

ХИМИЯ

УДК 536.425: 538.91

Н. А. КАЛАНДА, М. В. ЯРМОЛИЧ, О. В. ИГНАТЕНКО, А. Л. ЖЕЛУДКЕВИЧ, С. В. ЛЕОНЧИК

**СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
МЕТАЛЛООКСИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$**

(Представлено членом-корреспондентом В. М. Федосюком)

НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

kalanda@ifftp.bas-net.by; jarmolich@ifftp.bas-net.by; ignatenko@ifftp.bas-net.by; zheludkevich27@mail.by;
leonchik@ifftp.bas-net.by

В сообщении рассмотрена скорость кристаллизации ферромолибдата стронция из исходных реагентов с различной предысторией их получения. На основании изучения политермических зависимостей степени превращений при кристаллизации $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ установлено, что при синтезе образцов, состоящих из смеси исходных реагентов стехиометрического состава MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 и SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y} общей закономерностью является переход от кинетического режима взаимодействия к диффузионному, при котором происходит образование слоя продукта реакции и рост с увеличением его блокирующего действия. Однако следует указать, что для образцов, синтезированных из смеси исходных реагентов MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 , кинетическая стадия твердофазных взаимодействий является смешанной с присутствием некоторой доли диффузионной части, ввиду образования промежуточных продуктов реакции, и по мере увеличения α доля диффузионной части увеличивается. Использование частично восстановленных прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y} с зернами субмикронной величины позволяет синтезировать однофазное соединение $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ со сверхструктурным упорядочением катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} . В этом случае значительно снижаются кинетические трудности фазообразования $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ за счет увеличения диффузионной подвижности катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} и уменьшения дальности их движения в реакционную зону.

Ключевые слова: ферромолибдат стронция, степень превращения, сверхструктурное упорядочение.

N. A. KALANDA, M. V. YARMOLICH, O. V. IGNATENKO, A. L. ZHALUDKEVICH, S. V. LEONCHIK

**DEGREE OF PHASE TRANSFORMATIONS AND CRYSTALLIZATION MECHANISM
OF THE METAL OXIDE COMPOUND $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$**

Scientific and Practical Materials Research Centre of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

kalanda@ifftp.bas-net.by; jarmolich@ifftp.bas-net.by; ignatenko@ifftp.bas-net.by; zheludkevich27@mail.by;
leonchik@ifftp.bas-net.by

Polythermic dependences of the phase transformation degree during $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ crystallization by the solid phase method have been studied for powders synthesized from the stoichiometric mixture of the oxides SrCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 and from the partially reduced precursors SrFeO_{3-x} and SrMoO_{4-y} . It is found that the general rule for all samples is a transition from the kinetic mode of interaction to the diffusion one. In this case, the reaction product layer is formed and is increased with its blocking action. However, it should be mentioned that for the samples synthesized from a mixture of simple oxides, the kinetic stage of solid-phase interactions is mixed with the presence of some fraction of the diffusion part due to the formation of intermediate reaction products. When α is increased, the fraction of the diffusion part grows. The use of the partially reduced precursors SrFeO_{3-x} and SrMoO_{4-y} with submicron grains allows one to synthesize the single-phase compound $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ with the superstructure ordering of $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{5+}$ cations. In this case, the kinetic difficulties of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ phase formation are significantly reduced by increase in the diffusion mobility of Fe^{3+} and Mo^{5+} cations and by decrease in the distance of their motion to the reaction zone.

Keywords: ferro strontium molybdate, conversion rate, in excess of structural streamlining.

Введение. Одним из основных направлений современного материаловедения является синтез сложных металлооксидных соединений с воспроизводимыми физико-химическими свойствами, а также прогнозирование их поведения при различных внешних воздействиях. К таким

материалам относятся соединения оксидов переходных металлов со структурой двойного перовскита ($A_2BB'O_{6\pm\delta}$), благодаря их уникальным магнитным и электрическим свойствам [1–3], обусловленным сильным спин-орбитальным и электрон-фононным взаимодействиями [2–5].

Сложные оксиды переходных металлов $A_2BB'O_6$, обладающие рядом преимуществ по сравнению с манганитами, являются перспективными материалами для спинтроники. В частности, соединение ферромолибдата стронция $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ (SFMO) при сверхструктурном упорядочении катионов Fe^{3+}/Mo^{5+} обладает большим отрицательным магнитосопротивлением $\sim 30\%$ при 4,2 К, высокими значениями температуры Кюри (400–430 К) и химической стойкостью к восстановительным газовым средам, практически $\sim 100\%$ -ной спиновой поляризацией, температурной стабильностью эффекта гигантского магнитосопротивления [5–8].

При анализе накопленных данных, полученных рядом авторов, установлена многостадийность процесса кристаллизации SFMO, что обусловлено сложностью фазовых превращений, низкой кинетикой фазообразования и слабой подвижностью катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} [7; 8]. В то же время в выполненных исследованиях практически отсутствуют строгие корреляции, связывающие функциональные характеристики материалов с предысторией их получения. В связи с этим в настоящем сообщении была рассмотрена скорость кристаллизации SFMO из исходных реагентов с различной предысторией их получения, что позволит в результате установления корреляционных зависимостей между составом исходных реагентов и физико-химическими свойствами получаемого соединения осуществлять направленное изменение фазового состава и катионного упорядочения Fe^{3+}/Mo^{5+} в ферромолибдате стронция для его использования в электронной промышленности.

Материалы и методы исследования. Для изучения политермических зависимостей степени превращения соединения состава SFMO от условий синтеза в качестве исходных реагентов использовались $SrCO_3$, Fe_2O_3 , MoO_3 марки «О.С.Ч.» (образец № 1), а также частично восстановленные прекурсоры $SrFeO_{3-x}$ (SFO), $SrMoO_{4-y}$ (SMO) (образец № 2). Сложные оксиды получали обычным керамическим методом из оксидов MoO_3 , Fe_2O_3 и карбоната стронция $SrCO_3$. Помол и перемешивание стехиометрической смеси исходных реагентов проводились в вибромельнице в спирте в течение 3 ч. Полученные смеси сушились при температуре 350 К и прессовались в таблетки. При синтезе прекурсоров SFO и SMO предварительный отжиг осуществлялся на воздухе при 970 и 1070 К в течение 20–40 ч соответственно. Для повышения однородности шихты использовали вторичный помол. Окончательный синтез при получении соединения SFO осуществляли при $T = 1370$ К в течение 20 ч в среде Ag, а SMO при $T = 1470$ К в течение 40 ч в среде Ag с последующим охлаждением в режиме выключенной термоустановки. Субмикронной величины прекурсоров ($d_{cp} \sim 600$ нм) достигали путем их длительного (~ 24 ч) вибропомола в спирте. Таблетки из исходных реагентов (MoO_3 , Fe_2O_3 и $SrCO_3$ и SFO и SMO) стехиометрического состава прессовали диаметром 10 мм, толщиной 4–5 мм и отжигали в политермическом режиме при температурах 300–1420 К и скоростях нагрева $\vartheta = 2, 7, 15$ град/мин в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии гетера с последующей их закалкой при комнатной температуре.

Температура в термоустановках поддерживалась с помощью регулятора температуры РИФ-101 и контролировалась Pt–Pt/Rh(10 %) термопарой с точностью $\pm 0,5$ К. Фазовый состав продуктов твердофазного синтеза определялся с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3 в $CuK\alpha$ -излучении с использованием базы данных ICSD-PDF2 (Release 2000) и программы POWDERCELL. Дифрактограммы снимались при комнатной температуре со скоростью 60 °/ч в диапазоне углов $2\Theta = 10\text{--}90^\circ$. Степень превращения (α) SFMO исследовалась с использованием программного обеспечения PowderCell, FullProf методом Ритвельда на основании данных рентгеновской дифракции.

Результаты и их обсуждение. При изучении политермических зависимостей степени превращения ферромолибдата стронция от температуры $\alpha(T)$ с фиксированными скоростями нагрева $\vartheta = 2, 7, 15$ град/мин установлена стадийность изменения скорости кристаллизации SFMO с выходом на насыщение в высокотемпературной области, где $\alpha(T) \rightarrow 100\%$. Обнаружено, что при всех скоростях нагрева изменение α в образце № 2 происходит быстрее и значения степени превращения достигают 100 % при температурах ниже, чем в № 1 (рис. 1). Исходя из того, что

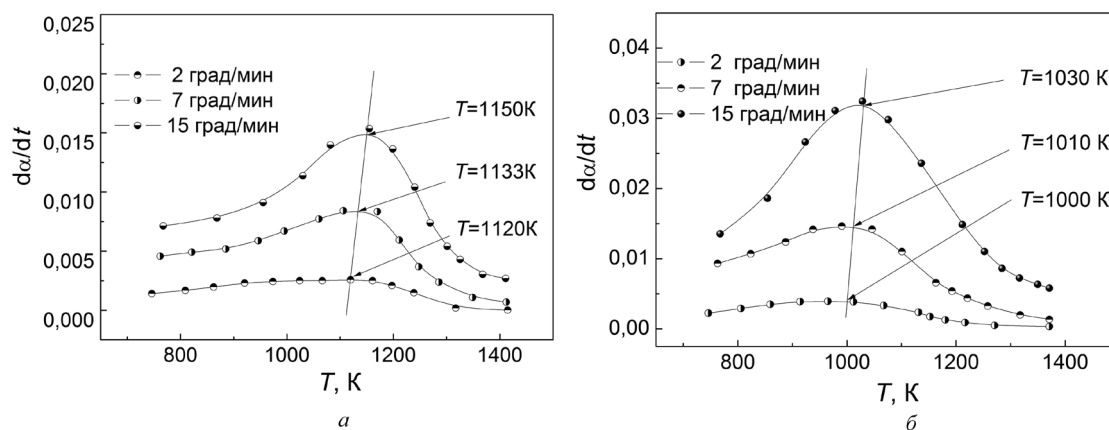


Рис. 1. Температурные зависимости образцов, синтезированных при различных скоростях нагрева: *a* – стехиометрическая смесь простых оксидов $2\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$; *б* – стехиометрическая смесь прекурсоров $\text{SrFeO}_{3-x} + \text{SrMoO}_{4-y}$

кислород является легко летучим компонентом, то понижение температуры синтеза однофазного соединения SFMO будет способствовать увеличению контроля за процессами сорбции–десорбции при кристаллизации ферромolibдата стронция и повышению воспроизводимости его физико-химических свойств соответственно. Замечено, что при увеличении скорости нагрева от $\vartheta = 2$ град/мин до $\vartheta = 15$ град/мин температура достижения величины $\alpha = 100\%$ повышается.

Можно предположить, что в низкотемпературной области 800–1120 К для образца № 1 и 800–1000 К для № 2 кинетика роста магнетика лимитируется скоростью взаимодействия реагентов на границе раздела фаз. В высокотемпературной области 1150–1420 К для № 1 и 1030–1370 К для № 2 скорость роста ферромolibдата стронция обусловлена продолжительностью процесса, когда скорость реакции определяется объемной диффузией реагентов через слой продуктов реакции. Если образовавшийся продукт обладает низкой подвижностью катионов и анионов, то гетерогенная реакция из адсорбционно-химической переходит в диффузионный режим, о чем свидетельствуют ниже приведенные результаты исследования.

При сравнении скоростей роста ферромolibдата стронция обнаружено, что как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной стадии величина $d\alpha / dt$ значительно выше в образцах № 2 и различие в скоростях растет до $(d\alpha / dt)_{\max}$ при увеличении температуры синтеза (рис. 1). Замечено, что для обоих образцов № 1, 2, повышая величину ϑ можно добиться существенного увеличения амплитудных значений $(d\alpha / dt)_{\max}$. При этом значения $(d\alpha / dt)_{\max} = f(T)$ с увеличением скорости нагрева смещаются в сторону больших температур, тогда как значения $(d\alpha / dt)_{\max} = f(\alpha)$ практически неизменны. На более низкую скорость химического взаимодействия в образцах № 1 указывают данные температур, при которых значения $(d\alpha / dt)_{\max}$ на $T = (120-130)$ К выше, а амплитудные величины $(d\alpha / dt)_{\max}$ на 0,15–0,1 ниже, чем в образцах № 2.

Для определения механизма кристаллизации SFMO в образцах № 1 и № 2 полученные зависимости $(d\alpha / dt) = f(\alpha)$ были нормированы относительно максимальной скорости процесса $(d\alpha / dt)_{\max}$ (рис. 2). Установлено, что зависимости $(d\alpha / dt) / (d\alpha / dt)_{\max} = f(\alpha)$ не являются гомотетичными в интервале $0,2 \leq \alpha \leq 1$. Максимальная скорость процесса роста SFMO в образце № 1 достигается при различных значениях α , а для образца № 2 при одном значении $\alpha \cong 0,61$.

В связи с тем, что величины $d\alpha / dt$ при $\alpha = 0,87$ для № 1 и $\alpha = 0,92$ для № 2 изменяются незначительно, а зависимость $\alpha = f(T)$ обусловлена продолжительностью процесса и зависит от скорости нагревания при синтезе образцов в политермическом режиме, то необходимо установить интервалы изменения α , при которых рост SFMO осуществляется по единому механизму. Для этого были введены граничные условия: $\gamma = 0$ при $\alpha = 0,2$ и $\gamma = 1$ при $\alpha = 0,87$ для № 1 и $\gamma = 0$ при $\alpha = 0,2$ и $\gamma = 1$ при $\alpha = 0,92$ для № 2.

Для образца № 2 обнаружено, что при использовании новых координат нормировки все кинетические кривые $(d\alpha / dt) / (d\alpha / dt)_{\max} = f(\gamma)$ становятся гомотетичными, что свидетельствует о единстве механизма кристаллизации SFMO в интервале $0,2 \leq \alpha \leq 0,92$ при фиксированной ско-

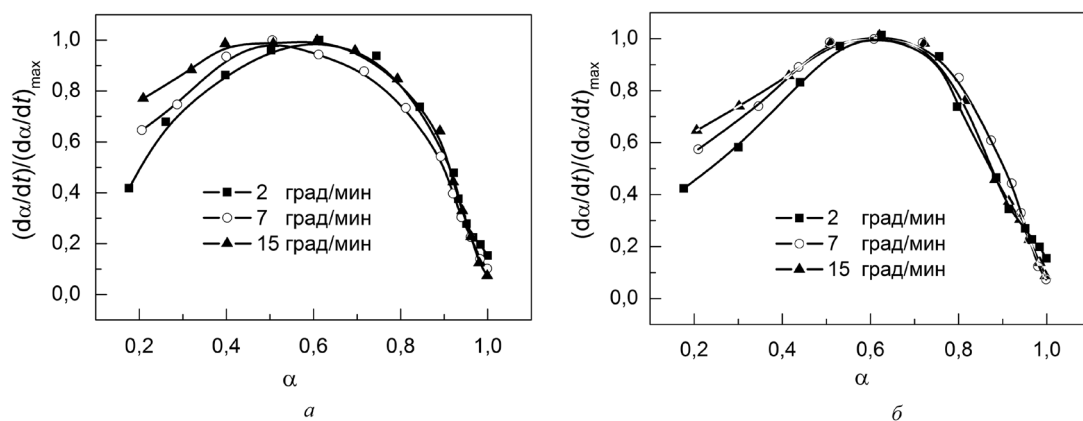


Рис. 2. Зависимости нормированной скорости изменения степени превращения SFMO от степени превращения α для разных образцов: *a* – образец № 1, синтезированный из смеси MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 ; *b* – образец № 2, синтезированный из смеси прекурсоров SrFeO_{3-x} , SrMoO_{4-y}

рости нагрева (рис. 3). На основании выше полученных результатов можно констатировать, что для исследуемых реакционных смесей № 1 и № 2 общей закономерностью является переход от кинетического режима взаимодействия к диффузионному, при котором происходит образование слоя продукта реакции и его рост с увеличением блокирующего действия. Однако следует указать, что для системы № 1 кинетическая стадия твердофазных взаимодействий является смешанной, с присутствием некоторой доли диффузионной части в виду образования промежуточных продуктов реакции и по мере увеличения α доля диффузионной части увеличивается.

Исходя из того, что в кинетическом режиме скорость реакции меняется по экспоненциальному закону $d\alpha / dt \sim \exp(-E / RT)$, а в диффузионном по степенному $d\alpha / dt \sim T^n$, то увеличение величин $(d\alpha / dt)_{\max}$ для системы № 2 обусловлено наличием преимущественно кинетического режима. На это также указывают гомотетичные кинетические кривые $(d\alpha / dt) / (d\alpha / dt)_{\max} = f(\gamma)$, построенные в новых координатах нормировки $\gamma = 0$ при $\alpha = 0,2$ и $\gamma = 1$ при $\alpha = 0,92$. Следует указать, что увеличение скорости роста SFMO в образце № 2 обусловлено несколькими причинами. Так, уменьшение содержания кислорода в SrFeO_{3-x} способствует дефектообразованию в анионной и катионной подрешетках этого соединения и соответственно увеличению диффузионной подвижности катионов при синтезе SFMO. Использование прекурсоров увеличивает плотность образцов из-за уменьшения длины диффузионного пробега реагентов в реакционную зону фазообразования и повышения количества частиц, участвующих в реакции, усиливая реакционную способность реагирующих веществ. Выше указанные причины содействуют не только ускорению роста SFMO и понижению температуры синтеза, а также формированию сверхструктурного упорядочения катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} в № 2 (рис. 4).

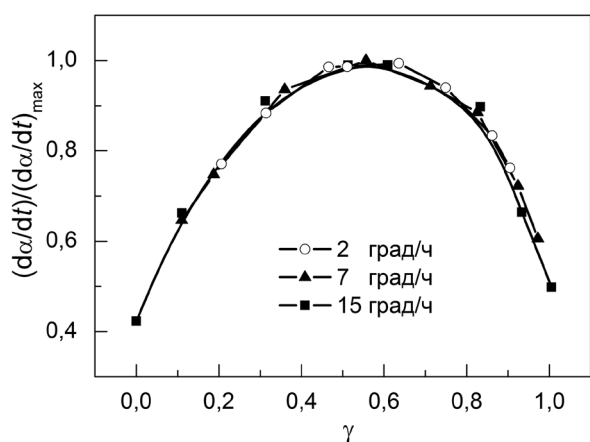


Рис. 3. Зависимость относительной скорости степени превращения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ от γ для образца № 2, синтезированного из смеси прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y}

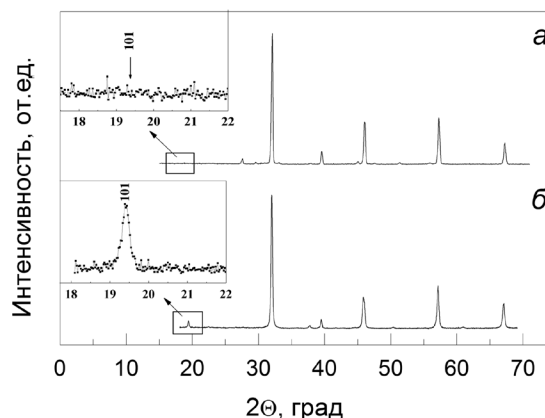


Рис. 4. Диффрактограммы образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$: *a* – образец № 1, синтезированный из смеси оксидов MoO_3 , Fe_2O_3 и SrCO_3 ; *b* – образец № 2, синтезированный из смеси прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y}

Заключение. Таким образом, на основании полученных результатов показано, что при синтезе образцов, состоящих из смеси исходных реагентов стехиометрического состава: MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 и SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y} , общей закономерностью является переход от кинетического режима взаимодействия к диффузионному, при котором происходит образование слоя продукта реакции и рост с увеличением его блокирующего действия. Однако следует указать, что для образцов, синтезированных из смеси исходных реагентов стехиометрического состава: MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 , кинетическая стадия твердофазных взаимодействий является смешанной с присутствием некоторой доли диффузионной части, ввиду образования промежуточных продуктов реакции, и по мере увеличения α доля диффузионной части увеличивается. Использование частично восстановленных прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y} с зернами субмикронной величины позволяет синтезировать однофазное соединение SFMO со сверхструктурным упорядочением катионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{5+}$. В этом случае значительно снижаются кинетические трудности фазообразования SFMO за счет увеличения диффузионной подвижности катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} и уменьшения дальности их движения в реакционную зону.

Список использованной литературы

1. *Serrate, D.* Double perovskites with ferromagnetism above room temperature / D. Serrate, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – Vol. 19. – P. 1–86.
2. *Huang, Y.* Large low-field magnetoresistance effect in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / Y. Huang, H. Yamauchi, M. Karppinen // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – P. 0725101–0725103.
3. Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Ab initio calculations / V. Kanchana [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 75. – P. 2204041–22040414.
4. Influence of Oxygen Stoichiometry and Cation Ordering on Magnetoresistive Properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / M. Kalanda [et al.] // *Mater. Sci. Forum.* – 2010. – Vol. 636–637. – P. 338–343.
5. Interplay between phase formation mechanisms and magnetism in the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ metal-oxide compound / N. Kalanda [et al.] // *Cryst. Res. Technol.* – 2011. – Vol. 6, N 5. – P. 463–469.
6. *Fang, T.-T.* Formation kinetics of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite / T.-T. Fang, J.-C. Lin // *J. Mater. Sci.* – 2005. – Vol. 40. – P. 683–686.
7. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($-1 < x < 0,25$) / D. Topwal [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 73. – P. 0944191–0944195.
8. Особенности фазовых превращений в процессе роста двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / Н. А. Каланда [и др.] // *ФТВД.* – 2010. – Т. 20, № 2. – С. 52–62.

Поступило в редакцию 10.06.2015