MATEPИAЛOBEДEHИE И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ MATEPИAЛЫ / MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202401.572

УДК 621.315:541.127.4

Влияние состава исходных реагентов на структурные и магнитные свойства Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-δ}

© 2024 г. М. В. Ярмолич^{1,},, Н. А. Каланда¹, А. В. Петров¹, Д. А. Киселев², О. Ю. Пономарева³, Т. Н. Вершинина³, Н. А. Босак⁴, С. К. Лазарук⁵, D. Sangaa⁶, S. Munkhtsetseg⁷

¹ Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация

> ³ Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио–Кюри, д. 6, Дубна, 141980, Российская Федерация

⁴ Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, просп. Независимости, д. 68–2, Минск, 220072, Республика Беларусь

⁵ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, д. 6, Минск, 220013, Республика Беларусь

⁶ Institute of Physics and Technology of the Mongolian Academy of Sciences, 54B Peace Ave., Ulaanbaatar 13330, Mongolia

⁷ National University of Mongolia, P.O.Box 46A/523, Sukhbaatar District, Ulaanbaatar 14201, Mongolia

⊠Автор для переписки: yarmolich0901@gmail.com

Аннотация. В работе исследована последовательность фазовых превращений в процессе кристаллизации $Sr_{1,5}La_{0,5}FeMOO_{6-\delta}$ при твердофазном синтезе из стехиометрической смеси оксидов MoO₃, La_2O_3 , Fe_2O_3 , $SrCO_3$, а также прекурсоров $Sr_{0,5}La_{0,5}FeO_3$ и $SrMoO_4$. Используя рентгенофазовый и термогравиметрический анализы, изучено влияние режимов синтеза на химические процессы, протекающие при образовании двойного перовскита. Установлено, что синтез ферромолибдата лантана–стронция в смеси оксидов протекает через ряд последовательно–параллельных стадий. На начальном этапе образующийся ферромолибдат лантана–стронция обогащен железом, и его состав изменяется в сторону увеличения содержания молибдена. При повышении температуры увеличивается концентрация двойного перовскита с сохранением вторичной фазы, что указывает на затруднение протекания твердофазных реакций. Для снижения влияния промежуточных продуктов реакции необходимо использовать прекурсоры. Результаты исследования температурных зависимостей степени фазовых превращений позволили оптимизировать комбинированные режимы нагрева. Это позволило получить однофазный порошок $Sr_{1,5}La_{0,5}FeMOO_{6-\delta}$ с наличием сверхструктурного упорядочения (82 %) с температурой Кюри 450 К и значением намагниченности 40,9 ($A \cdot M^2$)/кг⁻¹ при T = 77 К в магнитном поле $B \ge 0,86$ Тл.

Ключевые слова: двойной перовскит, ферромолибдат лантана–стронция, ферримагнетик, сверхструктурное упорядочение катионов Fe/Mo, последовательность фазовых превращений, термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ, намагниченность

Благодарности: Авторы работы признательны за поддержку данного исследования в рамках проектов БРФФИ № Ф23МЭ–025 и № Ф24МН–009.

Для цитирования: Ярмолич М.В., Каланда Н.А., Петров А.В., Киселев Д.А., Пономарева О.Ю., Вершинина Т.Н., Босак Н.А., Лазарук С.К., Sangaa D., Munkhtsetseg S. Влияние состава исходных реагентов на структурные и магнитные свойства Sr_{1,5}La_{0,5}FeMoO₆₋₈. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2024; 27(): 1—1. https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202401.572

Influence of the composition of the initial reagents on the structural and magnetic properties of $Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-\delta}$

M. V. Yarmolich^{1*}, N. A. Kalanda¹, A. V. Petrov¹, D. A. Kiselev², O. Yu. Ponomareva³, T. N. Vershinina³, N. A. Bosak⁴, S. K. Lazarouk⁵, D. Sangaa⁶, S. Munkhtsetseg⁷

¹ Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus

² National University of Science and Technology MISIS,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

³ Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot–Curie Str., Dubna 141980, Russian Federation

⁴ B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, 68–2 Nezavisimosti Ave., Minsk 220072, Republic of Belarus

> ⁵ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovka Str., Minsk 220013, Republic of Belarus

⁶ Institute of Physics and Technology of the Mongolian Academy of Sciences, 54B Peace Ave., Ulaanbaatar 13330, Mongolia

⁷ National University of Mongolia, P.O.Box 46A/523, Sukhbaatar District, Ulaanbaatar 14201, Mongolia

[™]Corresponding author: yarmolich0901@gmail.com

Abstract. This paper presents investigations of phase transformations during the crystallization of $Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-\delta}$ by the solid–phase method from a stoichiometric mixture of MoO_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 and $SrCO_3$ oxides, as well as precursors $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_3$ and $SrMoO_4$. Using the XRD and thermogravimetric analyses, influence of synthesis modes on the chemical processes during the formation of double perovskite was investigated. The synthesis of lanthanum–strontium ferromolybdate involves several series–parallel stages. Initially, the compound is enriched with iron, and its composition shifts towards higher molybdenum content. With increasing temperature, concentration of double perovskite

^{© 2024} National University of Science and Technology "MISIS".

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

increases while retaining the secondary phase, indicating the difficulty of solid–phase reactions. To reduce the influence of reaction intermediates, precursor materials are recommended. Optimized heating modes facilitated the production of single–phase $Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-\delta}$ powder, exhibiting 82 % superstructural ordering. It has presented a Curie temperature of 450 K and a magnetization of 40.9 (A · m²)/kg at *T* = 77 K in *B* ≥ 0.86 T.

Keywords: double perovskite, lanthanum strontium ferromolybdate, ferrimagnetic, superstructural ordering of Fe/Mo cations, sequence of phase transformations, thermogravimetric analysis, X–ray phase analysis, magnetization

Acknowledgments: The authors are grateful for the support of this research within the framework of the BRFFR projects No. F23ME–025 and No. F24MN–009.

For citation: Yarmolich M.V., Kalanda N.A., Petrov A.V., Kiselev D.A., Ponomareva O.Yu., Vershinina T.N., Bosak N.A., Lazarouk S.K., Sangaa D., Munkhtsetseg S. Influence of the composition of the initial reagents on the structural and magnetic properties of $Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-\delta}$. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2024; 27(): 1–1. https://doi. org/10.17073/1609-3577j.met202401.572

Введение

Одним из перспективных материалов для применения в устройствах спинтроники, обладающих необходимым сочетанием магнитных и магниторезистивных характеристик, является ферримагнетик Sr₂FeMoO_{6-δ} со структурой двойного перовскита. Данный материал обладает высокими значениями температуры Кюри (T_C ~ 400—430 К), большими величинами отрицательного магнитосопротивления (до 40 % при 4,2 К) и почти 100 % степенью спиновой поляризации [1-5]. Кроме того, он имеет высокую электропроводность и удовлетворительную термическую стабильность при повышенных температурах в широком интервале парциальных давлений кислорода, что делает данный материал перспективным для применения в устройствах спинтроники.

Выше температуры Кюри ферромолибдат стронция находится в парамагнитном состоянии с кубической структурой (Fm3m, Z = 2), ниже которой образуется ферримагнитное упорядочение в тетрагональной структуре (I4/m, Z = 2), характеризуемое наличием цепочек Fe³⁺---O²⁻---Mo⁵⁺ со сверхструктурным упорядочением катионов [6, 7]. Наличие точечных (антиструктурных) дефектов ([Fe_{Mo}] и [Mo_{Fe}]) разрушает сверхструктурное упорядочение из-за того, что ионы железа и молибдена могут находиться в различных валентных состояниях (Fe^{2 +} , Fe^{3 +} и Mo^{5 +} , Mo^{6 +}), оказывая существенное влияние на магнитную структуру магнетика [8—11]. В зависимости от концентрации таких дефектов могут быть реализованы ферримагнитное, антиферромагнитное или смешанное магнитное состояния [12—14]. Данные объекты исследования обладают уникальными и чрезвычайно важными для практического применения магнитными и магнитотранспортными свойствами, которые могут быть использованы в качестве базовых

элементов устройств спинтроники, датчиков магнитного поля, энергонезависимых динамических устройств памяти (**MRAM**), в инжекторах спин– поляризованных электронов, в качестве электродов для твердотопливных элементов, спиновых транзисторов и т. д. [1, 2, 4, 15—20].

Важным условием для применения определенного магнитного материала в устройствах микроэлектроники является низкое удельное сопротивление и высокое значение температуры Кюри. Недавние исследования [21-23] показали, что повысить температуру Кюри можно путем частичного замещения Sr^{2+} на La^{3+} в $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$. Увеличение содержания катионов лантана существенно изменяет длины связей и валентные углы для Fe—O—Mo и Mo—Mo, а значит, и магнитное взаимодействие между атомами Fe и Мо, что, в свою очередь, влияет на электронные и магнитные свойства твердого раствора Sr_{2-*x*}La_{*x*}FeMoO_{6-δ}. Обнаружено, что наименьшим удельным сопротивлением обладает Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-δ} [24]. Следует отметить, что дополнительное увеличение содержания La в составе материала приводит к ухудшению его гальваномагнитных свойств, что обусловлено метастабильностью магнитного состояния [25, 26]. В связи с вышесказанным, в данной работе остановимся на исследовании твердого раствора Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-б.}

С развитием новой техники и повышением технических потребностей в высоких эксплуатационных и специальных физических свойствах к физико-химическим характеристикам спинтронных устройств предъявляются особые требования. Важной задачей в этой области остается совершенствование технологии получения высококачественных образцов двойных перовскитов с воспроизводимыми магнитными и гальваномагнитными свойствами. При анализе накопленных данных, полученных рядом авторов, установлена многостадийность процесса кристаллизации Sr_{2-x}La_xFeMoO_{6-δ}, что обусловлено сложностью фазовых превращений, низкой кинетикой фазообразования и слабой подвижностью катионов Fe³⁺ и Mo⁵⁺ [27—30]. В публикациях имеются сведения о получении Sr_{2-x}La_xFeMoO_{6-б} механохимическим методом с последующим использованием высокотемпературного синтеза в восстановительной газовой среде [27-30]. В то же время, в выполненных исследованиях практически отсутствуют строгие корреляции, связывающие функциональные характеристики материалов с их условиями получения. В этом случае, для формирования однофазного порошка Sr_{1,5}La_{0,5}FeMoO_{6-δ} с воспроизводимыми физико-химическими свойствами требуется контроль над процессами дефектообразования. Поэтому современные исследования акцентируют внимание на более глубоких и детальных подходах к синтезу двойных перовскитов, связанные с исследованием последовательности фазовых превращений при их кристаллизации. В связи с этим, особую значимость приобретают исследования, направленные на изучение высокотемпературных фазовых превращений и определение состава промежуточных кристаллических фаз при синтезе Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-δ}. В настоящей статье будет установлена корреляционная зависимость между скоростью фазовых превращений и степени фазового превращения ферромолибдата лантана-стронция, полученного разными способами, что позволит осуществить направленное изменение фазового состава синтезируемой керамики с воспроизводимыми физико-химическим свойствами.

Образцы и условия эксперимента

В качестве исходных реагентов для изучения фазовых равновесий в $Sr_{1,5}La_{0,5}FeMoO_{6-\delta}$ использовались оксиды La_2O_3 , Fe_2O_3 и MoO_3 , а также карбонат стронция SrCO₃. Помол и перемешивание стехиометрической смеси исходных реагентов проводилось в планетарной шаровой мельнице типа PM 100 производства фирмы Retsch GmbH (Германия) в жидкой среде (спирт) в течение 3 ч. Полученные смеси сушились при температуре 350 К и прессовались в таблетки. Отжиги образцов проводились в температурном диапазоне 300—1370 К в потоке 5%H₂/Ar с последующей закалкой при комнатной температуре.

Фазовый состав продуктов твердофазного синтеза определялся с помощью дифрактометра PANalytical Empyrean в Cu K_{α} -излучении с использованием базы данных ICDD–PDF2 (Release 2022). Рентгенограммы записывались при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = 10-90^{\circ}$ с шагом $\Delta 2\theta = 0,026^{\circ}$. Аргон-водородная атмосфера создавалась постоянным потоком смеси аргона и водорода через высокотемпературную камеру AntonPaar HTK 1200N. Эксперименты выполнялись в диапазоне температур 290—1370 К со скоростью нагрева 10 град/мин, при этом каждая точка измерялась 4 раза при достижении заданной температуры (время экспозиции — 2,5 мин). Количественно фазовый состав продуктов твердофазного синтеза определялся на основании данных рентгеновской дифракции с использованием программного обеспечения POWDERCELL [31] и FullProf [32] методом Ритвельда.

Термическое поведение образцов исследовалось методом термогравиметрического анализа (**TГА**) на гравиметре Netzsch 209 F1 Libra в потоке аргона при скорости нагрева 10 град/мин.

Температура Кюри определялась путем анализа температурных зависимостей намагниченности образца $\mathbf{Sr}_{1,5}\mathbf{La}_{0,5}\mathbf{FeMoO}_{6-\delta}$ пондеромоторным методом в диапазоне температур 77—800 К в приложенном магнитном поле 0,86 Тл с использованием универсальной установки PPMS производства Сгуоgenic Ltd.

Результаты и их обсуждение

На основании изучения последовательности фазовых превращений в процессе кристаллизации двойного перовскита Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-δ} установлено, что синтез ферромолибдата лантана-стронция в смеси оксидов протекает через ряд последовательно–параллельных стадий (рис. 1). В частности, в результате рассмотрения фазовых превращений в процессе кристаллизации двойного перовскита со скоростью нагрева 1,5 град/мин в температурном интервале 300—1300 К из смеси реагентов МоО₃ + $0,25La_2O_3 + 0,5Fe_2O_3 + 1,5SrCO_3$ стехиометрического состава, согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), установлена следующая последовательность фазовых превращений: {Fe₂O₃, La₂O₃, MoO_3 , $SrCO_3$ (300 K) \rightarrow ($SrMoO_4$, $SrCO_3$, $La_2O_2(CO_3)$, Fe_3O_4 , $Fe_{1-x}O$, MoO_2 } (973 K) \rightarrow {SrMoO₄, SrCO₃, MoO_2 , La_2SrO_x , $Sr_{1-x}La_xFeO_3$ } (1073 K) \rightarrow {SrMoO₄, $SrCO_3$, $Sr_{1-x}La_xFeO_3$, $(Sr,La)_2FeMoO_6$ } (1173 K) \rightarrow {SrMoO₄, SrCO₃, (Sr,La)₂FeMoO₆} (1273 K) \rightarrow {SrMoO₄, (SrLa)₂FeMoO₆} (1373 К) (см. рис. 1).

Первоначально, при $T \approx 970$ К образуется соединение SrMoO₄, а затем при $T \approx 1070$ К обнаружено появление рентгеновских рефлексов фазы Sr_{1-x}La_xFeO₃. С увеличением температуры в интервале 1191—1244 К амплитудные значения дифракционных пиков Sr_{1-x}La_xFeO₃ уменьшаются намного быстрее, чем таковые для соединения SrMoO₄, тогда как дифракционные пики, соответствующие Sr_{2-x}La_xFeMoO_{6-δ}, появляются и растут (см. рис. 1). По достижении максимальной температуры син-



Рис. 1. Рентгенограммы образцов, синтезированных в непрерывном потоке 5%H₂/Ar из стехиометрической смеси исходных реагентов MoO₃ + 0,25La₂O₃ + 0,5Fe₂O₃ + 1,5SrCO₃ при скорости нагрева 1,5 град/мин в диапазоне температур 300—1240 К с последующей их закалкой при комнатной температуре

Fig. 1. XRD patterns of samples synthesized in a continuous flow of 5%H₂/Ar from a stoichiometric mixture of initial reagents MoO₃ + 0.25La₂O₃ + 0.5Fe₂O₃ + 1.5SrCO₃ at a heating rate of 1.5 deg/min in the temperature range 300–1240 K with their subsequent tempering at room temperature

теза 1370 К помимо основной фазы остается примесная SrMoO₄. скорости роста двойного перовскита и диссоциации побочных фаз.

Для образцов, синтезированных из стехиометрических смесей MoO₃ + 0,25La₂O₃ + 0,5Fe₂O₃ + 1,5SrCO₃, установлено, что на начальном этапе взаимодействия образующийся ферромолибдат лантана-стронция обогащен железом и его состав в ходе реакции меняется в сторону увеличения содержания молибдена. Оксид молибдена в тройной смеси вступает в реакцию с карбонатом стронция несколько быстрее, чем оксид железа. Железо, входящее в состав сложных оксидов $Sr_{1-x}La_xFeO_3$ в стехиометрической смеси исходных реагентов, является более реакционноспособным и стимулирует образование ферромолибдата лантана-стронция. В качестве активных центров для появления зародышей фазы $\mathrm{Sr}_{2-x}\mathrm{La}_x\mathrm{FeMoO}_{6-\delta}$ является поверхность стронциевого лантан-феррита, на которой реализуется процесс диссоциации, сопровождающийся исчезновением Sr_{1-x}La_xFeO₃ во время роста двойных перовскитов. Начиная с зародышей новой фазы, граница раздела твердых фаз перемещается вглубь кристаллической решетки материнской фазы, и уменьшению скорости роста $Sr_{2-x}La_xFeMoO_{6-\delta}$ способствует рост толщины слоя продукта реакции. Если образовавшийся слой продукта обладает низкой подвижностью катионов и анионов, то гетерогенная реакция из адсорбционно-химического режима переходит в диффузионный, что, в свою очередь, приводит к замедлению

Методом ТГА установлено, что при нагреве образца, состоящего из исходных реагентов в стехиометрическом соотношении $MoO_3 + 0.25La_2O_3 + 0.5Fe_2O_3 + 1.5SrCO_3$, от 300 до 1000 К, практически не происходит изменений массы. При температурах близких к 1000 К начинается потеря массы ($\Delta m/m_0 < 0.4$ %) (рис. 2), которая может быть объяснена выделением углекислого газа при разложении карбоната стронция и промежуточной фазы La₂O₂(CO₃) (см. рис. 1).

При нагреве до более высоких температур химические процессы интенсифицируются, и в температурном диапазоне 1000—1370 К наблю-дается два основных ярко выраженных эффекта потери массы (см. рис. 2). Первый эффект, сопровождающийся уменьшением массы образца до $\Delta m/m_0 \approx 96$ %, начинается при температуре 1070 К и достигает экстремума при T = 1191 К (см. рис. 2). Согласно данным РФА в данном температурном диапазоне обнаружено появление и рост фазы Sr_{1-x}La_xFeO₃ (см. рис. 1). Небольшой пик при 1230 К (см. рис. 2) обусловлен большим количеством поглощаемого кислорода.

При дальнейшем увеличении температуры до 1244 К отмечено резкое увеличение скорости уменьшения массы образца, достигающее экстремума при $\Delta m/m_0 \approx 94$ % (см. рис. 2). Согласно данным РФА, нагрев смеси до температуры 1244 К приводит



Рис. 2. Температурная зависимость изменения нормированной массы смеси порошков MoO₃ + 0,25La₂O₃ + 0,5Fe₂O₃ + 1,5SrCO₃ и ее производной при отжиге в непрерывном потоке Ar со скоростью нагрева 10 град/мин в интервале температур 300—1370 К

Fig. 2. Temperature dependence of the change in the normalized mass of a mixture of powders MoO₃ + 0.25La₂O₃ + 0.5Fe₂O₃ + 1.5SrCO₃ and its derivative, during annealing in a continuous flow of Ar at a heating rate of 10 deg/min in the temperature range 300—1370 K

к уменьшению количества побочных фаз SrMoO₄ и Sr_{1-x}La_xFeO₃ с одновременным появлением и ростом соединения Sr_{2-x}La_xFeMoO_{6- δ} (см. рис. 1). По мере повышения температуры увеличивается содержание двойного перовскита, а концентрация фазы SrMoO₄ уменьшается, но не исчезает до нуля вплоть до конечной температуры синтеза



Рис. 3. Рентгенограммы образцов Sr_{1,5}La_{0,5}FeMoO₆₋₈: 1 — полученного из смеси оксидов; 2 — полученного из прекурсоров Sr_{0,5}La_{0,5}FeO₃ и SrMoO₄ при *T* = 1370 K в потоке 5%H₂/Ar в течение 40 ч; 3 — полученного из прекурсоров Sr_{0,5}La_{0,5}FeO₃ и SrMoO₄ с использованием комбинированных режимов нагрева

Fig. 3. XRD patterns of Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO₆₋₈ samples: (1) obtained from a mixture of oxides, (2) obtained from precursors Sr_{0.5}La_{0.5}FeO₃ and SrMoO₄ at T = 1370 K in a flow of 5%H₂/Ar for 40 h; (3) obtained from precursors Sr_{0.5}La_{0.5}FeO₃ and SrMoO₄ using combined heating modes T = 1370 К, что указывает на затруднение протекания твердофазных реакций с образованием твердого раствора $Sr_{1,5}La_{0,5}FeMoO_{6-\delta}$

Данные ТГА не могут быть напрямую связаны с результатами РФА, поскольку синтез $Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-\delta}$ протекает в восстановительной атмосфере аргон-водорода, в то время как ТГА проводится в потоке чистого аргона. Однако важным результатом термического анализа можно считать тот факт, что разложение карбонатов, после которого становится возможным образование желаемых сложных оксидов, начинается при температуре около 1000 К, при которой, по результатам РФА, в водород-содержащей атмосфере железо и молибден присутствуют в восстановленных фазах Fe₃O₄, Fe_{1-x}O, MoO₂. В фазе Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO₆ указанные элементы (железо и молибден) находятся в более окисленном состоянии. Таким образом, получение однофазного образца заданного состава оказывается невозможным в аргон-водородной атмосфере из смеси $MoO_3 + 0.25La_2O_3 + 0.5Fe_2O_3 +$ 1,5SrCO₃ (рис. 3, кривая 1).

Исходя из того, что в исходной шихте при ее отжиге формируются сложные оксиды $SrMoO_4$, $Sr_{0,5}La_{0,5}FeO_3$, которые являются сопутствующими практически во всем температурном интервале синтеза ферромолибдата лантана стронция и плохо растворяются, для ускорения растворения промежуточных продуктов химических процессов указанные оксиды использовались в качестве исходных реагентов. В данных фазах железо и молибден

находятся в форме оксидов и в высоких степенях окисления. Восстановительная атмосфера оказалась благоприятной для формирования желаемой фазы. В результате, однофазный ферромолибдат лантана-стронция без сверхструктурного упорядочения (рис. 3 кривая 2) удалось синтезировать при T = 1370 К в потоке 5%H₂/Ar в течение 40 ч согласно следующей химической реакции:

$$SrMoO_4 + Sr_{0,5}La_{0,5}FeO_3 + H_2 =$$

= $Sr_{1,5}La_{0,5}FeMoO_6 + H_2O\uparrow$.

При этом, величина намагниченности полученного образца с температурой Кюри 443 К составляет $M = 21,8 (A \cdot m^2)/\kappa r$ при T = 77 К в магнитном поле с индукцией $B \ge 0,86$ Тл (рис. 4, кривая 1).

Для оптимизации режимов получения однофазного образца $Sr_{1,5}La_{0,5}FeMoO_{6-\delta}$ со сверхструктурным упорядочением катионов Fe/Mo из прекурсоров были построены и проанализированы температурные зависимости степени фазовых превращений в процессе кристаллизации двойного перовскита и их производные (рис. 5).

Обнаружено, что с увеличением температуры нагрева выше 770 К наблюдается уменьшение амплитудных значений α_{max} для обеих фаз, SrMoO₄ и Sr_{0.5}La_{0.5}FeO₃ (рис. 5, *a*). Наличие более значительных кинетических трудностей при растворении SrMoO₄ подтверждают данные по температурам, при которых амплитудные значения производной степени превращения $(d\alpha/dT)_{min}$, указывающие на максимальную скорость растворения, на 100 К выше, чем для соединения Sr_{0.5}La_{0.5}FeO₃. При рассмотрении скоростей разложения оксидов замечено, что наибольшие значения минимума $(d\alpha/dT)_{min} = -0.23$ наблюдаются для Sr_{0.5}La_{0.5}FeO₃ при T = 1049 К, а для SrMoO₄ — (dα/dT)_{min} = 0,19 при Т = 1150 К (рис. 5, б). Это указывает на более высокую скорость протекания химических процессов с растворением Sr_{0.5}La_{0.5}FeO₃ по сравнению





Fig. 4. Temperature dependences of the magnetization of Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6–8} samples: (1) obtained from precursors Sr_{0.5}La_{0.5}FeO₃ and SrMoO₄ at T = 1370 K in a flow of 5%H₂/Ar for 40 h; (2) obtained from precursors Sr_{0.5}La_{0.5}FeO₃ and SrMoO₄ using combined heating modes

с ситуацией с молибдатом стронция (см. рис. 5, б). На основании полученных выше данных следует, что для уменьшения процессов фазообразования промежуточных продуктов реакции SrMoO₄ и Sr_{0,5}La_{0,5}FeO₃ при кристаллизации твердого раствора Sr_{1,5}La_{0,5}FeMoO_{6-δ} и увеличения скорости их разложения следует учитывать динамику фазовых превращений и применять комбинированные условия нагрева. Так, в низкотемпературной области, где осуществляется образование и рост двойных оксидов, скорость подъема температуры следует использовать максимальной, а в высокотемпературной, где наблюдается растворение образовавшихся побочных соединений, — минимальной (см. рис. 1 и 5).



Рис. 5. Температурные зависимости степени превращения (*a*) и их производные (б) для соединений SrMoO₄, Sr_{0,5}La_{0,5}FeO₃ и Sr_{1,5}La_{0,5}FeMoO_{6 $-\delta$}



Согласно данным анализа $\alpha = f(T)$ установлено, что с ростом температуры степень превращения $Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-\delta}$ увеличивается и при T =1370 К достигает максимальных значений $\alpha = 100 \%$ (см. рис. 5, а). При этом в интервале температур $T \cong 1060 - 1140$ К наблюдается замедление скорости роста двойного перовскита с наличием min $(d\alpha/dT)$ при 1100 К, обусловленное, скорее всего, уменьшением коэффициентов химической диффузии реагентов в реакционную зону (см. рис. 5, б). Обнаруженное поэтапное изменение скорости роста Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-δ} с присутствием двух максимумов (max $|d\alpha/dT|$) скорости изменения степени превращения функции вида $d\alpha/dt = f(T)$ при $T \cong 1040$ и 1160 К совпадает с температурами максимального растворения Sr_{0.5}La_{0.5}FeO₃ и SrMoO₄, установленными выше.

В этом случае выявленный факт более быстрого вступления в реакцию Sr_{0.5}La_{0,5}FeO₃ в области температур существования первого максимума $\max_1 |d\alpha/dT|$ скорости роста $Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-\delta}$, скорее всего, связан с реализацией такого механизма кристаллизации, при котором минимизируются кинетические трудности, за счет интенсивного растворения Sr_{0.5}La_{0.5}FeO₃, что приводит к увеличению скорости роста двойного перовскита. Такой же химический процесс при кристаллизации ферромолибдата лантана-стронция реализуется в области температур существования второго максимума max₂ $|d\alpha/dT|$ скорости роста Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6- δ}, только теперь за счет интенсивного растворения SrMoO₄. При этом скорость всего превращения определятся скоростью взаимодействия реагентов на границе раздела с зернами Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-δ}.

На основании вышеизложенных данных для получения однофазного твердого раствора были оптимизированы комбинированные режимы нагрева:

– на первом этапе производился предварительный синтез при T = 1050 К в течение 20 ч. Данная температура была выбрана в связи с тем, что при ее значении наблюдается min $|(d\alpha/dT)|$ для соединения $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_3$, а также max $|(d\alpha/dT)|$ для твердого раствора $Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-\delta}$;

 на втором этапе для увеличения реакционной способности смеси и диффузионной подвижности реагентов измельчался образовавшийся слой продукта реакции, гомогенизировался, и высокая дисперсность шихты достигалась путем тонкого помола в вибромельнице в спирте в течение 2 ч;

– на третьем этапе в целях максимально быстрого разложения промежуточных фаз SrMoO₄ и Sr_{0,5}La_{0,5}FeO₃ и достижения значений степени превращения $\alpha = 100 \%$ для Sr_{1,5}La_{0,5}FeMoO_{6- δ}, синтез осуществлялся при T = 1050 K в течение 5 ч с последующим нагревом до T = 1150 K, так как в таких условиях были достигнуты максимальные скорости изменения степени превращения двойного перовскита.

В результате использования комбинированных режимов синтеза удалось получить однофазное соединение $Sr_{1,5}La_{0,5}FeMoO_{6-\delta}$ с наличием сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена на что указывают рентгеновские рефлексы (101) и (103) (рис. 3, кривая 3). При этих условиях синтеза величина намагниченности составляет 40,9 (А · м²)/кг при T = 77 К в магнитном поле 0,86 Тл, а температура Кюри — 450 К (см. рис. 4, кривая 2).

Заключение

На основании изучения последовательности фазовых превращений при кристаллизации твердого раствора Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-δ} и установления корреляций между режимами синтеза и степенью фазовых превращений синтезированных соединений, при использовании стехиометрической смеси оксидов $MoO_3 + 0.25La_2O_3 + 0.5Fe_2O_3$ + 1,5SrCO₃ определена многостадийность процесса кристаллизации двойного перовскита. Это обусловлено сложностью фазовых превращений из-за протекания последовательно-параллельных химических реакций и низкой кинетики фазообразования. Установлено, что для уменьшения влияния промежуточных продуктов реакции необходимо использовать прекурсоры Sr_{0.5}La_{0.5}FeO₃ и SrMoO₄. На основании анализа температурных зависимостей степени фазовых превращений и их производных были оптимизированы комбинированные режимы нагрева. В результате, удалось получить однофазный порошок Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO_{6-δ} с температурой Кюри 450 К, величиной намагниченности 40,9 ($\mathbf{A} \cdot \mathbf{m}^2$)/кг при T = 77 К в магнитном поле 0,86 Тл и сверхструктурным упорядочением катионов Fe/Mo (82 %).

Библиографический список / References

1. Wolf S.A., Awschalom D.D., Buhrman R.A., Daughton J.M., Von Molnar S., Roukes M.L., Chtchelkanova A.Y., Treger D.M. Spintronics: a spin–based electronic vision for the future. *Science*. 2001; 294(5546): 1488—1495. https://doi. org/10.1126/science.1065389

2. Zutic I., Fabian J., Das Sarma S. Spintronics: fundamentals and applications. *Reviews of Modern Physics*. 2004; 76(2): 323—410. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.76.323 3. Kalanda N., Bobrikov I., Yarmolich M., Kuts V., Huang L., Hwang C., Kim D.–H. Interrelation among superstructural ordering, oxygen nonstoichiometry and lattice strain of double perovskite Sr₂FeMoO_{6- δ} materials. *Journal* of Materials Science. 2021; 56: 11698—11710. https://doi. org/10.1007/s10853-021-06072-0

4. Jungwirth T., Sinova J., Masek J., Kucera J., Mac-Donald A.H. Theory of ferromagnetic (III, Mn)V semiconductors. *Reviews of Modern Physics*. 2006; 78(3): 809—864. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.809

5. Serrate D., DeTeresa J.M., Ibarra M.R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2007; 19(2): 023201. https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/2/023201

6. Topwal D., Sarma D.D., Kato H., Tokura Y., Avignon M. Structural and magnetic properties of $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ ($-1 \le x \le 0.25$). *Physical Review B*. 2006; 73(9): 0944191. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094419

7. Karki S.B., Ramezanipour F. Magnetic and electrical properties of $BaSrMMoO_6$ (M = Mn, Fe, Co, and Ni). *Materials Today Chemistry*. 2019; 13: 25—33. https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.04.002

8. Balcells L., Navarro J., Bibes M., Roig A., Martinez B., Fontcuberta J. Cationic ordering control of magnetization in Sr_2FeMoO_6 double perovskite. *Applied Physics Letters*. 2001; 78(6): 14. https://doi.org/10.1063/1.1346624

9. Allub R., Navarro O., Avignon M., Alascio B. Effect of disorder on the electronic structure of the double perovskite Sr₂FeMoO₆. *Physica B: Condensed Matter.* 2002; 320(1–4): 13—17. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00608-7

10. Park B., Han H., Kim J., Kim Y.J., Kim C.S., Lee B.W. Correlation between anti-site disorder and magnetic properties in ordered perovskite Sr₂FeMoO₆. *Journal* of Magnetism and Magnetic Materials. 2004; 272–276(Pt 3): 1851—1852. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.429

11. Menéndez N., Garcia–Hernandez M., Sanchez D., Tornero J.D., Martinez J.L., Alonso J.A. Charge transfer and disorder in double perovskites. *American Chemical Society*. 2004; 16(18): 3565—3572. https://doi.org/10.1021/cm049305t

12. Sarma D.D. A new class of magnetic materials: Sr₂FeMoO₆ and related compounds. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2001; 5(4): 261—268. https://dx.doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00014-6

13. Szotek Z., Temmerman W.M., Svane A., Petit L., Winter H. Electronic structure of half-metallic double perovskites. *Physical Review B*. 2003; 68(10): 104411. https://doi. org/10.1103/PhysRevB.68.104411

14. Sarma D.D., Mahadevan P., Saha–Dasgupta T., Ray S., Kumar A. Electronic structure of Sr₂FeMoO₆. *Physical Review Letters*. 2000; 85(12): 2549—2552. https://doi. org/10.1103/PhysRevLett.85.2549

15. Navarro J., Frontera C., Balcells LI., Martinez B., Fontcuberta J. Raising the Curie temperature in Sr_2FeMoO_6 double perovskites by electron doping. *Physical Review B*. 2001; 64(9): 09241. https://doi.org/10.1103/Phys-RevB.64.092411

16. Zhong W., Wu X.L., Tang N.J., Liu W., Chen W., Au C.T., Du Y.W. Magnetocaloric effect in ordered double-perovskite Ba_2FeMoO_6 synthesized using wet chemistry. The European Physical Journal B – Condensed Matter and Complex Systems. 2004; 41: 213—217. https://doi.org/10.1140/epjb/e2004-00312-9

17. Zhong W., Tang N.J., Wu X.L., Liu W., Chen W., Jiang H.Y., Du Y.W. Magnetocaloric effect above room temperature in the ordered double–perovskite $Ba_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004; 282: 151—155. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.04.036

18. Tomioka Y., Okuda T., Okimoto Y., Kumai R., Kobayashi K.–I., Tokura Y. Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite Sr₂FeMoO₆. *Physical Review B*. 2000; 61(1): 422. https://doi.org/10.1103/ PhysRevB.61.422

19. Dhahri A., Dhahri J., Zemni S., Oumezzine M., Vincent H. Structural, magnetic and magnetocaloric effect in double perovskite $Ba_2CrMo_{1-x}W_xO_6$. Journal of Alloys and Compounds. 2006; 420(1-2): 15-19. https://doi. org/10.1016/j.jallcom.2005.10.030

20. Moritomo Y., Xu S., Akimoto T., Machida A., Hamada N., Ohoyama K., Nishibori E., Takata M., Sakata M. Electron doping effects in conducting Sr₂FeMoO₆. *Physical Review B*. 2000; 62(21): 14224. https://doi.org/10.1103/ PhysRevB.62.14224

21. Garcia–Hernandez M., Martinez J.L., Martinez–Lope M.J., Casais M.T., Alonso J.A. Finding universal correlations between cationic disorder and low field magnetoresistance in FeMo double perovskite series. *Physical Review Letters*. 2001; 86(11–12): 2443. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2443

22. Navarro J., Nogues J., Munoz J.S., Fontcuberta J. Antisites and electron-doping effects on the magnetic transition of Sr_2FeMoO_6 double perovskite. *Physical Review B*. 2003; 67(17): 174416. https://doi.org/10.1103/Phys-RevB.67.174416

23. Kahoul A., Aziz A., Colis S., Stoelfer D., Moubah R., Schmerber G., Leuvrey C. Effect of La doping on the properties of $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ double perovskite. *Journal of Applied Physics*. 2008; 104(12): 123903. https://doi.org/10.1063/1.3043586

24. Jana S., Meneghini C., Sanyal P., Sarkar S., Saha–Dasgupta T., Karis O., Ray S. Signature of an antiferromagnetic metallic ground state in heavily electron–doped Sr₂FeMoO₆. *Physical Review B*. 2012; 86(5): 054433. https:// doi.org/10.1103/PhysRevB.86.054433

25. Sanyal P., Das H., Saha-Dasgupta T. Evidence of kinetic-energy-driven antiferromagnetism in double perovskites: a first-principles study of La-doped Sr-₂FeMoO₆. *Physical Review B*. 2009; 80(22): 224412. https:// doi.org/10.1103/PhysRevB.80.224412

26. Fang, T.–T., Lin J.–C. Formation kinetics of Sr_2FeMoO_6 double perovskite. Journal of Materials Science. 2005; 40(1): 683—686. https://doi.org/10.1007/s10853-005-6307-8

27. Yarmolich M., Kalanda N., Demyanov S., Terryn H., Ustarroz J., Silibin M., Gorokh G. Influence of synthesis conditions on microstructure and phase transformations of annealed Sr_2FeMoO_{6-x} nanopowders formed by the citrate–gel method. *Beilstein Journal of. Nanotechnology.* 2016; 7: 1202—1207. https://doi.org/10.3762/bjnano.7.111

28. Cernea M., Vasiliu F., Bartha C., Plapcianu C., Merconiu I., Characterization of ferromagnetic double perovskite Sr₂FeMoO₆ prepared by various methods. *Ceramics International.* 2014; 40(8 Pt A): 11601—11609. https://doi. org/10.1016/j.ceramint.2014.03.142

29. Kalanda N.A., Gurskii A.L., Yarmolich M.V., Petrov A.V., Bobrikov I.A., Ivanshina O.Yu., Sumnikov S.V., Maia F., Zhaludkevich A.L., Demyanov S.E. Sequence of phase transformations at the formation of the stronitum chrome-molybdate compound. *Modern Electronic Materials*. 2019; 5(2): 69—75. https://doi.org/10.3897/j.moem.5.2.50758

30. Jurca B., Berthon J., Dragoe N., Berthet P., Influence of successive sintering treatments on high ordered Sr_2FeMoO_6 double perovskite properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009; 474(1–2): 416—423. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.100

31. Kraus W., Nolze G. POWDERCELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*. 1996; 29: 301—303. https://doi.org/10.1107/S0021889895014920

32. Rodríguez–Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF in Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Newsletter*. 2001; 26: 12—19.

Информация об авторах / Information about the authors

Ярмолич Марта Викторовна — канд. физ.-мат. наук, заведующий отделом, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8005-2171; e-mail: varmolich0901@gmail.com

Каланда Николай Александрович — доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7679-4968; e-mail: kalanda@physics.by

Петров Александр Владимирович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1208-5913; e-mail: petrov@physics.by

Киселев Дмитрий Александрович — канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1047-3007; e-mail: dm.kiselev@misis.ru

Пономарева Ольга Юрьевна — канд. хим. наук, научный сотрудник, Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио–Кюри, д. 6, Дубна, 141980, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8551-5246; e-mail: ioyu@nf.jinr.ru

Вершинина Татьяна Николаевна — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, д. 6, Дубна, 141980, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7748-5443; e-mail: vershinina@nf.jinr.ru

Босак Николай Александрович — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, просп. Независимости, д. 68–2, Минск, 220072, Республика Беларусь; e-mail: n.bosak@ifanbel.bas-net.by

Лазарук Сергей Константинович — доктор физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, д. 6, Минск, 220013, Республика Беларусь; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6317-2112; e-mail: serg@ nano.bsuir.edu.by

Sangaa Deleg — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Institute of Physics and Technology of the Mongolian Academy of Sciences, 54B Peace Ave., Ulaanbaatar 13330, Mongolia; https://orcid.org/0000-0003-3611-5531; e-mail: dsangaa@ gmail.com

Munkhtsetseg Sambuu — PhD, Senior Lecturer, National University of Mongolia, P.O.Box 46A/523, Sukhbaatar District, Ulaanbaatar 14201, Mongolia; ORCID: https://orcid.org/0009-0005-6169-5293; e-mail: munkhtsetseg_s@num.edu.mn Marta V. Yarmolich — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Department, Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: https://orcid. org/0000-0002-8005-2171; e-mail: yarmolich0901@gmail.com

Nikolay A. Kalanda — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher, Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: https://orcid. org/0000-0001-7679-4968; e-mail: kalanda@physics.by

Alexander V. Petrov — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: https://orcid. org/0000-0003-1208-5913; e-mail: petrov@physics.by

Dmitry A. Kiselev — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Laboratory, National University of Science and Technology MI-SIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1047-3007; e-mail: dm.kiselev@misis.ru

Olga Yu. Ponomareva — Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot–Curie Str., Dubna 141980, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8551-5246; e-mail: ioyu@nf.jinr.ru

Tatiana N. Vershinina — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot–Curie Str., Dubna 141980, Russian Federation; ORCID: https://orcid. org/0000-0002-7748-5443; e–mail: vershinina@nf.jinr.ru

Nikolay A. Bosak — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher, B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, 68–2 Nezavisimosti Ave., Minsk 220072, Republic of Belarus; e–mail: n.bosak@ifanbel. bas–net.by

Serguei K. Lazarouk — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Laboratory, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovka Str., Minsk 220013, Republic of Belarus; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6317-2112; e-mail: serg@nano.bsuir.edu.by

Deleg Sangaa — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Institute of Physics and Technology of the Mongolian Academy of Sciences, 54B Peace Ave., Ulaanbaatar 13330, Mongolia; https://orcid.org/0000-0003-3611-5531; e-mail: dsangaa@ gmail.com

Sambuu Munkhtsetseg — PhD, Senior Lecturer, National University of Mongolia, P.O.Box 46A/523, Sukhbaatar District, Ulaanbaatar 14201, Mongolia; ORCID: https://orcid.org/0009-0005-6169-5293; e-mail: munkhtsetseg_s@num.edu.mn

Поступила в редакцию 31.01.2024; поступила после доработки 06.05.2024; принята к публикации 08.05.2024 Received 31 January 2024; Revised 6 May 2024; Accepted 8 May 2024