

# SZILIKÁTTUDOMÁNY

## CMR-(Colossal magnetoresistance) effektust mutató ABO<sub>3</sub> szerkezetű perovszkit (Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>) előállítás, valamint fizikai és kémiai tulajdonságainak vizsgálata

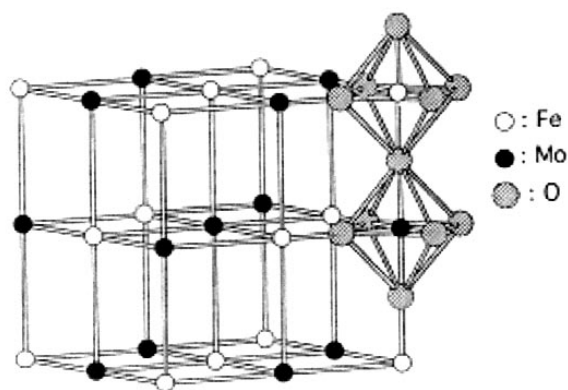
Nagy Melinda\* – Kotsis Leventéné\* – Makó Éva\* – Vértes Attila\*\* – Klencsár Zoltán\*\*  
\*VE Szilikát és Anyagmérnöki Tanszék, \*\*ELTE

### Bevezetés

A CMR-effektust mutató anyagoknak a technikában való alkalmazása az elektromos és mágneses elven működő eszközök – például a nagy kapacitású mágneses adattárolók – új generációjának megjelenéséhez vezethet.

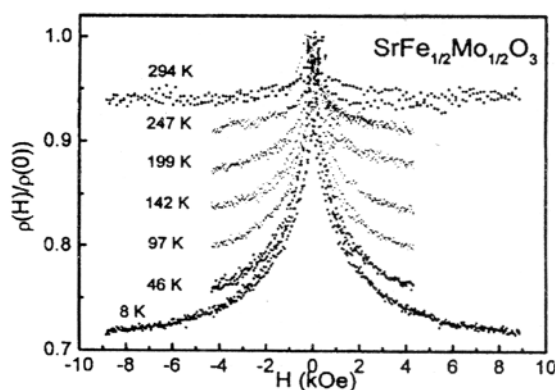
Egyedülálló elektromos és mágneses tulajdonságaik miatt a perovszkit szerkezetű oxidok ideális alanyai lettek az erősen korrelált elektronrendszerek tanulmányozásának az elmúlt másfél évtizedben.

1998-ban Kobayashi és munkatársai szobahőmérsékleten és gyenge mágneses térben is jól kimutatható CMR-effektust találtak a Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> rendezett perovszkitban [1]. Ebben az ABO<sub>3</sub> szerkezetű perovszkitban az Fe- és Mo-kationok felváltva foglalják el a B kristálytani helyzetet (1. ábra).



1. ábra. Az Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> szerkezete

A magas mágneses rendeződési hőmérséklet ( $T_c \cong 450$  K) miatt szobahőmérséklet felett és gyenge mágneses térben is megfigyelhető mágneses ellenállás a Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>-ra épülő perovszkit anyagokat alkalmassá tehetik széles körű gyakorlati alkalmazásra (2. ábra).



2. ábra. A normált ellenállás függése az alkalmazott mágneses tér erősségétől a Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> perovszkitban különböző hőmérsékleteken [2]

A különböző szerzőknél a Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> előállítására vonatkozóan általában szilárd és gázfázisú reakció kombinációjával találkozunk [1, 2, 3, 4, 5]. A legtöbb esetben a SrCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és MoO<sub>3</sub> megfelelő sztöchiometriájú keveréke a kiindulási anyag. A hőkezeléseket pedig rendszerint több lépésben, 900-1200 °C közötti hőmérsékleten, különböző atmoszférában (oxidáló, redukáló, semleges) végzik.

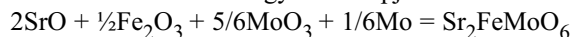
Az [1] irodalom szerzői a Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> minta előállítására során a kiindulási anyagok sztöchiometriai keverékét 900 °C-on 3 órán át levegő-atmoszférában kalcinálták. A kalcinált keveréket porították, pasztillát készítettek belőle, amelyet 1200 °C-on 2 órán át szintereltek 1 (V/V) % H<sub>2</sub>/Ar áramban.

A [2] irodalom arról számol be, hogy a polikristályos Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> mintát szilárd fázisú reakcióval inertgáz-atmoszférában állították elő. Összekeverték a kiindulási anyagok sztöchiometriai mennyiségét, aztán szinterelték 1050 °C-on 24 órán át Ar-atmoszférában. Ezt követte a minták 800 °C-os, 1 órás hőkezelése 25 kbar nyomáson.

A [3] irodalomban a  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  mintához a  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  és  $\text{MoO}_3$  sztöchiometriai mennyiségét összekeverik, őrlik és kalcinálják  $900\text{ }^\circ\text{C}$ -on 4 órán át levegő-atmoszférában. A hőkezelt keveréket újraőrlik, és  $900\text{ }^\circ\text{C}$ -on 2 órán át 7 (V/V) %-os  $\text{H}_2$ -tartalmú Ar áramban égetik. Végül a port őrlik, préselik és szinterelik 2 órán át tiszta Ar-gázban  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ -on.

Itoh és szerzőtársai [4] a  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -vegyületet  $10^{-11}$  atm nyomású oxigén-atmoszférában, a reagensek sztöchiometriai keverékéből gyors hevítéssel,  $1473\text{ K}$ -en, meghatározott  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  arány mellett állították elő.

Érdekes módszerről számol be Nakawaga [5]. A mintákat a következő reakcióegyenlet alapján állította elő:



A sztöchiometriai egyenletnek megfelelő keveréket homogenizálta és préselte. A pasztillákat evakuált  $\text{SiO}_2$  kapszulába helyezte, és  $900\text{ }^\circ\text{C}$ -on 3 órán át hőkezelt. Hűtés után kivette a kapszulából az anyagot, ismételten őrölte és préselte, majd evakuált  $\text{SiO}_2$  kapszulába helyezve 24 órán át  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelt.

Az általunk alkalmazott módszer annyiban hasonlít az irodalomban említettekhez, hogy szilárd és gázfázisú reakción alapszik, és a kiindulási anyag is  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  és  $\text{MoO}_3$  megfelelő sztöchiometriájú keveréke.

A hőkezelések hőmérséklete, időtartama és a redukáló gáz összetétele viszont egyetlen eljárással sem azonos.

## 1. A kísérletekhez használt eszközök

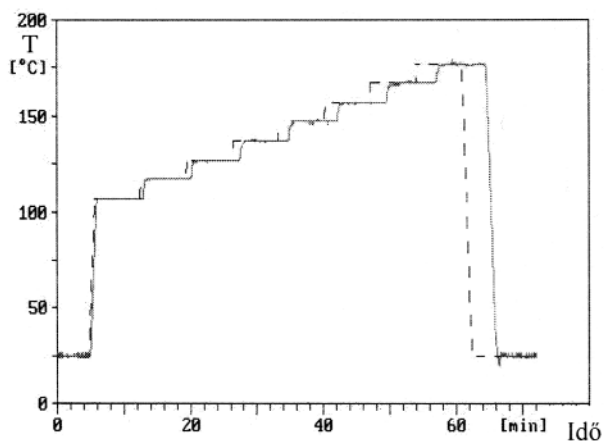
A prekursor és a végtermék ásványi összetételét Philips PW 3710 típusú diffraktométerrel vizsgáltuk, a goniométer sebessége  $0,02\text{ }^\circ/2\theta/\text{s}$ , a sugárforrás  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $40\text{ kV}$ ,  $40\text{ mA}$ ) volt, a felvételek  $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$  szögtartományban készültek.

A  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  elemi cella paramétereinek meghatározása Philips-Appleman-programmal [6] készült. A hevítéses röntgenkamrás vizsgálatok Philips-Anton-Paar HTK 16 kamrával történtek, a lépésköz  $0,02\text{ }^\circ/2\theta$ , a mérés ideje  $5\text{ s/lépés}$  volt. A fűtési programot a 3. ábra szemlélteti.

A morfológiai vizsgálatokhoz Jeol JSM 50A típusú pásztázó elektronmikroszkópot használtunk.

A mágneses szuszeptibilitás vizsgálatához Gouy módszerét alkalmaztuk, amelynél az inhomogén mágneses térben elhelyezett mintára ható erőből határoztuk meg a mágneses szuszeptibilitást BRUKER B-E típusú berendezésben.

A Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatok során a spektrum standard transzmissziós geometriában készült,  $57\text{ Co (Rh)}$  forrás alkalmazásával, s a minta folyékony héliummal hűtött kriosztátban foglalt helyet. A mérés folyamán a minta hőmérséklete  $T = 4,2\text{ K}$  volt.

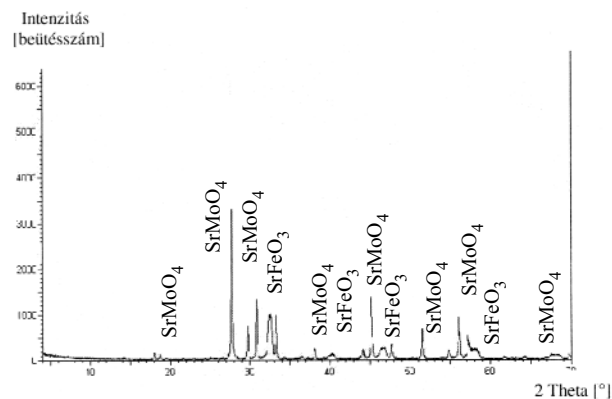


3. ábra. A fűtési program a hevítéses röntgenkamrás vizsgálatoknál

## 2. A prekursor előállítása és vizsgálata

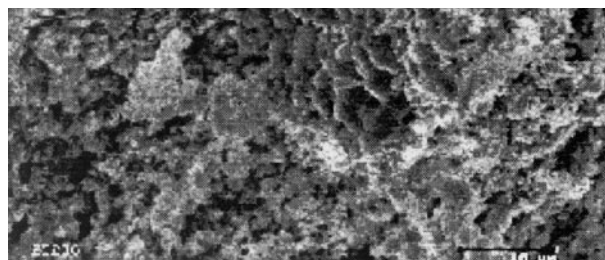
A  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  és  $\text{MoO}_3$  sztöchiometriai mennyiségét összekevertük, homogenizáltuk, majd  $100\text{ MPa}$  nyomással  $20\text{ mm}$  átmérőjű és  $2\text{--}3\text{ mm}$  vastag pasztillát készítettünk belőle, és kalcináltuk  $900\text{ }^\circ\text{C}$ -on 4 órán át levegő-atmoszférában.

A keverék fázisösszetételének azonosítása röntgendiffrakciós vizsgálattal (4. ábra) történt, melyből megállapítható, hogy a prekursor  $\text{SrMoO}_4$ -ből és  $\text{SrFeO}_3$ -ból áll.



4. ábra. A prekursor röntgendiffrakciós felvétele

A szemcseméret követésére pásztázó elektronmikroszkópos felvételt készítettünk, melyből látható, hogy a szemcseméret  $5\text{ }\mu\text{m}$  alatti, valamint megállapítható, hogy a prekursor sok pórust tartalmaz (5. ábra).



5. ábra. A prekursor elektronmikroszkópos felvétele

### 3. A $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ előállítása hőntartási kísérletekkel

A prekuzort, amely  $\text{SrMoO}_4$ -ot és  $\text{SrFeO}_3$ -ot tartalmazott újraőröltük, újból pasztillát készítettünk, és ismételtén hőkezeltük  $900\text{ }^\circ\text{C}$ -on  $5\text{ (V/V) \% H}_2$ -tartalmú  $\text{N}_2$  gázatmoszférában különböző hőntartási ideig.

A különböző ideig hőkezelt mintákban röntgendiffrakcióval vizsgáltuk a bennük maradt szennyezés (a mintában maradó  $\text{SrMoO}_4$  legnagyobb intenzitású csúcsa) nagyságát, és ez alapján állapítottuk meg az ideális hőntartási időt (1. táblázat).

A mintákat a második hőkezelés előtt gondosan porítottuk, és vagy por, vagy pasztilla formájában ( $100\text{ MPa}$ ) újraégettük.

1. táblázat

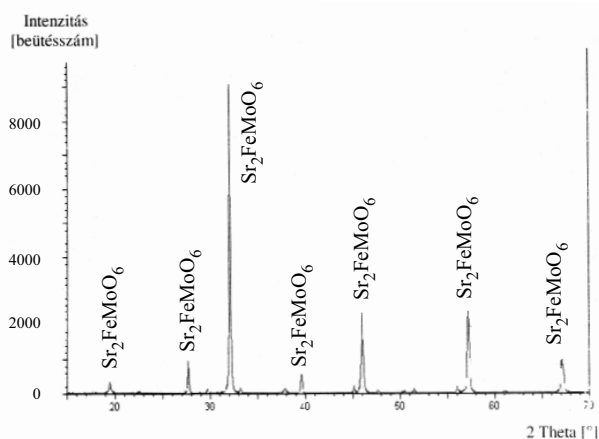
A szennyezés változása a hőntartási idő függvényében

Égetési hőmérséklet [ $^\circ\text{C}$ ]	Hőntartási idő [h]	Vizsgálandó minta	$\text{SrMoO}_4$ intenzitása (2 0 4) [beütésszám]
900	2	por	2247
900	2x2	por	204
900	2x2	pasztilla	142
900	5	por	524
900	5	pasztilla	237

A fentiek alapján az ideális hőntartási időt  $2 \times 2$  órára választottuk, mert ebben az esetben volt a legkisebb a mintában maradó  $\text{SrMoO}_4$  intenzitása.

Mindezek alapján a fázisanalitikailag legtisztább minőségű  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -vegyületet a következőképpen állítottuk elő:

A  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  és  $\text{MoO}_3$  sztöchiometriai mennyiségét összekevertük, homogenizáltuk, majd pasztillát készítettünk belőle, és kalcináltuk  $900\text{ }^\circ\text{C}$ -on 4 órán át levegő-atmoszférában. Az így előállított prekuzort, mely  $\text{SrMoO}_4$ -ot és  $\text{SrFeO}_3$ -ot tartalmazott, újraőröltük, újból



6. ábra. Az előállított  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  minta röntgendiffrakciós felvétele

pasztillát készítettünk, és  $900\text{ }^\circ\text{C}$ -on 2 órán át  $5\text{ (V/V) \% H}_2$ -tartalmú  $\text{N}_2$  gázatmoszférában hőkezeltük, majd a pasztillát újraőröltük és újból pasztillát készítettünk belőle, és még 2 óráig égettük az előzőekben leírt körülmények között. A 6. ábra röntgendiffrakciós felvétele azt bizonyítja, hogy sikerült közel röntgentiszta  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -vegyületet előállítani.

### Rácsparaméterek meghatározása

A 2. táblázat az előállított  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -vegyület rácsparaméter-értékeit mutatja.

2. táblázat

A  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  rácsparaméter-értékei

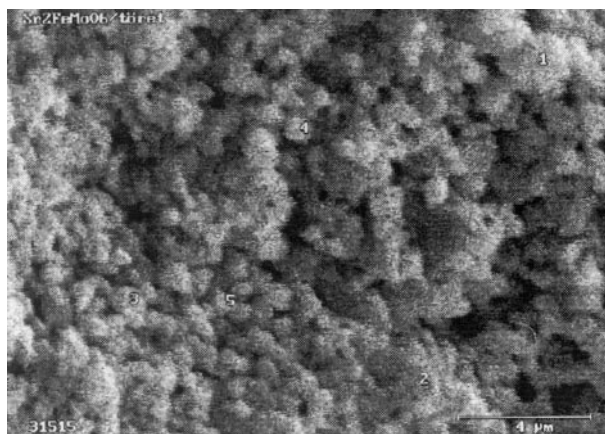
	a [ $\text{\AA}$ ]	c [ $\text{\AA}$ ]
Elemi cella	5,576	7,888
Hiba	$0,397 \times 10^{-2}$	$0,739 \times 10^{-2}$

Mindkét rácsparaméter-érték közel áll a [7] irodalomban közölthöz ( $a = 5,557128\text{ \AA}$ ,  $c = 7,89461\text{ \AA}$ ), ugyanis a  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  a tetragonális rendszer  $I4/m$  tércsoportjában kristályosodik.

### 4. A $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ morfológiája és fizikai tulajdonságai

#### Pasztázó elektronmikroszkópos vizsgálat

A 7. ábrán a  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  pasztilla töretfelületéről készült felvételen látható, hogy az előállított  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  szemcsemérete  $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ -es, és a pasztilla pórusos szerkezetű.

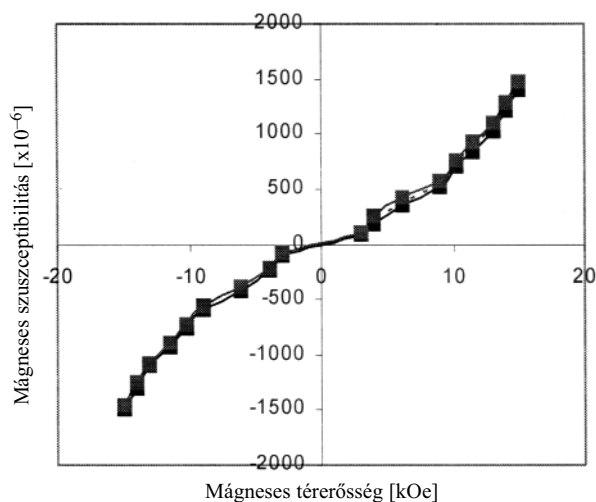


7. ábra. A  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  minta elektronmikroszkópos felvétele

#### Mágneses szuszceptibilitás vizsgálata

A 8. ábrán a mágneses térerősség függvényében ábrázoltuk a mágneses szuszceptibilitást szobahőmérsékleten. A

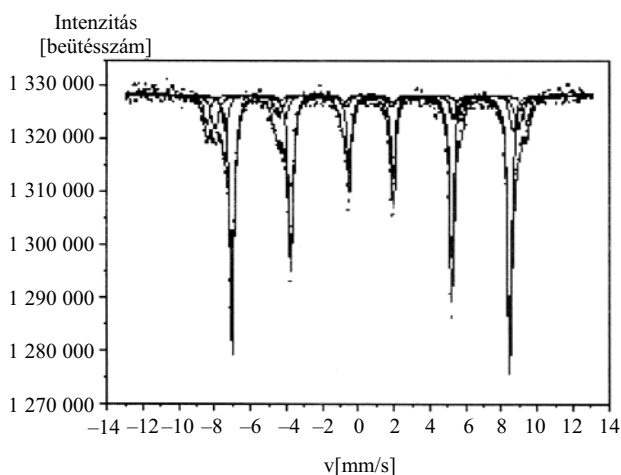
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -vegyületnél nem tapasztalható remanens mágnesség, s a mágneses hiszterézis is rendkívül csekély mértékű 300 K-en.



8. ábra. A  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  minta mágneses szuszceptibilitásának vizsgálata

### Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálat

A  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  perovszkit  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatára a KFKI Szilárdtest-fizikai Kutatóintézet Mössbauer-laboratóriumában került sor. A mérés folyamán a minta hőmérséklete  $T = 4,2$  K volt. A mérés eredményeképp kapott Mössbauer-spektrum az 9. ábrán látható. A spektrum négy különböző alspektrumra dekomponálható, melyek mindegyike mágneses felhasadást mutat jelezve, hogy a megfelelő vas mikrokörnyezetekben az  $^{57}\text{Fe}$  atommag helyén mágneses tér található. Az egyes alspektrumok Mössbauer-paraméterei az 3. táblázatban láthatók.



9. ábra. A  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Mössbauer-spektruma

A spektrum 61 százalékát kitevő **A** jelzésű főkom-

ponens az ideális, rendezett  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  perovszkit szerkezethez rendelhető hozzá. Az  $s$  elektronok  $^{57}\text{Fe}$  atommag helyén mért sűrűségével arányos izomereltolódási paraméter és a mag helyén mért elektromos térgradiens mértékével arányos kvadrupólusfelhasadási paraméter az **A** komponens esetében megfeleltethető egy oktaéderez oxigénkoordinációjú vaskation jelének. A mágneses tér értéke ( $\cong 48$  T) és az izomereltolódás ( $\cong 0.73$  mm/s) a vas köztes, 2+ és 3+ közötti valenciaállapotára utal. Ez a valenciaállapot egy olyan nagyspinű  $3d^6$  konfigurációjú  $\text{Fe}^{2+}$  elektronkonfigurációra enged következtetni, melyben a hatodik elektron részben delokalizált.

3. táblázat

Az alspektrumok Mössbauer-paraméterei

Komponens A	
Területi arány	61(2)%
Izomereltolódás	0.727(2) mm/s
Mágneses tér	48.14(2) Tesla
Kvadrupólusfelhasadás	-0.004(3) mm/s
Vonalszélesség	0.280(6) mm/s
Komponens B	
Területi arány	13(3)%
Izomereltolódás	0.620(15) mm/s
Mágneses tér	49.92(16) Tesla
Kvadrupólusfelhasadás	0.00(1) mm/s
Vonalszélesség	0.40(5) mm/s
Komponens C	
Területi arány	15(3)%
Izomereltolódás	0.493(16) mm/s
Mágneses tér	52.64(18) Tesla
Kvadrupólusfelhasadás	-0.005(6) mm/s
Vonalszélesség	0.50(7) mm/s
Komponens D	
Területi arány	11(3)%
Izomereltolódás	0.527(15) mm/s
Mágneses tér	55.40(15) Tesla
Kvadrupólusfelhasadás	-0.096(32) mm/s
Vonalszélesség	0.44(6) mm/s

Az **A**, **B**, **C** és **D** alkomponensek ebben a sorrendben növekvő mágneses térrel rendelkeznek. Az **A**, **B** és **C** komponensek ezzel egyidejűleg csökkenő izomereltolódás értékeket is mutatnak. A nagyobb mágneses térrel egyidejűleg csökkenő izomereltolódás magasabb vas valenciaállapotra utal. Ennek megfelelően az **A**, **B** és **C** alkomponensekhez olyan, az ideálistól eltérő vas mikrokörnyezetek rendelhetők hozzá, melyekben egyre kisebb a vas  $3d$  pályáján lokalizált elektronok száma. A **D** komponens esetében talált  $0.527$  mm/s izomereltolódás és  $55.4$  T mágneses tér már kifejezetten egy nagyspinű  $\text{Fe}^{3+}$  állapotra utal.

Az  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektroszkópiai mérések alapján tehát elmondható, hogy a  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  perovszkitban a vas mind  $\text{Fe}^{3+}$ , mind pedig jól elkülöníthető  $\text{Fe}^{2+}$  és  $\text{Fe}^{3+}$  közötti köztes valenciaállapotokban található.



A hevítéses röntgenkamrás vizsgálat eredményeinek összefoglalása

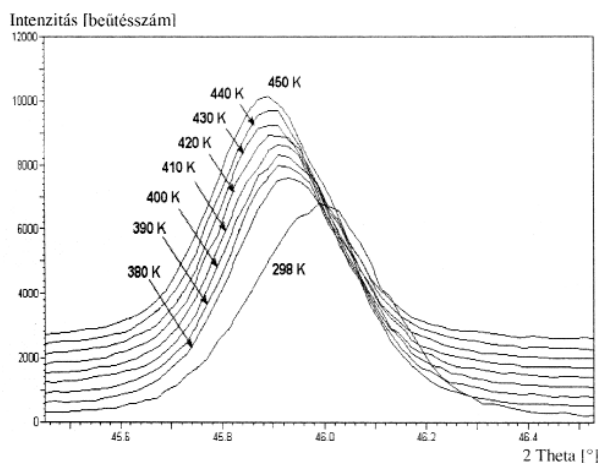
T [K]	[° 2θ]	d	(004) reflexióterület [beütésszám·° <sub>2θ</sub> ]	[° 2θ]	d	(200) reflexióterület [beütésszám·° <sub>2θ</sub> ]	$\frac{\text{terület}_{(200)}}{\text{terület}_{(004)}}$
298	45,840	1,926	268,10	45,983	1,920	1356,44	5,06
380	45,834	1,936	288,91	45,929	1,922	1305,65	4,52
390	45,839	1,926	320,93	45,922	1,922	1276,80	3,98
400	45,823	1,926	201,44	45,912	1,923	1388,30	6,89
410	45,816	1,927	193,62	45,905	1,923	1398,80	7,22
420	45,814	1,927	207,89	45,899	1,923	1394,62	6,70
430	45,821	1,926	186,08	45,890	1,924	1403,25	7,54
440	45,791	1,928	91,26	45,881	1,924	1503,85	16,47
450	45,786	1,928	98,32	45,875	1,924	1510,04	15,34

### Hevítőkamrás röntgendiffrakciós vizsgálat

A vizsgálat célja a  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  minta  $T_C$  (Curie) hőmérsékletének megállapítása volt.

Az [5] irodalom alapján a tetragonális  $\leftrightarrow$  köbös módosulátváltozás jól követhető neutrodiffrakcióval. 13 K hőmérsékleten a tetragonális rendszerű  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -ban a (200) és (004) Miller-indexű reflexiók jól elkülönülnek egymástól. A hőmérséklet növekedésének függvényében intenzitásarányuk változik. A Curie-hőmérsékleten e két reflexió átalakul a köbös fázis (400) Miller-indexű egyetlen reflexiójává.

A Curie-hőmérséklet megállapítására He-atmoszférában hevítéses röntgenkamrás felvételeket készítettünk, a 380-450 K-es hőmérséklet közben 10 K-enként növelve a hőmérsékletet (2 perces hőtartás után) a  $2\theta = 45,4-46,6^\circ$ -os szögterületben (10. ábra). A látszólag rendkívül hasonló görbéknel a PC-PAD Profile Fit programmal az egyetlen reflexió csúcsnak látszó görbékét két csúcsra bontottuk fel. A csúcsok helyét és „d” értékét, a csúcsokhoz tartozó területek nagyságát, továbbá a csúcs-területek arányát a 4. táblázatban tüntettük fel.



10. ábra. Hevítéses röntgenkamrás felvételek

Látható, hogy 440 K-en hirtelen csupán egy csúcs (400) válik dominánssá, így ez a hőmérséklet tekinthető a minta Curie-hőmérsékletének. Ugyanakkor az is megfigyelhető, hogy a minta kis tömegű át nem alakult fázist is tartalmaz.

### Összefoglalás

CMR-effektust mutató  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -vegyületet állítottunk elő  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  és  $\text{MoO}_3$  kiindulási anyagokból. A  $\text{SrMoO}_4$  és  $\text{SrFeO}_3$  keverékből álló prekursor előállítás a homogenizált és pasztillázott  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  és  $\text{MoO}_3$  keverék 900 °C-os 4 órás levegő-atmoszférában történő hőkezelésével történt. A prekursor aprításával és pasztillázásával, majd 900 °C-os 2 órás 5 (V/V) %  $\text{H}_2$ -tartalmú  $\text{N}_2$ -atmoszférában való hőkezelésével, majd ismételt aprítással és pasztillázással és azonos feltételek melletti hőkezeléssel közel röntgentszta  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -vegyületet állítottunk elő, tetragonális cellájának rácsparaméterei:

$$a = 5,576 \pm 3,97 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}, c = 7,888 \pm 7,39 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}.$$

Ezen 1-2  $\mu\text{m}$ -es szemcsékből felépülő anyag mágneses szuszceptibilitásának vizsgálata azt mutatta, hogy nem tapasztalható remanens mágnesség a  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -vegyületnél. Az  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektroszkópos vizsgálat alapján elmondható, hogy e vegyületben a Fe 89 % (m/m)-a  $\text{Fe}^{2+}$  és  $\text{Fe}^{3+}$  közötti köztes valenciaállapotokban, míg 11 % (m/m)-a  $\text{Fe}^{3+}$  formájában található. A hevítőkamrás röntgendiffrakciós vizsgálat szerint az előállított  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  minta  $T_C$  (Curie) hőmérséklete  $\sim 440$  K.

„Készült az OTKA (F 034837 és T 034839) és a Bolyai János és Széchenyi Professzori Ösztöndíj támogatásával.”

### Irodalom

- [1] K.-I. Kobayashi –T. Kimura –H. Sawada –K. Terakura –Y. Tokura: Nature 395 15 (1998) 677-680.
- [2] T. H. Kim –M. Uehara –S.-V. Cheong: Applied Physics Letters 74 12 (1999) 1737-1739.
- [3] B. Garcia-Landa –C. Ritter –M. R. Ibarra –J. Blasco –P. A. Algarabel –R. Mahendiran –J. Garcia: Solid State Communications 110 (1999) 435-438.
- [4] M. Itoh –I. Ohta –Y. Inaguma: Materials Science and Engineering B41 (1996) 55-58.
- [5] T. Nakawaga: Journal of the Physical Society of Japan 24 4 (1968) 806-811.
- [6] D.E. Appleman –H. T. Evans, Jr.: Geological Survey Computer Contribution, Program Number W 9214
- [7] O. Chmaissem –R. Kruk –B. Dabrowski –D. E. Brown –X. Xiong –S. Kolesnik –J. D. Jorgensen –C. W. Kimball: The American Physical Society 62 21 (2000) 14 197-14 206.