

УДК 536.425:538.91

*Н. А. КАЛАНДА, М. В. ЯРМОЛИЧ, А. М. ПАНАСЕВИЧ, Д. А. КРИВЧЕНЯ*

### **ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ИЗ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ**

*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению*

*(Поступила в редакцию 27.03.2015)*

**Введение.** К наиболее перспективным материалам для спинтроники относятся магнитные полупроводники  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  с упорядоченной структурой двойного перовскита. Особый интерес к ним обусловлен их химической стабильностью в восстановительной атмосфере, высокими значениями температуры Кюри ( $T_c = 400\text{--}420$  К) и степени спиновой поляризации электронов проводимости, достигающей  $\sim 100\%$  при достаточно низких значениях магнитных полей  $B < 0,5$  Тл, в условиях обязательного сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена [1–3]. Анализ полученных ранее данных по изучению физико-химических свойств ферромолибдата стронция свидетельствует о неповторяемости и даже противоречивости результатов магнитных и электрофизических измерений [4, 5]. Это связано с тем, что не принималась во внимание сложность процесса кристаллизации соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , обусловленная многостадийностью фазовых превращений, низкой кинетикой фазообразования и слабой подвижностью катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  [5, 6]. В этих исследованиях практически отсутствуют строгие корреляции, связывающие функциональные характеристики материала с условиями его получения.

В силу вышесказанного становится очевидным, что получение однофазного соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  с воспроизводимыми физико-химическими свойствами невозможно без основательного анализа фазовых превращений на всех стадиях синтеза. В связи с этим в настоящей работе с использованием рентгеноструктурного, термогравиметрического и дифференциально-термического анализов проведено исследование последовательности фазовых превращений и определен состав промежуточных кристаллических фаз в процессе синтеза  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  из простых оксидов. Кроме того, установлены корреляционные зависимости между скоростью и степенью фазовых превращений в ферромолибдате стронция. Приведенные результаты позволят выявить динамику фазовых превращений, осуществить направленное изменение фазового состава и катионного упорядочения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{5+}$  и оптимизировать процесс получения ферромолибдата стронция с применением комбинированных режимов термообработки для его использования в электронной промышленности.

**Методика эксперимента.** Для изучения последовательности фазовых превращений в соединениях переменного состава  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в качестве исходных реагентов брался карбонат стронция ( $\text{SrCO}_3$ ) и оксиды  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  высокой чистоты марки «ос.ч.». Перемешивание и помол стехиометрической смеси исходных реагентов проводились в шаровой мельнице «PM 100» Retsch GmbH (Германия) в спирте в течение 1 ч. Полученный порошок прессовался в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 4–5 мм.

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализы образцов проводились на установке Setaram Labsys TG–DSC16 в интервале температур  $T = (300\text{--}1470)$  К при их нагреве со скоростью  $v = 2$  град/мин в потоке газовой смеси  $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$ . Степень превращения ( $\alpha$ ) или доля прореагировавшего вещества, параметры кристаллической решетки, степень сверхструктурного упорядочения изучались с помощью программного обеспечения PowderCell,

FullProf методом Ритвельда на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН-3 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении при комнатной температуре со скоростью съемки 60 град/ч.

**Результаты и их обсуждение.** На первой стадии эксперимента методами ДТА и ТГА были изучены как тепловые эффекты, так и процессы десорбции газообразных продуктов химических процессов в интервале температур  $T = (300\text{--}1420)$  К в условиях нагрева исходной шихты  $\nu = 2$  град/мин в потоке газовой смеси  $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$  на основе реагентов в стехиометрическом соотношении  $2\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ . Эти данные на каждом этапе термообработки соотносились с результатами рентгенофазового анализа, что и позволило проследить динамику фазовых превращений. Так, на основании исследования последовательности фазовых превращений при кристаллизации  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  установлено, что синтез ферромolibдата стронция протекает через ряд последовательно-параллельных реакций [7, 8]. Согласно данным температурных зависимостей дифференциально-термического анализа, установлено наличие трех ярко выраженных экстремумов с эндотермическим эффектом (рис. 1).

Очевидно, что при нагреве до  $T = 750$  К практически не происходит никаких химических процессов в исходной смеси. Первый эндотермический эффект, достигающий минимума при  $T \sim 830$  К и заканчивающийся в области  $T \sim 870$  К обусловлен образованием и последующим ростом соединения  $\text{SrMoO}_4$ , что подтверждается данными РФА.

Одновременно по данным термогравиметрического анализа в области температур  $T = 690\text{--}890$  К имеет место резкое уменьшение массы образца (до  $\Delta m/m_0 \sim 9\%$ ), указывающее на протекание химических процессов с выделением газообразных продуктов реакции (рис. 2). В связи с этим выражение для описания кристаллизации соединения  $\text{SrMoO}_4$  в системе  $\text{SrCO}_3\text{--MoO}_3$ , имеет вид



Второй эндотермический и термогравиметрический эффекты, происходящие в интервале температур  $T = (950\text{--}1100)$  К, сопровождаются поглощением тепла, уменьшением массы с незначительным выделением газообразных продуктов реакций ( $\Delta m/m_0 \sim 2\%$ ) и изменением фазового состава с образованием соединений  $\text{SrFeO}_{3-x}$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  (см. рис. 2).

В связи с этим следует указать, что оксид молибдена в тройной смеси вступает в реакцию несколько быстрее с карбонатом стронция, чем оксид железа. За исключением температуры 970 К, при которой наблюдается практически одновременное появление рентгеновских рефлексов соединений феррита стронция и ферромolibдата стронция. В связи с этим реакция с образованием феррита стронция осуществляется с одновременным поглощением кислорода и выделением

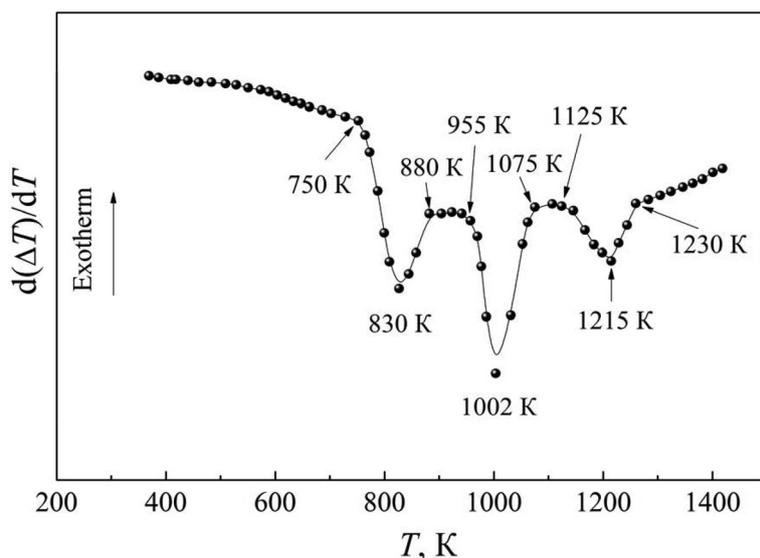


Рис. 1. Температурная зависимость тепловых эффектов в стехиометрической смеси исходных реагентов  $2\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$  при скорости нагрева смеси  $\nu = 2$  град/мин в потоке газовой смеси  $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$

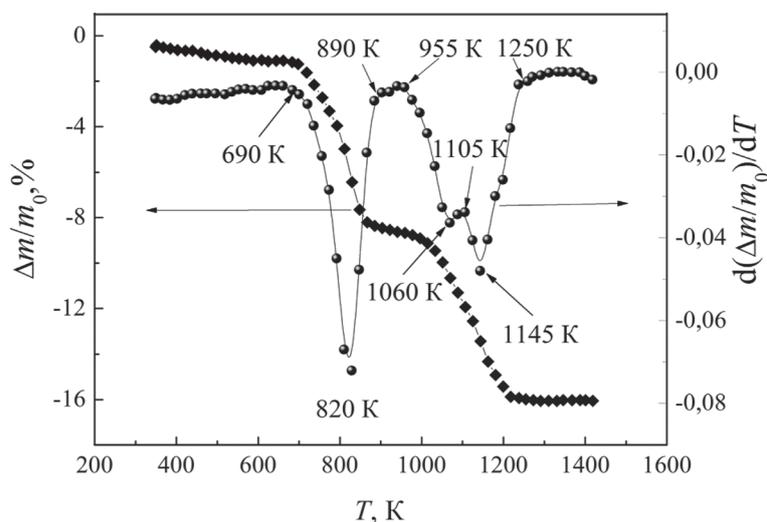
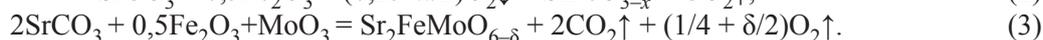


Рис. 2. Температурная зависимость изменения нормированной массы смеси порошка  $2\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$  и ее производная отожженного в непрерывном потоке смеси инертных газов  $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$  при скорости нагрева смеси  $\nu = 2$  град/мин

углекислого газа, а образование ферромolibдата стронция реализуется с выделением углекислого газа и кислорода:



В области существования третьих экстремумов дифференциально-термического и термогравиметрического анализов в интервале температур  $T = (1100-1220)$  К идет увеличение количества фазы  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , первичной основой синтеза которой, наряду с ранее образовавшимся соединением  $\text{SrMoO}_4$ , является стронциевый феррит. Он играет роль активных центров зародышеобразования  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , на которых реализуется процесс диссоциации. Согласно данным рентгенофазового анализа, в области температуры  $T = 1170$  К дифракционные пики  $\text{SrFeO}_{3-x}$  исчезают, тогда как  $\text{SrMoO}_4$  фиксируются вплоть до температуры  $T = 1370$  К (рис. 3).

Эндотермический эффект обусловлен протеканием химической реакции с выделением кислорода:

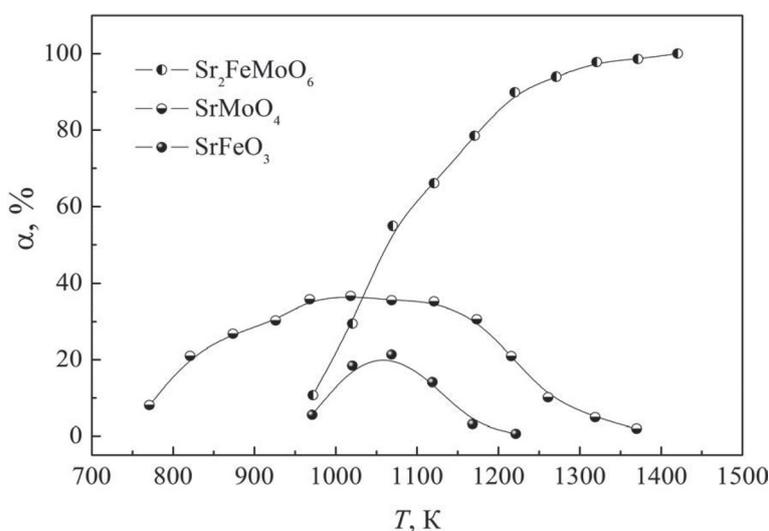
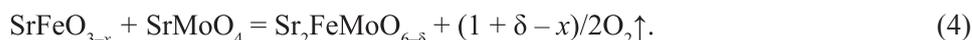


Рис. 3. Температурные зависимости степени превращения фаз  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{SrFeO}_3$  и  $\text{SrMoO}_4$  в образцах при их нагреве в непрерывном потоке смеси газов  $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$  со скоростью  $\nu = 2$  град/мин

Учитывая, что в высокотемпературной области  $T = (1220-1420)$  К изменение массы образца практически не происходит и степень превращения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  существенно не изменяется, возникает затруднение дальнейшего протекания реакции для получения однофазного соединения ферромolibдата стронция. Это связано с тем, что гетерогенная реакция из адсорбционно-химического переходит в диффузионный режим. Толщина границы раздела фаз увеличивается, и образовавшийся слой, обладая низкой катионной и анионной подвижностью, перемещается в глубь промежуточной фазы  $\text{SrMoO}_4$ . В результате получить однофазное соединение ферромolibдата стронция удалось при  $T = 1420$  К и скорости нагрева  $v = 2$  град/мин.

**Заключение.** Таким образом, на основании изучения последовательности фазовых превращений при кристаллизации  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  установлено, что синтез ферромolibдата стронция в смеси простых оксидов протекает через ряд последовательно-параллельных стадий. На начальном этапе взаимодействия образующийся ферромolibдат стронция обогащен железом и его состав в ходе реакции изменяется в сторону увеличения содержания молибдена. Оксид молибдена в тройной смеси состава  $2\text{SrCO}_3 + \text{MoO}_3 + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3$  вступает в реакцию несколько быстрее с карбонатом стронция, чем оксид железа. Показано, что в процессе кристаллизации двойного перовскита ферромolibдата стронция в интервале температур  $T = (300-1420)$  К имеет место следующая последовательность фазовых превращений:  $\{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{SrCO}_3\}$  (300 К)  $\rightarrow$   $\{\text{SrMoO}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3\}$  (770 К)  $\rightarrow$   $\{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_{3-x}$  (следы),  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  (следы) $\}$  (970 К)  $\rightarrow$   $\{\text{SrMoO}_4, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$  (1170 К)  $\rightarrow$   $\{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$  (1420 К).

## Литература

1. Serrate D., De Teresa J. M., Ibarra M. R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. Vol. 19. P. 1–86.
2. Huang Y., Yamauchi H., Karppinen, M. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 0725101–0725103.
3. Kanchana V., Vaitheeswaran G., Alouani M. et al. // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 2204041–22040414.
4. Kalanda M., Suchanek G., Saad A. M. et al. // Mater. Sci. Forum. 2010. Vol. 636/637. P. 338–343.
5. Kalanda N., Demyanov S., Masselink W. et al. // Cryst. Res. Technol. 2011. Vol. 6, N 5. P. 463–469.
6. Fang T.-T., Lin J.-C. // J. Mater. Sci. 2005. Vol. 40. P. 683–686.
7. Topwal D., Sarma D. D., Kato H. et al. // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 0944191–0944195.
8. Каланда Н. А., Демьянов С. Е., Крупа Н. Н. и др. // Физика и техника высоких давлений. 2010. Т. 20, № 2. С. 52–62.

M. A. KALANDA, M. V. YARMOLICH, A. M. PANASEVICH, D. A. KRYUCHENIA

## PHASE TRANSFORMATIONS DURING CRYSTALLIZATION OF $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ FROM SIMPLE OXIDES

### Summary

The sequence of phase transformations during  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  crystallization by the solid phase method was studied for powders synthesized from the stoichiometric mixture of  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  oxides. It is found that the synthesis of a strontium ferromolybdate solid solution proceeds through a series of parallel chemical reactions. It is revealed that at the beginning stage of interaction, the initially formed  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  powder is enriched with iron. During the annealing process, the composition of strontium ferromolybdate changes and the molybdenum content increases upon further heating. It is shown that in the process of crystallization of double perovskite in the temperature range  $T = (300-1420)$  К, there is the following sequence of phase transformations:  $\{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{SrCO}_3\}$  (300 К)  $\rightarrow$   $\{\text{SrMoO}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3\}$  (770 К)  $\rightarrow$   $\{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_{3-x}$  (traces),  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  (traces) $\}$  (970 К)  $\rightarrow$   $\{\text{SrMoO}_4, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$  (1170 К)  $\rightarrow$   $\{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$  (1420 К).