

05,12

Степень сверхструктурного упорядочения в наноразмерном ферромолибдате стронция по данным ферромагнитного резонанса

© С.Е. Демьянов, А.В. Петров

Государственное научно-производственное объединение
„Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению“,
Минск, Беларусь

E-mail: demyanov@physics.by

Поступила в Редакцию 11 июля 2022 г.
В окончательной редакции 11 июля 2022 г.
Принята к публикации 18 июля 2022 г.

Методом ферромагнитного резонанса изучены порошки ферромолибдата стронция ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$) с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена ($P = 67, 81, 89\%$). Данные исследования проведены с учетом имеющейся информации о структурных, магнитных и резистивных характеристиках исследуемых образцов. В результате анализа спектров ферромагнитного резонанса сделан вывод о том, что амплитуда соответствующих сигналов сильно зависит от величины сверхструктурного упорядочения, увеличиваясь с его ростом. Наличие максимумов на спектре ферромагнитного резонанса в температурном интервале 350–370 К, слабо смещающихся в область низких температур с увеличением P , подтверждает существование ферриферромагнитного и антиферромагнитного состояний, конкурирующих между собой в области, близкой к температуре Кюри.

Ключевые слова: ферромагнитный резонанс, ферромолибдат стронция, сверхструктурное упорядочение катионов, динамическое рассеяние света, субмикронные частицы.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53334.433

1. Введение

Метод ферромагнитного резонанса (ФМР) является эффективным инструментом изучения магнитных неоднородностей в магнитных материалах. Основные характеристики ФМР, такие как резонансные частоты, форма и ширина линий поглощения электромагнитных волн определяются коллективной многоэлектронной природой ферромагнетизма. Обычно имеют дело с неоднородным ФМР, когда характер магнитной релаксации и уширение резонансных пиков определяются рассеянием спиновых волн друг на друге, на электронах проводимости, фононах и на статических дефектах кристаллической структуры.

Особый интерес представляет изучение ФМР сложных перовскитоподобных магнитных металлооксидных соединений, ввиду наличия в них различных магнитных состояний ниже температуры Кюри (T_c), а также достаточно высокой катионной и анионной нестехиометрией. На таких материалах проведено немного исследований ФМР, которые в основном касаются манганитов и кобальтитов, например [1–4], где изучались порошковые и керамические образцы. Нам известна только одна работа [5] по исследованию ФМР металлооксидного соединения ферромолибдата стронция $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (SFMO), в которой проведено изучение магнитокристаллической анизотропии пленок при их деформации, вызванной эпитаксиальным ростом на подложках с различными постоянными решетками.

Ранее нами было показано, что соединение $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, являясь половинным металлом, обладает рядом интересных особенностей [6–9], привлекательных в качестве технологических применений этого перспективного материала в спинтронике. SFMO при температурах ниже температуры Кюри ($T_c \sim 420\text{--}430\text{ К}$) имеет структуру двойного перовскита и в основном (однофазном) состоянии является ферриферромагнетиком с почти 100% степенью спиновой поляризации (P). Кроме того, соединение обладает высокой проводимостью и магнитосопротивлением (MC) туннельной природы, достигающим 40% в умеренных магнитных полях.

Как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения важно иметь возможность напрямую и легко измерять P в ферриферромагнетике. Наиболее общим определением степени спиновой поляризации зоны проводимости в ферриферромагнетике является [10]:

$$P = \frac{N_{(\uparrow)}(E_F) - N_{(\downarrow)}(E_F)}{N_{(\uparrow)}(E_F) + N_{(\downarrow)}(E_F)}, \quad (1)$$

где $N_{(\uparrow, \downarrow)}(E_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми с соответствующим направлением спина (\uparrow, \downarrow).

В настоящей работе представлены результаты изучения ФМР порошков SFMO с различной степенью сверхструктурного упорядочения, которые анализируются с учетом уже имеющейся информации о структуре, магнитных и резистивных характеристиках.

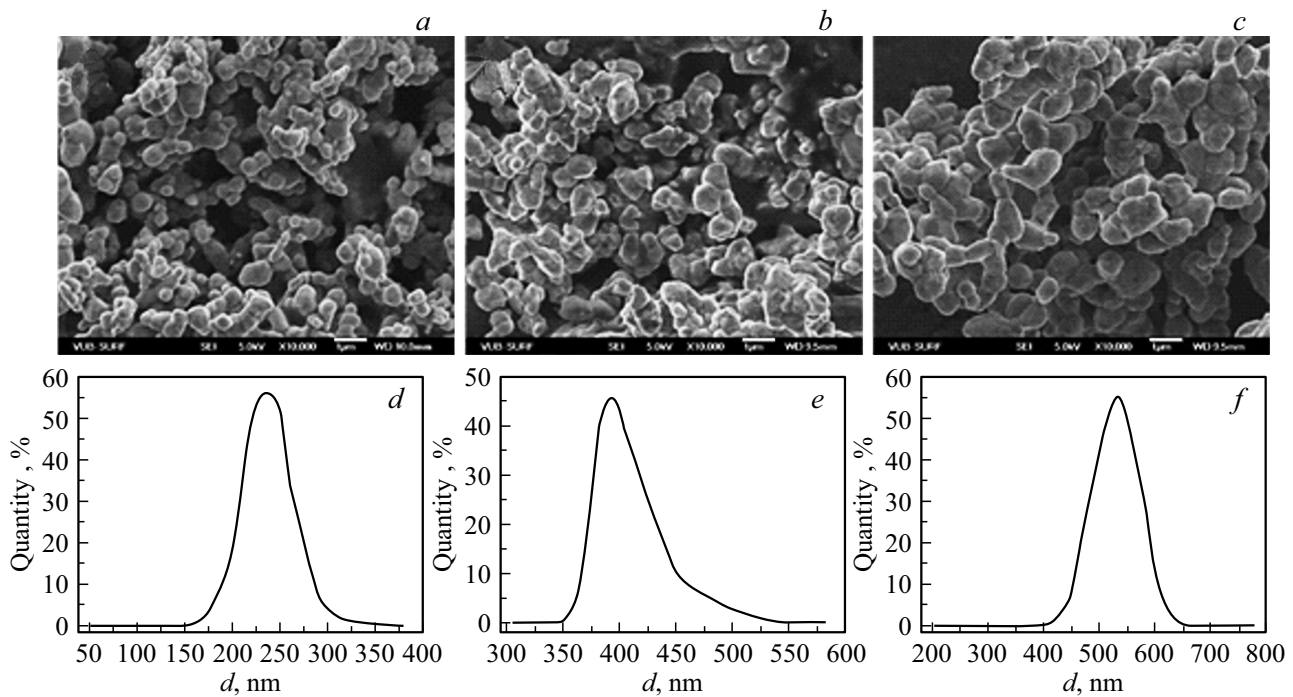


Рис. 1. Микроструктура (a, b, c) и ДРС анализ (d, e, f) образцов SFMO-89, SFMO-81 и SFMO-67 соответственно.

2. Методика эксперимента

Порошки SFMO с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo были получены по керамической технологии твердофазного синтеза, при этом исходными реагентами являлись прекурсоры SrMoO_4 и SrFeO_{3-x} . Проблема синтеза обусловлена многостадийностью фазовых превращений, низкой кинетикой фазообразования и слабой подвижностью катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} [11], однако в результате использования комбинированных режимов синтеза удалось получить однофазное соединение $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Степень сверхструктурного упорядочения катионов Fe и Mo регулировалась дополнительной термообработкой образцов при температуре 1420 К в потоке смеси газов 5% H_2/Ar в течение 19 h ($P = 67\%$), 40 h ($P = 81\%$) и 80 h ($P = 89\%$). В результате, для изучения ФМП были получены 3 серии образцов, обозначенных SFMO-67, SFMO-81 и SFMO-89 соответственно. Для изучения ФМП на порошках SFMO, после синтеза спрессованных образцов они подвергались помолу в шаровой мельнице „PM 100“ RetschGmbH в спирту в течение 3 h.

Микроструктура, морфология и элементный состав зерен исследовался методом сканирующей электронной микроскопии (JEOLJSM-7000F) в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским детектором (EDX). Для измерения средних размеров наночастиц применялся метод динамического рассеяния света (ДРС) с использованием анализатора Zetasizer Nanoparticles analyzer (Malvern Nano ZS90). Измерения ФМП были выполнены с использованием спектрометра Bruker Ele Xsys E-500

на микроволновой частоте 9.45 GHz в интервале температур 120–440 К. Измерения проводились в постоянном магнитном поле с индукцией до 1.4 Т, перпендикулярном электромагнитной волне. Изучались все три типа образцов (SFMO-67, SFMO-81 и SFMO-89) в виде порошков, массой 5 mg каждый.

Величина P определялась на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре со скоростью съемки $60^\circ/\text{h}$, с использованием программного обеспечения PowderCell, FullProf методом Ритвельда. Она рассчитывалась по формуле

$$P = (2 \cdot \text{SOF} - 1) \cdot 100\%,$$

где SOF — фактор заселенности позиций (Seat Occupancy Factor).

3. Результаты и их обсуждение

Данные изучения электронной микроскопии и ДРС анализа представлены на рис. 1. Как видно, средний размер частиц не превышал 220 nm, что на несколько порядков меньше глубины скин-слоя. Это позволило пренебречь скин-эффектом и не учитывать фактор разманичивания при анализе ФМП, несмотря на высокую проводимость соединения. На рисунке явно просматривается зависимость среднего размера зерен и степени сверхструктурного упорядочения от длительности отжига, что, несомненно, должно отразиться на поглощении ферромагнетиком энергии электромагнитного поля.

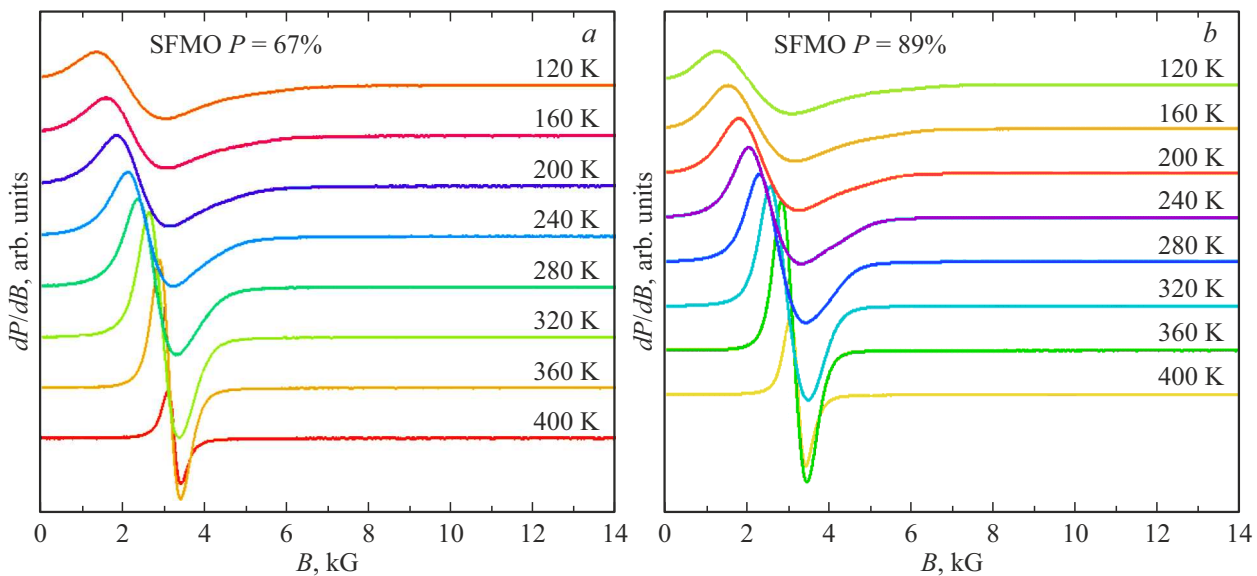


Рис. 2. Полевые зависимости спектров ФМР при различных температурах образцов SFMO-67 (а) и SFMO-89 (b).

На рис. 2 представлены спектры ФМР образцов SFMO-67 и SFMO-89 в виде полевых зависимостей первой производной поглощения электромагнитной волны от магнитного поля, $dP/dB(B)$ для ряда значений температур. Судя по положению максимумов и минимумов производной dP/dB , резонансный пик поглощения электромагнитной волны близок к симметричному. Это указывает на то, что каждый образец представляет собой единую систему гранул с однонаправленной намагниченностью по полю. С увеличением температуры в интервале 120–400 К (ниже температуры Кюри) максимум резонансного поглощения смещается в сторону больших значений магнитного поля от 1.5 до 3.0 кГ.

Можно предположить, что, вне зависимости от величины сверхструктурного упорядочения катионов, имеет место сосуществование двух типов (валентностей) одноименных катионов.

В идеальной кристаллической структуре $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ при отсутствии антиструктурных дефектов обменное взаимодействие в системе разновалентных ионов соответствует длинноцепочечному сверхструктурному упорядочению катионов — $Fe^{3+}-O^{2-}-Mo^{5+}$ — с высокими значениями величины намагниченности насыщения (M_S). Уменьшение величины P приводит к перераспределению электронной плотности и переходу части катионов железа и молибдена в более низкоспиновые состояния $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ и $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}$. При этом уменьшение M_S свидетельствует о наличии антиструктурных дефектов типа Fe_{Mo} , Mo_{Fe} , а теоретические расчеты, проведенные в работе [12], предсказывают возможность появления антиферромагнитного упорядочения в цепочках Fe-O-Fe. На основании анализа мёссбауэровских спектров также обнаружено наличие смешанного состояния валентности катионов железа [7], причем с уменьшением P происходит увеличение электронной

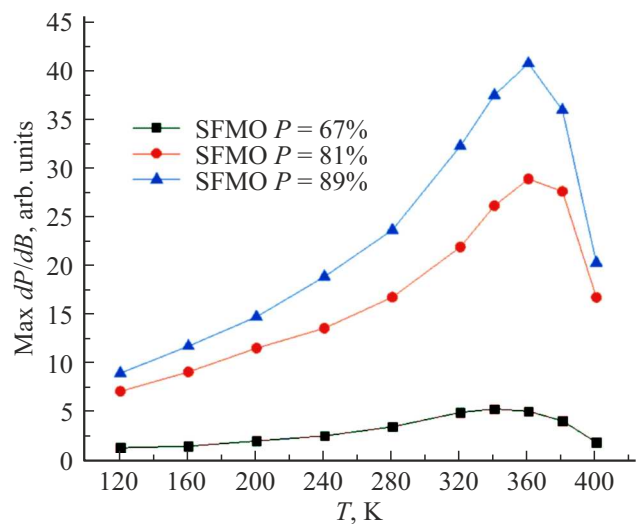


Рис. 3. Температурные зависимости максимума dP/dB для порошков с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов.

плотности на атомах железа до состояния, близкого к Fe^{2+} , способствуя формированию антиферромагнитных кластеров, блокирующих магнитное упорядочение дальнего порядка.

На рис. 3 приведены данные ФМР, представленные в виде температурных зависимостей максимума dP/dB для порошков с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов. Очевидно, что амплитуда сигнала очень сильно зависит от P , увеличиваясь с его ростом, т.е. амплитуда резонансного сигнала растет с повышением упорядочения в катионной подрешетке. Здесь наиболее интересно наличие максимумов в области температур 350–370 К, подтверждающих су-

ществование ферромагнитного и антиферромагнитного состояний, конкурирующих между собой в области, близкой к температуре Кюри.

Благодарности

Авторы признательны проф. Н.А. Соболеву за предоставленную возможность исследований образцов методом ферромагнитного резонанса на физическом факультете Университета Авейру (Португалия), а также с.н.с. М.В. Ярмолич (ГО „НПЦ НАН Беларуси по материаловедению“) за помощь в синтезе порошков SFMO.

Финансирование работы

Настоящая работа выполнена в рамках задания Республики Беларусь ФКС 1.1.1 ГПНИ „Материаловедение, новые материалы и технологии“, подпрограмма „Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения“ („Физика и техника материалов“).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.В. Волков, Г.А. Петраковский, В.Н. Васильев, К.А. Саблина. ФТТ **44**, 7, 1290 (2002).
- [2] S. Angappane, M. Pattbiraman, G. Rangarajan, K. Sethupathi, V.S. Sastry. Phys. Rev. B **69**, 9, 94437 (2004).
- [3] А.Б. Ринкевич, А.П. Носов, В.Г. Васильев, Е.В. Владимирова. ЖТФ **74**, 6, 89 (2004).
- [4] В.А. Березин, В.А. Тулин, Я.М. Муковский, Р.В. Привезенцев. Письма в ЖЭТФ **84**, 3, 171 (2006).
- [5] Ch. Du, R. Adur, H. Wang, A.J. Hauser, F. Yang, C. Hammel. Phys. Rev. Lett. **110**, 147204 (2013).
- [6] N. Kalanda, S. Demyanov, W. Masselink, A. Mogilatenko, M. Chashnikova, N. Sobolev, O. Fedosenko. Cryst. Res. Technol. **46**, 463 (2011).
- [7] M. Yarmolich, N. Kalanda, S. Demyanov, Ju. Fedotova, V. Bayev, N. Sobolev. Phys. Statate Solidi B **253**, 11, 32160 (2016).
- [8] M. Yarmolich, N. Kalanda, I. Svito, N. Sobolev. Mod. Electron. Mater. **2**, 82 (2016).
- [9] D. Handoko, S.-H. Lee, N. Kalanda, S.-C. Yu, S.K. Oh, D.-H. Kim, D.S. Yang, A. Petrov, M. Yarmolich, S. Demyanov. IEEE Transact. Magn. **51**, 11, 1 (2015).
- [10] R. Meservey, P. Tedrow. Phys. Rep. **238**, 4, 173 (1994).
- [11] Н.А. Каланда, С.Е. Демьянов, Н.Н. Крупа, А.В. Петров, И.А. Свито. Физика и техника высоких давлений **20**, 2, 52 (2010).
- [12] T.-T. Fang, J.-C. Lin. J. Mater. Sci. **40**, 683 (2005).

Редактор Д.В. Жуманов