

文章编号: 1673- 9469(2011) 01- 0060- 04

# 溶胶- 凝胶法制备双钙钛矿结构 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多晶体

杜晓燕, 门高夫

(河北工程大学 理学院, 河北 邯郸 056038)

**摘要:** 采用溶胶- 凝胶法在烧结温度为 1 373K 条件下制备出了双钙钛矿结构的  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  化合物, 并通过 X 射线衍射分析、原子力显微镜分析、热重- 差示扫描量热分析以及 PPMS 测试系统对样品的表面形貌、相形成以及磁学性能进行了分析。结果表明: 制备的样品为纯相, 颗粒度均匀, 晶界清晰, 品质较高; 当烧结温度大于 1 023K 时, 即可成相; 在外场为 30 000e 下, 温度为 10K 和 300K 时样品的磁电阻分别达到 16. 25% 和 5%。

**关键词:** 溶胶- 凝胶法; 热分析; 双钙钛矿; 磁电阻

中图分类号: O482. 5

文献标识码: A

## Preparation of double- perovskite poly- crystal compound $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ by sol- gel method

DU Xia-yan, MEN Gao-fu

(School of Science, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China)

**Abstract:** The double- perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  compound have been prepared at 1 373K by sol- gel method. The sample's microcosmic shapes, phase formation and Magnetic properties were systematically investigated by means of X- ray diffractometer, atomic force microscope, the thermogravimetric- DSC analysis and Physical Property Measurement System (PPMS). The results indicated that the prepared sample is pure phase, the sample particle size uniformity, grain boundary clear and higher quality. And if the sintering temperature is higher than 1 023K, the sample will become phase. When external field is 30 000e and the temperature of the sample for the 10K and 300K, magnetoresistance is 16. 25% and 5% respectively.

**Key words:** sol- gel method; thermal analysis; double perovskite; magnetoresistance

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  是一种半金属材料, 其居里温度高达 415K, 远高于室温, 是随机存储器、读出磁头等自旋电子器件的理想候选对象。1998 年, Kobayashi 等人报道了双钙钛矿结构的  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  化合物在室温下具有很大的低场磁电阻效应<sup>[1]</sup>, 引起了广泛关注。

目前比较常用的  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  样品制备方法有固相反应法和溶胶- 凝胶法。其中固相反应法制备出的样品很容易生成杂相, 烧结的温度要求较高, 且需要反复烧结才能形成较好的相<sup>[2]</sup>; 而溶胶- 凝胶法制备的样品均匀, 组分准确, 在较低的烧

结温度即可形成双钙钛矿相, 晶粒尺寸根据不同的烧结温度以及烧结时间可从纳米级 (< 40nm) 控制到微米级, 已成为目前制备这种材料的首选方法<sup>[3]</sup>。Yuan 等<sup>[4]</sup>采用溶胶- 凝胶方法制备了不同颗粒尺寸的  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  样品, 研究发现样品电阻率  $\rho$  均比用固相法制备样品的电阻率  $\rho$  大, 且表现出很好的温度效应, 显示出了溶胶- 凝胶法在制备这类样品相对于固相法的优越性。

本文采用溶胶- 凝胶法制备出了双钙钛矿结构  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  多晶体, 通过热重- 差示扫描量热分析、X 射线衍射、原子力显微镜以及物理性质

收稿日期: 2010- 11- 20

基金项目: 河北工程大学青年基金资助项目

作者简介: 杜晓燕(1980- ), 女, 山西吕梁人, 助教, 硕士, 从事功能材料方面的研究。

测试系统 (Physical Property Measurement System, PPMS) 对样品的成相温度、表面形貌以及磁学性质进行研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

硝酸锶(纯度: 99.5%, 湖南师大化学试剂厂); 硝酸铁(纯度: 98.5%, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 钼酸铵(纯度: 99.0%, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 柠檬酸(纯度: 99.5%, 天津市大茂化学试剂厂); 乙二醇(天津市科密欧化学试剂开发中心); 硝酸(成都市金山化工试剂厂); 去离子水。

DF-101 磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司); (湘)仪 TG332A 型光电分析天平(长沙高新开发区湘仪天平仪器设备有限公司); 马弗炉(西安市南郊航天安装机械厂); CVD 高温管式炉(合肥日新高温技术有限公司)。

### 1.2 样品的制备

根据  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  的分子组成, 按分子配比精确称量好, 先将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶入去离子水中, 然后加入 10 倍于  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  摩尔量的硝酸, 再加入  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (98.5%) 搅拌均匀, 并按溶液中总的阳离子数与柠檬酸摩尔比为 1:1.1 的量加入柠檬酸做络合剂, 辅以适量的乙二醇做分散剂, 353K 下搅拌, 直到形成红褐色溶胶, 最后将溶胶置于真空干燥箱内以 393K 烘干, 得到褐色凝胶干粉。将凝胶干粉置于马弗炉空气中加热至 873K 烧结 2h, 分解其中的有机物, 1073K 空气中预烧 4h 后用玛瑙研磨钵研磨, 在 40Mpa 的压力下压成厚约 3mm 直径 12mm 的小圆片, 然后将其置于高温刚玉管式炉中, 通入 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  的混合流动气体, 以 278K/min 的速率升温至 1373K, 烧结 5h 后让其自然冷却, 即可得到所需样品。

### 1.3 样品的表征及性能测定

本文所制备  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  样品的热分析是在美国煤特勒公司生产的 TGA/SDTA851 Mettler Toledo 差热分析仪上进行; XRD 数据收集是在日本产 Rigaku D/Max2 500 转靶 X 射线衍射仪上进行; 样品的表面形貌是在俄罗斯 NT-MDT 公司生产的

SOLVER P47 型多模式扫描探针显微镜上完成的; 磁学性质的测量在美国 Quantum Design 生产的物理性质测试系统 PPMS 上完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 凝胶干粉的 TGA-DTA 分析

为了解用溶胶-凝胶方法制备  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  多晶体的过程中凝胶干粉在不同温度下发生的物理、化学变化, 我们对样品凝胶干粉做了热分析测试实验, 测量温度范围为 28~800 $^{\circ}\text{C}$ , 测定制备过程中凝胶的变化过程。

凝胶的 TGA-DTA 曲线如图 1 所示。热分解过程大致可以分为四个阶段, 第 1 阶段: 28~200 $^{\circ}\text{C}$ , 差热曲线在 70 $^{\circ}\text{C}$  左右呈现吸热峰, 主要是溶胶的熔融以及水分缓慢挥发吸热引起; 第 2 阶段: 200~350 $^{\circ}\text{C}$ , 在此阶段的吸热是由于凝胶中水分以及结晶水缓慢挥发所致。在 370 $^{\circ}\text{C}$  有一个小的尖锐放热峰, 这主要是硝酸根的氧化和有机物的分解所致, 在此温度附近, 水被进一步加热除去, 并生成半分解的前驱体; 第 3 阶段: 450~650 $^{\circ}\text{C}$ , 这区间是一个复杂的固相反应过程, 在此区域内, 半分解前驱体进一步热分解, 柠檬酸等有机物发生燃烧, 从而出现放热过程; 第 4 阶段: 650~800 $^{\circ}\text{C}$ , 经过这一阶段, 热重基本上不再发生变化, 在 750 $^{\circ}\text{C}$  热重曲线趋向于水平, 即没有显示失重, 说明此时产物只是发生了相变, 即由无定型向晶型转化, 开始生成  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  相。由此分析得出, 制备样品的烧结温度必须大于 750 $^{\circ}\text{C}$ 。

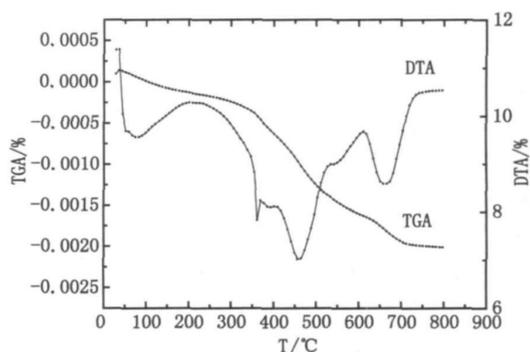


图1 样品凝胶干粉的热重分析(TGA)及差热分析(DTA)曲线

Fig.1 The TGA and DTA curve of sample's gel

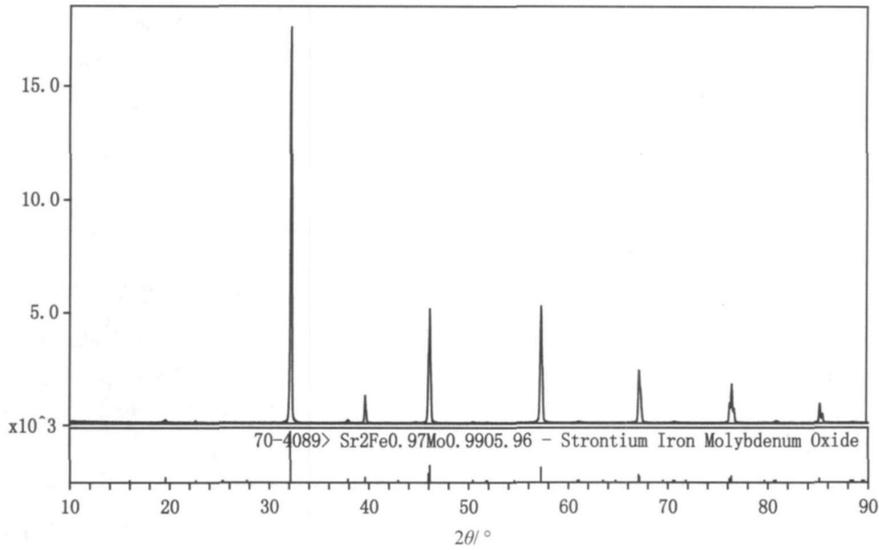


图2 多晶 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 在1373K下烧结的XRD衍射图

Fig.2 XRD patterns of poly-crystal  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  sintered at 1373K

## 2.2 样品的XRD和AFM分析

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 的XRD衍射图谱如图2所示,可以看出,样品以单相的形式存在,没有任何第二相生成,各衍射峰的位置、相对强度与文献<sup>[5]</sup>中给出的结果相一致。

图3给出了 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多晶体的微观形貌图。从图片中可以看出,样品颗粒大小分布较为均匀,晶界清晰,样品品质较高。

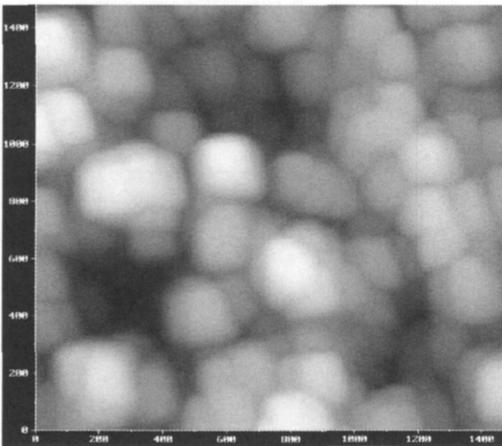


图3 多晶 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 的AFM图片

Fig.3 The AFM picture of poly-crystal  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

## 2.3 样品的磁学性能

本文还对 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多晶体的磁学性质进行

了测量。图4为1373K下烧结的多晶 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 样品在10K和300K下的M-H曲线。可看出其磁化强度与温度的依赖关系:随着温度升高,饱和磁化强度由10K时的 $40.1 \text{ emu/g}$ 降为300K时的 $25.2 \text{ emu/g}$ 。这与文献<sup>[6]</sup>结果相接近。

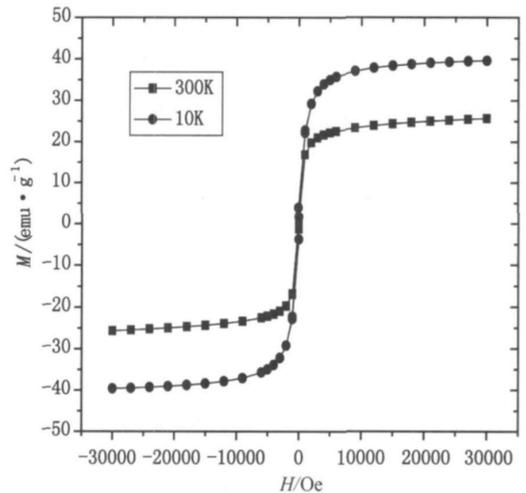


图4  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 在不同温度下的M-H曲线

Fig.4 The magnetization versus H curve of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

图5给出了1373K烧结下样品在10K和300K时的MR-H曲线对比图,我们利用磁电阻常见的定义公式 $MR = [\rho(H, T) - \rho(0, T)] / \rho(0, T)$ 对样品在外加30000e磁场下,温度分别为300K和10K时的磁电阻进行计算,得到其MR值分别为5%和16.25%,这个结果比Sarma等人<sup>[6]</sup>用固

相法制备的样品的磁电阻值(6.5%, 4.2K, 1T; 3%, 300K, 1T) 要大的多。而多晶  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  的磁电阻主要来源于自旋相关电子在样品内部磁性边界处的隧穿或散射<sup>[7]</sup>, 所以晶粒越小, 晶界质量越高, 其磁电阻越明显, 这也正是我们样品的 MR 值较高的原因。

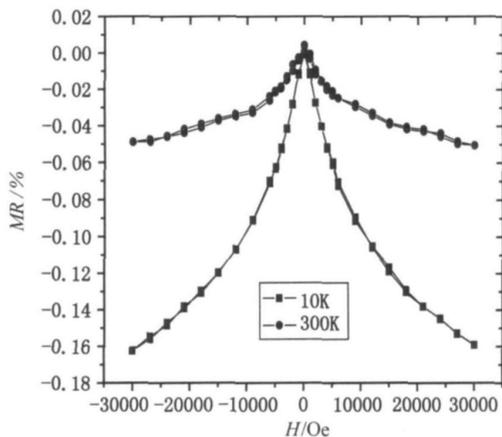


图5 样品在10K和300K下的 MR-H 曲线

Fig. 5 The magnetoresistivity versus H curves of sample at 10k and 300

### 3 结论

1) 用溶胶-凝胶法成功地制备出了  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  多晶体, 且为单相形式存在, 无任何杂相产生, 样品的颗粒均匀, 晶界清晰, 品质较高。

2) 形成  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  相, 烧结温度必须大于 1 023K。

3) 磁测量表明, 用溶胶-凝胶法制备的  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  的磁电阻要比用固相法制备的大得多,

说明晶界质量的改善可以有效地提高样品的磁电阻。

### 参考文献:

- [1] KOBAYASHI K I, KIMURA T, SAWADA H, et al. Room-Temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure [J]. Nature, 1998, 395: 677-680.
- [2] SHARMA A, BERENOV A, RAGER J, et al. Enhanced intergrain magnetoresistance in bulk  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  through controlled processing [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(12): 2384-2386.
- [3] 张迎春, 王秀, 周香娜, 等. 柠檬酸用量对溶胶-凝胶法制备  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  陶瓷粉体工艺的影响[J]. 黑龙江科技学院学报, 2008, 18(3): 161-163.
- [4] YUAN C L, WANG S G, SONG W H, et al. Enhanced intergrain tunneling magnetoresistance in double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  polycrystals with nanometer-scale particles [J]. Appl Phys Lett, 1999, 75(24): 3853-3855.
- [5] DINIA A, VENUAT J, COLIS S, et al. Elaboration and characterization of the  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  double perovskite [J]. Catalysis Today, 2004 (89): 297-302.
- [6] SARMA D D, SAMPATHKUMARAN E V, RAY S, et al. Magnetoresistance in ordered and disordered double perovskite oxide,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [J]. Solid State Communications, 2000, 114: 465-468.
- [7] YUAN C L, ZHU Y, ONG P P, et al. Grain boundary effects on the magneto-transport properties of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  induced by variation of the Ambient  $\text{H}_2$ -Ar mixture ratio during annealing [J]. Physica, B, 2003, 334: 408-412.

(责任编辑 马立)

(上接第 56 页)

### 参考文献:

- [1] 李圭白, 杨艳玲. 第三代城市饮用水净化工艺-超滤为核心技术的组合工艺[J]. 给水排水, 2007, 33(4): 1-3.
- [2] 韩宏大, 吕晓龙, 陈杰. 超滤膜技术在水厂中的应用[J]. 供水技术, 2007, 11(5): 14-16.
- [3] 董秉直, 孙飞, 闫昭晖, 等. 在线混凝-超滤联用工艺用于小城镇给水的的应用研究[J]. 给水排水, 2007, 33(12): 27-31.
- [4] OH J I, LEE S H. Influence of streaming potential on flux

decline of microfiltration with in-line rapid pre-coagulation process for drinking water production [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 254(1/2): 39-47.

- [5] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [6] 张景森, 张静, 张景广. 邯郸东武仕水库表层水体多环芳烃的环境意义[J]. 河北工程大学学报(自然科学版), 2010, 27(2): 84-88.
- [7] EATON A D. Measuring UV-absorbing organics: A standard method [J]. AWWA, 1995, 87(2): 86-90.
- [8] 王湛. 膜分离技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

(责任编辑 马立)