

## ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА

**М.В. Ярмолич** (ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Г. Минск)

**А.И. Захлебаева** (Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск)

**Научный руководитель – к.т.н. Г.Г. Горох** (Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск)

Соединение ферромолибдата стронция (ФМС)  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  со структурой двойного перовскита за счет своих уникальных физико-химических и магниторезистивных свойств является одним из наиболее перспективных материалов для создания слоистых магнитных структур, работающих на эффекте туннельного магнитосопротивления (ТМС) с использованием спин-поляризованного электропереноса через интерфейсные границы разных сред [1]. Осаждение соединений  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  из водных и неводных дисперсий в заранее сформированные темплеты из анодного оксида алюминия (АОА), характеризующиеся высокой упругостью, микротвердостью, износостойкостью и слабым взаимодействием с наноразмерными зернами различных соединений, позволяет формировать структурно-совершенные матричные пленки ФМС с контролируемыми размерами и поверхностным регулярным распределением массивов ферромагнитных нанокластеров [2].

*Цель данной работы* состояла в разработке метода синтеза наноструктурированных композиционных соединений  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в матрицах АОА из дисперсных водных растворов и исследовании их структуры, состава и магнитных свойств.

Нанопористые низкопрофильные матрицы АОА толщиной 1 мкм изготавливали методом двухстадийного анодирования напыленной на Si подложку пленки Al в 0,4 М водном растворе винной кислоты, в электрохимических условиях, обеспечивающих формирование упорядоченного оксида с заданными структурными параметрами. Полученные матрицы выдерживали в фосфорно-хромовом водном растворе ( $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{O}$ ) при  $T=60^\circ\text{C}$  для расширения диаметра пор сформированного АОА до 150 нм, после чего отжигали в вакууме при  $T=800^\circ\text{C}$  в течение 40 минут. Синтез наноразмерных частиц соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  проводили золь-гель методом путем смешивания водных растворов  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  и последовательного соединения с  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . Синтезированный гель высушивали в политермическом режиме при  $T=100\text{--}200^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева 0,4 град/мин с последующей выдержкой при  $T=200^\circ\text{C}$  в течение 18 часов, после чего размалывали, отжигали при  $p_{\text{O}_2}=0,21 \times 10^5$  Па и  $T=500^\circ\text{C}$  в течение 10 часов и диспергировали. Из полученного таким образом порошка изготавливали дисперсный водный раствор с наночастицами ФМС размером 75 нм. Синтез наноструктур  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в матрицах АОА осуществляли путем пульверизации изготовленного дисперсного раствора с последующим центрифугированием, после чего проводили трехступенчатый отжиг сформированных систем. На первой стадии для высушивания раствора структуры выдерживали при  $T=200^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Затем полученную композитную систему АОА/ФМС отжигали при  $p_{\text{O}_2}=0,21 \times 10^5$  Па и  $T=500^\circ\text{C}$  в течение 8 часов для формирования и распределения пленки  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  по структуре АОА. На заключительной стадии проводили высокотемпературный отжиг матриц с нанокompозитами при  $T=850^\circ\text{C}$  в восстановительной среде смеси газов 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  в течение 10 часов для структурного упорядочения катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  и формирования в порах и по поверхности АОА соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ .

Согласно данным рентгенофазового анализа сформированных структур, отожженные при  $T=500^\circ\text{C}$  нанокompозиты являются многофазными с содержанием фаз  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а элементный состав зерен хорошо соотносится со стехиометрией твердого раствора ФМС. В результате исследования фазовых превращений в процессе кристаллизации ФМС в политермических режимах в интервале температур 500–1000 $^\circ\text{C}$  установлено, что синтез

твердого раствора из стехиометрической смеси  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  протекает через ряд последовательно-параллельных стадий. На начальном этапе взаимодействия образующийся ФМС обогащен железом, при росте температуры в ходе протекания химических процессов состав композита меняется в сторону увеличения содержания молибдена, что приводит к изменению его параметров кристаллической решетки. С повышением температуры до  $850^\circ\text{C}$  на рентгенограмме преобладают рефлексы соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . В результате высокотемпературного отжига структуры происходит перекристаллизация, уплотнение и частичное проседание пленки  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в полость пор анодного оксида. Весовое процентное соотношение железа, стронция и молибдена в составе осажденных в матрицы АОО наноструктур  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , определенное в результате рентгеноспектрального микроанализа, составило 23,34% Fe, 58,96% Sr и 17,70% Mo, атомарное – 32,77% Fe, 52,76% Sr и 14,47% Mo. Анализ температурно-магнитных зависимостей показал, что на магнитное состояние формируемых композитов оказывает влияние микроструктура порошков  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и степень сверхструктурного упорядочения катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ .

Таким образом, варьирование качественным и количественным составом гельобразующих коллоидных растворов, режимами термообработки, конфигурацией и микрогеометрией матриц АОО, позволяет осуществлять направленное изменение фазового состава синтезируемых наноразмерных магнитных структур. Разработанный метод синтеза соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в пористых матрицах АОО путем осаждения из водных дисперсий с последующим температурным отжигом позволяет формировать структурно-совершенные пленки ферромолибдата стронция с заданным образом ориентированными массивами нанокластеров и контролируемыми магниторезистивными характеристиками, что открывает широкие перспективы формирования магнитоупорядоченных систем с прогнозируемыми свойствами.

#### **Литература**

1. Q. Zhang, Z.F. Xu, L.F. Wang, S.H. Gao, S.J. Yuan / Structural and electromagnetic properties driven by oxygen vacancy in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  double perovskite // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 649. – P. 1151–1155.

2. Г.Г. Горох, С.Е. Демьянов, Н.А. Каланда, М.В. Ярмолич, А.А. Лозовенко, Е.В. Сочнева / 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.