

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 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. 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

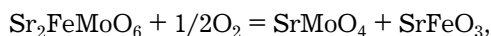
кислороду, влияющей на степень сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена, орбитальные, зарядовые и спиновые степени свободы и, следовательно, на электронный обмен между Fe^{3+} и Mo^{5+} [7–10]. При этом искажения кристаллической решетки, обусловленные дефектностью в анионной подрешетке, 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 ферромolibдата 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 ферромolibдата 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 внутриверенного, 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 ферромolibдате 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 $\theta = 10\div 90^\circ$.

Результаты и их обсуждение

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

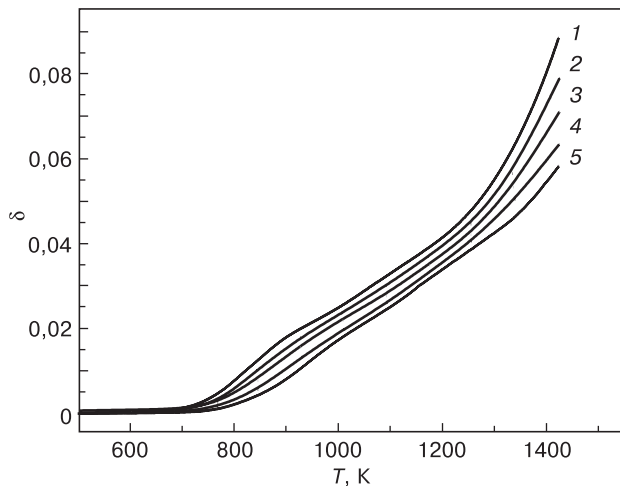


Рис. 1. Температурные зависимости кислородной нестехиометрии образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,99}$ при нагреве с различной скоростью v_n , град/мин: 1 — 3; 2 — 5; 3 — 7; 4 — 9; 5 — 11

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).

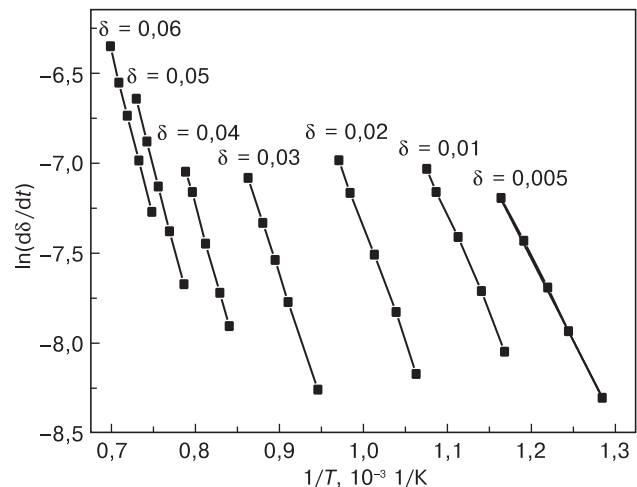


Рис. 2. Зависимость $\ln(d\delta/dt)_v = f(1/T)$ для различных значений кислородного индекса

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

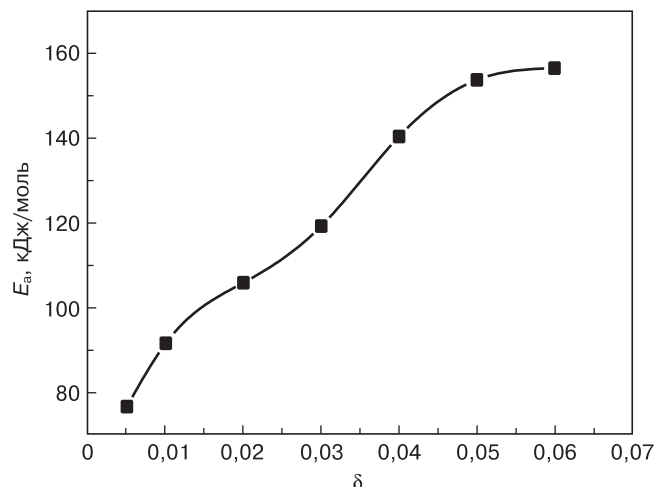


Рис. 3. Зависимость энергии активации диффузии кислорода E_a от кислородной нестехиометрии

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

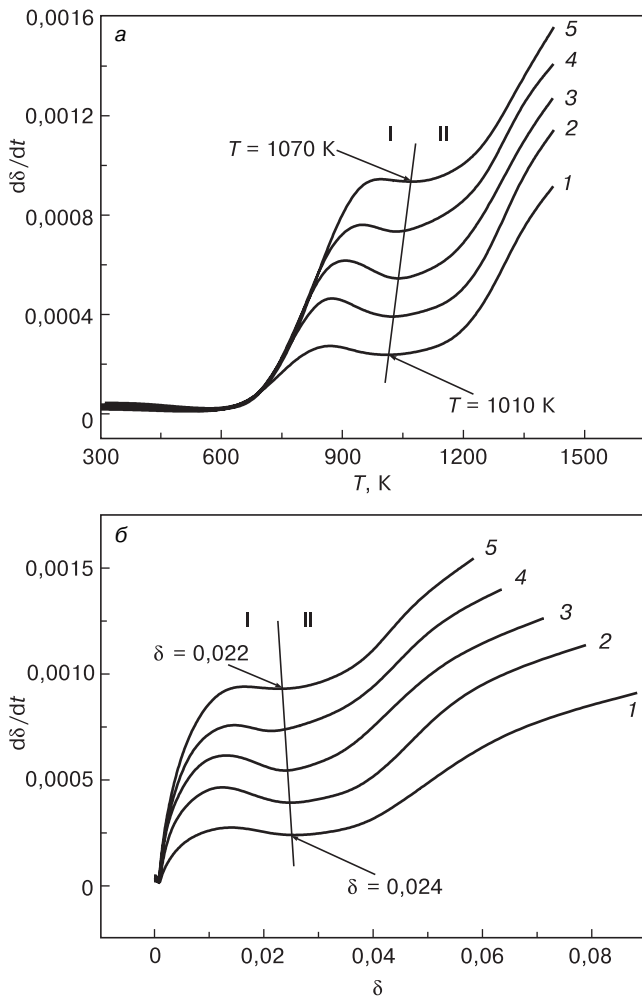


Рис. 4. Зависимость скорости десорбции кислорода $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ при различных скоростях нагрева от температуры (а) и кислородного индекса (б), град/мин: 1 — 3; 2 — 5; 3 — 7; 4 — 9; 5 — 11

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 $\sim 700-1070$ 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., Sukh 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 $\text{SrO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MoO}_3$ // *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., Dragoie 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
- Kircheisen 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 δ = 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 δ = 0.06. It has been found that the dδ/dt = f(T) and dδ/dt = f(δ) 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^{••} 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

1. 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
2. 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
3. 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
4. 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
5. 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
6. 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
7. 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
8. 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
9. 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–Fe₃O₄–MoO₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, vol. 87, no. 7, pp. 1330—1335. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07730.x
10. 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
11. 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
12. 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