

PACS: 42.70.Mp, 81.10.Dn, 42.65.K

Н.А. Каланда<sup>1</sup>, С.Е. Демьянов<sup>1</sup>, Н.Н. Крупа<sup>2</sup>, А.В. Петров<sup>1</sup>, И.А. Свито<sup>3</sup>

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ РОСТА ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$

<sup>1</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»  
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь  
E-mail: kalanda@ifftp.bas-net.by

<sup>2</sup>Институт магнетизма НАН и МОН Украины

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет

Статья поступила в редакцию 16 января 2009 года

*На основании проведенных исследований установлена последовательность фазовых превращений в стехиометрических смесях простых оксидов  $Fe_2O_3$ ,  $MoO_3$  и  $SrCO_3$  и прекурсоров  $SrMoO_{4-y}$ ,  $SrFeO_{3-x}$  при образовании двойного перовскита  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ . Показано, что при синтезе ферромолибдата стронция из простых оксидов, спрессованных при  $p = 2$  kbar,  $MoO_3$  вступает в реакцию быстрее с карбонатом стронция, чем с  $Fe_2O_3$  при различных температурах, за исключением температуры 970 К, при которой наблюдается практически одновременное появление рентгеновских рефлексов соединений  $SrFeO_{3-x}$  и  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ . При использовании стехиометрической смеси  $SrMoO_{4-y}$  и  $SrFeO_{3-x}$ , спрессованной при  $p = 40$  kbar, железо, входящее в состав сложного оксида  $SrFeO_{3-x}$ , является более реакционноспособным, и  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  образуется уже при 870 К. В этом случае увеличивается скорость роста  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ , понижается температура синтеза и появляется сверхструктурное упорядочение катионов  $Fe^{3+}$  и  $Mo^{5+}$ , что способствует росту его намагниченности в несколько раз. Обнаружены две стадии изменения скорости роста молибдата железа стронция, причем увеличение значений энергии активации на второй стадии указывает на изменение механизма протекания химических процессов. Предполагается, что на первой стадии скорость роста  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  лимитируется скоростью взаимодействия реагентов на границе раздела фаз, тогда как на второй стадии, где степень превращения обусловлена продолжительностью процесса, скорость реакции лимитируется объемной диффузией реагентов через слой продуктов реакции.*

**Ключевые слова:** фазовые превращения, двойные перовскиты, сверхструктурное упорядочение, прессование под давлением, температура синтеза

К наиболее перспективным материалам для спинтроники относятся магнитные полупроводники  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  с упорядоченной структурой двойно-

го перовскита [1–3]. Особый интерес к ним обусловлен наличием существенного магнитосопротивления (MR)  $\sim 38\%$  в относительно слабых магнитных полях  $B = 1$  Т при  $T = 50$  К, высоких значений температуры Кюри ( $T_c = 400\text{--}450$  К) и практически 100%-ной степени спиновой поляризации [4,5]. В  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$  магнитные моменты катионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ,  $S = 5/2$ ) и  $\text{Mo}^{5+}$  ( $4d^1$ ,  $S = 1/2$ ) имеют антиферромагнитное упорядочение и обладают двумя разделенными зонами проводимости, сформированными гибридными состояниями  $4d$   $t_{2g}$ -орбиталей ионов молибдена и  $3d$   $t_{2g}$ -орбиталей ионов железа [6,7]. Такая полуметаллическая природа электронных состояний приводит к почти полной поляризации спинов электронов проводимости в  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . Теоретические значения магнитного момента двойного перовскита при  $T = 0$  соответствуют  $4\mu_B$  на формульную единицу и всегда выше экспериментальных значений [6]. Это обусловлено присутствием антиструктурных дефектов типа  $\text{Fe}_{\text{Mo}}$  и  $\text{Mo}_{\text{Fe}}$ , которые изменяют ориентацию сильно гибридных орбиталей катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  и оказывают влияние на транспортные и магнитные свойства соединения [8]. Наличие  $\text{Fe}_{\text{Mo}}$  и  $\text{Mo}_{\text{Fe}}$  обусловлено условиями синтеза из-за сложности фазовых превращений, низкой кинетикой фазообразования  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и слабой подвижностью катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  в структуре двойного перовскита [8–10].

Известно, что кинетика кристаллизации соединения определяется не только скоростью протекания реакции, но и подводом реагирующих веществ в реакционную зону. Одним из факторов уменьшения дальности диффузии катионов является увеличение плотности образцов. В связи с тем, что и по настоящий момент не было уделено внимания настоящей проблеме, в предлагаемой статье рассмотрено влияние микроструктуры образцов, полученных под давлением 2 и 40 kbar, на кинетику кристаллизации  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ .

В качестве исходных реагентов использовали  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  марки «ОСЧ», а также прекурсоры  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{SrMoO}_4$ . Сложные оксиды получали обычным керамическим методом из оксидов  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и карбоната стронция  $\text{SrCO}_3$ . Помол и перемешивание стехиометрической смеси исходных реагентов проводили в вибромельнице в спирте в течение 3 h. Полученные смеси сушили при температуре 350 К и прессовали в таблетки. При синтезе прекурсоров  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  и  $\text{SrMoO}_4$  предварительный отжиг осуществляли на воздухе при 970 и 1070 К в течение 20–40 h соответственно. Для повышения однородности шихты использовали вторичный помол. Окончательный синтез образцов осуществляли при 1240 К ( $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ) и 1270 К ( $\text{SrMoO}_4$ ) в течение 20–40 h на воздухе с последующим охлаждением в режиме выключенной термоустановки. Зерна прекурсоров субмикронного размера получали путем их длительного ( $\sim 24$  h) вибропомола с помощью планетарной шаровой мельницы типа «PM 100» производства фирмы Retsch GmbH (Германия) в жидкой среде (спирт).

Таблетки из исходных реагентов ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ ) и ( $\text{SrFeO}_{3-x}$  и  $\text{SrMoO}_{4-y}$ ) стехиометрического состава диаметром 10 mm, толщиной 4–5 mm

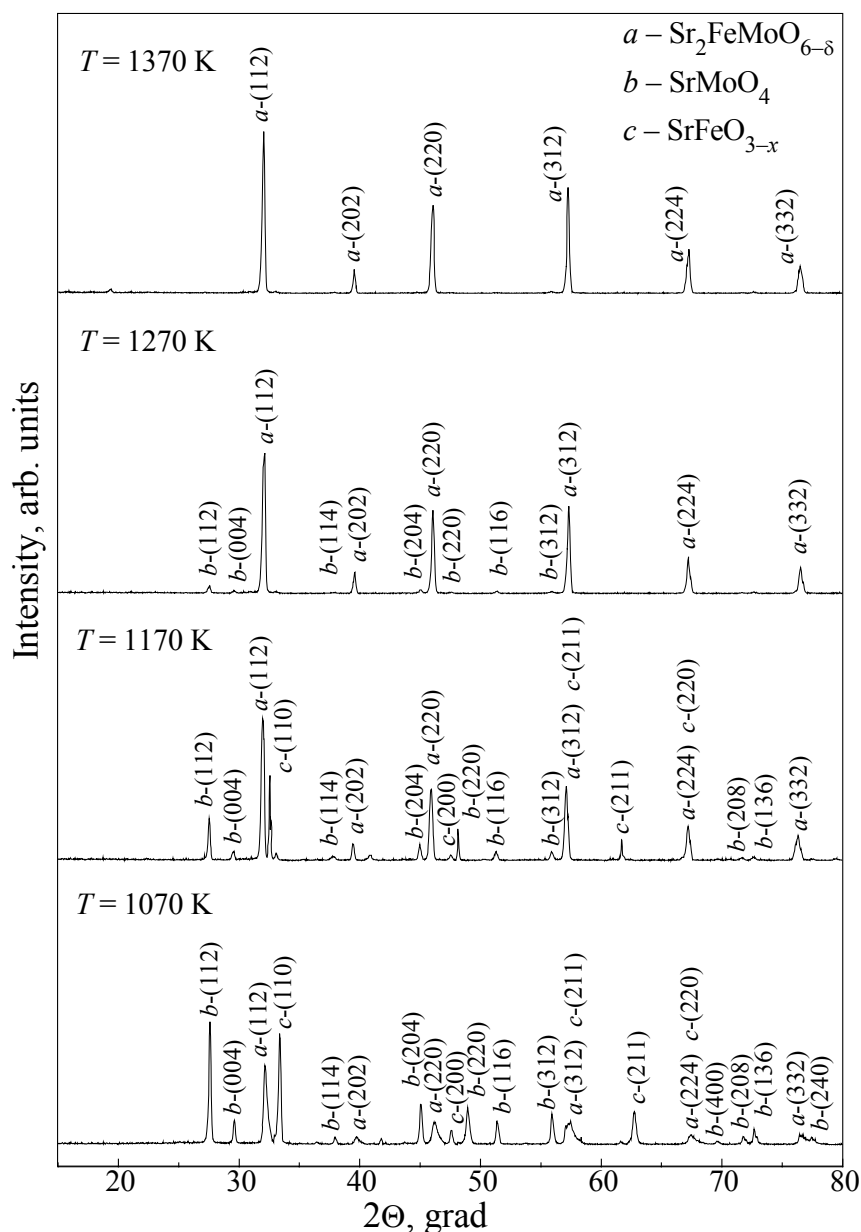
прессовали под давлением  $p = 2$  и  $40$  kbar соответственно с последующим отжигом в политермическом режиме при температурах  $300$ – $1420$  К и скоростях нагрева  $v_{\text{heat}} = 120, 300, 600$  deg/h. Отжиг проводили в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии гетера (Fe), после чего для фиксации образовавшихся фаз образцы закаливали при комнатной температуре со средней скоростью  $150$  deg/min. Температуру в термоустановках поддерживали с помощью регулятора температуры РИФ-101 и контролировали Pt–Pt/Rh(10%) термопарой с точностью  $\pm 0.5$  К.

Фазовый состав продуктов твердофазного синтеза определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3 в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении с использованием базы данных ICSD-PDF2 (Release 2000). Дифрактограммы снимали при комнатной температуре со скоростью  $60$  grad/h в диапазоне углов  $2\Theta = 10$ – $90^{\circ}$ . Кинетику роста  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  при твердофазном взаимодействии в порошках изучали не по изменению толщины продукта реакции, расположенного между реагирующими частицами, а по общему количеству, образовавшемуся в результате взаимодействия всех частиц смеси. Поэтому, исходя из того, что синтезируемые соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{SrMoO}_4$  имеют тетрагональную  $P4/mmm$ -симметрию, степень превращения  $\alpha$  или долю прореагировавшего вещества с образованием ферромолибдата стронция оценивали по изменению нормированной интенсивности рентгеновских рефлексов  $[I_{211}(112)]/\{I_{211}(112) + I_{101}(112)\}$  от температуры, где  $I_{211}(112)$  и  $I_{101}(112)$  – рентгеновские рефлексы максимальной интенсивности, соответствующие фазам  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{SrMoO}_4$ .

В процессе кристаллизации двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  при скорости нагрева  $v_{\text{heat}} = 120$  deg/h в интервале температур  $T = 300$ – $1420$  К из смеси реагентов ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ ) стехиометрического состава, спрессованных при  $p = 2$  kbar, согласно данным рентгенофазового анализа установлена такая 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),  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$  ( $970$  К)  $\rightarrow$   $\{\text{SrMoO}_4, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$  ( $1170$  К)  $\rightarrow$   $\{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$  ( $1420$  К). Первоначально при  $T \sim 770$  К образуется соединение  $\text{SrMoO}_4$ , а затем при  $T \sim 970$  К практически одновременно обнаружено появление рентгеновских рефлексов соединений  $\text{SrFeO}_{3-x}$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . С увеличением температуры в интервале  $970$ – $1170$  К дифракционные пики  $\text{SrFeO}_{3-x}$  исчезают, тогда как  $\text{SrMoO}_4$  остаются вплоть до  $1370$  К.

Исходя из того, что при формировании  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  первоначально образуются прекурсоры  $\text{SrFeO}_{3-x}$  и  $\text{SrMoO}_4$ , для устранения образования промежуточных продуктов реакции и ускорения протекания процессов зарождения и роста  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  за счет уменьшения длины диффузионного пробега катионов в реакционную зону в качестве исходных реагентов использовали прекурсоры  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrMoO}_4$ . В этом случае механизм формирования  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  можно

рассматривать как реакцию между  $\text{SrFeO}_{3-x}$  и  $\text{SrMoO}_4$ . Согласно данным рентгенофазового анализа закаленных образцов, первоначально состоящих из стехиометрической смеси исходных реагентов ( $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ), отожженных при скорости нагрева  $v_{\text{heat}} = 120 \text{ deg/h}$  в интервале температур  $T = 300\text{--}1420 \text{ K}$ , установлена такая последовательность фазовых превращений:  $\{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_{3-x}\}$  (770 K)  $\rightarrow \{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_{3-x}, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$  (870 K)  $\rightarrow \{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_{3-x}, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$  (1170 K)  $\rightarrow \{\text{SrMoO}_4, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$  (1270 K)  $\rightarrow \{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$  (1370 K) при скорости нагрева  $v_{\text{heat}} = 120 \text{ deg/h}$  (рис. 1).



**Рис. 1.** Рентгеновские спектры закаленных образцов, предварительно спрессованных из прекурсоров  $\text{SrFeO}_{3-x}$  и  $\text{SrMoO}_4$ -у, стехиометрического состава под давлением  $p = 40 \text{ kbar}$

При изучении образцов, полученных под давлением  $p = 40$  kbar, установлено понижение на 50 К температуры, при которой полностью растворяется примесная фаза  $\text{SrMoO}_4$  и уменьшается интенсивность пиков  $\text{SrFeO}_{3-x}$ . Исходя из того, что мы имеем дело с параллельными реакциями, идущими одновременно с образованием различных продуктов  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrMoO}_4$ , скорости протекания процессов будут определяться более медленной стадией. Можно предположить, что в качестве лимитирующей стадии при кристаллизации  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  является объемная диффузия реагентов через слой продукта реакции, поэтому повышение плотности образцов увеличивает скорость протекания процессов.

Замечено, что с ростом температуры в интервале 770–970 К значения углов дифракционных максимумов фазы  $\text{SrFeO}_{3-x}$  смещаются в сторону более низких значений (рис. 2). Авторы работы [8] предполагают, что это связано с растворением части катионов  $\text{Mo}^{5+}$  в кристаллической решетке  $\text{SrFeO}_{3-x}$ , приводящим к увеличению ее объема и смещению рентгеновских рефлексов. На наш взгляд, эта точка зрения не совсем корректна и вот почему. Известно, что соединение  $\text{SrFeO}_{3-x}$  обладает широкой областью нестехиометрии ( $2.5 < 3 - x < 3.0$ ), в пределах которой могут существовать три кристаллоструктурные модификации: орторомбическая (2.50–2.75), тетрагональная

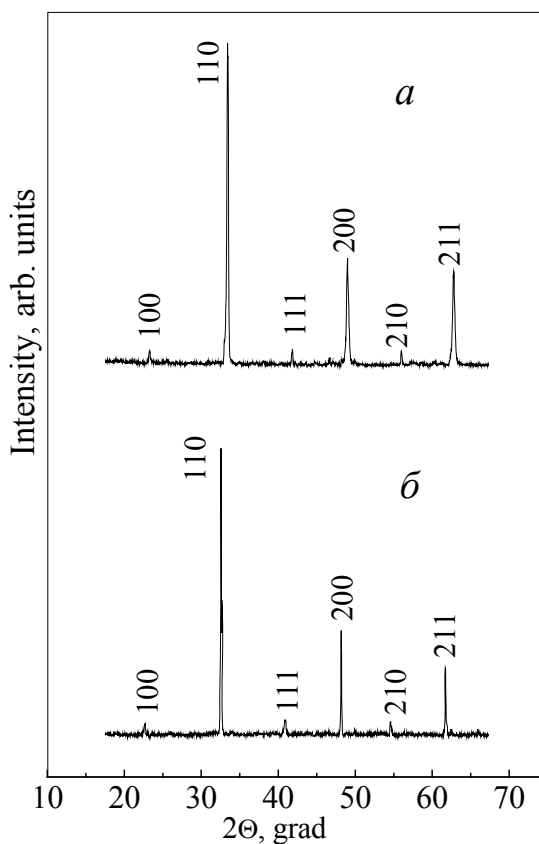
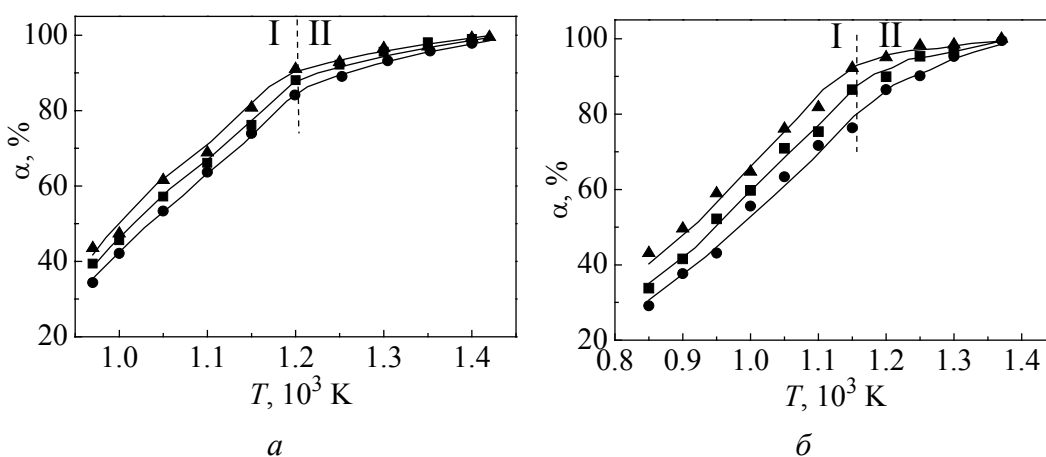


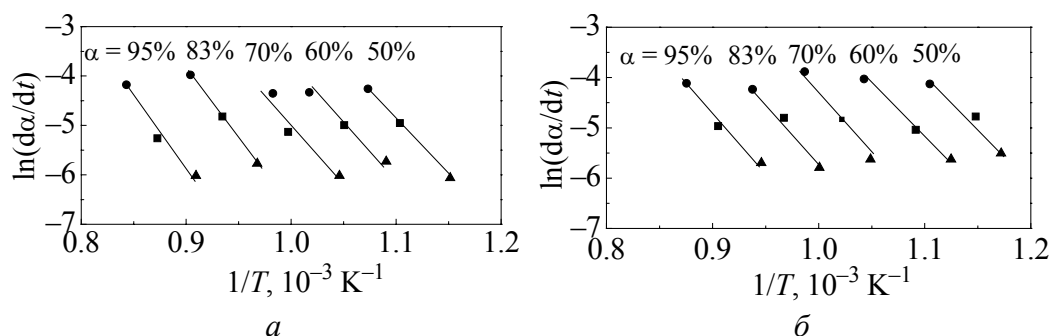
Рис. 2. Рентгеновские спектры образцов  $\text{SrFeO}_{3-x}$  для температур закалки 770 К (а) и 970 К (б)

(2.75–2.87) и кубическая (2.87–3). При тщательном рассмотрении образцов  $\text{SrFeO}_{3-x}$ , отожженных в политермическом режиме с  $v_{\text{heat}} = 120 \text{ deg/h}$  и закаленных при различных температурах, установлено смещение рентгеновских рефлексов на 1–2 градуса, что обусловлено появлением кислородных вакансий, приводящим к увеличению объема элементарной ячейки. При построении зависимостей  $I_{211}(112)/\{I_{211}(112) + I_{101}(112)\} \cdot 100\% = \alpha(T)_{v=\text{const}}$  обнаружены две стадии изменения скорости роста  $v(\text{I})_{\text{gr}}$  и  $v(\text{II})_{\text{gr}}$  молибдата железа стронция, причем для пористого образца  $v(\text{I})_{\text{gr}}$  в 4–5 раз больше, чем  $v(\text{II})_{\text{gr}}$ , а для плотного образца  $v(\text{I})_{\text{gr}}$  в 7–8 раз больше  $v(\text{II})_{\text{gr}}$  (рис. 3). При сравнении поведения скорости роста образцов различной плотности обнаружено, что как на первой, так и на второй стадии скорость роста фазы  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  значительно выше в образцах, отпрессованных при давлении 40 kbar.



**Рис. 3.** Температурные зависимости степени превращения  $\alpha$  в закаленных образцах, предварительно спрессованных из стехиометрических смесей:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  (а) и  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrMoO}_4$  (б) соответственно под давлением 2 и 40 kbar при различных скоростях нагрева  $v_{\text{heat}}$ , deg/h:  $\blacktriangle$  – 120,  $\blacksquare$  – 300,  $\bullet$  – 600

Исходя из того, что фундаментальной характеристикой кинетики любого процесса является энергия активации, провели ее расчет для образцов различной плотности. Использовали формальное уравнение скорости превращения, основанное на применении закона действующих масс  $d\alpha/dt = v_{\text{gr}} \exp(-E/RT)$ , где  $\alpha$  – степень превращения,  $t$  – продолжительность процесса,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура эксперимента. Величину скорости роста соединения  $v_{\text{gr}}$  можно определить через кинетическое уравнение, выражаемое согласно выбранной диффузионной модели твердофазного взаимодействия функцией  $f(\alpha)$  в виде  $v_{\text{gr}} = kf(\alpha)$ , где  $k$  – коэффициент пропорциональности. Так как вид функции  $f(\alpha)$  не известен, были построены экспериментальные зависимости  $\ln(d\alpha/dt)_v$  от  $1/T$  при фиксированных значениях  $\alpha$ , полученных при различных скоростях нагрева, по которым рассчитывались значения энергии активации (рис. 4).



**Рис. 4.** Зависимости  $\ln(d\alpha/dt)_v$  от  $1/T$  при фиксированных значениях степени превращения  $\alpha$  для соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , спрессованного при давлениях 2 kbar (а) и 40 kbar (б) при различных скоростях нагрева  $v_{\text{heat}}$ , deg/h:  $\blacktriangle$  – 120,  $\blacksquare$  – 300,  $\bullet$  – 600

Из анализа зависимости скорости процесса кристаллизации  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  от температуры установлена параллельность прямых  $\ln(d\alpha/dt)_v = f(1/T)$  для образцов различной плотности, что указывает на доминирование одного механизма роста двойного перовскита при  $\alpha < 80\%$ . На начальном этапе при  $\alpha < 80\%$  энергия активации роста имеет значение  $\sim 198$  kJ/mol для пористых и  $\sim 173$  kJ/mol для плотных образцов. По мере увеличения значений степени превращения до 100% она увеличивается до 247 kJ/mol для пористых и до 201 kJ/mol для плотных образцов. Увеличение значений энергии активации при  $\alpha > 80\%$  указывает на изменение механизма протекания химических процессов. Можно предположить, что на первой стадии скорость роста  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  лимитируется скоростью взаимодействия реагентов на границе раздела фаз, тогда как на второй, где степень превращения обусловлена продолжительностью процесса, скорость реакции лимитируется объемной диффузией реагентов через слой продуктов реакции. Кроме того, уменьшение содержания кислорода в  $\text{SrFeO}_{3-x}$  способствует дефектообразованию в анионной и катионной подрешетках соединения, тем самым увеличивая диффузионную подвижность катионов при синтезе  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , а использование прекурсоров и высоких давлений при прессовании увеличивает плотность образцов, тем самым уменьшая длину диффузионного пробега реагентов в реакционную зону фазообразования и повышая количество частиц, участвующих в реакции. В этом случае увеличивается скорость роста  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , понижается температура синтеза и появляются рентгеновские рефлексы (101) и (103), указывающие на сверхструктурное упорядочение катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  (рис. 5).

Из температурной зависимости магнитной восприимчивости определена температура Кюри, которая составила  $T_c \sim 418$  K для образцов различной плотности, а суммарный магнитный момент неупорядоченного по катионам образца ниже в 2.3 раза, чем плотного со сверхструктурным упорядочением (рис. 6). Магнитный момент в двойном перовските  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  определяется антипараллельным упорядочением магнитных моментов ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ) и молибдена  $\text{Mo}^{5+}$  ( $4d^1$ ). По-видимому, сильная гибридизация орбиталей

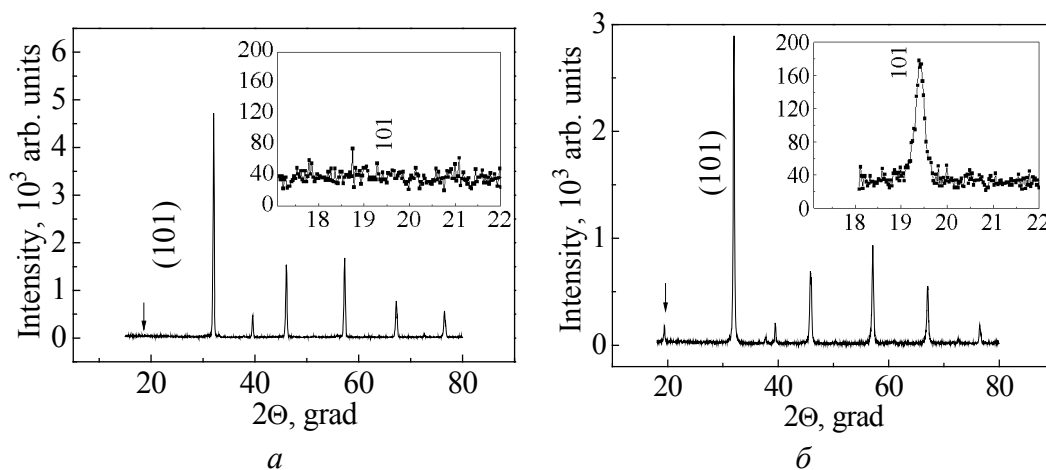


Рис. 5. Рентгеновские спектры образцов  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ , синтезированных из стехиометрических смесей:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  (а) и  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrMoO}_4$  (б);  $B = 0.86$  Т

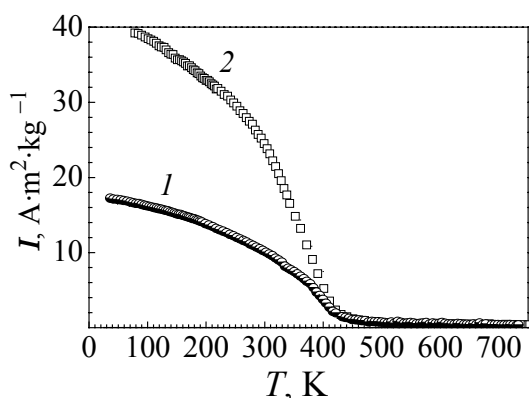


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности образцов  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.8}$ , синтезированных из стехиометрических смесей:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  (кривая 1) и  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrMoO}_4$  (кривая 2)

ионов Fe и Mo с  $2p$ -орбиталями ионов кислорода вследствие разупорядочения катионов железа и молибдена уменьшает эффективный магнитный момент этих ионов и образует дополнительные антиферромагнитные связи  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{Mo}^{5+}$ . Исследование магнитотранспортных свойств позволяет сделать вывод, что наиболее перспективными для практического использования являются двойные перовскиты, синтезированные из частично восстановленных прекурсоров, так как они сохраняют большую величину магни-

торезистивного эффекта (определяемую согласно выражению  $\text{MR} = [(R(H) - R(0))/R(0)] \cdot 100\%$ , где  $R(H)$ ,  $R(0)$  – значения электросопротивления в поле  $H$  и при  $H = 0$  соответственно) при сравнительно высоких температурах (рис. 7).

Эта тенденция в некоторой мере обусловлена перколяционным характером электропроводности образцов. Однако при синтезе образцов из смеси  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  влияние диэлектрической прослойки на электро- и магнитотранспортные характеристики  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$  повышается, вследствие чего уменьшается магнитосопротивление и возрастает электросопротивление этого образца. В свою очередь, магнитосопротивление уменьшается из-за уменьшения удельной намагниченности и степени спиновой поляризации элементов, а также катионного разупорядочения железа и молибдена.



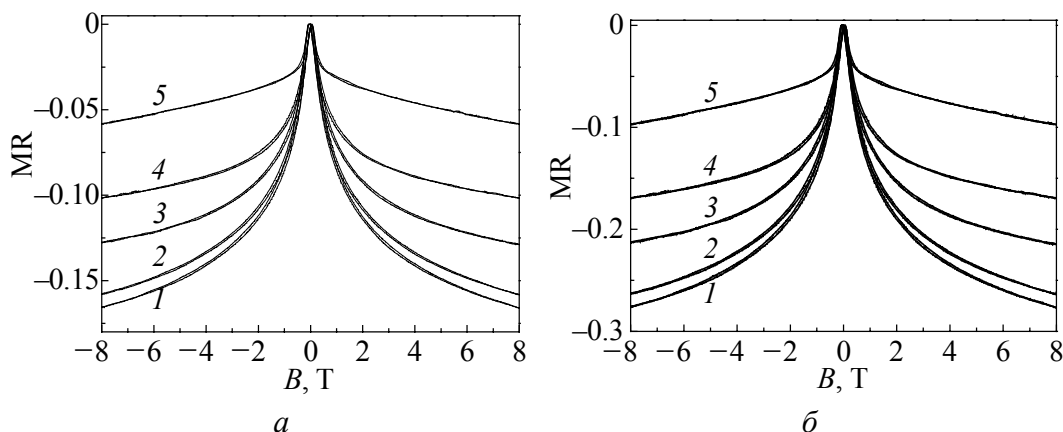


Рис. 7. Полевая зависимость магнитосопротивления MR образцов  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ , синтезированных из стехиометрических смесей:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  (а) и  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrMoO}_4$  (б) при различных температурах, К: 1 – 15, 2 – 75, 3 – 150, 4 – 200, 5 – 300

Таким образом, показано, что использование частично восстановленных прекурсоров  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  и  $\text{SrMoO}_4$  с зернами наноразмерной величины позволяет синтезировать однофазное соединение  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  со сверхструктурным упорядочением катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$  и увеличить его намагниченность в несколько раз. Предполагается, что в такой шихте значительно снижаются кинетические трудности фазообразования  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  за счет увеличения диффузионной подвижности катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  и уменьшения дальности их движения в реакционной зоне.

Работа выполнена при поддержке проекта БРФФИ Т09К-082.

1. К.С. Александров, Б.В. Безносиков, Перовскиты. Настоящее и будущее, РАН, Новосибирск (2004).
2. Е.Г. Фесенко, Семейство перовскита и сегнетоэлектричество, Атомиздат, Москва (1972).
3. К.С. Александров, Б.В. Безносиков, Перовскитоподобные кристаллы, Наука, Сибирское предприятие РАН, Новосибирск (1997).
4. J.L. MacManus-Driscoll, A. Sharma, Yu. Bugoslavsky, W. Branford, Adv. Mater. **54**, 67 (2005)
5. D. Sánchez, J.A. Alonso, M. García-Hernández, M.J. Martínez-Lope, J.L. Martínez, A. Mellergard, Phys. Rev. **B65**, 10426-8 (2002).
6. M. García-Hernández, J.L. Martínez, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, J.A. Alonso, Phys. Rev. **B86**, 1547 (2001).
7. N. Zhang, W.P. Ding, W. Zhong, Y.W. Du, T.F. Ko, Phys. Rev. **B56**, 8138 (1997).
8. J.P. Zhou, R. Dass, H.Q. Yin, J.S. Zhou, L. Rabenberg, J.B. Goodenough, J. Appl. Phys. **87**, 5037 (2000).
9. W.E. Brown, D. Dollimore, A.K. Galwey, Elsevier Scientific **22**, 41 (1980).
10. T. Yamamoto, J. Limatainen, J. Linden, M. Karppinen, H. Yamauchi, J. Mater. Chem. **10**, 2342 (2000).

*М.О. Каланда, С.Є. Дем'янов, М.М. Крупа, О.В. Петров, І.А. Світо*

## ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В ПРОЦЕСІ РОСТУ ПОДВІЙНОГО ПЕРОВСКІТУ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

На основі виконаних досліджень встановлено послідовність фазових перетворень у стехіометричних сумішах простих оксидів  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  і  $\text{SrCO}_3$  та прекурсорів  $\text{SrMoO}_{4-y}$ ,  $\text{SrFeO}_{3-x}$  при утворенні подвійного перовскоту  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . Показано, що при синтезі феромолібдату стронцію із простих оксидів, спресованих при  $p = 2$  kbar,  $\text{MoO}_3$  вступає в реакцію швидше з карбонатом стронцію, ніж з  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при різних температурах, за винятком температури 970 К, при якій спостерігається практично одночасна поява рентгенівських рефлексів сполук  $\text{SrFeO}_{3-x}$  і  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . При використанні стехіометричної суміші  $\text{SrMoO}_{4-y}$  і  $\text{SrFeO}_{3-x}$ , спресованої при  $p = 40$  kbar, залізо, яке входить у склад складного оксиду  $\text{SrFeO}_{3-x}$ , є більш реакційноспроможним, і  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  утворюється вже при 870 К. У цьому випадку збільшується швидкість росту  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , знижується температура синтезу і з'являється надструктурне упорядкування катіонів  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Mo}^{5+}$ , що сприяє росту його намагніченості в кілька разів. Виявлено дві стадії зміни швидкості росту молібдату заліза стронцію, причому зростання значення енергії активації на другій стадії свідчить про зміну механізму протікання хімічних процесів. Зроблено припущення, що на першій стадії швидкість росту  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  лімітується швидкістю взаємодії реагентів на границі розділу фаз, у той час коли на другій стадії, де ступінь перетворення обумовлена тривалістю процесу, швидкість реакції лімітується об'ємною дифузією реагентів через прошарок продуктів реакції.

**Ключові слова:** фазові перетворення, подвійні перовскіти, надструктурне упорядкування, пресування під тиском, температура синтезу

*N.A. Kalanda, S.E. Demyanov, N.N. Krupa, A.V. Petrov, I.A. Svito*

## CHARACTERISTIC FEATURES OF PHASE TRANSFORMATIONS IN THE PROCESS OF GROWTH OF $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ DOUBLE PEROVSKITE

A sequence of phase transformations in stoichiometric mixtures of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  simple oxides and  $\text{SrCO}_3$ , as well as precursors  $\text{SrMoO}_{4-y}$ ,  $\text{SrFeO}_{3-x}$ , in the process of formation of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  double perovskite is determined. It is shown that during the synthesis of strontium ferromolybdate from simple oxides pressed at  $p = 2$  kbar, the  $\text{MoO}_3$  comes into reaction with strontium carbonate faster than  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nevertheless, one observes practically simultaneous appearance of X-ray diffraction reflexes of  $\text{SrFeO}_{3-x}$  and  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  compounds at a temperature of 970 K. Iron which is a part of the compound of  $\text{SrFeO}_{3-x}$  oxide is more reactive in the case of stoichiometric mixture  $\text{SrMoO}_{4-y}$  and  $\text{SrFeO}_{3-x}$  pressed at  $p = 40$  kbar. Therefore  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  is formed already at 870 K. In this case, the growth rate of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  increases, the synthesis temperature falls and a superstructural ordering of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mo}^{5+}$  cations takes place. This promotes a several times

increase of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  magnetization. Two stages of the change of the  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  growth rate are revealed. An increase of activation energy values at the second stage points to a change in the mechanism of chemical processes in the compound. It is assumed that at the first stage the growth rate of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  is limited by the rate of reagents at the phase boundary. At the second stage the transformation degree is caused by the process duration. Here the reaction rate is limited by the volume diffusion of reagents through the layer of reaction products.

**Keywords:** phase transformations, double perovskites, superstructure ordering, compaction under pressure, synthesis temperature

**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of quenched samples preliminary pressed with  $p = 40$  kbar from  $\text{SrFeO}_{3-x}$  and  $\text{SrMoO}_{4-y}$  precursors of stoichiometric composition

**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of  $\text{SrFeO}_{3-x}$  samples for quenching temperatures of 770 K (a) and 970 K (b)

**Fig. 3.** Temperature dependences of transformation degree  $\alpha$  in quenched samples previously pressed at 2 and 40 kbar from stoichiometric mixtures of  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  (a) and  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrMoO}_4$  (b) for different heating rates  $v_{\text{heat}}$ , deg/h:  $\blacktriangle$  – 120,  $\blacksquare$  – 300,  $\bullet$  – 600

**Fig. 4.** Dependences of  $\ln(d\alpha/dt)_v$  on  $1/T$  at fixed values of transformation degree  $\alpha$  for the  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  compound pressed at 2 kbar (a) and 40 kbar (b) at various heating rates  $v_{\text{heat}}$ , deg/h:  $\blacktriangle$  – 120,  $\blacksquare$  – 300,  $\bullet$  – 600

**Fig. 5.** X-ray diffraction patterns of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$  samples synthesized from stoichiometric mixtures of  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  (a) and  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrMoO}_4$  (b);  $B = 0.86$  T

**Fig. 6.** Temperature dependence of the magnetization of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.8}$  samples synthesized from stoichiometric mixtures:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  (curve 1) and  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrMoO}_4$  (curve 2)

**Fig. 7.** Magnetic field dependence of magnetoresistance MR in the  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$  samples synthesized from stoichiometric mixtures:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  (a) and  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrMoO}_4$  (b) at different temperatures, K: 1 – 15, 2 – 75, 3 – 150, 4 – 200, 5 – 300