

УДК 538.9: 539.2: 548.4

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЕЙ И СВЕРХСТРУКТУРНЫМ УПОРЯДОЧЕНИЕМ Fe/Mo В $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

Л.И. ГУРСКИЙ¹, Н.А. КАЛАНДА², М.В. ЯРМОЛИЧ², В.А. ТУРЧЕНКО^{3, 4},
Д.В. КАРПИНСКИЙ², В.А. ЧУМАК², А.В. ПЕТРОВ², А.Л. ЖЕЛУДКЕВИЧ²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

²ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Республика Беларусь

³Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка,
Объединенный институт ядерных исследований, Российская Федерация

⁴Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Украина

Поступила в редакцию 20 октября 2017

Аннотация. Однофазные порошки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo и кислородного индекса δ были получены методом твердофазного синтеза. С помощью рентгенофазового анализа и нейтронографических исследований установлено уменьшение объема элементарной ячейки. Это свидетельствует о повышении ковалентности связи и перераспределения электронной плотности, что способствует увеличению концентрации поляризованных по спину электронов со спинами \downarrow , расположенных в зоне проводимости на $\text{Mo}(t_{2g})\downarrow$ электронных орбиталях. При изучении динамики изменения кислородной нестехиометрии и степени сверхструктурного упорядочения обнаружено, что скорость десорбции кислорода в несколько раз больше, чем скорость упорядочения катионов Fe/Mo.

Ключевые слова: ферромолибдат стронция, сверхструктурное упорядочение катионов, нейтронографические исследования, кислородная нестехиометрия.

Abstract. Single-phase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ powders with various degrees of superstructural ordering of Fe/Mo cations and oxygen index δ were obtained by solid-phase synthesis. With the help of X-ray phase analysis and neutron diffraction studies it has been established that the Fe-O1 and Mo-O2 values decrease with increasing oxygen content and the superstructural ordering of Fe/Mo cations increases, whereas the Fe-O2 and Mo-O1 bond lengths decrease, which leads to a decrease in the crystal lattice parameters and in the unit cell volume accordingly. This indicates an increase in the covalence of the bond along the axis (c), which stimulates the redistribution of the electron density from the (Fe/Mo-O2) layers to the (Fe/Mo-O1) layers and to an increase in the concentration of spin-polarized electrons with spins \downarrow , which are located in the conduction band on $\text{Mo}(t_{2g})\downarrow$ electron orbitals. When studying the dynamics of the change in oxygen non-stoichiometry and the degree of superstructural ordering it was found that the rate of desorption of oxygen is several times larger than the rate of Fe/Mo cations ordering.

Keywords: strontium ferromolybdate, superstructural ordering of cations, neutron diffraction studies, oxygen non-stoichiometry.

Doklady BGUIR. 2017, Vol. 110, No. 8, pp. 54-59

**Interrelation between oxygen non-stoichiometry
and Fe/Mo superstructural ordering in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$**

**L.I. Hurski, N.A. Kalanda, M.V. Yarmolich, V.A. Turchenko,
D.V. Karpinsky, V.A. Chumak, A.V. Petrov, A.L. Zhaludkevich**

Введение

Существует ряд потенциальных применений материалов на основе двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (SFMO), как, например, энергонезависимая память с произвольным магнитным доступом (MRAM), магнитные головки чтения/записи в жестких дисках, а также

в качестве рабочих элементов в датчиках магнитного поля. Для реализации этих применений требуются структурно совершенные образцы SFMO с высокими значениями температуры Кюри (T_C), намагниченности насыщения, степени спиновой поляризации [1–2] и др. Несмотря на то, что был опубликован ряд сообщений о получении SFMO по различным методикам, при этом электрофизические и магнитные свойства этих материалов, в частности, величина магниторезистивного эффекта при комнатной температуре, до сих пор не достигли теоретически предсказанных значений [2, 3]. Одной из причин, по которой данные материалы, полученные при сходных режимах, не получили широкого распространения, является низкая воспроизводимость их свойств. При этом температура, время спекания, тип и поток газа являются важными параметрами условий кристаллизации, что существенно влияет на содержание кислорода в SFMO. Это свидетельствует о сильной чувствительности соединения к условиям синтеза, от которого в большой степени зависит кислородная стехиометрия ферромолибдата стронция [4, 5].

Известно, что критическая температура начала перехода в ферромагнитное состояние определяется плотностью электронных состояний $N(E)$ вблизи уровня Ферми E_F , которые, в свою очередь, связаны с концентрацией вакансий кислорода δ и их распределением в структуре SFMO [4, 5]. В то же время значения T_C зависят от сверхструктурного упорядочения катионов P и достигают максимальных величин ($T_C \sim 425$ K) при $P \sim 100$ % [4]. Указанная корреляция неоднозначна, так как при постоянном значении δ получаются различные значения T_C и P , что обусловлено не только концентрацией кислородных вакансий, но и их упорядочением в анионной подрешетке SFMO [3–5]. Такое упорядочение характеризуется параметром порядка кислородных вакансий, зависит от температуры и времени отжига и может рассматриваться как один из способов изменения концентрации носителей заряда на уровне Ферми в кристаллографических плоскостях (Fe/Mo-O2).

Поэтому для получения SFMO с оптимальными магнитными и гальваномагнитными свойствами и повышения длительности ресурса эксплуатации приборов на их основе необходимо знание, а также контроль анионного состава образцов и динамики сверхструктурного упорядочения Fe/Mo по катионной подрешетке соединения. Данное обстоятельство приводит к необходимости установления корреляций между кислородной нестехиометрией и степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена, что позволит получать ферромолибдат стронция с воспроизводимыми физико-химическими характеристиками.

Методика эксперимента

Поликристаллические образцы $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ синтезировали методом твердофазного синтеза из частично восстановленных прекурсоров $SrFeO_{3-x}$ и $SrMoO_4$. Прекурсоры получали по обычной керамической технологии из оксидов MoO_3 , Fe_2O_3 и карбоната стронция $SrCO_3$ марки ОСЧ. Помол и перемешивание стехиометрической смеси исходных реагентов проводились в вибромельнице в присутствии спирта в течение 3-х ч. Полученные смеси сушились при температуре 350 K и прессовались в небольшие цилиндры в форме таблеток. При синтезе прекурсоров $SrFeO_{3-x}$ и $SrMoO_4$ предварительный отжиг осуществлялся на воздухе в течение 20 ч при 970 K и 1070 K соответственно. Для повышения однородности шихты использовали вторичный помол. Окончательный синтез при получении соединения $SrFeO_{3-x}$ осуществляли при $T = 1470$ K в течение 20 ч в потоке аргона, а $SrMoO_4$ – при $T = 1470$ K в течение 40 ч при $pO_2 = 0,21 \cdot 10^5$ Па с последующей закалкой на комнатную температуру. Таблетки из исходных реагентов ($SrFeO_{3-x}$ и $SrMoO_4$) стехиометрического состава диаметром 10 мм, толщиной 4–5 мм прессовали и отжигали в потоке газовой смеси 5 % H_2/Ar при 1420 K в течение 5 ч с последующей закалкой на комнатную температуру. Во избежание кинетических трудностей установления термодинамического равновесия исследуемой системы твердое тело–газ часть синтезируемых образцов размельчалась до субмикронных размеров в агатовой ступке с последующей обработкой в вибромельнице в присутствии спирта в течение 1 ч.

Содержание кислорода в исходных образцах $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ определялось взвешиванием до их восстановления и после их полного разложения в потоке смеси газов (30 % водорода и 70 % аргона) при 1473 K в течение 20 ч до простого оксида SrO и металлов Fe и Mo. Установлено, что исходные образцы имели однофазный состав $Sr_2FeMoO_{5,99}$ без сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена. Получение образцов с различным содержанием кислорода осуществлялось путем их отжига при 1420 K в потоке смеси

газов 5 % H_2/Ar в течение 20 ч – A-20 ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,97} - P = 76 \%$), 50 ч – A-50 ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,94} - P = 86 \%$) и 90 часов – A-90 ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,94} - P = 93 \%$).

Характер десорбции кислорода в ферромолибдате стронция изучался с использованием измерительного комплекса Setaram Labsys TG–DSC16 при температуре нагрева 2 град/мин в интервале 300–1420 К. Образцы выдерживались до установления термодинамического равновесия с газовой средой, а затем охлаждались до комнатной температуры в непрерывном потоке газовой смеси 5 % H_2/Ar . Признаком достижения термодинамического равновесия служило отсутствие изменения массы образца при фиксированной температуре образцов. Масса образцов контролировалась взвешиванием с точностью $\pm 3 \times 10^{-5}$ г.

Для изучения кристаллической и магнитной структуры были проведены нейтронные исследования образцов SFMO при температуре 310 К на Фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) на импульсном реакторе ИБР-2 в центре коллективного доступа ОИЯИ (г. Дубна, Россия). На ФДВР используется корреляционный метод набора данных, что обеспечивает исключительно высокую разрешающую способность ($\Delta d/d \approx 0,001$), которая слабо зависит от межплоскостного расстояния в широком интервале d_{hkl} . Нейтронограммы высокого разрешения измерялись детекторами, расположенными при средних углах рассеяния $\pm 152^\circ$, в интервале межплоскостных расстояний от 0,6 Å до 3,6 Å, а также позиционно-чувствительным детектором, расположенным под углом 30° , что позволило получать дифракционные спектры с параметром до $d_{\max} = 16 \text{ Å}$ ($\Delta d/d \approx 0,1$). Анализ нейтронограмм выполнялся с помощью программного пакета FullProf [6] по методу Ритвельда.

Параметры кристаллической решетки и степень сверхструктурного упорядочения катионов P определялись с использованием базы данных ICSD–PDF2 (Release 2000) и программного обеспечения POWDERCELL [7], FullProf методом Ритвельда на основании данных рентгеновской дифракции, полученной на установке ДРОН-3 в CuK_α -излучении. Дифрактограммы снимались при комнатной температуре со скоростью $60^\circ/\text{ч}$ в диапазоне углов $\theta = 10\text{--}90^\circ$.

Результаты и их обсуждение

В отличие от идеального перовскита ABO_3 [1] элементарная ячейка ферромолибдата стронция при комнатной температуре характеризуется метрикой $\sqrt{2}a_p \cdot \sqrt{2}a_p \cdot \sqrt{2}a_p$, где a_p – параметр идеальной решетки перовскита. Согласно результатам нейтронографических исследований все образцы при температурах $T < T_c$ ($T_c = 400\text{--}430 \text{ К}$) являются однофазными и характеризуются тетрагональной симметрией элементарной ячейки (пространственная группа $I4/m$), при температурах $T > T_c$ составы характеризуются кубической симметрией элементарной ячейки $Fm\bar{3}m$. Данные рентгенофазового анализа также подтверждают однофазное состояние соединения SFMO, без присутствия рефлексов других фаз, с различным кислородным индексом δ (рис. 1).

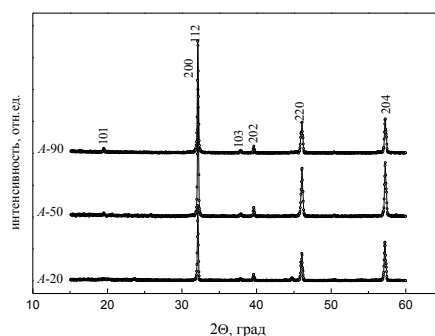


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков A-20, A-50 и A-90

Наличие рефлекса (101) указывает на формирование сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена (Fe/Mo) в элементарной ячейке. Нейтронограммы составов A-20, A-50, полученные при комнатной температуре и обработанные по методу Ритвельда, представлены на рис. 2.

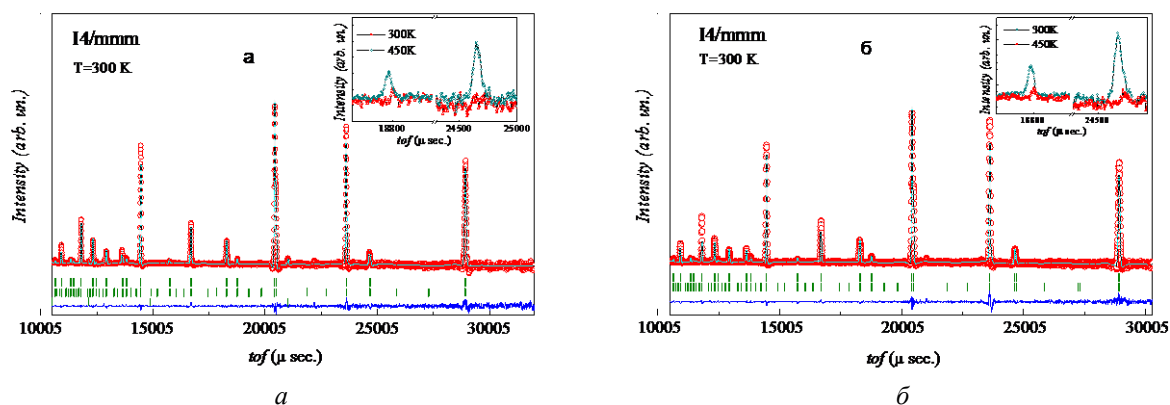


Рис. 2. Дифрактограммы образцов *A*–20 (*a*), *A*–50 (*б*), измеренные при комнатной температуре ($T = 300\text{ K}$) и обработанные по методу Ритвельда (на вставках показана эволюция магнитных рефлексов) *Примечание.*

Приведены экспериментальные и расчетные значения, а также разностная кривая (нижняя линия), нормированная на статистическую ошибку. Вертикальные штрихи – это рассчитанные положения дифракционных пиков, соответствующие атомной структуре

Высокое разрешение дифрактометра ФДВР и, соответственно, большое число хорошо разделенных пиков позволили получить высокие факторы достоверности в процессе уточнения структуры. Уточненные параметры структуры указанных составов представлены в таблице.

Параметры кристаллической решетки, приведенный объем, координаты атомов, тепловые параметры, стандартные факторы соответствия расчета и эксперимента в твердом растворе двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6-\delta$, определенные при разных температурах методом Ритвельда

Состав	<i>A</i> –20 $T=300\text{ K}$	<i>A</i> –20 $T=450\text{ K}$	<i>A</i> –50 $T=300\text{ K}$	<i>A</i> –50 450 K	<i>A</i> –90 300 K	<i>A</i> –90 450 K
	<i>I4/mmm</i>	$Fm\bar{3}m$	<i>I4/mmm</i>	$Fm\bar{3}m$	<i>I4/mmm</i>	$Fm\bar{3}m$
$a = b$ (Å)	5,5770(4)	7,9059(1)	5,5788(3)	7,9055(3)	5,5746(2)	7,90547(1)
c (Å)	7,9074(6)	–	7,9067(4)	–	7,9070(3)	–
$V_{\text{прив}}$ (Å ³)	61,48 (3)	61,76 (1)	61,46 (2)	61,75 (3)	61,42(6)	61,75 (1)
O1	$4e(0,0,z)$	$24e$	$4e(0,0,z)$	$24e$	$4e(0,0,z)$	$24e(x,0,0)$
z/c	0,2507(8)	0,2518(7)	0,24945(5)	0,2519(7)	0,2488(5)	0,2525(8)
O2	$8h(x,x,0)$	–	$8h(x,x,0)$	–	$8h(x,x,0)$	–
x/a	0,2493(6)	–	0,2503(3)	–	0,2507(8)	–
Fe – O1	1,9830	1,9907	1,9726	1,9919	1,9670	1,9967
Fe – O2	1,9661	–	1,9737	–	1,9764	–
Mo – O1	1,9707	1,9907	1,9813	1,9919	1,9860	1,9967
Mo – O2	1,9775	–	1,9690	–	1,9655	–
B_{iso} , Å ²	0,826(19)	–	0,832(15)	–	0,2599(4)	–
R_{wp} , %	9,59	9,13	9,83	9,62	10,4	12,3
R_{exp} , %	7,00	6,36	6,98	6,88	7,56	9,10
R_{B} , %	3,09	2,71	4,10	3,34	3,87	6,26
R_{mag} , %	13,9	–	11,4	–	8,67	–
χ^2	1,87	2,06	1,98	1,96	1,88	1,83

Согласно данным нейтронографических исследований при комнатной температуре атомы Fe и Mo в структуре соединения SFMO занимают структурные позиции 2a и 2b соответственно, имеют координационное число (КЧ), равное 6, и заключены в образованный атомами кислорода O1 и O2 октаэдр. При рассмотрении с помощью рентгенофазового анализа и нейтронографических исследований структуры двойного перовскита установлена тенденция изменения длин связей между молибденом, железом и кислородом Mo – O и Fe – O (таблица). Обнаружено уменьшение объема элементарной ячейки, способствующее повышению ковалентности связи за счет увеличения перекрытия электронных орбиталей ионов металла и кислорода, что ведет к перераспределению электронной плотности и увеличению концентрации спинполяризованных электронов со спинами \downarrow , расположенных в зоне проводимости на $\text{Mo}(t_{2g})\downarrow$ электронных орбиталях. Данный факт одновременного роста δ и P несколько противоречит результатам, полученными другими авторами [8], тогда как у авторов [9] получены близкие результаты. Это обусловлено тем, что авторами [8]

не учитывалась динамика перераспределения катионов железа и молибдена при их упорядочении по схеме Fe – O – Mo (рис. 3).

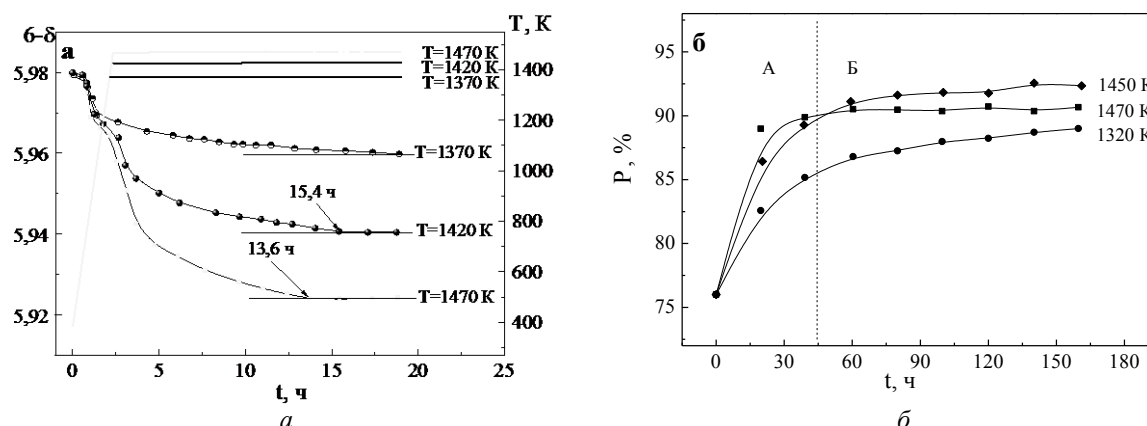


Рис. 3. Временные зависимости изменения кислородного индекса ($6-\delta$) (а) и степени сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo (б) в процессе термообработки образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,99}$ в потоке смеси газов 5 % H_2/Ar со скоростью нагрева 12 град/мин и последующим изотермическим отжигом

Так, при более внимательном рассмотрении динамики изменения кислородной нестехиометрии и степени сверхструктурного упорядочения установлено, что скорость десорбции кислорода в несколько раз больше, чем скорость упорядочения катионов Fe/Mo. При этом, анализируя данные $P(t)$, легко видеть два релаксационных процесса, характеризующихся различными как временными постоянными, так и эффектами действия на P . Повышение значений P можно условно разделить на две области А и Б (рис. 3, б). Можно предположить, что различие скоростей увеличения P в областях А и Б связано с тем, что для упорядочения катионов в цепочках O – Fe – O – Mo – O (область А) нужны перемещения атомов примерно на одно межатомное расстояние, а в области Б необходимы перемещения катионов на большие расстояния для образования упорядочения дальнего порядка.

Заключение

Таким образом, на основании рентгенофазового анализа и нейтронографических исследований структуры двойного перовскита установлена тенденция изменения длин связей между молибденом, железом и кислородом с ростом δ и P , что приводит к уменьшению объема элементарной ячейки. Это свидетельствует о повышении ковалентности связи за счет увеличения перекрытия электронных орбиталей ионов металла и кислорода, что способствует перераспределению электронной плотности и увеличению концентрации спинполяризованных электронов со спинами \downarrow , расположенных в зоне проводимости на $\text{Mo}(t_{2g})\downarrow$ электронных орбиталях. При изучении динамики изменения кислородной нестехиометрии и степени сверхструктурного упорядочения обнаружено, что скорость десорбции кислорода в несколько раз больше, чем скорость упорядочения катионов Fe/Mo.

Список литературы / References

1. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{6(-1 < x < 0,25)}$ / D. Topwal [et al.] // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 0944191–0944195.
2. Influence of Oxygen Stoichiometry and Cation Ordering on Magnetoresistive Properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / N. Kalanda [et al.] // Mater. Sci. Forum. 2010. Vol. 636–637. P. 338–343.
3. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure / K.–I. Kobayashi [et al.] // Nature. 1998. Vol. 395. P. 677–680.
4. Interplay between phase formation mechanisms and magnetism in the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ metal-oxide compound/ N. Kalanda [et al.] // Cryst. Res. Technol. 2011. Vol. 46. № 5. 463–469.
5. Effect of disorder on the electronic structure of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / R. Allub [et al.] // Physica B: Condens. Matter. 2002. Vol. 320. № 1. P. 13–17.
6. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF // Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
7. 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. Crystallogr. 1996. Vol. 29, № 3. P. 301–303.
8. Kircheisen R., Topfer J. Nonstoichiometry, point defects and magnetic properties in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskites // J. Solid State Chem. 2012. Vol. 185. P. 76–81.

9. Oxidization control of transport properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6+\delta}$ film / S. Agata [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. Vol. 41. P. L 688–L 690.

Сведения об авторах

Гурский Л.И., член-корреспондент НАН Беларуси, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник Центра 10.1 Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Каланда Н.А., к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник отдела криогенных исследований ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Ярмолич М.В., к.ф.-м.н., научный сотрудник отдела криогенных исследований ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Турченко В.А., к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований.

Карпинский Д.В., к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории неметаллических ферромагнетиков ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Чумак В.А., младший научный сотрудник лаборатории физики твердого тела ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Петров А.В., к.ф.-м.н., старший научный сотрудник отдела криогенных исследований ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Желудкевич А.Л., научный сотрудник лаборатории физики высоких давлений и синтеза сверхтвердых материалов ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
тел. +375-17- 293-85-17;
e-mail: lhur@bsuir.by
Гурский Леонид Ильич

Information about the authors

Hurski L.I., Corresponding Member of the NAS of Belarus, D.Sci., professor, main researcher of the Centre 10.1 of the Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Kalanda N.A., PhD, leading researcher of the department of cryogenic research of the SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus».

Yarmolich M.V., PhD, researcher of the department of cryogenic research of the SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus».

Turchenko V.A., PhD, senior researcher of the laboratory of neutron physics named after I.M. Frank of the Joint Institute for Nuclear Research.

Karpinsky D.V., PhD, senior researcher of laboratory of nonmetallic ferromagnets of the SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus».

Chumak V.A., junior researcher of the laboratory of solid state physics of the SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus».

Petrov A.V., PhD., senior researcher of the department of cryogenic research of the SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus».

Zhaludkevich A.L., researcher of laboratory of high pressure physics and synthesis of superhard materials of SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus».

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovki str., 6,
Belarussian state university
of informatics and radioelectronics
tel. +375-17-293-85-17;
e-mail: lhur@bsuir.by
Hurski Leonid Ilyich