

УДК 621.315

## Фазовые превращения при кристаллизации $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$

© 2019 г. Н. А. Каланда<sup>1,§</sup>, А. Л. Гурский<sup>2</sup>, М. В. Ярмолич<sup>1</sup>,  
И. А. Бобриков<sup>3</sup>, О. Ю. Иваньшина<sup>3</sup>, С. В. Сумников<sup>3</sup>, А. В. Петров<sup>1</sup>, F. Maia<sup>4</sup>,  
А. Л. Желудкевич<sup>1</sup>, С. Е. Демьянов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси  
по материаловедению НАН Беларуси, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Беларусь

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки, д. 6, Минск, 220013, Беларусь

<sup>3</sup> Лаборатория нейтронной физики им. И. М. Франка,  
Объединенный институт ядерных исследований,  
ул. Жолио-Кюри, д. 6, Дубна, 141980, Россия

<sup>4</sup> Smallmatek – Small Materials and Technologies, Lda.,  
Rua dos Canhas, Aveiro 3810-075, Portugal

**Аннотация.** Исследована последовательность фазовых превращений в процессе кристаллизации  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  из стехиометрической смеси простых оксидов  $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ . Установлено, что фазообразование хромомолибдата стронция протекает через ряд последовательно-параллельных стадий. Согласно данным дифференциально-термического и термогравиметрического анализов, обнаружено, что в температурном диапазоне 300—1300 К наблюдается пять ярко выраженных эндотермических эффектов. При изучении последовательности фазовых превращений в процессе синтеза двойного перовскита обнаружено, что основными сопутствующими соединениями являются  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$ . При этом замечено, что с ростом температуры отжига от 300 до 1270 К в исходной смеси первоначально и практически одновременно появляются сложные соединения  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{SrCrO}_3$  (350—550 К), а затем и  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  (600—750 К). Показано, что с последующим увеличением температуры в интервале температур 940—1100 К концентрация фаз  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{SrCrO}_3$  резко падает с появлением и ростом двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ . При этом в интервале температур до 1120—1190 К основные рентгеновские рефлексы фазы  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  уменьшаются незначительно, тогда как интенсивность рентгеновских рефлексов фаз  $\text{SrCrO}_3$  и  $\text{SrMoO}_4$  снижается существенно больше и их содержание в образце при температуре 1170 К составляет не более 7,9 %. Анализ амплитудных значений производной степени превращения фаз  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$ , при которых скорости их кристаллизации максимальны, показал, что для  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  величина  $|(d\alpha/dt)|_{\max}$  соответствует наибольшей температуре  $T = 1045$  К. Это указывает на наличие кинетических трудностей при образовании фазы  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$ , которая в дальнейшем не исчезает, а при ее появлении наблюдается замедление роста двойного перовскита. На основании результатов, полученных при изучении динамики фазовых превращений для формирования однофазного  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  со сверхструктурным упорядочением Cr/Mo и улучшенными магнитными характеристиками, были применены прекурсоры  $\text{SrCrO}_3$  и  $\text{SrMoO}_4$  с использованием комбинированных режимов нагрева.

**Ключевые слова:** двойной перовскит, дифференциально-термический анализ, термогравиметрический анализ, последовательность фазовых превращений, скорость кристаллизации

### Введение

Сложные оксиды со структурой двойного перовскита представляют собой уникальный класс

материалов, обладающих рядом «экзотических» свойств, таких как ферромагнетизм с высокими значениями температуры Кюри  $T_C$  и полуметаллическая [1—3]. Такие материалы перспективны с

**Каланда Николай Александрович**<sup>1,§</sup> — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: kalanda@physics.by; **Гурский Александр Леонидович**<sup>2</sup> — доктор физ.-мат. наук профессор, e-mail: gurskii@bsuir.by; **Ярмолич Марта Викторовна**<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: jarmolich@physics.by; **Бобриков Иван Анатольевич**<sup>3</sup> — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: bobrikov@nf.jinr.ru; **Иваньшина Ольга Юрьевна**<sup>3</sup> — канд. хим. наук, научный сотрудник, e-mail: oyuivan-shina@mail.ru; **Сумников Сергей Викторович**<sup>3</sup> — инженер, e-mail: sumnikovsv@gmail.com; **Петров Александр Владимирович**<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: petrov@physics.by; **Maia Frederico**<sup>4</sup> — PhD, R&D Director/Diretor de I&D, e-mail: frederico.maia@smallmatek.pt; **Желудкевич Александр Ларионович**<sup>1</sup> — научный сотрудник, e-mail: zheludkevich27@gmail.com; **Демьянов Сергей Евгеньевич**<sup>1</sup> — доктор физ.-мат. наук, заведующий отделом криогенных исследований, e-mail: demyanov@ifttp.bas-net.by

§ Автор для переписки

точки зрения применения в устройствах спинтронике [4—6]. Для создания устройств, работающих при комнатной температуре, требуются материалы с высоким значением температуры Кюри. На данный момент наиболее изученным является ферримагнетик  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  с  $T_C \sim 420$  К, обусловленной непрямым  $\text{Fe}(t_{2g})\text{—O—Mo}(t_{2g})$  взаимодействием [7—9]. Такая же величина  $T_C$  была обнаружена авторами работы [10] для соединения  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  на основании данных нейтронографических исследований. В работе [11] для  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  была получена  $T_C = 458$  К.

Одним из наиболее интересных соединений с упорядоченной структурой двойного перовскита является  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  [12]. Это магнитный оксид, который кристаллизуется в кубической структуре с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ . На основании данных рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено, что в отличие от двойных перовскитов на основе Fe в упорядоченном  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  между катионами  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  не может быть валентной компенсации, поскольку  $\text{Cr}^{3+}$  может находиться только в  $3+$  состоянии [13—16]. Из-за большой разницы в ионных радиусах между катионами  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3$ ,  $S = 3/2$ ) и  $\text{Mo}^{5+}$  ( $4d^1$ ,  $S = 1/2$ ), регулярное расположение чередующихся октаэдров  $\text{CrO}_6$  и  $\text{MoO}_6$  приводит к антиферромагнитным парам ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$ . Это способствует формированию ферримагнитного упорядочения спинов электронов катионов хрома и молибдена в двойном перовските с температурой перехода  $T_C \sim 470$  К [16].

Несмотря на ряд исследований, проведенных по изучению физико-химических свойств материалов класса  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$  и  $\text{Co}$ ) [16—18], на текущий момент мало информации по соединению  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ , что связано со сложностью его получения. В публикациях есть сведения о получении хромомолибдата стронция методом твердофазных реакций с последующим использованием высокотемпературного синтеза в восстановительной газовой среде [12—14, 19]. При анализе накопленных данных, полученных рядом авторов, установлена многостадийность процесса кристаллизации  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ , что обусловлено сложностью фазовых превращений [12, 19, 20]. Получить однофазное соединение с заданной анионной и катионной дефектностью проблематично, поэтому свойства  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ , полученного различными исследователями, отличаются [12, 19—21]. Этот факт указывает на невоспроизводимость свойств ферримагнетика, что обусловлено неконтролируемостью процессов дефектообразования в структуре двойного перовскита [22—24]. На основании анализа результатов работ [12, 19, 20, 22, 24] обнаружено, что получение однофазного  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  является сложной задачей ввиду присутствия побочных фаз, таких как  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{SrCrO}_3$ , а устранить  $\text{SrMoO}_4$  практически невозможно. Кроме того, наличие вторичных фаз оказывает влияние на общую

картину намагниченности, что ведет к некорректной интерпретации магнитных характеристик порошков  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  [12—15, 19, 21].

В то же время в выполненных исследованиях практически отсутствуют строгие корреляции, связывающие физико-химические свойства материалов с условиями их получения. В этом случае получение однофазного соединения  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  с воспроизводимыми свойствами в условиях контроля процессов дефектообразования не может происходить без анализа фазовых превращений, протекающих в шихте, и изучения кинетики степени превращения двойного перовскита. Поэтому в последнее время внимание исследователей обращено на более глубокие и детальные подходы 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  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ . Ниже рассмотрены корреляции между скоростью фазовых превращений и степенью фазового превращения  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ , что позволило осуществить направленное изменение фазового состава синтезируемой керамики с воспроизводимыми физико-химическими свойствами.

### Образцы и условия эксперимента

В качестве исходных реагентов для изучения последовательности фазовых превращений в соединениях переменного состава  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  использовали реактивы  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$ . Перемешивание и помол стехиометрической смеси исходных реагентов проводили в шаровой мельнице РМ 100 RetschGmbH в спирту в течение 15 ч. Отжижки смеси осуществляли в политермическом режиме при температурах 300—1200 К в потоке 5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  с последующей закалкой при комнатной температуре.

Рентгеновский дифракционный эксперимент *in situ* для отслеживания появления и исчезновения кристаллических фаз в процессе синтеза двойного перовскита из исходной смеси ( $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) выполняли на дифрактометре PANalytical Empyrean в  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении. Аргон-водородную атмосферу создавали постоянным потоком аргон-водородной смеси через высокотемпературную камеру AntonPaar НТК 1200N. Эксперименты проводили в диапазоне температур 290—1270 К со скоростью нагрева 10 К/мин. При этом каждую точку измеряли последовательно по 4 раза при достижении заданной температуры (время экспозиции 2,5 мин). Количественно фазовый состав продуктов твердофазного синтеза определяли на основании данных рентгенофазового анализа (РФА) ме-

тодом Ритвельда с использованием программного обеспечения POWDERCELL [25] и FullProf [26].

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили с использованием измерительного комплекса TG 209 F1 Libra (Netzsch), дифференциально-термический анализ (ДТА) — на установке Setaram Labsys TG–DSC16. ТГА и ДТА образцов осуществляли в интервале температур 300—1270 К при их нагреве со скоростью 1,4 К/мин в потоке аргона.

Магнитные свойства образцов изучали на универсальной установке Cryogenic Limited в температурном диапазоне 4,2—300 К в магнитном поле до 10 Тл.

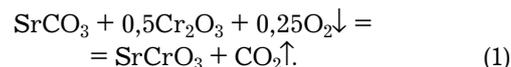
### Результаты и их обсуждение

Анализ данных ТГА и ДТА показал, что при нагреве образца, состоящего из исходных реактивов в стехиометрическом соотношении  $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$  от 300 до 510 К практически не происходит никаких изменений. Согласно данным ТГА, наблюдается незначительное уменьшение его массы ( $\Delta m/m_0 < 1\%$ ), что объясняется наличием химических процессов в шихте, связанных с выделением газообразных продуктов реакции (рис. 1).

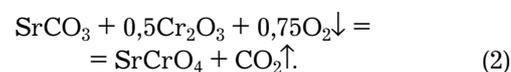
При нагреве до более высоких температур тепловые процессы интенсифицируются, и в температурном диапазоне 300—1300 К наблюдается пять основных ярко выраженных эндотермических эффектов (рис. 2).

Первый эндотермический эффект, начинающийся при температуре 320 К и достигающий минимума при  $T = 353,5$  К, сопровождается уменьшением массы образца ( $\Delta m/m_0 \sim 0,13\%$ ), что, скорее всего, обусловлено выделением газообразных продуктов

реакции, в том числе и  $\text{CO}_2$  за счет разложения карбоната стронция (см. рис. 1 и 2). Так, в температурном интервале существования первого эндотермического эффекта наблюдается кристаллизация соединения  $\text{SrCrO}_3$  в системе  $\text{SrCO}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ , протекающая с выделением углекислого газа и поглощением кислорода, согласно уравнению реакции,



Второй, меньший по величине, эндотермический эффект в смеси исходных реагентов  $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$  с минимумом при  $T = 507,8$  К сопровождается изменением массы шихты ( $\Delta m/m_0 \sim 0,07\%$ ), меньшим, чем для первого эффекта. Он может быть обусловлен одновременно как выделением газообразных продуктов реакций, так и их поглощением. Согласно данным РФА, обнаружено появление и рост фазы  $\text{SrCrO}_4$  (рис. 3) в соответствии с реакцией



Меньшие по величине вторые пики, полученные методами ТГА и ДТА, обусловлены большим количеством поглощаемого кислорода. При дальнейшем увеличении температуры, согласно данным ТГА, в интервале температур 600—750 К отмечено резкое повышение скорости и величины уменьшения массы образца, достигающее экстремума при  $T = 713,8$  К ( $\Delta m/m_0 \sim 0,31\%$ ) (см. рис. 1). При этом следует указать на наличие сателлитного пика с минимумом при  $T = 646,5$  К, указывающего на протекание параллельных химических процессов, имеющих

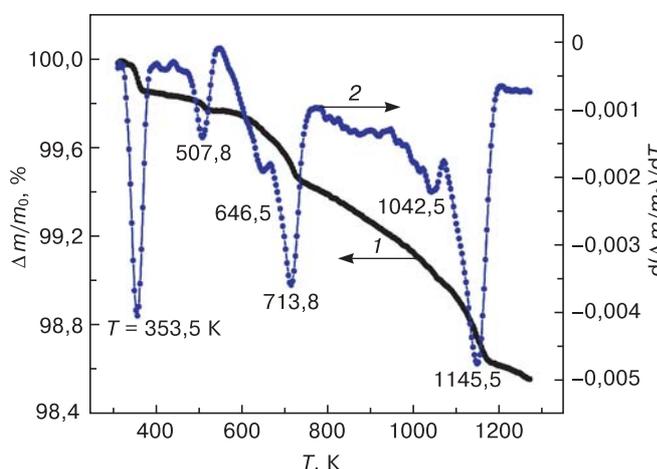


Рис. 1. ТГА–зависимости изменения (1) и скорости изменения (2) нормированной массы смеси  $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ , отожженной в непрерывном потоке 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  со скоростью нагрева 1,4 К/мин в температурном интервале 300—1300 К

Fig. 1. TGA dependences of the change rate of the normalized mass of the  $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$  powder mixture annealed in a continuous 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  flow at a heating rate of 1.4 deg/min in the temperature range 300—1300 K

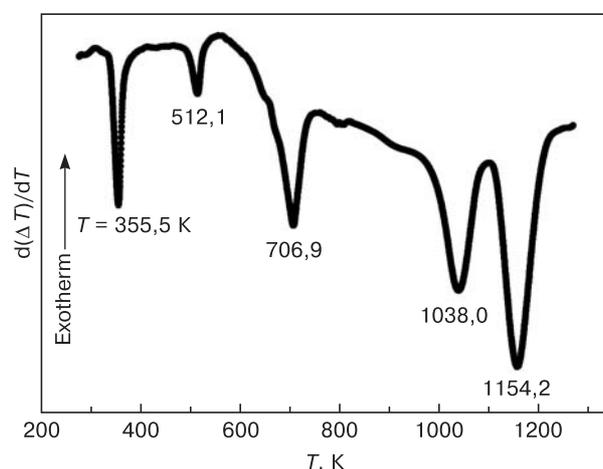
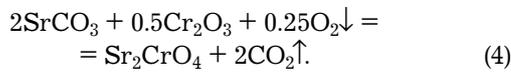


Рис. 2. ДТА–зависимости изменения нормированной массы смеси  $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ , отожженной в непрерывном потоке 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  со скоростью нагрева 1,4 К/мин в температурном интервале 300—1300 К

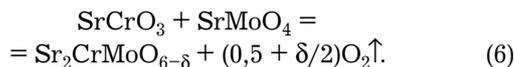
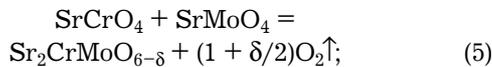
Fig. 2. DTA dependences of the change of the normalized mass of the  $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$  powder mixture annealed in a continuous 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  flow at a heating rate of 1.4 deg/min in the temperature range 300—1300 K

различное количество выделяемых и поглощаемых газообразных продуктов реакции. Тем не менее, по данным ДТА, третий ярко выраженный экстремум, наблюдаемый при  $T = 706,9$  К, — одиночный (см. рис. 2). Анализ данных РФА показал, что нагрев смеси в интервале температур 600—750 К приводит к уменьшению количества фаз  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  с одновременным появлением и ростом соединений  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$ :



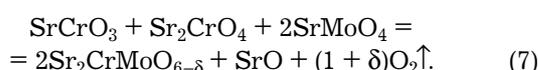
Данные химические процессы протекают с одновременным выделением углекислого газа (3)—(4).

В температурном интервале 940—1100 К существования четвертого эндотермического эффекта в смеси исходных реагентов с минимумом при  $T = 1038$  К наблюдается незначительное увеличение потери массы образцом, достигающее  $\Delta m/m_0 \sim 0,30\%$  при  $T = 1042,5$  К (см. рис. 1 и 2). При изучении фазового состава образца обнаружено появление твердого раствора  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  (см. рис. 3). В этом случае протекание химической реакции с образованием хромомолибдата стронция осуществляется в соответствии со следующими химическими реакциями:



По мере повышения температуры увеличивается содержание двойного перовскита, а концентрация фаз  $\text{SrCrO}_4$  и  $\text{SrCrO}_3$ , соответственно, уменьшается. Можно предположить, что в качестве активных центров для появления зародышей новой фазы  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  выступает поверхность фаз  $\text{SrCrO}_4$  и  $\text{SrCrO}_3$ , на которой реализуется процесс диссоциации, сопровождающийся исчезновением  $\text{SrCrO}_4$  и  $\text{SrCrO}_3$  во время роста  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ .

С увеличением температуры до 1154,2 К в области существования пятого эндотермического эффекта основные рефлекссы фазы  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  уменьшаются незначительно, тогда как рефлекссы фаз  $\text{SrCrO}_3$  и  $\text{SrMoO}_4$  — существенно больше, и их содержание в образце при температуре 1170 К составляло не более 7,9 % (см. рис. 2 и 3). Этот процесс может быть описан реакцией



При этом основные рентгеновские рефлекссы фазы  $\text{SrO}$  отсутствовали, а соединения  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$

практически не уменьшались. Можно предположить, что образовавшийся оксид стронция быстро вступает в реакцию с оксидом хрома стронция с протеканием следующей реакции:



Образцы, нагретые до температур 1200 и 1270 К, согласно данным РФА, качественно одинаковы и различаются только их количественным составом. Так, состав образца, нагретого до  $T = 1200$  К, имеет следующее количественное соотношение фаз:  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  — 47,2 %,  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  — 23,6 %,  $\text{SrMoO}_4$  — 29,2 %. При дальнейшем увеличении температуры до 1270 К состав меняется в сторону увеличения содержания двойного перовскита до значений  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  — 73,8 % и уменьшения фаз  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  — 15,3 % и  $\text{SrMoO}_4$  — 10,9 %.

В интервале температур 1200—1270 К масса образца практически не меняется, в то время как присутствует незначительный тепловой эффект и образец остается неоднородным. Это указывает на

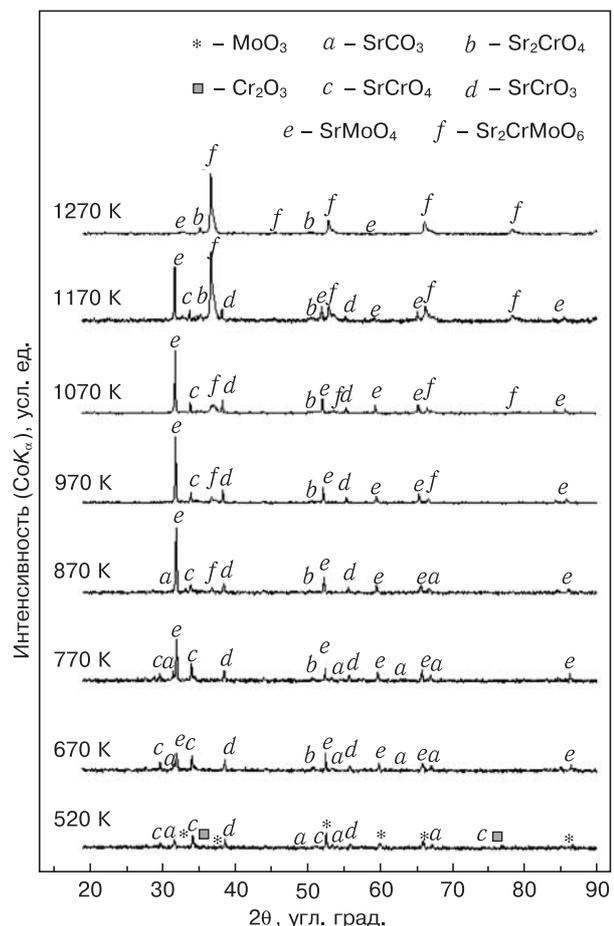


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы смеси  $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ , снятые *in situ* в  $\text{Ar}/\text{H}_2$  среде при скорости нагрева 10 К/мин, представленные в диапазоне температур 520—1270 К

Fig. 3. XRD patterns of the  $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$  mixture, taken *in situ* in the  $\text{Ar}/\text{H}_2$  medium at a heating rate of 10 deg/min, presented at the temperature range 520—1270 K

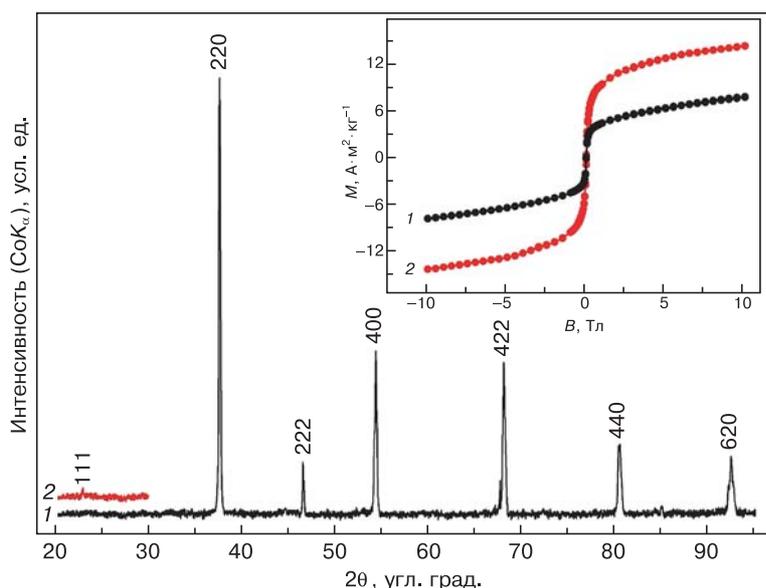


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы однофазных образцов  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ :  
1 – синтез при  $T = 1470$  К в потоке 5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  в течение 24 ч ;  
2 – синтез при комбинированных режимах нагрева.  
Вставка — полевые зависимости намагниченности однофазных образцов  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$

Fig. 4. XRD patterns of the single-phase  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  samples: synthesized at  $T = 1470$  K in the 5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  flow during 24 h (1); synthesized at combined modes (2). Inset: field dependences of the magnetization of the single-phase  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  samples

затруднение протекания твердофазных реакций с образованием твердого раствора  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ . Однофазный хромомолибдат стронция без сверхструктурного упорядочения удалось синтезировать лишь при  $T = 1470$  К в потоке 5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  в течение 24 ч (рис. 4, кривая 1). При этом намагниченность насыщения составляет  $M_{\text{нас}} = 7,8 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  при  $T = 7$  К в магнитном поле с индукцией  $B \geq 6$  Тл (рис. 4, вставка).

Так как в исходной шихте при ее отжиге сложные оксиды  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  являются сопутствующими практически во всем температурном интервале синтеза хромомолибдата стронция и плохо растворяются, то для их устранения необходимо изучить динамику степени их превращения  $\alpha(T)$  (рис. 5). На основании полученных данных нужно отработать режимы синтеза однофазного соединения, при которых происходило бы максимально быстрое растворение  $\text{SrCrO}_3$  и  $\text{SrMoO}_4$  без образования  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  с появлением и ростом однофазного соединения хромомолибдата стронция со сверхструктурным упорядочением Cr/Mo.

При изучении зависимости  $d\alpha/dt = f(T)$  замечено, что амплитудные значения производной степени превращения фаз  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  соответствуют температурам  $T_1 = 920$  К,  $T_2 = 990$  К и  $T_3 = 1045$  К соответственно, при которых скорости их кристаллизации максимальны (см. рис. 5, б). Так как  $T_3 > T_2 > T_1$ , то данное обстоятельство указывает на наличие более значительных кинетических труд-

ностей при образовании фазы  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$ , которая в дальнейшем не исчезает, а при ее появлении наблюдается замедление роста двойного перовскита.

Следовательно, для уменьшения процессов фазообразования и увеличения скорости разложения промежуточных продуктов реакции  $\text{SrCrO}_3$  и  $\text{SrMoO}_4$ , а также во избежание образования фазы  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  при кристаллизации твердого раствора  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  следует учитывать динамику фазовых превращений и применять комбинированные условия нагрева. Так, анализ температурной зависимости  $\alpha = f(T)$  показал, что при повышении температуры степень превращения  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  увеличивается и при  $T = 1070$  К достигает максимальных значений. При этом для температур выше 1200 К наблюдается замедление скорости роста двойного перовскита. Обнаруженное поэтапное изменение скорости роста  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  с присутствием экстремума функции  $(d\alpha/dt)_{\text{max}} = 0,07$  при  $T = 1070$  К обусловлено образованием промежуточ-

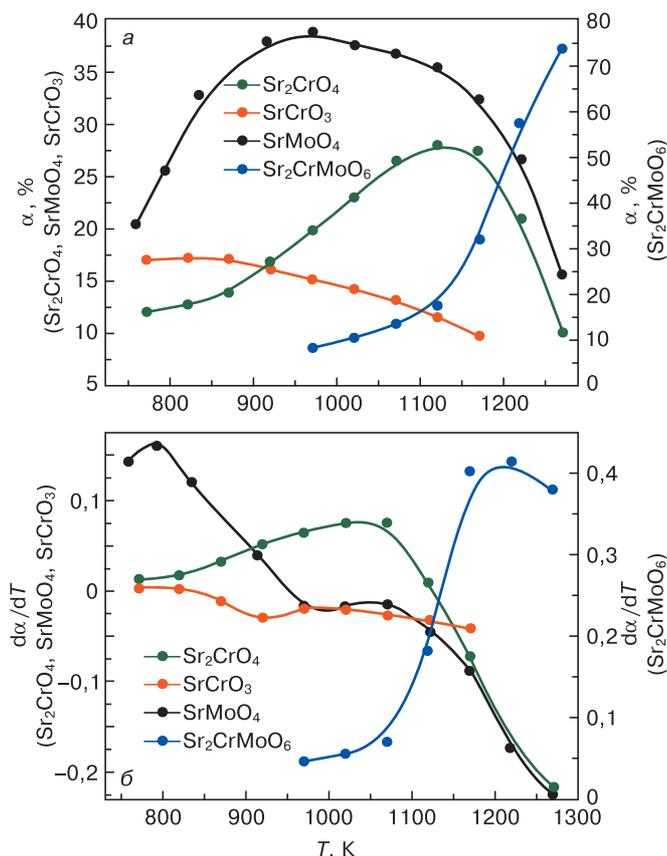


Рис. 5. Температурные зависимости степени превращения  $\alpha$  (а) и их производные  $d\alpha/dT$  (б) соединений  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$

Fig. 5. Temperature dependences of the degree of conversion,  $\alpha$  (a) and their derivatives,  $d\alpha/dT$  (б), for  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  and  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  compounds

ных продуктов реакции, уменьшающих коэффициенты химической диффузии реагентов в реакционную зону. Исходя из того, что мы имеем дело с последовательно-параллельными реакциями, идущими одновременно с образованием различных продуктов и прежде всего  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$ , то скорости протекания процессов будут определяться более медленной стадией. Можно предположить, что лимитирующей стадией при кристаллизации  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  в высокотемпературной области ( $T \geq 1070$  К) является растворение фазы  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$ . Поэтому для повышения скорости роста  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  необходимо добиться уменьшения диффузионного пути исходных реагентов в реакционную зону за счет устранения промежуточных продуктов реакций при кристаллизации двойного перовскита.

На основании приведенных выше данных для получения однофазного твердого раствора со сверхструктурным упорядочением Cr/Mo синтез осуществляли из прекурсоров  $\text{SrCrO}_3$  и  $\text{SrMoO}_4$  с использованием комбинированных режимов нагрева.

1. На первом этапе проводили предварительный синтез при  $T = 1070$  К в течение 15 ч. При этой температуре, согласно реакции (6), наблюдается  $|(d\alpha/dt)|_{\text{max}} = 0,07$  для твердого раствора  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ .

2. На втором этапе для увеличения реакционной способности смеси и диффузионной подвижности реагентов измельчали образовавшийся слой продукта реакции, гомогенизировали и достигали высокой дисперсности шихты путем тонкого вибропомола в спирту в течение 2 ч.

3. На третьем этапе с целью максимально быстрого разложения прекурсоров  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{SrCrO}_3$  и достижения значений степени превращения  $\alpha = 100\%$  для  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ , а также во избежание образования  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  синтез осуществляли при  $T = 1170$  К в течение 15 ч с последующим нагревом до  $T = 1200$  К, так как в таких условиях были достигнуты максимальные значения степени превращения двойного перовскита.

В результате использования комбинированных режимов синтеза удалось получить однофазное соединение  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  с наличием сверхструктурного упорядочения катионов хрома и молибдена (см. рис. 4, кривая 2). При этом намагниченность насыщения составляет  $M_{\text{нас}} = 14,4 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  при  $T = 7$  К в магнитном поле с индукцией  $B \geq 6$  Тл (см. рис 4, вставка).

### Заключение

При рассмотрении последовательности фазовых превращений в ходе кристаллизации хромомолибдата стронция из оксидов  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}$  обнаружено, что основными сопутствующими соединениями являются  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$ .

При этом замечено, что с ростом температуры отжига от 300 до 1270 К в исходной смеси первоначально и практически одновременно появляются сложные соединения  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{SrCrO}_3$  (350—550 К), а затем  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  (600—750 К). С последующим увеличением температуры обнаружено, что в интервале температур 940—1100 К концентрация фаз  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{SrCrO}_3$  резко падает с появлением и ростом двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ . При изучении температурной зависимости  $d\alpha/dt = f(T)$  установлено, что амплитудные значения производной степени превращения фаз  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  соответствуют температурам 920, 990 и 1045 К, при которых скорости их кристаллизации максимальны. Наибольшая температура кристаллизации характерна для  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$ , что указывает на наличие значительных кинетических трудностей при образовании этой фазы, которая в дальнейшем не исчезает и замедляет рост двойного перовскита. На основании изучения динамики фазовых превращений для получения однофазного  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  со сверхструктурным упорядочением Cr/Mo были использованы прекурсоры  $\text{SrCrO}_3$  и  $\text{SrMoO}_4$  с использованием комбинированных режимов нагрева.

### Библиографический список

- Serrate D., De Teresa J. M., Ibarra M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2007. V. 19, Iss. 2. P. 023201. DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201
- Rubi D., Frontera C., Roig A., Nogués J., Muñoz J. S., Fontcuberta J. A new approach to increase the Curie temperature of Fe–Mo double perovskites // *Materials Science and Engineering: B*. 2006. V. 126, Iss. 2–3. P. 139–142. DOI: 10.1016/j.mseb.2005.09.013
- 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. 0944191–1–0944191–1. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094419
- 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 // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6, N 21. P. 19201–19206. DOI: 10.1021/am5052125
- Fontcuberta J., Balcels L., Bibes M., Navarro J., Frontera C., Santiso J., Fraxedas J., Martinez B., Nadolski S., Wojcik M., Jedryka E., Casanove M. J. Magnetoresistive oxides: new developments and applications // *J. Magn. Magn. Mat.*, 2002. V. 242–245, Pt 1. P. 98–104. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)01208-2
- Balcels L., Calvo E., Fontcuberta J. Room-temperature anisotropic magnetoresistive sensor based on manganese perovskite thick films // *J. Magn. Magn. Mat.* 2002. V. 242–245, Pt 2. P. 1166–1168. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)01292-6
- 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, N 12. P. 2549–2552. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.2549
- Kalanda N. A., Kovalev L. V., Waerenborgh J. C., Soares M. R., Zheludkevich M. L., Yarmolich M. V., Sobolev N. A. Interplay of superstructural ordering and magnetic properties of the  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  double perovskite // *Science Advanced Materials*. 2015. V. 7, N 3. P. 446–454. DOI: 10.1166/sam.2015.2134
- Kalanda N., Turchenko V., Karpinsky D., Demyanov S., Yarmolich M., Balasoiu M., Lupu N., Tyutyunnikov S., Sobolev N. The role of the Fe/Mo cations ordering degree and oxygen non-stoichiometry on the formation of the crystalline and magnetic structure of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  // *Phys. Status Solidi B*. 2019. V. 256, Iss. 5. P. 1800278–1–1800278–7. DOI: 10.1002/pssb.201800278
- Auth N., Jakob G., Westerburg W., Ritter C., Bonn I., Felser C., Tremel W. Crystal structure and magnetism of the double

- perovskites  $A_2\text{FeReO}_6$  ( $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) // *J. Magn. Magn. Mat.* 2004. V. 272–276. P. E607–E608. DOI: 10.1016/j.jmmm.2003.12.484
11. Philipp J. B., Majewski P., Alff L., Erb A., Gross R., Graf T., Brandt M. S., Simon J., Walther T., Mader W., Topwal D., Sarma D. D. Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Sr, Ba, and Ca}$ ) // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68, Iss. 14. P. 144431. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.144431
  12. Zeng Z., Fawcett I. D., Greenblatt M., Croft M. Large magnetoresistance in double perovskite  $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_{6-\delta}$  // *Materials Research Bulletin.* 2001. V. 36, Iss. 3–4. P. 705–715. DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00520-7
  13. Seung-Iel Park, Hong Joo Ryu, Sung Baek Kim, Bo Wha Lee, Chul Sung Kim. Neutron diffraction and magnetic properties of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{MoO}_6$  // *Phys. B: Condens. Matter.* 2004. V. 345, Iss. 1–4. P. 99–102. DOI: 10.1016/j.physb.2003.11.032
  14. Wang J., Liu G., Zhong W., Du Y. Magnetic inhomogeneity and valence state in  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  double perovskite // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93, Iss. 1. P. 471–474. DOI: 10.1063/1.1524710
  15. Ngantso G. D., Benyoussef A., El Kenz A., Naji S. Study of the magnetic properties and phase transitions of  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  by mean-field approximation // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. V. 28, Iss. 8. P. 2589–2596. DOI: 10.1007/s10948-015-3077-7
  16. Patterson F. K., Moeller C. W., Ward R. Magnetic oxides of molybdenum (V) and tungsten (V) with the ordered perovskite structure // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2, N 1. P. 196–198. DOI: 10.1021/ic50005a050
  17. Chan T. S., Liu R. S., Hu S. F., Lin J. G. Structure and physical properties of double perovskite compounds  $\text{Sr}_2\text{FeMO}_6$  ( $M = \text{Mo, W}$ ) // *Materials Chemistry and Physics.* 2005. V. 93, Iss. 2–3. P. 314–319. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.03.060
  18. Moritomo Y., Xu Sh., Machida A., Akimoto T., Nishibori E., Takata M., Sakata M. Electronic structure of double-perovskite transition-metal oxides // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61, Iss. 12, P. R7827. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.R7827
  19. Arulraj A., Ramesha K., Gopalakrishnan J., Rao C. N. R. Magnetoresistance in the double perovskite  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  // *J. Solid State Chemistry.* 2000. V. 155, Iss. 1. P. 233–237. DOI: 10.1006/jssc.2000.8939
  20. Philipp J. B., Reisinger D., Schonecke M., Marx A., Erb A., Alff L., Gross R., Klein J. Spin-dependent transport in the double-perovskite  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79, Iss. 22. P. 3654–3656. DOI: 10.1063/1.1421227
  21. Li Q. F., Zhu X. F., Chen L. F. First-principles investigations of disorder effects on electronic structure and magnetic properties in  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008. V. 20, N 25. P. 255230. DOI: 10.1088/0953-8984/20/25/255230
  22. Geprägs S., Czeschka F. D., Opel M., Goennenwein S. T. B., Yu W., Mader W., Gross R. Epitaxial growth and magnetic properties of  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  thin films // *J. Magn. Magn. Mat.* 2009. V. 321, Iss. 13. P. 2001–2004. DOI: 10.1016/j.jmmm.2008.12.029
  23. Yarmolich M., Kalanda N., Demyanov S., Fedotova Ju., Bayev V., Sobolev N. Charge ordering and magnetic properties in nanosized  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  powders // *Phys. Status Solidi B.* 2016. V. 253, Iss. 11. P. 2160–2166. DOI: 10.1002/pssb.201600527
  24. Ritter C., Blasco J., De Teresa J. M., Serrate D., Morellon L., Garcia J., Ibarra M. R. Structural and magnetic details of 3d-element doped  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.75}\text{T}_{0.25}\text{MoO}_6$  // *Solid State Sciences.* 2004. V. 6, Iss. 5. P. 419–431. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2004.02.007
  25. 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
  26. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF // In: Commission on powder diffraction (IUCr) // *Newsletter.* 2001. V. 26. P. 12–19. URL: <https://www.fkf.mpg.de/4112052/cpd26.pdf>

*Авторы работы признательны за поддержку данного исследования в рамках проекта программы ЕС «Горизонт–2020» (H2020–MSCA–RISE–2018–823942 – FUNCOAT) и проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф18Д–009.*

*Статья поступила в редакцию 14 декабря 2019 г.*

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2019, vol. 22, no. 3, pp. 149—157.  
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-149-157

### Phase transformation during $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ synthesis

N. A. Kalanda<sup>1,§</sup>, A. L. Gurskii<sup>2</sup>, M. V. Yarmolich<sup>1</sup>, I. A. Bobrikov<sup>3</sup>, O. Yu. Ivanshina<sup>3</sup>, S. V. Sumnikov<sup>3</sup>,  
A. V. Petrov<sup>1</sup>, F. Maia<sup>4</sup>, A. L. Zheludkevich<sup>1</sup>, S. E. Demyanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Scientific–Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus,  
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 P. Brovka Str., Minsk 220013, Belarus

<sup>3</sup>I.M. Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research,  
6 Joliot–Curie Str., Moscow Region, Dubna 141980, Russia

<sup>4</sup>Smallmatek – Small Materials and Technologies, Lda.,  
Rua dos Canhas, Aveiro 3810–075, Portugal

**Abstract.** The sequence of phase transformations in the process of crystallization of the  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  by the solid–phase technique from a stoichiometric mixture of simple oxides  $\text{SrCO}_3 + 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ , has been investigated. It was determined that the synthesis of the strontium chrome–molybdate proceeds through a series of sequential–parallel stages. By means of the differential thermal analysis and thermogravimetric analysis data, it has been established that five clearly expressed endothermal effects were observed in the temperature range 300—1300 K. It was found that during the studies of the phase transformations sequence in the process of the double perovskite synthesis,  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_4$  and  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  are the main concomitant compounds. Herewith, it has been observed that with the annealing temperature increase from 300 to 1270 K, the complex compounds  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{SrCrO}_3$  (350—550 K) and  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  (600—750 K) are emerging initially and practically simultaneously. It has been revealed with a subsequent temperature increase that in the temperature range 940—1100 K, the  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  and  $\text{SrCrO}_3$  phase concentration dramatically drops with the emerging and growth of the  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  double perovskite. With that in the range up to 1120—1190 K, the main XRD reflexes intensity for the  $\text{SrCrO}_3$  and  $\text{SrMoO}_4$  lowers substantially, and their content in the samples at 1170 K is no more than 7,9 %. During a consideration of the derivative of the  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_4$  and  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  phase transformation degree  $(|d\alpha/dt|)_{\max}$ , at which their crystallization rates are maximal, it has been determined that  $(|d\alpha/dt|)_{\max}$  for the  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  corresponds to the maximal temperature 1045 K, which indicates the presence of considerable kinetic difficulties at the formation of the  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  phase. Thereafter this phase does not disappear and at its appearance the slowing down of the double perovskite growth takes place. On the base of investigations of the phase transformations dynamics for the obtaining of the single–phase  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  compound with the superstructural ordering of the Cr/Mo cations and improved magnetic characteristics, the  $\text{SrCrO}_3$  and  $\text{SrMoO}_4$  precursors were used with combined heating modes.

**Keywords:** double perovskite, differential thermal analysis, thermogravimetric analysis, sequence of phase transformations, crystallization rate

#### References

1. Serrate D., De Teresa J. M., Ibarra M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, vol. 19, no. 2, p. 023201. DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201
2. Rubi D., Frontera C., Roig A., Nogués J., Muñoz J. S., Fontcuberta J. A new approach to increase the Curie temperature of Fe–Mo double perovskites. *Materials Science and Engineering: B*, 2006, vol. 126, no. 2–3, pp. 139—142. DOI: 10.1016/j.mseb.2005.09.013
3. 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, vol. 73, no. 9, pp. 0944191–1—0944191–1. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094419
4. 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. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, no. 21, pp. 19201—19206. DOI: 10.1021/am5052125

5. Fontcuberta J., Balcells L., Bibes M., Navarro J., Frontera C., Santiso J., Fraxedas J., Martínez B., Nadolski S., Wojcik M., Jedryka E., Casanove M. J. Magnetoresistive oxides: new developments and applications. *J. Magn. Magn. Mat.*, 2002, vol. 242–245, pt 1, pp. 98—104. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)01208-2
6. Balcells L., Calvo E., Fontcuberta J. Room–temperature anisotropic magnetoresistive sensor based on manganese perovskite thick films. *J. Magn. Magn. Mat.*, 2002, vol. 242–245, pt 2, pp. 1166—1168. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)01292-6
7. 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, vol. 85, no. 12, pp. 2549—2552. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.2549
8. Kalanda N. A., Kovalev L. V., Waerenborgh J. C., Soares M. R., Zheludkevich M. L., Yarmolich M. V., Sobolev N. A.

#### Information about authors:

**Nikolay A. Kalanda**<sup>1,§</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher (kalanda@physics.by); **Alexander L. Gurskii**<sup>2</sup>: Dr. Sci. (Eng.), Professor (gurskii@bsuir.by); **Marta V. Yarmolich**<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (jarmolich@physics.by); **Ivan A. Bobrikov**<sup>3</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (bobrikov@nf.jinr.ru); **Olga Yu. Ivanshina**<sup>3</sup>: Cand. Sci. (Chem.), Researcher (oyuivanshina@mail.ru); **Sergey V. Sumnikov**<sup>3</sup>: Engineer (sumnikovsv@gmail.com); **Alexander V. Petrov**<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.) Senior Researcher (petrov@physics.by); **Frederico Maia**<sup>4</sup>: PhD, R&D Director/Diretor de I&D (frederico.maia@smallmatek.pt); **Aliaksandr L. Zheludkevich**<sup>1</sup>: Researcher (zheludkevich27@gmail.com); **Sergey E. Demyanov**<sup>1</sup>: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Department of Cryogenic Research (demyanov@ifftp.bas-net.by)

§ Corresponding author

- Interplay of superstructural ordering and magnetic properties of the  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  double perovskite. *Science Advanced Materials*, 2015, vol. 7, no. 3, pp. 446—454. DOI: 10.1166/sam.2015.2134
9. Kalanda N., Turchenko V., Karpinsky D., Demyanov S., Yarmolich M., Balasoiu M., Lupu N., Tyutyunnikov S., Sobolev N. The role of the Fe/Mo cations ordering degree and oxygen non-stoichiometry on the formation of the crystalline and magnetic structure of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . *Phys. Status Solidi B*, 2019, vol. 256, no. 5, pp. 1800278—1—1800278—7. DOI: 10.1002/pssb.201800278
  10. Auth N., Jakob G., Westerburg W., Ritter C., Bonn I., Felser C., Tremel W. Crystal structure and magnetism of the double perovskites  $\text{A}_2\text{FeReO}_6$  (A = Ca, Sr, Ba). *J. Magn. Magn. Mat.*, 2004, vol. 272—276, pp. E607—E608. DOI: 10.1016/j.jmmm.2003.12.484
  11. Philipp J. B., Majewski P., Alff L., Erb A., Gross R., Graf T., Brandt M. S., Simon J., Walther T., Mader W., Topwal D., Sarma D. D. Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite  $\text{A}_2\text{CrWO}_6$  (A = Sr, Ba, and Ca). *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 68, no. 14, p. 144431. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.144431
  12. Zeng Z., Fawcett I. D., Greenblatt M., Croft M. Large magnetoresistance in double perovskite  $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_{6-\delta}$ . *Materials Research Bulletin*, 2001, vol. 36, no. 3—4, pp. 705—715. DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00520-7
  13. Seung-Iel Park, Hong Joo Ryu, Sung Baek Kim, Bo Wha Lee, Chul Sung Kim. Neutron diffraction and magnetic properties of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{MoO}_6$ . *Phys. B: Condens. Matter*, 2004, vol. 345, no. 1—4, pp. 99—102. DOI: 10.1016/j.physb.2003.11.032
  14. Wang J., Liu G., Zhong W., Du Y. Magnetic inhomogeneity and valence state in  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  double perovskite. *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 93, no. 1, pp. 471—474. DOI: 10.1063/1.1524710
  15. Ngantso G. D., Benyoussef A., El Kenz A., Naji S. Study of the magnetic properties and phase transitions of  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  by mean-field approximation. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2015, vol. 28, no. 8, pp. 2589—2596. DOI: 10.1007/s10948-015-3077-7
  16. Patterson F. K., Moeller C. W., Ward R. Magnetic oxides of molybdenum (V) and tungsten (V) with the ordered perovskite structure. *Inorg. Chem.*, 1963, vol. 2, no. 1, pp. 196—198. DOI: 10.1021/ic50005a050
  17. Chan T. S., Liu R. S., Hu S. F., Lin J. G. Structure and physical properties of double perovskite compounds  $\text{Sr}_2\text{FeMO}_6$  (M = Mo, W). *Materials Chemistry and Physics*, 2005, vol. 93, no. 2—3, pp. 314—319. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.03.060
  18. Moritomo Y., Xu Sh., Machida A., Akimoto T., Nishibori E., Takata M., Sakata M. Electronic structure of double-perovskite transition-metal oxides. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, no. 12, p. R7827. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.R7827
  19. Arulraj A., Ramesha K., Gopalakrishnan J., Rao C. N. R. Magnetoresistance in the double perovskite  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ . *J. Solid State Chemistry*, 2000, vol. 155, no. 1, pp. 233—237. DOI: 10.1006/jssc.2000.8939
  20. Philipp J. B., Reisinger D., Schonecke M., Marx A., Erb A., Alff L., Gross R., Klein J. Spin-dependent transport in the double-perovskite  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ . *Appl. Phys. Lett.*, 2001, vol. 79, no. 22, pp. 3654—3656. DOI: 10.1063/1.1421227
  21. Li Q. F., Zhu X. F., Chen L. F. First-principles investigations of disorder effects on electronic structure and magnetic properties in  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ . *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, vol. 20, no. 25, p. 255230. DOI: 10.1088/0953-8984/20/25/255230
  22. Geprägs S., Czeschka F. D., Opel M., Goennenwein S. T. B., Yu W., Mader W., Gross R. Epitaxial growth and magnetic properties of  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  thin films. *J. Magn. Magn. Mat.*, 2009, vol. 321, no. 13, pp. 2001—2004. DOI: 10.1016/j.jmmm.2008.12.029
  23. Yarmolich M., Kalanda N., Demyanov S., Fedotova Ju., Bayev V., Sobolev N. Charge ordering and magnetic properties in nano-sized  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  powders. *Phys. Status Solidi B*, 2016, vol. 253, no. 11, pp. 2160—2166. DOI: 10.1002/pssb.201600527
  24. Ritter C., Blasco J., De Teresa J. M., Serrate D., Morellon L., Garcia J., Ibarra M. R. Structural and magnetic details of 3d-element doped  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.75}\text{T}_{0.25}\text{MoO}_6$ . *Solid State Sciences*, 2004, vol. 6, no. 5, pp. 419—431. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2004.02.007
  25. 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
  26. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. In: Commission on powder diffraction (IUCr). *Newsletter*, 2001, vol. 26, pp. 12—19. URL: <https://www.fkf.mpg.de/4112052/cpd26.pdf>
- Acknowledgments.** *The support of the work in frames of the European project H2020–MSCA–RISE–2018–823942 – FUNCOAT and the project of the Belarusian republican foundation for fundamental research No. F18D–009 are gratefully acknowledged.*

Received December 14, 2019

\* \* \*