

УДК 536.425:538.91

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАТЕРИАЛА СОСТАВА $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ИЗ ПРЕКУРСОРОВ

Н.А. КАЛАНДА¹, С.А. КОВАЛЕВА², Л.С. ЛОБАНОВСКИЙ¹, Л.И. ГУРСКИЙ³,
М.В. ЯРМОЛИЧ¹

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь

²ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси»
Академическая, 12, Минск, 220072, Беларусь

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 28 апреля 2015

Исследована последовательность фазовых превращений в процессе кристаллизации материала состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ твердофазным методом из стехиометрической смеси прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_4 . Установлено, что синтез материала состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ протекает через ряд последовательно-параллельных стадий. Причем на начальном этапе взаимодействия образующийся материал состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ обогащен железом и его состав в ходе реакции изменяется в сторону увеличения содержания молибдена. Показано, что использование прекурсоров способствует уменьшению температуры отжига.

Ключевые слова: материал состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, прекурсоры, однофазность, степень превращения, фазовые переходы.

Введение

В последнее время интерес специалистов в области перспективных спинтронных материалов вызывает материал со структурой двойного перовскита состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Этот материал характеризуется химической стабильностью в восстановительной атмосфере, большими значениями температуры Кюри, $T_c = (400-420)$ К, высокой степенью 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]. Обладая важными и, по некоторым аспектам, уникальными для практического применения магнитными и магнитотранспортными свойствами, этот материал по ряду параметров превосходит известные системы на основе манганитов. Анализ полученных ранее данных свидетельствует о неповторяемости и, даже, противоречивости результатов магнитных и электрофизических измерений [4, 5]. Это объясняется тем, что не учитывалась сложность процесса кристаллизации материала состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, обусловленная многостадийностью фазовых превращений, низкой кинетикой фазообразования и слабой подвижностью катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} [6]. В этих исследованиях практически отсутствуют строгие корреляции, связывающие функциональные характеристики материала с условиями его получения.

На основе вышесказанного становится очевидным, что получение однофазного материала состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с воспроизводимыми физико-химическими свойствами невозможно без детального анализа фазовых превращений на всех стадиях синтеза с обязательным изучением кинетики и степени превращения при кристаллизации. В связи с этим,

в настоящей работе с использованием рентгеноструктурного, термогравиметрического и дифференциально термического анализов, оптической и электронной микроскопии проведен анализ последовательности фазовых превращений и определен состав промежуточных кристаллических фаз в процессе синтеза материала состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ из прекурсоров. Кроме того, установлены корреляционные зависимости между скоростью и степенью фазовых превращений в этом материале. Учет корреляционных зависимостей позволил обеспечить эффективное применение кинетических параметров, характеризующих скорость протекания химических процессов в материалах состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Материалы состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ синтезировались экспериментальным путем без использования существующих модельных представлений. Приведенные результаты позволяют определять динамику фазовых превращений и осуществлять направленное изменение фазового состава и катионного упорядочения катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} и оптимизировать процесс получения ферромолибдата стронция с использованием комбинированных многоступенчатых 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 использовались прекурсоры SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 . При получении прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_4 предварительный отжиг осуществлялся на воздухе при $T = 970$ К и $T = 1070$ К в течение $t = 20$ ч и $t = 30$ ч соответственно. Для повышения гомогенизации шихты использовался вторичный помол в шаровой вибромельнице в течение 1 ч в спирту. Окончательный синтез при получении прекурсоров осуществлялся при $T = 1170$ К в течение $t = 30$ ч в непрерывном потоке Ar для SrFeO_{3-x} и при $T = 1270$ К в течение $t = 40$ ч на воздухе для SrMoO_4 с последующим их охлаждением в режиме выключенной термоустановки. Субмикронный размер зерен прекурсоров ($d_{\text{ср}} \sim 800$ нм) достигался путем их длительного ($t \sim 2$ ч) вибропомола на планетарной шаровой мельнице в спирту. Отжиги проводились в политермическом режиме при скорости нагрева $v = 2$ град/мин в интервале температур $T = (300-1470)$ К в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии геттера (Fe) с последующей их закалкой на комнатную температуру (рис. 1).

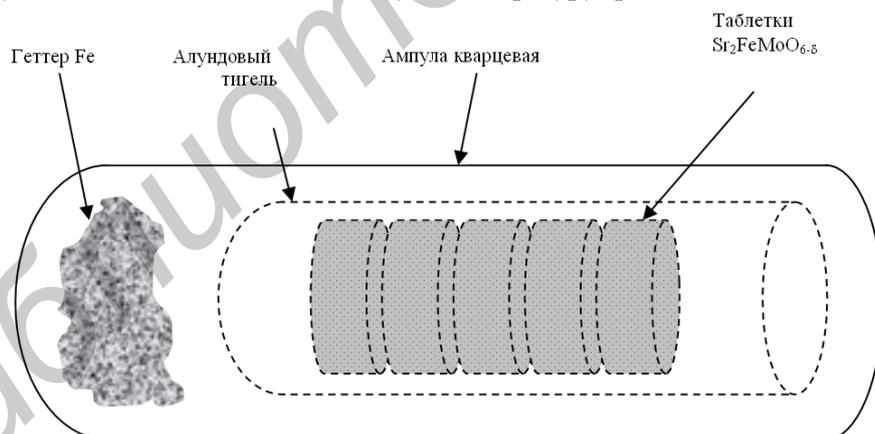


Рис. 1. Схематическое изображение устройства для синтеза однофазного соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с контролируемым содержанием кислорода

Масса геттера определялась по соотношению:

$$m_{\text{Fe}} = \mu_{\text{Fe}} \times m_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}} / \mu_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}}, \quad (1)$$

где m_{Fe} , μ_{Fe} – масса и молярная масса Fe соответственно, $m_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}}$, $\mu_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}}$ – масса и молярная масса $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ соответственно.

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализы образцов проводились на установке Setaram Labsys TG–DSC16 в интервале температур $T = (300-1470)$ К при их нагреве со скоростью $v = 2$ град/мин в потоке газовой смеси 5 % H_2/Ar .

Степень превращения (α) или доля прореагировавшего вещества, параметры кристаллической решетки, степень сверхструктурного упорядочения исследовались с использованием программного обеспечения PowderCell, FullProf методом Ритвельда с использованием 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 в процессе синтеза ферромолибдата стронция методами ДТА и ТГА были изучены как тепловые эффекты, так и процессы десорбции газообразных продуктов химических реакций в интервале температур $T = (300\text{--}1420)$ К в условиях нагрева исходной шихты из прекурсоров SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 . Исходя из того, что кристаллизация двойного перовскита протекает через ряд последовательно-параллельных реакций, идущими одновременно с образованием различных продуктов химических реакций, то скорости протекания процессов определяются 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, приводящая к большим величинам длины диффузии реагентов. Поэтому для повышения скорости протекания химических реакций необходимо уменьшение диффузионного пути движения исходных реагентов в реакционную зону за счет устранения промежуточных продуктов реакций при кристаллизации ферромолибдата стронция. Согласно ранее полученным данным [6, 7], при формировании $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ первоначально образуются прекурсоры феррит стронция и молибдат стронция. Следовательно, для их взаимодействия и ускорения протекания процессов зарождения и роста $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в качестве исходных реагентов использовали соединения SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 .

При анализе тепловых процессов в интервале температур $T = (300\text{--}1470)$ К в условиях нагрева исходной шихты состава $\text{SrFeO}_{3-x} + \text{SrMoO}_4$, установлено наличие ярко выраженного экстремума с эндотермическим эффектом (рис. 2).

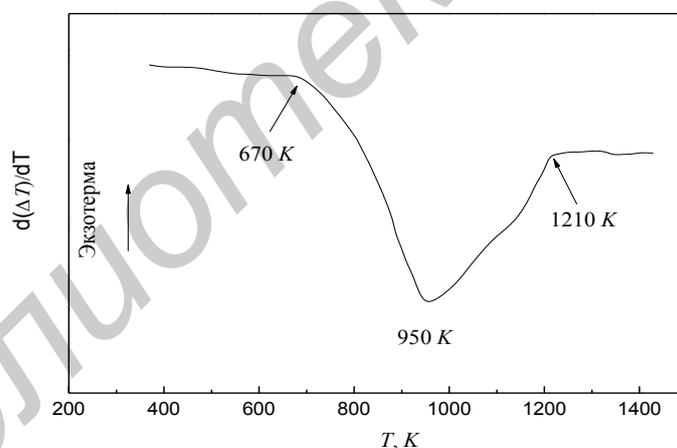
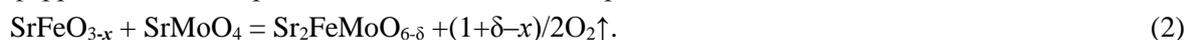


Рис. 2. Температурная зависимость тепловых эффектов в стехиометрической смеси исходных реагентов $\text{SrFeO}_{3-x} + \text{SrMoO}_4$ при скорости нагрева смеси $v = 2$ град/мин в потоке смеси инертных газов 5 % H_2/Ar

Установлено, что при нагреве до $T = 670$ К практически не происходит никаких реакций в исходной смеси. Эндотермический эффект, проявляющийся при $T \sim 670$ К, достигающий минимума при $T \sim 1020$ К и заканчивающийся в области $T \sim 1210$ К обусловлен образованием и последующим ростом соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 3).

Одновременно, по данным термогравиметрического анализа в интервале температур $T \sim (820\text{--}1270)$ К имеет место уменьшение массы образца ($\Delta m/m_0 \sim 4\%$), указывающее на протекание химических реакций с выделением газообразных продуктов (рис. 4). В связи с этим эндотермический и термогравиметрические эффекты обусловлены кристаллизацией ферромолибдата стронция с выделением кислорода:



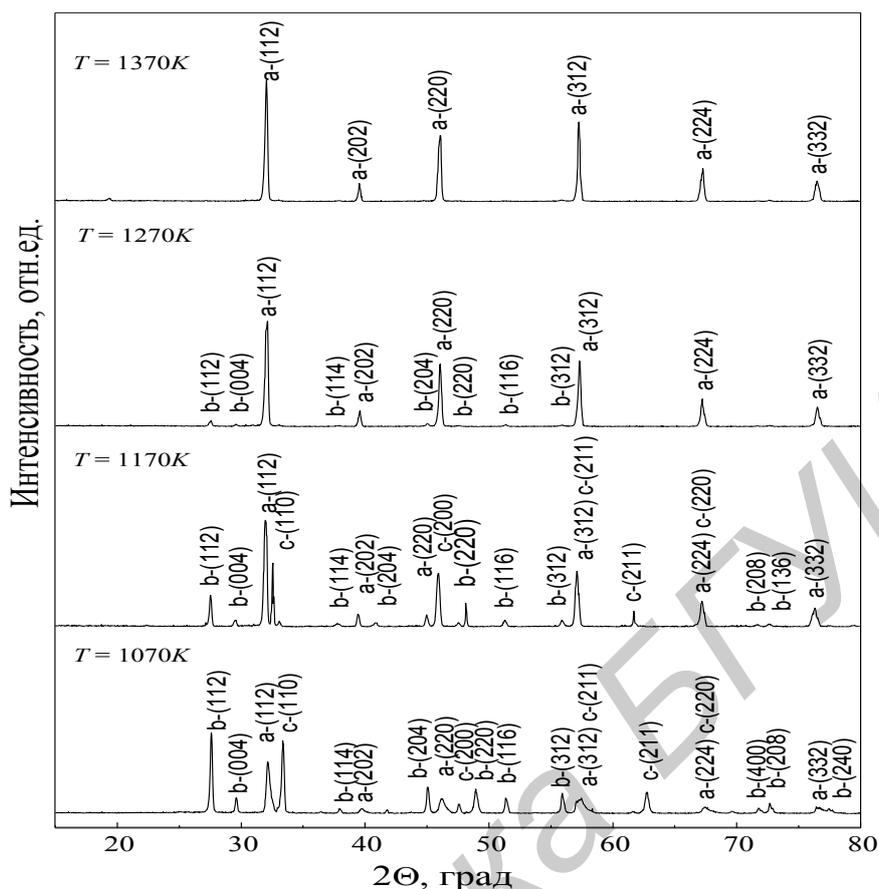


Рис. 3. Рентгеновские спектры закаленных при различных температурах образцов, синтезированных из прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_4

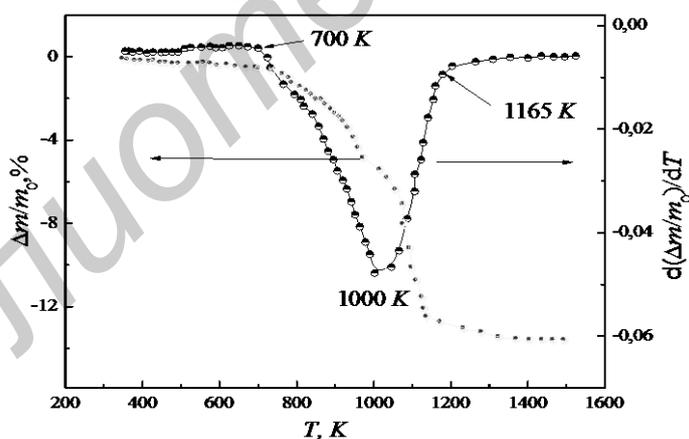


Рис. 4. Температурная зависимость изменения производной нормированной массы смеси порошка $\text{SrFeO}_{3-x} + \text{SrMoO}_4$, отожженного в непрерывном потоке смеси инертных газов 5 % H_2/Ar при скорости нагрева смеси $v = 2$ град/мин

Согласно данным рентгенофазового анализа закаленных образцов, первоначально состоящих из стехиометрической смеси исходных реагентов (SrFeO_{3-x} и SrMoO_4), отожженных при скорости нагрева $v = 2$ град/мин в интервале температур $T = (300\text{--}1370)$ К, установлена следующая последовательность фазовых превращений: $\{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_{3-x}\}$ (770 К) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_{3-x}, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (следы) $\}$ (870 К) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_{3-x}$ (следы), $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (1170 К) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_4$ (следы), $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (1270 К) \rightarrow $\{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (1370 К) (рис. 3). В этом случае механизм формирования $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ можно рассматривать, как реакцию между SrFeO_{3-x} и SrMoO_4 .

Отметим, что при увеличении температуры в интервале $T = (770-970)$ К значения углов дифракционных максимумов фазы SrFeO_{3-x} смещаются в сторону более низких значений (рис. 5). Согласно [6–8] можно предположить, что смещение связано с растворением части катионов Mo^{5+} в кристаллической решетке SrFeO_{3-x} , приводящем к увеличению ее объема и, соответственно, смещению рентгеновских рефлексов. Но с таким объяснением трудно согласиться, и вот почему. Известно, что соединение SrFeO_{3-x} характеризуется широкой областью изменения содержания кислорода ($2,5 < 3-x < 3,0$), в пределах которой могут существовать три кристаллоструктурных модификаций – орторомбическая (при $2,50 < 3-x < 2,75$), тетрагональная (при $2,75 < 3-x < 2,87$) и кубическая (при $2,87 < 3-x < 3,0$). При анализе образцов SrFeO_{3-x} , отожженных в политермическом режиме со скоростью нагрева $v = 2$ град/мин и закаленных при различных температурах, установлено смещение рентгеновских рефлексов на $\varphi = (1-2)$ град, что обусловлено появлением кислородных вакансий, приводящих к увеличению объема элементарной ячейки кристаллической решетки (рис. 5).

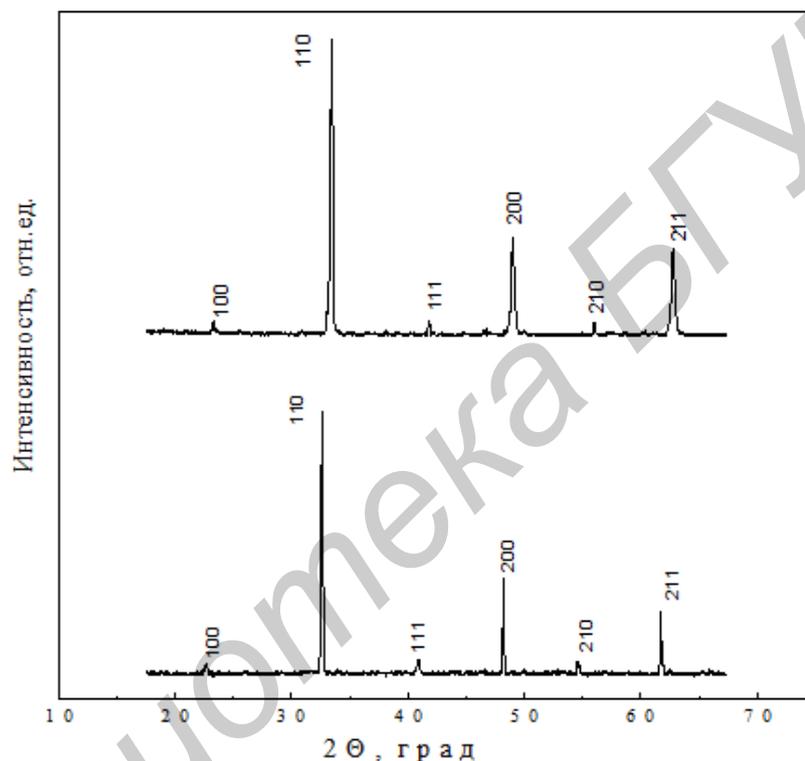


Рис. 5. Рентгеновские спектры образцов SrFeO_{3-x} : температура закалки $T = 770$ К (сверху), температура закалки $T = 970$ К (снизу)

На начальном этапе взаимодействия образующийся ферромолибдат стронция обогащен железом и его состав в ходе реакции изменяется в сторону увеличения содержания молибдена (рис. 6). Железо, находящееся в составе сложного оксида SrFeO_{3-x} , реагирует с образованием $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ уже при $T = 870$ К. Установленный факт более быстрого вступления железа, находящегося в составе сложного оксида SrFeO_{3-x} при более низких температурах, возможно, связан с увеличением кристаллообразующей поверхности при образовании и росте ферромолибдата стронция. В качестве активных центров для появления зародышей новой фазы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ являются поверхности стронциевого феррита, на которых реализуется процесс диссоциации, сопровождающийся разложением SrFeO_{3-x} во время роста $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Начиная с зародышей новой фазы, граница раздела твердых фаз перемещается вглубь области формирования материнской фазы SrFeO_{3-x} , что приводит к уменьшению скорости роста $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Если образовавшийся слой продукта обладает низкой подвижностью катионов и анионов, то гетерогенная реакция из адсорбционно-химического режима переходит в диффузионный режим, на что указывают выше приведенные результаты.

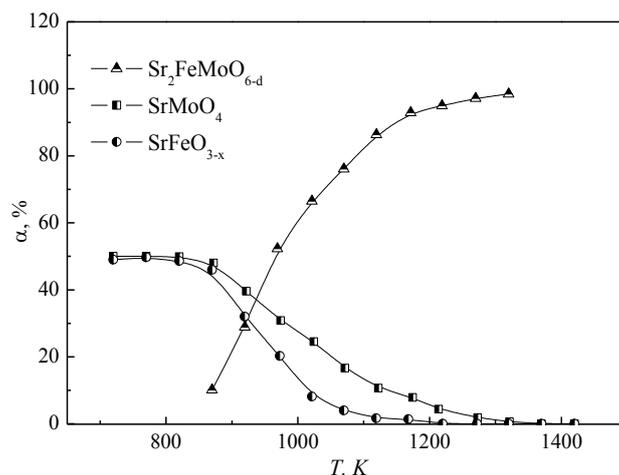


Рис. 6. Температурные зависимости степени превращения соединений $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, SrMoO_4 и SrFeO_{3-x} в образцах, синтезированных в политермических условиях из стехиометрической смеси $\text{SrMoO}_4 + \text{SrFeO}_{3-x}$

Заключение

На основании изучения последовательности фазовых превращений при кристаллизации $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ установлено, что синтез ферромolibдата стронция 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. Железо, входящее в состав сложного оксида SrFeO_{3-x} в стехиометрической смеси $\text{SrMoO}_4 + \text{SrFeO}_{3-x}$, является более реакционно-активным компонентом и реагирует с образованием $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ уже при $T = 870$ К. В этом случае использование прекурсоров SrMoO_4 и SrFeO_{3-x} способствует уменьшению температуры с $T = 1420$ К до $T = 1370$ К при синтезе однофазного соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

THE SEQUENCE OF PHASE TRANSFORMATIONS DURING THE CRYSTALLIZATION MATERIAL WITH COMPOSITION $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ FROM PRECURSORS

N.A. KALANDA, S.A. KOVALEVA, L.S. LOBANOVSKIY, L.I. HURSKI, M.V. YARMOLICH

Abstract

The sequence of phase transformations during $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ crystallization by solid phase method was studied for powders synthesized from the stoichiometric mixture of SrFeO_{3-x} and SrMoO_4 precursors. It was found that the synthesis of strontium ferromolybdate solid solution proceeds through a series of parallel chemical reactions. Reveals 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 was found that the use of precursors reduces the annealing temperature.

Список литературы

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. Yuan C.L., Zhu Y., Ong P.P. // App. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. Iss. 6. P. 934.
4. Kalanda M., Suchaneck G., Saad A. M. et al. // Mater. Sci. Forum. 2010. Vol. 636-637. P 338–343.
5. Kalanda N., Демьянов С., Masselink W. et al. // Cryst. Res. Technol. 2011. Vol.6. №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. // ФТВД. 2010. Том 20. № 2. С. 52–62.