

5. Kyomuhimbo, H. D Electroconductive Green Metal-polyaniline Nanocomposites: Synthesis and Application in Sensors / Hilda Dinah Kyomuhimbo, Usisipho Feleni // *Electroanalysis*. – 2021.
6. Микро- и наноконпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы / под ред. А. В. Рогачева. – Москва: Радиотехника, 2016. – 424 с.
7. Molecular structure, optical, electrical and sensing properties of PANI-based coatings with silver nanoparticles deposited from the active gas phase / A. A. Ragachev [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 351. – P. 811 – 818.
8. Structure and properties of polyaniline nanocomposite coatings containing gold nanoparticles formed by low-energy electron beam deposition / Surui Wang [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol. 428. – P. 1070–1078.
9. Ярмоленко, М. А. Особенности электронно-лучевого диспергирования бромида серебра в условиях лазерного ассистирования, состав и морфология осаждаемых покрытий / М. А. Ярмоленко, А. А. Рогачев, А. В. Рогачев // *Наноматериалы и наноструктуры – XXI век.* – 2017. – Т. 8. – С. 32 – 38.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ-БАРИЯ МЕТОДОМ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ

**М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, С. Е. Демьянов, А. В. Петров**

*ГГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь,  
e-mail: jarmolich@physics.by*

Однофазный наноразмерный порошок  $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$  был получен цитрат-гель методом. В результате оптимизации режимов ультразвуковой обработки порошков уменьшилось количество агломератов ( $\sim 5$  мкм) и увеличился объемный процент частиц со средними размерами 200 нм. Отработаны условия приготовления суспензии для формирования пленок ферромolibдата стронция-бария на поликоревой подложке методом центрифугирования. Установлено, что улучшенными структурными и микроструктурными характеристиками обладали пленки, полученные при скорости вращения подложки 4500 об/мин и дополнительно отожженные при 570 К в течение 1 часа.

**Ключевые слова:** двойные перовскиты; золь-гель синтез; ультразвуковое диспергирование; центрифугирование.

## OBTAINING FILMS OF STRONTIUM-BARIUM FERROMOLYBDATE BY THE SPIN-COATING METHOD

**M. V. Yarmolich, N. A. Kalanda, S. E. Demyanov, A. V. Petrov**

*Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,  
P. Brovka str. 19, 220072 Minsk, Belarus  
Corresponding author: M. V. Yarmolich (jarmolich@physics.by)*

Single-phase nanosized  $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$  powder has been obtained by the citrate-gel technique. As a result of optimizing the modes of ultrasonic treatment of powders, the number of agglomerates ( $\sim 5$   $\mu\text{m}$ ) decreased and the volume percentage of particles with an average size of 200 nm increased. The conditions for the preparation of a suspension for the formation of films of strontium-barium ferromolybdate on a polycore substrate by spin-

coating method were worked out. It has been established that the films, obtained at a substrate rotation speed of 4500 rpm and additionally annealed at 570 K for 1 hour, have got the improved structural and microstructural characteristics.

**Key words:** double perovskites; sol-gel synthesis; ultrasonic dispersion; spin-coating.

## ВВЕДЕНИЕ

Всё больший интерес исследователей связан с поиском различных оксидных систем, которые могут быть использованы в виде многофункциональных материалов, перспективных для применения в устройствах нового поколения для считывания и хранения информации, а также в сенсорах магнитного поля. В последние десятилетия стремительно растет популярность тонкопленочных материалов, применение которых представляет эффективный путь решения проблемы миниатюризации и снижения материалоемкости устройств различного назначения [1, 2].

Твердые растворы  $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$  (SBFMO) с упорядоченной структурой двойного перовскита являются перспективными материалами для спинтронных устройств. Они обладают высокой химической стабильностью в восстановительной атмосфере, большими значениями температуры Кюри  $T_C \sim 380\text{--}420\text{ K}$ , высокой степенью спиновой поляризации электронов проводимости ( $\sim 100\%$ ), а также низкими значениями управляющих магнитных полей ( $B < 0,5\text{ Тл}$ ) [3, 4]. При этом значения важных для использования в микроэлектронике физических характеристик этих материалов, полученные разными авторами, довольно сильно отличаются, что, по-видимому, связано с особенностями методик получения образцов.

Получение пленок SBFMO с контролируемыми магниторезистивными и магнитными характеристиками сопряжено с рядом трудностей методического характера, определяемые условиями формирования пленки [5, 6]. Для достижения этих целей необходимо совершенствовать способы синтеза пленок SBFMO. Все большее внимание исследователей привлекает получение пленок методом центрифугирования, ввиду простоты его исполнения [1, 7, 8]. Микроструктура и толщина пленок, полученных таким методом, зависят от состава, однородности и вязкости суспензии, поверхностного натяжения, состояния поверхности подложки, а также от параметров процесса – скорости вращения ротора центрифуги, температуры, влажности окружающей среды и т.д. [1, 9, 10].

В связи с этим, для достижения микроструктурной и фазовой однородности пленки, полученной на основе нанопорошка SBFMO с помощью метода центрифугирования, проводилась оптимизация режимов ее получения. Данные исследования ускорят решение ряда проблем, возникающих при разработке магнитоуправляемых устройств для спинтроники, связанных с их стабильностью и надежностью.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

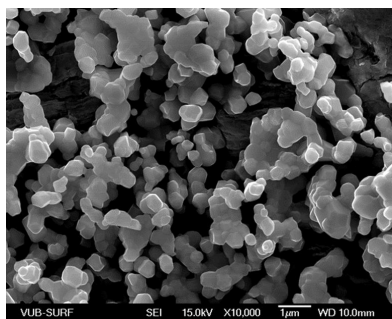
Для синтеза наноразмерного соединения  $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$  цитрат-гель методом, в качестве исходных реагентов, использовались  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  и моногидрат лимонной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  марки “ОСЧ”. Для получения коллоидного золя производили смешивание водных растворов нитратов стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , бария  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в мольном отношении: (Sr): (Ba): (Fe). Лимонная кислота была добавлена к раствору в мольном отношении: 6.5 (лимонная кислота) : (Fe). После этого готовый водный раствор с  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  был добавлен в общий раствор с нитратами стронция и железа в мольном отношении

(Mo):(Fe). Затем при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки IKA C-MAG HS 7 добавлялся этилендиамин (ЭДА) до тех пор, пока значения pH раствора не становились равными 4. После этого производили упаривание вещества на магнитной мешалке при температуре 350 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 20 часов, а затем охлаждался в режиме выключенной термоустановки. Полученная твердая пена и отжигались на воздухе при  $T = 770$  К и  $pO_2 = 0,21 \cdot 10^5$  Па в течение 15 часов. Отжиги полученного порошка проводились в политермическом режиме при температурах 770–1480 К в потоке аргона и при различных скоростях нагрева ( $v = 0,7, 1,4$  и  $2,5$  град/мин) с последующей закалкой при комнатной температуре.

Полученные порошки и пленки, степень фазовых превращений (изменение фазового содержания в процессе синтеза), параметры кристаллической решетки, а также степень сверхструктурного упорядочения исследовались с использованием программного обеспечения PowderCell [9] методом Ритвельда на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН-3 в  $CuK\alpha$ -излучении при комнатной температуре, со скоростью съемки  $60^\circ/ч$ .

Микроструктура, морфология и элементный состав зерен отожженных порошков исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) JEOL JSM-7000F (FESEM). Распределение частиц по размерам было получено методом динамического рассеяния света (ДРС) с использованием Zetasizer Nanoparticles analyzer (MalvernNano ZS90, UK).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ



**Рисунок 1. СЭМ изображение микроструктуры порошка SBFMO, полученного цитрат-гель методом**

Для формирования пленки на поликоровой подложке методом центрифугирования цитрат-гель был синтезирован однофазный наноразмерный порошок SBFMO [10, 11]. Согласно данным ДРС было установлено, что средний размер частиц полученного порошка составлял 300 нм. Однако в порошке наблюдалась агломерация частиц размером вплоть до 5 мкм, на что указывают данные СЭМ (рис. 1).

Поскольку в порошке SBFMO наблюдалась агломерация, то для получения высокодисперсных частиц с одинаковым размером использовалось ультразвуковое диспергирование. В качестве жидкой среды был выбран этиловый спирт в связи с тем, что он не вступал в химическое взаимодействие и в нем не было обнаружено химического разложения двойного перовскита.

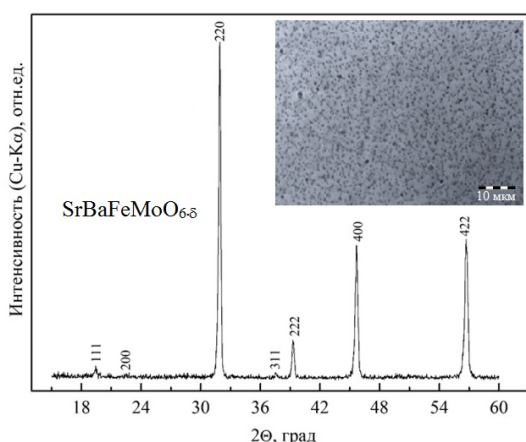
Для оптимизации процесса диспергирования порошка SBFMO, подверженного ультразвуковому воздействию, необходимо было изучить влияние времени и мощности излучения ультразвукового гомогенизатора на дисперсность исследуемых частиц. В ходе исследований проводилось варьирование мощности ультразвукового воздействия от 1 % до 100 % номинальной мощности ( $P_N$ ) с шагом 25 % при частоте 22 кГц и времени воздействия от 15 до 60 мин с шагом 15 мин на спиртовой раствор с одинаковой концентрацией порошка SBFMO. На основании проведенных экспери-

ментов установлено, что постепенное увеличение мощности ультразвуковой обработки до  $P = 0,75P_N$  приводит к увеличению дисперсности частиц SBFMO, уменьшению количества агломератов ( $\sim 5$  мкм) и увеличению объемной доли частиц со средними размерами 200 нм. Эффективное диспергирование частиц происходит по всему объему при времени воздействия ультразвука до 45 минут. После обработки ультразвуком в течение 60 минут при мощности  $P = 0,75P_N$  размер частиц постепенно уменьшается от 200 нм и достигает средних значений 150 нм.

Для приготовления суспензии для получения пленок ферромолибдата стронция бария методом центрифугирования использовался полимер – PVP (Polyvinylpyrrolidone). В качестве растворителя для полимера рассматривались дистиллированная вода, хлороформ и этанол. Последний был выбран ввиду чувствительности SBFMO к воде и высокой токсичности хлороформа. Вязкость суспензии оптимизировалась экспериментально, путем изменения концентраций полимера, растворителя и порошка. После полного растворения полимера суспензию подвергали ультразвуковой диспергации в течение 60 минут при мощности  $P = 0,75P_N$ . Далее, капля полученной суспензии наносилась в центр неподвижной подложки, а затем подложка начинала вращаться с высокой угловой скоростью, в результате чего под действием центробежной силы капля растекалась по поверхности. Для предотвращения образования трещин использовалось многократное нанесение суспензии. Понимание закономерностей эволюции микроструктуры поликристаллических пленок имеет большое значение для получения пленок с заданными свойствами. Формирование зернистой микроструктуры начинается уже при осаждении пленки и продолжается при ее термической обработке [1, 7, 8].

Для получения однородной по толщине пленки SBFMO оптимизировались условия процесса центрифугирования. Большое значение для микроструктуры пленки имеет скорость вращения подложки при нанесении суспензии. На малых скоростях центрифугирования слой полученной пленки неоднороден по толщине. Краевое утолщение занимает небольшую часть площади подложки. С увеличением скорости краевое утолщение уменьшается по ширине и смещается все ближе к периферии подложки. Слой становится более однородным по толщине, которая также уменьшается. Для наносимой смеси имеется определенная критическая скорость, превышение которой не вызывает дальнейшего уменьшения толщины слоя. Этот момент соответствует равновесию когезионных и центробежных сил [1, 7, 8]. С целью улучшения микроструктурных характеристик пленок скорость вращения подложки повышалась поэтапно. В работе рассматривались три случая:  $v_{вр} = 2500$  об/мин,  $v_{вр} = 3500$  об/мин,  $v_{вр} = 4500$  об/мин.

При малых скоростях процесса центрифугирования слой полученной пленки неоднороден по толщине. Микроструктура пленок, нанесенных при скорости вращения подложки 4500 об/мин, характеризуется повышенной однородностью по сравнению с пленками, нанесенными при 2500 и 3500 об/мин. По этой причине дальнейшие исследования проводились на пленках, полученных при скорости вращения подложки 4500 об/мин.



**Рисунок 2. Рентгенограмма полимерной пленки  $\text{SrBaFeMoO}_{6.8}$  на поликоровой подложке, полученной методом центрифугирования при скорости вращения подложки 4500 об/мин. Вставка: АСМ изображение полученной пленки**

режимы ультразвуковой обработки порошков. После обработки ультразвуком в течение 60 минут при мощности  $P = 0,75P_n$  размер частиц постепенно уменьшается от 200 нм и достигает средних значений 150 нм. Были подобраны и рассчитаны концентрации исходных реагентов (наноразмерного порошка двойного перовскита, полимера и этилового спирта в качестве растворителя), а также отработаны условия приготовления суспензии для формирования пленок ферромолибдата стронция-бария на поликоровой подложке методом центрифугирования. Установлено, что улучшенными структурными и микроструктурными характеристиками обладали пленки, полученные при скорости вращения подложки  $v_{\text{вр}} = 4500$  об/мин и дополнительно отожженные при 570 К в течение 1 часа.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта БРФФИ № Ф21У-003.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Дунюшкина, Л. А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография // Екатеринбург: УрО РАН. – 2015. – Т. 126.
2. Semiconductor Devices: Physics and Technology / Ed.: S.M. Sze. – NY: John Wiley, 1969. – 812 p.
3. Han, H. Magnetic properties of ordered perovskite  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$  / H. Han, C.S. Kim, B.W. Lee // J. Magn. Magn. Mater. – 2003. – Vol. 254. – P. 574-576.
4. Enhancement of Curie temperature and room-temperature magnetoresistance in double perovskite  $(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{FeMoO}_6$  / X.M. Feng [et al.] // Solid State Comm. – 2004. – Vol. 129. – P.753–755.
5. Santiso, J. Thin films of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  grown by pulsed laser deposition: preparation and characterization/ J. Santiso, A. Figueras, J. Fraxedas // Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films. – 2002. – Vol. 33, No. 8. – P. 676–680.
6. Characterization methods of epitaxial  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  thin films/ Besse M. [et al.] // Journal of crystal growth. – 2002. – Vol. 241, No. 4. – P. 448–454.
7. Schubert, D.W., Dunkel, T. Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes influence of molar mass and distribution / D.W. Schubert, T. Dunkel// Mater. Res. Innov. – 2003. – Vol. – P. 314–316.

Для улучшения микроструктуры полученная пленка подвергалась термообработке при 570 К в течение 1 часа. Согласно данным рентгеновской дифракции была получена однофазная пленка на основе наноразмерного порошка ферромолибдата стронция-бария (рис. 2). Микроструктура полученной пленки приведена на вставке рис. 2.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для формирования пленки на поликоровой подложке методом центрифугирования, цитрат-гель методом был синтезирован однофазный наноразмерный порошок SBFMO. Были оптимизированы

8. Spin coating of thin and ultrathin polymer films/ D.B. Hall [et al.] // Polym Eng Sci. – 1998. – Vol. 38, No.12. –P. 2039-2045.
9. Kraus, W. POWDER CELL—a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // Journal of Applied Crystallography. – 1996. – Vol. 29, № 3. – P. 301–303.
10. Influence of synthesis conditions on microstructure and phase transformations of annealed  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  nanopowders formed by citrate-gel method/M. Yarmolich [et al.] // Beilstein J. Nanotechnol. – 2016. – Vol. 7. – P.1202–1207.
11. Sequence of phase transformations and inhomogeneous magnetic state in nanosized  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  / M. Yarmolich [et al.]. // Inorg. Mater. – 2017. – Vol. 53, №1– P. 96–102.

## ФУЛЛЕРИДЫ МЕТАЛЛОВ КАК НОВЫЙ ТИП МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОНИКИ

**Э. М. Шпилевский<sup>1</sup>, С. А. Филатов<sup>1</sup>, А. Г. Солдатов<sup>2</sup>, Г. Шилагарди<sup>3</sup>**

<sup>1)</sup> *Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, П. Бровки, 15, 220072, Минск, Беларусь, eshpilevsky@rambler.ru*

<sup>2)</sup> *Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, П. Бровки, 17, 220072, Минск, Беларусь, andreisoldatov@mail.ru*

<sup>3)</sup> *Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия, gshilagardi@yahoo.com*

Рассмотрены способы получения и некоторые свойства экзо- и эндофуллеридов. Уникальность свойств и широкий спектр значений оптоэлектронных характеристик фуллеридов дают основания для их применения в оптических, электрических, эмиссионных устройствах нового типа. Сильно выраженная анизотропия свойств эндофуллеридов обеспечивает им высокие сегнетоэлектрические свойства.

**Ключевые слова:** фуллерены; фуллериды; экзофуллериды; эндофуллериды.

## METAL FULLERIDES AS A NEW TYPE OF ELECTRONICS MATERIALS

**E. M. Shpilevsky<sup>1</sup>, S. A. Filatov<sup>1</sup>, A. G. Soldatov<sup>2</sup>, G. Shilagardi<sup>3</sup>**

<sup>1)</sup> *A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, NAS of Belarus, P. Brovki, 15, 220072, Minsk, Belarus*

<sup>2)</sup> *Scientific and Practical Center NAS of Belarus for Materials Science, P. Brovki, 17, 220072, Minsk, Belarus*

<sup>3)</sup> *National University of Mongolia, Ulaanbaatar*

*Corresponding author: E. M. Shpilevsky (eshpilevsky@rambler.ru)*

Methods for obtaining and some properties of exo- and endofullerides are considered. The uniqueness of properties and a wide range of optoelectronic characteristics of fullerides give grounds for their application in optical, electrical, emission devices of a new type. The strongly pronounced anisotropy of the properties of endofullerides provides them with high ferroelectric properties.

**Key words:** fullerenes; fullerides; exofullerides; endofullerides.