

ДЕСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА В ПЛЕНКАХ ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ИХ ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Каландя Н.А.¹, Ярмолич М.В.¹, Петров А.В.¹, Baltrunas D.², Mazeika K.², Горох Г.Г.³,
Захлебасва А.И.³, Sobolev N.A.⁴, Kim D.-H.⁵

1 - "Научно-практический центр по материаловедению НАН РБ", Минск, Беларусь

2 - Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius, Lithuania

3 - Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь

4 - Aveiro University, Aveiro, Portugal

5 - Chungbuk National University, Cheongju, Korea

gorokh@bsuir.by

Характер десорбции кислорода в пленках ферромolibдата стронция, синтезированных цитрат-гель методом, изучали в процессе политермического отжига в интервале температур 300–1420 К. Установлено, что величина кислородного индекса зависит от скорости нагрева и не выходит на насыщение при $T=1420\text{K}$. На основе результатов Мессбауэровской спектроскопии показано, что появление кислородных вакансий и их упорядочение с образованием протяженных дефектов типа плоскостей кристаллографического сдвига приводит к понижению координационного числа и образованию ассоциатов кислородных вакансий.

Соединения со структурой двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ характеризуются химической стабильностью в восстановительной атмосфере, большими значениями температуры Кюри ($\sim 420\text{ K}$), высокой степенью спиновой поляризации электронов проводимости, достигающей $\sim 100\%$ при достаточно низких значениях магнитных полей $B < 0.5\text{ Tl}$, в условиях обязательного сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена. Физико-химические свойства $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в значительной степени зависят от стехиометрии по кислороду, влияющей на степень сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена, орбитальные, зарядовые и спиновые степени свободы и, соответственно, на электронный обмен между Fe^{3+} и Mo^{5+} [1]. Величина плотности заряда будет определяться парциальным давлением кислорода в окружающей газовой среде в интервале температур существования десорбции-сорбции кислорода и, соответственно, влиять на электротранспортные свойства соединения [2]. Для получения ферромolibдата стронция с воспроизводимыми физическими характеристиками и для корректного понимания происходящих в них процессов, а также для установления длительности ресурса эксплуатации приборов в качестве датчика газа резистивного типа на их основе необходимо использовать образцы с контролируемым содержанием кислорода. Поэтому изучение процессов десорбции кислорода является актуальным и важным исследованием для практического применения данных материалов.

Для синтеза цитрат-гель методом пленок наноразмерного соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ 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 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ марки "ОСЧ". Для получения коллоидного раствора производили смешивание водных растворов нитратов стронция $Sr(NO_3)_2$ и железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в мольном отношении: $(2Sr):(Fe)$. Лимонная кислота была добавлена к раствору в мольном отношении: 6.5 (лимонная кислота): (Fe) . После этого готовый водный раствор с $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ был добавлен в общий раствор с нитратами стронция и железа в мольном отношении $(Mo):(Fe)$. Затем при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки ИКАС-MAGHS 7 добавляли этилендиамин (ЭДА) до тех пор, пока значения pH раствора не становились равными 4. После этого производили упаривание вещества на магнитной мешалке при температуре 352 К. Полученное вещество помещалось в печь при температуре 370 К. Нагрев консистенции осуществлялся со скоростью 0,4 град/мин до 470 К с последующей выдержкой при этой температуре в течение 18 часов, а затем охлаждался в режиме выключенной термоустановки. На данном этапе была получена твердая пена, которую затем размельчали и отжигали при $T=770$ К и $pO_2=0.21 \cdot 10^5$ Па в течение 10 часов. Окончательный отжиг полученного порошка проводили при температурах 770-1270 К в политермическом режиме в восстановительной среде (5% H_2/Ar : 5% H_2 + 95% Ar). Для формирования пленки методом центрифугирования был приготовлен раствор порошка $Sr_2FeMoO_{6.8}$ (10 мг) и этанола (1 мл) [3]. Полученную суспензию наносили на поликоровую подложку при скорости вращения подложки $v_{вр}=4500$ об/мин. при 470 К и отжигали при 1170 К в потоке газовой смеси 5% H_2/Ar .

Характер десорбции кислорода в ферромолибдате стронция изучали с использованием измерительного комплекса Setaram Labsys TG-DSC16 в интервале температур 300–1420 К в непрерывном потоке газовой смеси 5% H_2/Ar . Образцы выдерживали до установления термодинамического равновесия с газовой средой. Признаком достижения термодинамического равновесия служило отсутствие изменения массы образца при фиксированной температуре.

Локальные конфигурации атомов железа исследовали с помощью комплекса Мессбауэровской спектроскопии с криостатом замкнутого цикла MS4 (SeeCo, США). Для этой цели были получены пленки с различным содержанием кислорода путем отжига $Sr_2FeMoO_{6.8}$ при 1420 К в потоке смеси газов 5% H_2/Ar в течение 20 часов - *A-1* ($Sr_2FeMoO_{5.97}$, $P=76\%$) и 50 часов - *A-2* ($Sr_2FeMoO_{5.94}$, $P=86\%$). Обработку спектров выполняли с применением программы WinNonnos1, учитывающей распределение магнитных полей на ядрах ($H_{эфф}$) и квадрупольных расщеплений (ΔE) [4]. Значения изомерных сдвигов δ приведены относительно чистого α -Fe при 10 К.

При анализе локального атомного порядка установлено, что наиболее успешная

аппроксимация экспериментального Мёссбауэровского спектра образцов *A-1* и *A-2* была выполнена четырьмя магнитными подспектрами - секстетами S_1 , S_2 , S_3 и S_4 , параметры которых - изомерный сдвиг (δ_{IS}) и величина сверхтонкого магнитного поля (B_{hf}) - представлены на рисунке 1. Параметры секстетов S_1 , S_2 , S_3 и S_4 имеют значения δ_{IS} и B_{hf} соответствующие структуре соединения Sr_2FeMoO_6 . Наиболее интенсивный секстет S_1 (занимающий 60–66% общей площади) указывает на присутствие катионов железа, помещенных в кристаллографические положения упорядоченного двойного перовскита. Согласно полученным данным, значения B_{hf} и δ_{IS} секстета S_1 (в меньшей степени для секстетов S_2 и S_3) смещены от значений, характерных для Fe^{3+} и соответствуют состоянию со смешанной валентностью катионов железа, значения которой находятся между Fe^{3+} и Fe^{2+} [4]. Так, изомерный сдвиг секстета S_1 образцов *A-1* и *A-2* равен $\delta_{IS} \approx 0,7$ мм/с, что является промежуточным значением для Fe^{3+} ($\delta_{IS} \approx 0,5$ мм/с) и Fe^{2+} ($\delta_{IS} \approx 1,2$ мм/с). Величина сверхтонкого магнитного поля B_{hf} ниже, чем ожидалось для Fe^{3+} , но выше, чем для Fe^{2+} , что также указывает на смешанное валентное состояние катионов железа. Основная составляющая Мёссбауэровского спектра S_1 связана с идеальным сверхструктурным упорядочением катионов Fe и Mo в Sr_2FeMoO_6 и, следовательно, не может быть связана с дефектами структуры ферромolibдата стронция. В этом случае смешанное валентное состояние катионов железа, связанное с секстетом S_1 , объясняется, главным образом, наличием делокализованного электрона Mo вблизи атома Fe [5].