

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 1. С. 48–53.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-48-53

УДК 621.318

Термостимулированная десорбция кислорода в $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

© 2018 г. Н. А. Каланда[§]

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

Аннотация. Методом твердофазного синтеза из частично восстановленных прекурсоров $\text{SrFeO}_{2,52}$ и SrMoO_4 получали поликристаллические образцы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Установлено, что в процессе выделения кислорода из соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в политермическом режиме в потоке газовой смеси 5% H_2/Ar при различных скоростях нагрева величина кислородного индекса «6– δ » зависит от скорости нагрева и при $T = 1420$ К не выходит на насыщение. При расчете энергии активации диффузии кислорода методом Мерджанова обнаружено, что на начальном этапе десорбции кислорода из $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ энергия активации имеет минимальное значение $E_a = 76,7$ кДж/моль при $\delta = 0,005$. По мере увеличения концентрации кислородных вакансий она увеличивается до значения $E_a = 156,3$ кДж/моль при $\delta = 0,06$. Замечено, что зависимость $d\delta/dt = f(T)$ и $d\delta/dt = f(\delta)$ претерпевают характерный излом, который позволяет условно разделить процесс десорбции кислорода на две стадии развития. Сделано предположение, что с увеличением концентрации кислородных вакансий $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ происходит взаимодействие между ними с последующим протеканием процессов их упорядочения в кристаллографических плоскостях Fe/Mo–O1 с образованием ассоциатов различного типа.

Ключевые слова: ферромолибдат стронция, кислородная нестехиометрия, дефектообразование, десорбция кислорода

Введение

Двойной перовскит $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ является половинчатым металлом с температурой Кюри 410–450 К, для которого характерны высокие значения магниторезистивного эффекта (~3–10 %) в слабых магнитных полях при комнатной температуре [1–3]. Это делает его перспективным кандидатом для использования в качестве датчиков магнитного поля. Кроме того, ферромолибдат стронция со смешанной кислород–ионной и электронной проводимостью представляет большой практический интерес в связи с возможностью использования в качестве газовых сенсоров, катодного материала для твердопливных элементов, мембран для селективного выделения кислорода из газовых смесей и др. [4–6].

Физико–химические свойства $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в значительной степени зависят от стехиометрии по

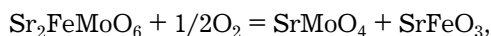
кислороду, влияющей на степень сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена, орбитальные, зарядовые и спиновые степени свободы и, следовательно, на электронный обмен между Fe^{3+} и Mo^{5+} [7–10]. При этом искажения кристаллической решетки, обусловленные дефектностью в анионной подрешетке, воздействуют на длины связи и пространственное расположение цепочек $\text{Fe}^{3+}—\text{O}^{2-}—\text{Mo}^{5+}$, изменяя значение интеграла обменного взаимодействия, зависящего как от перекрытия электронных орбиталей, так и от угла связей между ними [11–13]. Кроме того, присутствие ионов кислорода или их вакансий на поверхности зерен $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ способствует изменению электронной плотности заряда на межзеренных границах и в приповерхностной области зерен [14–16]. В этом случае плотность заряда зависит от парциального давления кислорода в окружающей газовой среде в интервале температур существования десорбции кислорода и влияет на электротранспортные свойства соединения, что позволяет использовать ферромолибдат стронция в качестве датчика газа резистивного типа. Таким

Каланда Николай Александрович[§] — канд. физ.–мат. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: kalanda@physics.by

[§] Автор для переписки

образом, эффективность использования двойного перовскита значительно зависит от концентрации кислородных дефектов и их подвижности. Причем окислительно–восстановительные процессы могут обратимо изменять кислородную стехиометрию как в зернах, так и на межзеренных границах, а следовательно, и магнитные и гальваномагнитные свойства двойного перасккита [17—19]. Поэтому для получения ферромолибдата стронция с воспроизводимыми физическими характеристиками и корректного понимания происходящих в них процессов, а также для установления длительности ресурса эксплуатации приборов на их основе необходимо использовать образцы с контролируемым содержанием кислорода.

Следует указать, что область гомогенности ферромолибдата стронция по значению кислородного индекса достаточно узка: от $\delta = 0$ до $\delta = 0,086$. Так, при температуре отжига 1473 К парциальное давление кислорода не должно быть выше $\log p(\text{O}_2) = -10,20$ или ниже $\log p(\text{O}_2) = -13,70$, так как в обоих случаях будет наблюдаться разложение двойного перовскита. При парциальном давлении выше верхней границы ($\log p(\text{O}_2) \geq -10,20$) $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ разлагается, согласно уравнению



а ниже нижней границы ($\log p(\text{O}_2) \leq -13,70$) — на более простые оксиды с последующим образованием SrO, Fe и Mo [20]. Низкие парциальные давления кислорода, а также узость их интервала значений ($-13,70 \leq \log p(\text{O}_2) \leq -10,20$) делает синтез однофазного соединения с требуемым кислородным индексом трудноисполнимым. Учитывая сказанное выше, а также значительное влияние как внутризеренного, так и поверхностного кислорода на физические свойства $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, есть необходимость в получении информации о характере протекания процессов обмена между сложным оксидом и газовой фазой. Поэтому изучение процессов десорбции кислорода является актуальным и важным исследованием для практического применения данных материалов.

Цель работы — исследование десорбции кислорода в $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и оценка энергетических параметров подвижности анионов в зависимости от концентрации дефектов структуры.

Образцы и методы исследования

Поликристаллические образцы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ синтезировали из прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_4 , которые получали по обычной керамической технологии из оксидов MoO_3 , Fe_2O_3 и карбоната стронция SrCO_3 марки ОСЧ. Помол и перемешивание стехиометрических смесей исходных реагентов $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{SrCO}_3 + \text{MoO}_3$ проводили в вибромель-

нице в спирту в течение 3 ч. Полученные смеси сушили при температуре 350 К и прессовали в таблетки. При синтезе прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_4 предварительный отжиг осуществлялся на воздухе при 970 и 1070 К в течение 20 и 40 ч, соответственно. Для повышения однородности отожженных смесей использовали вторичный помол. Окончательный синтез для получения однофазного соединения SrFeO_{3-x} осуществляли при $T = 1470$ К в течение 20 ч в потоке аргона, а SrMoO_4 — при $T = 1470$ К в течение 40 ч при парциальном давлении кислорода $p(\text{O}_2) = 0,21 \cdot 10^5$ Па с последующей закалкой при комнатной температуре. Содержание кислорода в образцах SrFeO_{3-x} определяли путем взвешивания до и после их полного восстановления до простого оксида SrO и металла Fe в потоке водорода при 1470 К в течение 20 ч. Установлено, что исходные образцы имели состав $\text{SrFeO}_{2,52}$. Таблетки, спрессованные из смеси реагентов $\text{SrFeO}_{2,52} + \text{SrMoO}_4$ диаметром 10 мм и толщиной 4—5 мм, отжигали в потоке газовой смеси 5% H_2/Ar при 1420 К в течение 5 ч с последующей закалкой при комнатной температуре. В результате синтеза получали таблетки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ однофазного состава. Содержание кислорода в образцах определяли путем взвешивания до и после их полного восстановления до простого оксида SrO и металлов Fe и Mo в потоке водорода при 1570 К в течение 20 ч. Установлено, что исходные образцы имели $\delta = 0,01$.

Характер десорбции кислорода в ферромолибдате стронция изучали с использованием измерительного комплекса Setaram Labsys TG–DSC16 при различных скоростях нагрева в интервале 300—1420 К в непрерывном потоке газовой смеси 5% H_2/Ar . Образцы выдерживали до установления термодинамического равновесия с газовой средой, а затем охлаждали до комнатной температуры в той же газовой среде. Признаком достижения термодинамического равновесия служило отсутствие изменения массы образца при фиксированной температуре. Массу образцов контролировали взвешиванием с точностью $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ г.

Параметры кристаллической решетки и степень сверхструктурного упорядочения катионов (P) определяли методом Ритвелда с использованием базы данных ICSD–PDF2 (Release 2000) и программного обеспечения POWDERCELL [21] и FullProf [22] на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН–3 в CuK_α -излучении. Дифрактограммы снимали при комнатной температуре со скоростью 60 град/ч в диапазоне углов $\theta = 10\text{--}90^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Изучение процессов десорбции кислорода в $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ осуществляли с помощью термогравиметрии

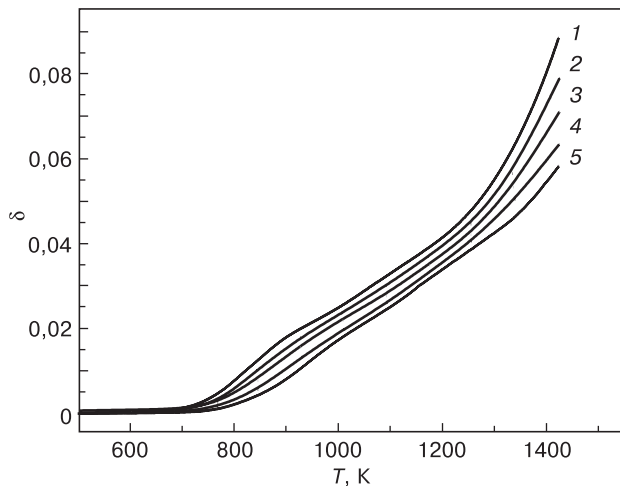


Рис. 1. Температурные зависимости кислородной нестехиометрии образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,99}$ при нагреве с различной скоростью v_n , град/мин: 1 — 3; 2 — 5; 3 — 7; 4 — 9; 5 — 11

Fig. 1. Oxygen nonstoichiometry degree vs temperature in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,99}$ specimens for different heating rates: (1) 3, (2) 5, (3) 7, (4) 9 and (5) 11 deg/min

метрического анализа, проводимого при различных скоростях нагрева ($v_n = 3, 5, 7, 9$ и 11 град/мин) в непрерывном потоке газовой смеси $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ в интервале температур $300\text{—}1420$ К (рис. 1).

При анализе температурных зависимостей процессов десорбции кислорода установлено, что при всех скоростях нагрева значение кислородного индекса не выходит на насыщение при $T = 1420$ К и зависит от скорости нагрева. При скорости нагрева 3 град/мин ярко выраженное выделение кислорода начинается с $T \sim 713$ К. С увеличением скорости нагрева до 11 град/мин температура начала выделения кислорода сдвигается в сторону больших значений и достигает ~ 775 К. Таким образом, увеличение скорости нагрева повлияло на процессы выделения кислорода. Это обстоятельство привело к существенным изменениям значений $\Delta\delta = |\delta_{300\text{K}} - \delta_{1420\text{K}}|$, которые составляли $\Delta\delta = 0,088$ и $0,058$ для $v_n = 3$ и 11 град/мин, соответственно, что указывает на зависимость процесса десорбции кислорода от концентрации анионных дефектов в структуре $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Энергию активации диффузии кислорода рассчитывали методом Мерджанова [23]. На основании экспериментально полученных зависимостей $\delta = f(T)$ определяли значения температур, соответствующих достижению одинаковых значений кислородной нестехиометрии при различных скоростях нагрева. Затем для установленного набора температур при фиксированных значениях δ строили зависимости $\ln(d\delta/dt)_v - f(1/T)$ (рис. 2).

Установлено, что наклон прямых $\ln(d\delta/dt)_v = f(1/T)$ монотонно уменьшается с увеличением δ , указывая на зависимость энергии активации диффузии кислорода от концентрации кислородных вакансий. Сложная зависимость энергетических параметров подвижности кислорода от concentra-

ции анионных дефектов в ферромолибдате стронция подтверждается расчетом значений энергии активации диффузии кислорода E_a по методу Мерджанова согласно формуле

$$E_a = -R \frac{d \ln \left(\frac{d\delta}{dt} \right)_v}{d \left(\frac{1}{T} \right)},$$

где t — продолжительность процесса; R — универсальная газовая постоянная; T — температура эксперимента [23, 24]. На начальном этапе десорбции кислорода из $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ энергия активации диффузии кислорода имеет минимальное значение $\sim 76,7$ кДж/моль при $\delta = 0,005$, а по мере увеличения концентрации кислородных вакансий она увеличивается с выходом на насыщение при $E_a = 156,3$ кДж/моль и $\delta = 0,06$ (рис. 3).

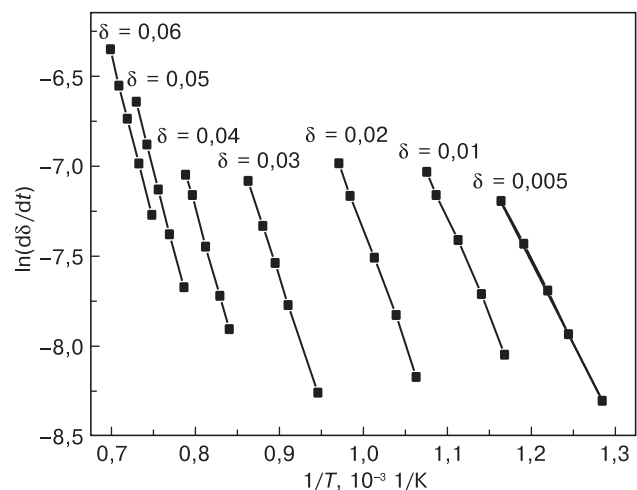


Рис. 2. Зависимость $\ln(d\delta/dt)_v = f(1/T)$ для различных значений кислородного индекса

Fig. 2. Change rate of $\ln(d\delta/dt)_v = f(1/T)$ for different oxygen indices

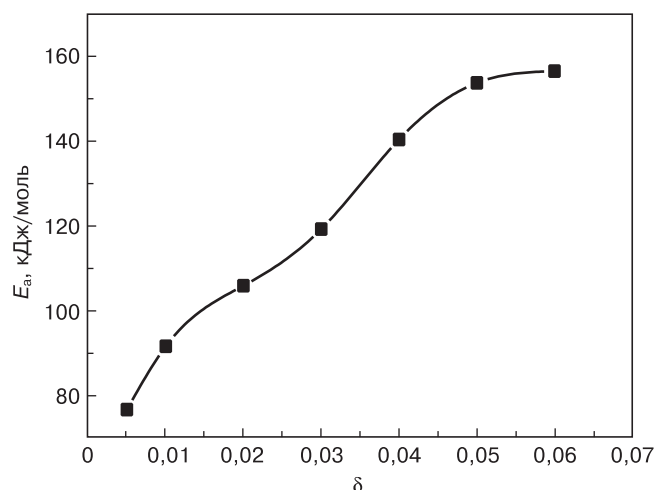


Рис. 3. Зависимость энергии активации диффузии кислорода E_a от кислородной нестехиометрии

Fig. 3. Oxygen diffusion activation energy E_a vs oxygen nonstoichiometry degree

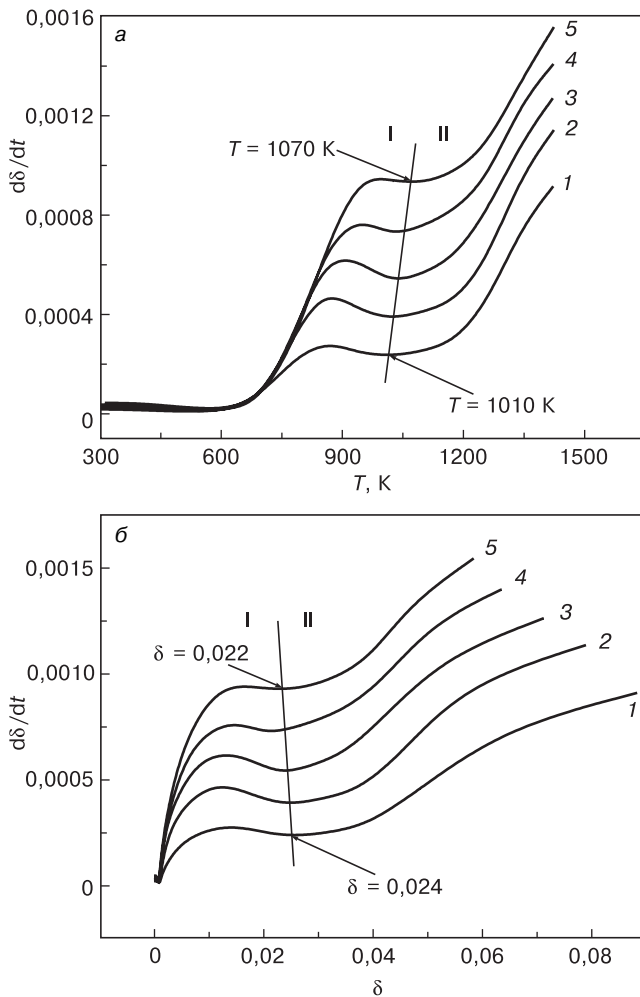


Рис. 4. Зависимость скорости десорбции кислорода $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ при различных скоростях нагрева от температуры (а) и кислородного индекса (б), град/мин: 1 — 3; 2 — 5; 3 — 7; 4 — 9; 5 — 11

Fig. 4. Oxygen desorption rate $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ vs different rate (a) heating temperature and (б) oxygen indices: (1) 3, (2) 5, (3) 7, (4) 9 and (5) 11 deg/min

Для рассмотрения зависимости скорости десорбции кислорода из $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ от температуры процесса и параметра δ проводили графическое дифференцирование кривых $\delta = f(t, T)$, что позволило определить вид зависимостей $(d\delta/dt) = f(T)$ и $(d\delta/dt) = f(\delta)$ (рис. 4). При их анализе обнаружено, что они не являются гомотетичными при скоростях нагрева $v_n = 3, 5, 7, 9$ и 11 град/мин и $T = 300 \div 1420$ К, что свидетельствует о смене механизма диффузии кислорода при восстановлении ферромolibдата стронция в исследуемом интервале температур.

Обнаружено, что зависимости $d\delta/dt = f(T)$ и $d\delta/dt = f(\delta)$ претерпевают характерный излом, который позволяет условно разделить процесс десорбции кислорода на две стадии развития. На стадии I в интервале температур $700 \leq T \leq 1100$ К наблюдается экстремум функции $d\delta/dt = f(T)$, значение которого с увеличением v_n сдвигается в сторону больших температур, что обусловлено низкой подвижностью кислородных вакансий. Для зависимости $d\delta/dt = f(\delta)$ максимум выделения кислорода на стадии I нахо-

дится в узком диапазоне значений $0,012 < \delta < 0,014$ в условиях роста E_a , что указывает на возможность реализации преимущественно одного механизма выделения кислорода.

Рассмотрим различные формы расположения кислорода в соединении $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$. Первой и наиболее реакционноспособной формой является кислород, адсорбированный поверхностью зерен. Поэтому на первом этапе из-за наличия развитой удельной поверхности в поликристаллических образцах скорость процессов десорбции кислорода в интервале температур $\sim 700\text{—}1070$ К определяется кинетикой реакции на границе раздела «газ—твердое тело». При этом наличие роста E_a указывает на вклад в десорбцию кислорода и анионов O1 и O2, имеющих различные кристаллографические положения, но практически одинаковые энергии связи.

При дальнейшем увеличении T и δ (вторая стадия, II) обнаружено только увеличение $d\delta/dt$ без достижения насыщения. Можно предположить, что на второй стадии при $\delta \geq 0,024$ меняется механизм дефектообразования, влияющий на подвижность анионов. Вполне возможно, что с увеличением концентрации кислородных вакансий $V_{O}^{\bullet\bullet}$ происходит взаимодействие между ними с последующим протеканием процессов их упорядочения в кристаллографических плоскостях Fe/Mo—O1 с образованием ассоциатов различного типа. Похожую ситуацию наблюдали и другие исследователи [20]. Ими было установлено, что для невзаимодействующих точечных дефектов $V_{O}^{\bullet\bullet}$ изменение кислородной нестехиометрии $\delta = [V_{O}^{\bullet\bullet}]$ в зависимости от парциального давления кислорода должно описываться уравнением $\delta = [V_{O}^{\bullet\bullet}] \sim p(O_2)^{-0,5}$, что не согласуется с экспериментальными данными авторов работы [20]. Поскольку экспериментальные значения показателя степени при $p(O_2)^{-0,35}$ существенно отличаются от ожидаемого значения $n = -0,5$, это свидетельствует о том, что предполагаемая модель формирования изолированных кислородных вакансий не является достоверной. Таким образом, на основании полученных выше и авторами работы [20] результатов можно заключить, что при увеличении концентрации кислородных вакансий более $\delta \geq 0,024$ происходит их ассоциация влияющая на механизм дефектообразования, подвижность анионов и, следовательно, на показатель степени при парциальном давлении кислорода.

Заключение

Установлено, что в процессе выделения кислорода из $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ в политермическом режиме при различных скоростях нагрева в потоке газовой смеси $5\%H_2/Ag$ значение кислородного индекса зависит от скорости нагрева и не выходит на насыщение, вплоть до $T = 1420$ К. При расчете энергии активации

диффузии кислорода методом Мержанова обнаружено, что на начальном этапе десорбции кислорода из $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ эта энергия имеет минимальное значение $\sim 76,7$ кДж/моль при $\delta = 0,005$, а по мере повышения концентрации кислородных вакансий она увеличивается до $E_a = 156,3$ кДж/моль при $\delta = 0,06$. Замечено, что кривые зависимостей $d\delta/dt = f(t)$ и $d\delta/dt = f(\delta)$ претерпевают характерных излом, который позволяет условно разделить процесс десорбции кислорода на две стадии. Предполагается, что с увеличением концентрации кислородных вакансий $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ происходит взаимодействие между ними с последующим протеканием процессов их упорядочения в кристаллографических плоскостях Fe/Mo–O1 с образованием ассоциатов различного типа.

Библиографический список

- Serrate D., De Teresa J. M., Ibarra M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature // *J. Phys.: Condensed Matter*. 2007. V. 19, N 2. P. 1–86. DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201
- Topwal D., Sarma D. D., Kato H., Tokura Y., Avignon M. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($-1 \leq x \leq 0,25$) // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73, iss. 9. P. 0944191–0944195. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094419
- Chana T. S., Liua R. S., Hub S. F., Linc J. G. Structure and physical properties of double perovskite compounds $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) // *Mater. Chem. Phys.* 2005. V. 93, iss. 2–3. P. 314–319. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.03.060
- Kovalev L. V., Yarmolich M. V., Petrova M. L., Ustarroz J., Terryn H. A., Kalanda N. A., Zheludkevich M. L. Double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ films prepared by electrophoretic deposition // *ACC Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6, N 21. P. 19201–19206. DOI: 10.1021/am5052125
- dos Santos–Gómez L., León–Reina L., Porras–Vázquez J. M., Losilla E. R., Marrero–López D. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs // *Solid State Ionics*. 2013. V. 239. P. 1–7. DOI: 10.1016/j.ssi.2013.03.005
- Kalanda N., Kim D.–H., Demyanov S., Yu S.–C., Yarmolich M., Petrov A., Suhk K. O. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ nanosized compound with dielectric sheaths for magnetically sensitive spintronic devices // *Current Applied Physics*. 2018. V. 18, iss. 1. P. 27–33 DOI: 10.1016/j.cap.2017.10.018
- Stoeffler D., Colis S. Oxygen vacancies or/and antisite imperfections in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskites: an ab initio investigation // *J. Phys.: Condensed Matter*. 2005. V. 17, N 41. P. 6415–6424. DOI: 10.1088/0953-8984/17/41/012
- Yarmolich M. V., Kalanda N. A., Yaremchenko A. A., Gavrilov S. A., Dronov A. A., Silibin M. V. Sequence of phase transformations and inhomogeneous magnetic state in nanosized $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ // *Inorganic Materials*. 2017. V. 53, iss. 1. P. 96–102. DOI: 10.1134/S0020168517010186
- Rager J., Zipperle M., Sharma A., MacManus–Driscoll J. L. Oxygen stoichiometry in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, the determination of Fe and Mo valence states, and the chemical phase diagram of $\text{SrO–Fe}_3\text{O}_4\text{–MoO}_3$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 87, iss. 7. P. 1330–1335. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07730.x
- Liscio F., Bardelli F., Meneghini C., Mobilio S., Ray S., Sarma D. D. Local structure and magneto–transport in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ oxides // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2006. V. 246, iss. 1. P. 189–193. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.12.033
- Allub R., Navarro O., Avignon M., Alascio B. Effect of disorder on the electronic structure of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ // *Phys. B: Condensed Matter*. 2002. V. 320, iss. 1–4. P. 13–17. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00608-7
- Tovar M., Causa M. T., Butera A., Navarro J., Martínez B., Fontcuberta J., Passeggi M. C. G. Evidence of strong antiferromagnetic coupling between localized and itinerant electrons in ferromagnetic $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66, iss. 2. P. 024409–1–17. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.024409
- Lindén J., Yamamoto T., Karppinen M., Yamauchi H. Evidence for valence fluctuation of Fe in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-w}$ double perovskite // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76, iss. 20. P. 2925–2927. DOI: 10.1063/1.126518
- Sarma D. D., Mahadevan P., Saha–Dasgupta T., Ray S., Kumar A. Electronic Structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85, iss. 12. P. 2549–2552. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.2549
- Niebieskikwiat D., Caneiro A., Sánchez R. D., Fontcuberta J. Oxygen–induced grain boundary effects on magnetotransport properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 64, iss. 18. P. 180406–1–4. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.180406
- Jurca B., Berthon J., Drago N., Berthet P. Influence of successive sintering treatments on high ordered $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite properties // *J. Alloys and Compounds*. 2009. V. 474, iss. 1–2. P. 416–423. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.06.100
- MacManus–Driscoll J., Sharma A., Bugoslavsky Y., Branford W., Cohen L. F., Wei M., Reversible low–field magnetoresistance in $\text{Sr}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-\delta}$ by oxygen cycling and the role of excess Mo ($x > 1$) in grain–boundary regions // *Advanced Materials*. 2006. V. 18, iss. 7. P. 900–904. DOI: 10.1002/adma.200501277
- Matsuda Y., Karppinen M., Yamazaki Y., Yamauchi H. Oxygen–vacancy concentration in $\text{A}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ double–perovskite oxides // *J. Solid State Chemistry*. 2009. V. 182, iss. 7. P. 1713–1716. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.04.016
- Sharma A., MacManus–Driscoll J. L., Branford W., Bugoslavsky Y., Cohen L. F., Rager J. Phase stability and optimum oxygenation conditions for $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ formation // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87, iss. 11. P. 112505–1–3. DOI: 10.1063/1.2048810
- Kirchheisen R., Töpfer J. Nonstoichiometry, point defects and magnetic properties in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskites // *J. Solid State Chemistry*. 2012. V. 185. P. 76–81. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.10.043
- Kraus W., Nolze G. POWDER CELL—a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X–ray powder patterns // *J. Appl. Cryst.* 1996. V. 29, iss. 3. P. 301–303. DOI: 10.1107/S0021889895014920
- Rodríguez–Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF // *Commission on powder diffraction (IUCr) Newsletter*, 2001. V. 26. P. 12–19.
- Merzhanov A. G., Barzykin V. V., Shteinberg A. S., Gontkovskaya V. T. Methodological Principles in studying chemical reaction kinetics under conditions of programmed heating // *Thermochimica Acta*. 1977. V. 21, iss. 3. P. 301–332. DOI: 10.1016/0040-6031(77)85001-6
- Sánchez–Rodríguez D., Eloussifi H., Farjas J., Roura P., Dammak M. Thermal gradients in thermal analysis experiments: Criteria to prevent inaccuracies when determining sample temperature and kinetic parameters // *Thermochimica Acta*. 2014. V. 589. P. 37–46. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.001

Авторы работы признательны за поддержку в рамках проекта фонда фундаментальных исследований ФРГ («DFG») № SE 2714/2–1 и проекта программы ЕС «Горизонт–2020» (H2020–MSCA–RISE–2017–778308–SPINMULTIFILM).

Статья поступила в редакцию 14 марта 2018 г.

Thermally stimulated oxygen desorption in Sr₂FeMoO_{6-δ}

N. A. Kalanda^{1,§}

¹ *Scientific–Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 19 P. Brovki Str., Minsk, 220072, Belarus*

Abstract. Polycrystalline Sr₂FeMoO_{6-δ} specimens have been obtained by solid state synthesis from partially reduced SrFeO_{2.52} and SrMoO₄ precursors. It has been shown that during oxygen desorption from the Sr₂FeMoO_{6-δ} compound in polythermal mode in a 5%H₂/Ar gas flow at different heating rates, the oxygen index 6–δ depends on the heating rate and does not achieve saturation at $T = 1420$ K. Oxygen diffusion activation energy calculation using the Merzhanov method has shown that at an early stage of oxygen desorption from the Sr₂FeMoO_{6-δ} compound the oxygen diffusion activation energy is the lowest $E_a = 76.7$ kJ/mole at $\delta = 0.005$. With an increase in the concentration of oxygen vacancies, the oxygen diffusion activation energy grows to $E_a = 156.3$ kJ/mole at $\delta = 0.06$. It has been found that the $d\delta/dt = f(T)$ and $d\delta/dt = f(\delta)$ functions have a typical break which allows one to divide oxygen desorption in two process stages. It is hypothesized that an increase in the concentration of oxygen vacancies $V_{O}^{\bullet\bullet}$ leads to their mutual interaction followed by ordering in the Fe/Mo–O1 crystallographic planes with the formation of various types of associations.

Keywords: strontium ferromolybdate, oxygen nonstoichiometry, defect formation, oxygen desorption

References

- Serrate D., De Teresa J. M., Ibarra M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2007, vol. 19, no. 2, pp. 1—86. DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201
- Topwal D., Sarma D. D., Kato H., Tokura Y., Avignon M. Structural and magnetic properties of Sr₂Fe_{1+x}Mo_{1-x}O₆ (–1 ≤ x ≤ 0.25). *Phys. Rev. B.*, 2006, vol. 73, no. 9, pp. 0944191—0944195. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094419
- Chana T. S., Liua R. S., Hub S. F., Linc J. G. Structure and physical properties of double perovskite compounds Sr₂FeMo₆ (M = Mo, W). *Mater. Chem. Phys.*, 2005, vol. 93, no. 2–3, pp. 314—319. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.03.060
- Kovalev L. V., Yarmolich M. V., Petrova M. L., Ustarroz J., Terryn H. A., Kalanda N. A., Zheludkevich M. L. Double perovskite Sr₂FeMoO₆ films prepared by electrophoretic deposition. *ACC Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, no. 21, pp. 19201—19206. DOI: 10.1021/am5052125
- dos Santos–Gómez L., León–Reina L., Porras–Vázquez J. M., Losilla E. R., Marrero–López D. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*, 2013, vol. 239, pp. 1—7. DOI: 10.1016/j.ssi.2013.03.005
- Kalanda N., Kim D.–H., Demyanov S., Yu S.–C., Yarmolich M., Petrov A., Suhk K. O. Sr₂FeMoO₆ nanosized compound with dielectric sheaths for magnetically sensitive spintronic devices. *Current Applied Physics*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 27—33 DOI: 10.1016/j.cap.2017.10.018
- Stoeffler D., Colis S. Oxygen vacancies or/and antisite imperfections in Sr₂FeMoO₆ double perovskites: an ab initio investigation. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2005, Vol. 17, no. 41, pp. 6415—6424. DOI: 10.1088/0953-8984/17/41/012
- Yarmolich M. V., Kalanda N. A., Yaremchenko A. A., Gavrilov S. A., Dronov A. A., Silibin M. V. Sequence of phase transformations and inhomogeneous magnetic state in nanosized Sr₂FeMoO_{6-δ}. *Inorganic Materials*, 2017, vol. 53, no. 1, pp. 96—102. DOI: 10.1134/S0020168517010186
- Rager J., Zipperle M., Sharma A., MacManus–Driscoll J. L. Oxygen stoichiometry in Sr₂FeMoO₆, the determination of Fe and Mo valence states, and the chemical phase diagram of SrO–Fe₂O₄–MoO₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, vol. 87, no. 7, pp. 1330—1335. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07730.x
- Liscio F., Bardelli F., Meneghini C., Mobilio S., Ray S., Sarma D. D. Local structure and magneto–transport in Sr₂FeMoO₆ oxides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2006, vol. 246, no. 1, pp. 189—193. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.12.033
- Allub R., Navarro O., Avignon M., Alascio B. Effect of disorder on the electronic structure of the double perovskite Sr₂FeMoO₆. *Phys. B: Condensed Matter*, 2002, vol. 320, no. 1–4, pp. 13—17. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00608-7
- Tovar M., Causa M. T., Butera A., Navarro J., Martínez B., Fontcuberta J., Passaggi M. C. G. Evidence of strong antiferromag-

netic coupling between localized and itinerant electrons in ferromagnetic Sr₂FeMoO₆. *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 66, no. 2, pp. 024409–1—17. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.024409

13. Lindén J., Yamamoto T., Karppinen M., Yamauchi H. Evidence for valence fluctuation of Fe in Sr₂FeMoO_{6-w} double perovskite. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 76, no. 20, pp. 2925—2927. DOI: 10.1063/1.126518

14. Sarma D. D., Mahadevan P., Saha–Dasgupta T., Ray S., Kumar A. Electronic Structure of Sr₂FeMoO₆. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, vol. 85, no. 12, pp. 2549—2552. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.2549

15. Niebieskikwiat D., Caneiro A., Sánchez R. D., Fontcuberta J. Oxygen–induced grain boundary effects on magnetotransport properties of Sr₂FeMoO_{6-δ}. *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64, no. 18, pp. 180406–1—4. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.180406

16. Jurca B., Berthon J., Drago N., Berthet P. Influence of successive sintering treatments on high ordered Sr₂FeMoO₆ double perovskite properties. *J. Alloys and Compounds*, 2009, vol. 474, no. 1–2, pp. 416—423. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.06.100

17. MacManus–Driscoll J., Sharma A., Bugoslavsky Y., Branford W., Cohen L. F., Wei M., Reversible low–field magnetoresistance in Sr₂Fe_{2-x}Mo_xO_{6-δ} by oxygen cycling and the role of excess Mo (x > 1) in grain–boundary regions. *Advanced Materials*, 2006, vol. 18, no. 7, pp. 900—904. DOI: 10.1002/adma.200501277

18. Matsuda Y., Karppinen M., Yamazaki Y., Yamauchi H. Oxygen–vacancy concentration in A₂MgMoO_{6-δ} double–perovskite oxides. *J. Solid State Chemistry*, 2009, vol. 182, no. 7, pp. 1713—1716. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.04.016

19. Sharma A., MacManus–Driscoll J. L., Branford W., Bugoslavsky Y., Cohen L. F., Rager J. Phase stability and optimum oxygenation conditions for Sr₂FeMoO₆ formation. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 87, no. 11, pp. 112505–1—3. DOI: 10.1063/1.2048810

20. Kircheisen R., Töpfer J. Nonstoichiometry, point defects and magnetic properties in Sr₂FeMoO_{6-δ} double perovskites. *J. Solid State Chemistry*, 2012, vol. 185, pp. 76—81. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.10.043

21. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL—a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X–ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.*, 1996, vol. 29, no. 3, pp. 301—303. DOI: 10.1107/S0021889895014920

22. Rodríguez–Carvajal J. *Recent developments of the program FULLPROF. Commission on powder diffraction (IUCr)*. Newsletter, 2001, vol. 26, pp. 12—19.

23. Merzhanov A. G., Barzykin V. V., Shteinberg A. S., Gontkovskaya V. T. Methodological Principles in studying chemical reaction kinetics under conditions of programmed heating. *Thermochimica Acta*, 1977, vol. 21, no. 3, pp. 301—332. DOI: 10.1016/0040-6031(77)85001-6

24. Sánchez–Rodríguez D., Eloussifi H., Farjas J., Roura P., Dammak M. Thermal gradients in thermal analysis experiments: Criteria to prevent inaccuracies when determining sample temperature and kinetic parameters. *Thermochimica Acta*, 2014, vol. 589, pp. 37—46. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.001

Acknowledgments. The support of the work in frames of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) project no. SE 2714/2–1 and the European project H2020–MSCA–RISE–2017–778308–SPIN–MULTIFILM is gratefully acknowledged.

Received March 14, 2018

Nikolay A. Kalanda^{1,§}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher (kalanda@physics.by)

[§] Corresponding author