Society*, **33**, No. 9: 2483 (2013).
 16. N. Kalanda, S. Demyanov, W. Masselink, A. Mogilatenko, M. Chashnikova, N. Sobolev, and O. Fedosenko, *Cryst. Res. Technol.*, **46**, No. 5: 463 (2011).
 17. B. Jurca, J. Berthon, N. Dragoe, and P. Berthet, *J. Alloys Compd.*, **474**, Nos. 1–2: 416 (2009).
 18. M. Kalanda, G. Suchanek, A. M. Saad, S. Demyanov, and G. Gerlach, *Mater. Sci. Forum*, **636–637**: 338 (2010).
 19. T. Shimada, J. Nakamura, T. Motohashi, H. Yamauchi, and M. Karppinen, *Chemistry of Materials*, **15**, No. 23: 4494 (2003).
 20. J. Raittila, T. Salminen, T. Suominen, K. Schlesier, and P. Paturi, *J. Phys. Chemistry of Solids*, **678**: 1712 (2006).
 21. A. Poddar, R. N. Bhowmik, I. P. Muthuselvam, and N. Das, *J. Appl. Phys.*, **106**: 113909 (2009).
 22. L. Harnagea, B. Jurca, and P. Berthet, *J. Solid State Chemistry*, **211**: 219 (2014).
 23. T. Suominen, J. Raittila, T. Salminen, K. Schlesier, J. Lindén, and P. Paturi, *J. Mag. Mag. Mater.*, **309**, No. 2: 284 (2007).
 24. H. Falcyn, J. A. Barbero, G. Araujo, M. T. Casais, M. J. Martinez-Lope,

- J. A. Alonso, and J. L. G Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental*, **53**, No. 1: **37** (2004).
25. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Eds. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davies, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg) (Flying Cloud, MN: Perkin-Elmer Corp.: 1979), p. 74.