

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛООКСИДНЫХ ПЛЕНОК, ФОРМИРУЕМЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДАМИ В МАТРИЦАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

**М.В. Ярмолич¹, А.И. Захлебаева²,
Н.А. Каланда¹, Г.Г. Горох²**

*¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь, jarmolich@physics.by*

*²Белорусский государственный университет информатики и
радиоэлектроники, Минск, Беларусь, zakhlebayeva@bsuir.by*

Разработана методика золь-гель синтеза композиционных ферритмагнитных наноструктур в нанопористых диэлектрических матрицах анодного оксида алюминия. Исследовано влияние условий синтеза и внешних политемических воздействий на микроструктуру и свойства формируемых композиционных матричных пленок.

Соединение ферромолибдата стронция (ФМС) $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ со структурой двойного перовскита, характеризующееся уникальными физико-химическими и магниторезистивными свойствами, представляет большой интерес для создания слоистых магнитных структур, работающих на эффекте туннельного магнитосопротивления (ТМС) [1]. Одним из перспективных методов формирования слоистых нанокомпозитов является золь-гель синтез, позволяющий изготавливать многослойные композиции с варьируемым составом и регулируемой микроструктурой [2]. Магнитные характеристики формируемых таким образом композитов связаны с магнитным упорядочением в данных структурах, которое определяется наличием закономерности расположения элементарных магнитных моментов атомов и ионов, а активирующее внешнее воздействие (химическая или термическая обработка, воздействие ультразвука, плазмы и др.) оказывает влияние на структуру и свойства формируемых систем. Использование нанопористых матриц анодного оксида алюминия (АОА), обладающих упорядоченной ячеисто-пористой структурой, высокой упругостью, микротвердостью, износостойкостью, и слабым взаимодействием с наноразмерными зернами различных соединений, позволяет формировать композитные

структуры ФМС, обладающие контролируемыми размерами и поверхностным распределением массивов ферромагнитных нанокластеров [3]. В данной работе представлены результаты исследования влияния условий золь-гель синтеза соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ в матрицах АОА на параметры формируемых структур.

Золь-гель синтез соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ в матрице АОА. Низкопрофильные матрицы АОА изготавливали методом двухстадийного анодирования напыленного на Si подложку Al, толщиной 1,2 мкм. Анодирование проводили в 0,4 М водном растворе винной кислоты при плотности тока 6 mA/cm^2 и напряжении анодирования 180 В. На первой стадии анодирования формировали разупорядоченный слой АОА толщиной $\sim 0,3$ мкм, после чего проводили его селективное удаление в водном растворе $H_3PO_4:CrO_3$, в результате чего поверхность непроанодированного алюминия оказывалась структурирована отпечатками оксидных ячеек. На второй стадии анодирования в электрохимических условиях, аналогичных первой стадии, по отпечаткам оксидных ячеек формировали упорядоченный АОА толщиной ~ 1 мкм. Полученные матрицы выдерживали в фосфорно-хромовом водном растворе при $T = 60^\circ\text{C}$ для расширения диаметра пор сформированного АОА до 150 нм. Золь-гель синтез соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ проводили из водных растворов нитратов стронция и железа и парамолибдата аммония. $Sr(NO_3)_2$ и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ смешивали с лимонной кислотой и водным раствором $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, pH регулировали добавлением этилендиамина. Затем раствор упаривали при температуре $T = 80^\circ\text{C}$ до получения геля. Синтез ФМС в матрицах АОА осуществляли путем пульверизации полученного геля с последующим центрифугированием, после чего проводили трехступенчатый отжиг сформированных структур. На первой стадии для высушивания раствора структуры выдерживали в политермическом режиме при $T = 100\text{--}200^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Затем полученную композитную систему отжигали при $pO_2 = 0,21 \times 10^5$ Па и $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 8 часов для формирования и распределения пленки $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ по поверхности анодного оксида. На заключительной стадии проводили высокотемпературный отжиг матриц с нанокompозитами при $T = 850^\circ\text{C}$ в восстановительной среде смеси газов 5% H_2/Ag в течение 10 часов для структурного упорядочения катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} . Технологический процесс синтеза композитов ФМС в матрицах АОА изображен на рис. 1.

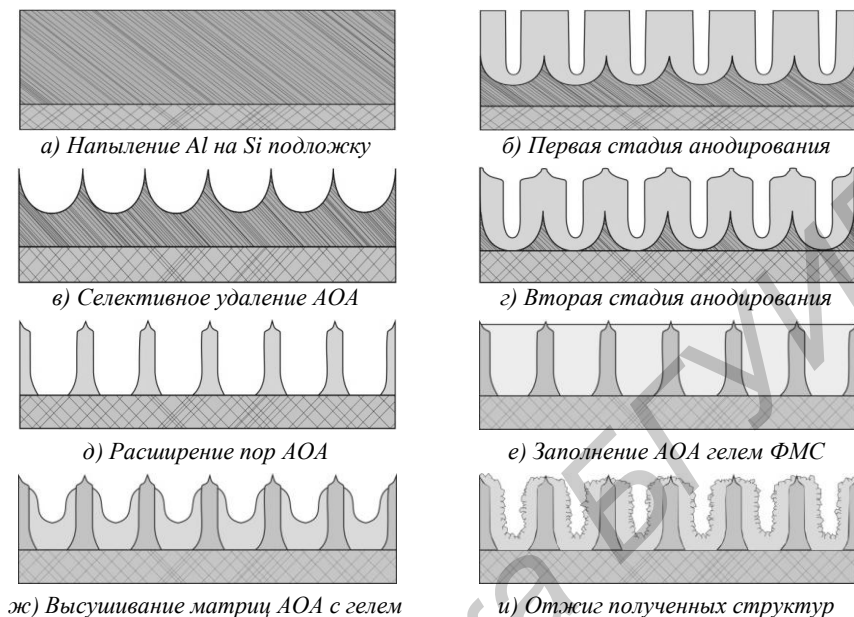


Рис. 1. Синтез соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в матрице АОА

Исследование микроструктуры и свойств синтезированного в матрицах АОА соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. По разработанной методике в матрицах АОА синтезировали ФМС из растворов с $\text{pH} = 4$, $\text{pH} = 6$ и $\text{pH} = 9$. Рентгенофазовый анализ (РФА) сформированных структур проводили на установке ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ излучении при комнатной температуре. Согласно данным РФА, соединения ФМС, отожженные при $T=500^\circ\text{C}$, являются многофазными с содержанием фаз SrMoO_4 , SrCO_3 и Fe_3O_4 . Процентное содержание фаз нанокomпозитов, сформированных из растворов с $\text{pH} = 4$, $\text{pH} = 6$ и $\text{pH} = 9$, в зависимости от температуры отжига, представлено на рис. 2.

Исследования фазовых превращений соединения ФМС в процессе кристаллизации в политермическом режиме при $T = 500\text{--}1000^\circ\text{C}$ показали, что синтез твердого раствора из стехиометрической смеси $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ протекает через ряд последовательно-параллельных стадий. На начальном этапе образующийся ФМС обогащен железом, с ростом температуры в ходе протекания химических процессов состав композита меняется в сторону увеличения содержания молибдена, что приводит к

изменению параметров кристаллической решетки. С повышением температуры отжига до 850°C на рентгенограмме преобладают рефлексы соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

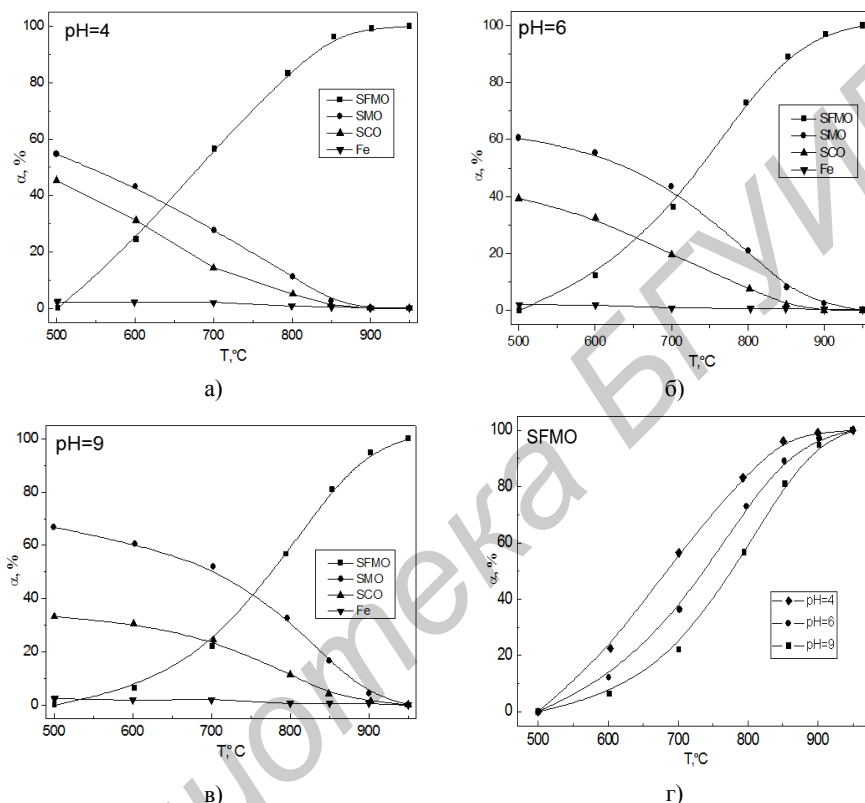


Рис. 2. Процентное содержание фаз SrMoO_4 , SrCO_3 , Fe_3O_4 ($a-\text{в}$) и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ($г$) в композитах, сформированных из растворов с pH = 4 (a), pH = 6 ($б$) и pH = 9 ($в$)

В результате высокотемпературного отжига сформированной системы АОА/ФМС происходит перекристаллизация, уплотнение и частичное проседание пленки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в полость пор анодного оксида (рис. 3). При этом увеличение температуры отжига приводит к увеличению размеров зерен формирующегося композита, а увеличение pH исходных растворов приводит к агломерации зерен $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

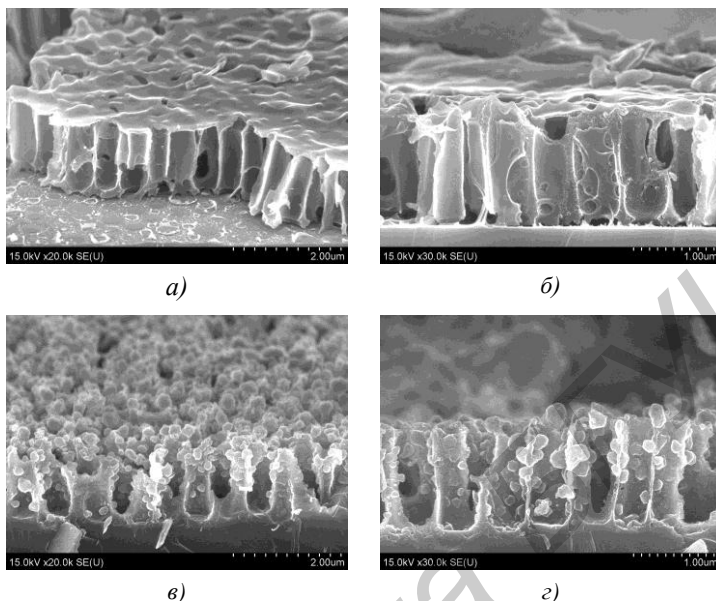


Рис. 3. Поверхности (а, в) и сколы (б, г) структур АОА/ФМС после отжига при $T = 500^{\circ}\text{C}$ (а, б) и $T = 850^{\circ}\text{C}$ (в, г)

По результатам электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа были определены процентные соотношения железа, стронция и молибдена в составе синтезированных наноструктур $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, которые составили 14,81% Fe, 50,90% Sr, 34,29% Mo для весового и 24,05% Fe, 48,26% Sr, 27,69% Mo для атомарного соотношения соответственно. Обнаруженные в спектре исследуемых структур линии соответствуют элементному составу АОА матрицы (1,432 эВ – Al; 0,56 эВ – O; 1,77 эВ – Si) и сформированной пленки ФМС (0,637 эВ, 6,4 эВ, 7,05 эВ – Fe; 1,82 эВ – Sr; 2,32 эВ – Mo).

На магнитное состояние формируемых композитов оказывает влияние микроструктура пленок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и степень сверхструктурного упорядочения катионов Fe^{3+} , Mo^{5+} . Композиты, полученные из раствора с $\text{pH} = 9$, имеют неоднородную магнитную структуру, что обусловлено наличием незначительного количества антиферромагнитных включений примесной фазы SrFeO_3 и антиструктурных дефектов $[\text{Fe}_{\text{Mo}}]$ и $[\text{Mo}_{\text{Fe}}]$. Композиты $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, полученные из раствора с $\text{pH} = 4$, характеризуются более однородной магнитной структурой, что следует из расхождения температур

намагниченности: $M \sim 1,27 \mu_B/f.u$ ($pH = 9$) и $M_{нас} \sim 2,47 \mu_B/f.u$ ($pH = 4$) при $T = 4,2$ К. Резкое увеличение намагниченности структур в интервале температур $T = 4,2-35$ К указывает на наличие магнитных областей с низкой коэрцитивной силой, представляющих собой наноразмерные зерна, обменные силы которых обеспечивают однородную намагниченность и способствуют реализации в них суперпарамагнитного состояния [4].

Таким образом, варьирование качественным и количественным составом гельобразующих растворов, а также режимами термообработки формируемых соединений, позволяет осуществлять направленное изменение фазового состава синтезируемых наноразмерных магнитных структур. Синтез соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ в пористых матрицах АОА золь-гель методом с последующим температурным отжигом позволяет формировать структурно-совершенные пленки ферромолибдата стронция, обладающие заданным образом ориентированными массивами нанокластеров, контролируемые магниторезистивными характеристиками и высоким значением магниторезистивного эффекта в широком температурном диапазоне. Сформированные структуры могут найти широкое применение в магнитоупорядоченных систем с прогнозируемыми свойствами.

Литература

1. Structural and electromagnetic properties driven by oxygen vacancy in $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ double perovskite / Q. Zhang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 649. – P. 1151–1155.
2. Origin of the unconventional magnetoresistance in Sr_2FeMoO_6 / S. Ray [et al.] // Europhysics Letters. – 2011. – Vol. 94. – No. 4. – P. 47007 (6 pp.).
3. Пленки ферромолибдата стронция в матрицах анодного оксида алюминия: получение и свойства / Г.Г. Горох [и др.] // Наноструктуры в конденсированных средах : сб. науч. ст. / Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. – Минск, 2014. – С. 122–131.
4. Магнитное состояние в наноразмерных зернах $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ / М.В. Ярмолич [и др.] // Наноструктуры в конденсированных средах : сб. науч. ст. / Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. – Минск, 2015. – С. 62–71.