

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 8**

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379  
Ф50

**Рецензент сборника:**

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета  
*Н.Н. Большакова*

**Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».**

**Официальный сайт издания в сети Интернет:  
[www.physchemaspects.ru](http://www.physchemaspects.ru)**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1161-2

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016  
© Тверской государственной  
университет, 2016

УДК 544.236.2

**ИЗУЧЕНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ  
В СИСТЕМЕ SrO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

А.В. Васильев, А.Г. Федоровский, А.А. Сычева, Л.А. Трусов, Е.О. Анохин, П.Е. Казин  
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»  
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1  
a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru

**Аннотация:** В данной работе методом скоростной закалки расплава получены оксидные стекла. Методом термоструктуризации стекол в восстановительной атмосфере были получены образцы стеклокерамики. Исследован фазовый состав и магнитные характеристики стеклокерамики содержащей Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>3</sub>.

*Ключевые слова:* двойные перовскиты, стеклокерамика, нанокмозиты, магнитные оксиды, магниторезистивные свойства.

**Введение**

На сегодняшний день в литературе не описано получение стеклокерамик на основе фаз двойных перовскитов, предлагаемых к получению в настоящей работе. Наиболее изученными являются двойные перовскиты Mo и Re (A<sub>2</sub>BMoO<sub>6</sub> и A<sub>2</sub>BReO<sub>6</sub>, где A – щелочноземельный металл, B – Fe или Cr), поскольку они имеют температуры Кюри выше комнатной [1, 2] и по этой причине могут представлять интерес с практической точки зрения. Предлагаемые учеными методики синтеза чаще сводятся к твердофазному спеканию [3, 4], чаще с использованием золь-гель гомогенизации прекурсоров [5, 6], кроме того были получены монокристаллические образцы [7, 8]. Однако подобные методики приводят к образованию либо крупных кристаллитов с высокой степенью кристалличности, характеризующихся только КМС эффектом, либо сильно дефектных структур с широким распределением частиц по размерам и составу, обладающих низкими значениями ТМС. Путем решения проблемы повышения общей величины магнитосопротивления может быть получение упорядоченных структур на основе нанодисперсных фаз двойных перовскитов с высокой степенью кристалличности, обладающих эффектами КМС и ТМС. В тоже время, предыдущие исследования группы [9, 10] показывают, что магниторезистивные композиты на основе манганитов могут быть успешно получены непосредственной кристаллизацией оксидных стекол. Таким образом, представляется перспективным получение магниторезистивных стеклокерамических композитов на основе нанокристаллических фаз двойных перовскитов. В настоящей работе впервые предпринята попытка получения оксидных стекол и стеклокерамики и исследования фазовых соотношений в системе SrO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных реактивов в экспериментах использовали  $SrCO_3$  (х.ч.),  $H_3BO_3$  (ч.д.а.),  $MoO_3$  (х.ч.),  $Fe_2O_3$  (х.ч.). Для получения весовой формы  $SrCO_3$  прокаливали при  $600^\circ C$  в течение 2 часов. Далее порошки оксидов молибдена и железа, карбоната стронция и борной кислоты взвешивали в стехиометрическом соотношении с помощью весов фирмы «Sartorius» с точностью  $\pm 10^{-5}$  г.

Были синтезированы 2 серии образцов с идентичными составами, но отличающиеся по способу получения. Серия № 1 была получена по стеклокерамической методике [11]. Для этого были синтезированы аморфизованные образцы номинального состава  $Sr_2FeMoO_6 + 4SrB_2O_4$  (образец 1-1),  $Sr_2FeMoO_6 + 3SrB_2O_4$  (образец 1-2). Стехиометрическую смесь порошков оксидов молибдена и железа, карбоната стронция и борной кислоты помещали в платиновую чашку и плавил в высокотемпературной трубчатой печи при  $1310^\circ C$  в течение 2 часов. Затем расплав закаливали быстрым охлаждением вращающимися металлическими валками. Полученные аморфизованные прекурсоры подвергались восстановительным отжигам в атмосфере 95 % аргона и 5 % водорода при температурах 800 и  $900^\circ C$  в течение двух часов (образцы 1-1-800, 1-1-900 и 1-2-800, 1-2-900 соответственно).

Серия № 2 получалась по иной методике. Сначала по керамической методике путем отжига перемолотых в шаровой мельнице порошков оксидов молибдена и железа, карбоната стронция получали керамику состава  $Sr_2FeMoO_6$ . Полученную керамику смешивали с карбонатом стронция и борной кислотой для получения композитов номинального состава  $Sr_2FeMoO_6 + 4SrB_2O_4$  (образец 2-1),  $Sr_2FeMoO_6 + 3SrB_2O_4$  (образец 2-2) и подвергали изотермическому отжигу в восстановительной атмосфере в аналогичных серии № 1 условиях. Таким образом были получены образцы 2-1-800, 2-1-900 и 2-2-800 и 2-2-900. Во всех случаях по окончании отжигов производилась термическая закалка образцов в восстановительной атмосфере.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре *Rigaku D/Max-2500* ( $CuK_\alpha$ -излучение,  $\lambda_{av} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) в режиме отражения в диапазоне  $2\Theta = 10 - 80^\circ$ .

Измерения намагниченности проводили на магнетометра типа «весы Фарадея» при напряженности магнитного поля от  $-18660$  до  $18660$  Э.

### Обсуждение результатов

Рентгенофазовый анализ образцов 1-1 и 1-2 (см. рис. 1) показал, что

аморфизованные образцы содержат примесь фазы  $SrMoO_4$  [PDF 08-0482] причем содержание примесной фазы убывает с увеличением содержания оксида бора в образце.

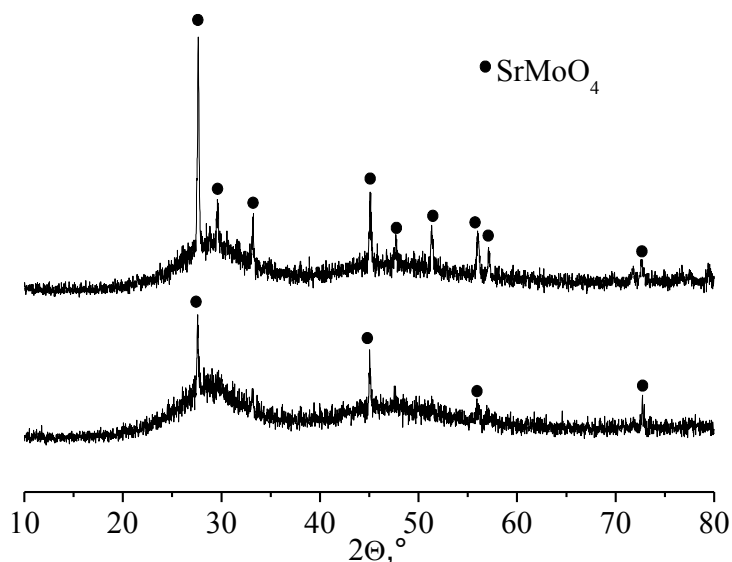


Рис. 1. РФА аморфизованных образцов 1-1 и 1-2.

Таким образом, склонность к стеклообразованию образца 1-2 выше и такой образец лучше подходит для контроля фазообразования при последующей термосталлизации.

Методом магнетометрии было установлено, что аморфизованные образцы 1-1 и 1-2 не содержат ферромагнитных фаз характеризуются обратимой линейной зависимостью намагниченности от приложенного магнитного поля и ожидаемо парамагнитны (см. рис. 2). Магнитная восприимчивость составляет  $9,7 \cdot 10^{-6}$  для образца 1-1 и  $1,06 \cdot 10^{-5}$  для образца 1-2, что даёт значение эффективного магнитного момента около  $2,3 \mu_B$  на один атом марганца (с учетом диамагнитных вкладов ионов). Это несколько ниже чем у  $Mn^{4+}$  ( $\sim 3 \mu_B$ ) или  $Mn^{3+}$  ( $\sim 4 \mu_B$ ), что может говорить о существовании антиферромагнитных взаимодействий  $Mn-O-Mn$  или, в меньшей степени,  $Mn-O-B-O-Mn$  в стекле.

Изотермический отжиг аморфизованных образцов в восстановительной атмосфере приводит к образованию целевой фазы  $Sr_2FeMoO_6$ . По данным РФА в образцах 1-1-800 и 1-1-900 присутствуют фазы  $Sr_2FeMoO_6$ ,  $SrB_2O_4$ ,  $Sr_2B_2O_5$ ,  $SrMoO_4$  (см. рис. 3). Кроме того на рентгенограммах присутствует не идентифицированная фаза и видно аморфное гало, что связано с наличием аморфной фазы в стеклокерамике. С увеличением температуры отжига интенсивность, а вместе с ними и содержание фазы  $Sr_2FeMoO_6$  увеличивается, а высота аморфного гало и

содержание  $SrMoO_4$  уменьшается. Однако даже для образца полученного отжигом при  $900^\circ C$  характерно наличие аморфной фазы. Дальнейшее увеличение температуры отжига могло бы повысить степень кристалличности образцов, но при  $1000^\circ C$  наблюдается сильное размягчение образцов. В образцах 1-2-800 и 1-2-900 наблюдается аналогичная системе 1-1 тенденция увеличения содержания  $Sr_2FeMoO_6$  с ростом температуры отжига.

Образцы сравнения серии 2 имеют идентичные рентгенограммы и магнитные характеристики, что вероятно связано с достижением равновесия при восстановительных отжигах.

Как видно из рис. 4 образцы являются мягкими ферромагнетиками с коэрцитивной силой менее 400 Э.

Согласно литературным данным намагниченность насыщения порошка манганита составляет 40 э.м.е./г [12]. Выход фазы  $Sr_2FeMoO_6$  от теоретического можно вычислить исходя из отношения  $M_{s, glassceramic} / [\omega_{Sr_2FeMoO_6} M_{s, Sr_2FeMoO_6}]$ , где  $\omega_{Sr_2FeMoO_6}$  массовая доля двойного перовскита в стеклокерамике. Таким образом выход  $Sr_2FeMoO_6$  в стеклокерамике, полученной отжигом при  $900^\circ C$ , составляет 27,8 %. Низкий выход целевой фазы может быть связан с высокой стабильностью аморфизованного прекурсора.

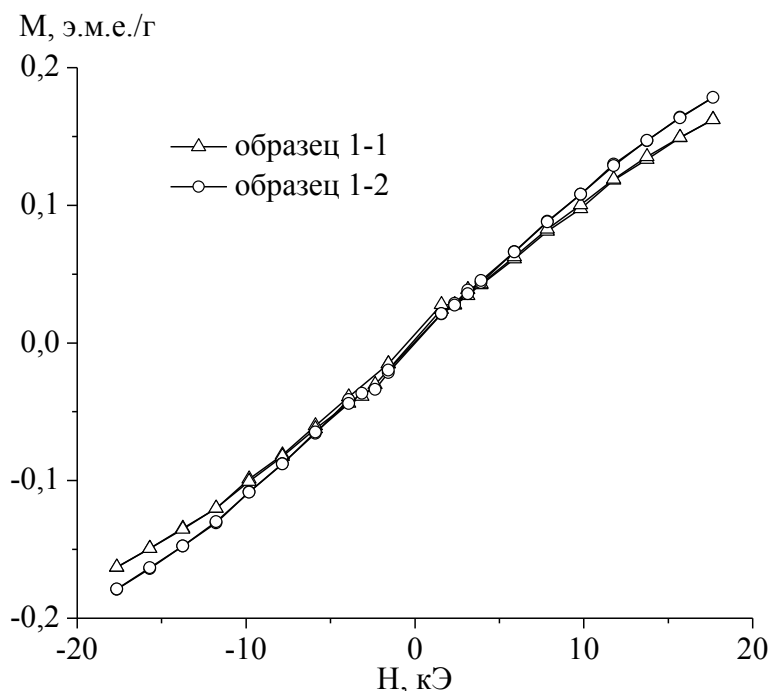


Рис. 2. Магнетометрия аморфизованных образцов 1-1 и 1-2.

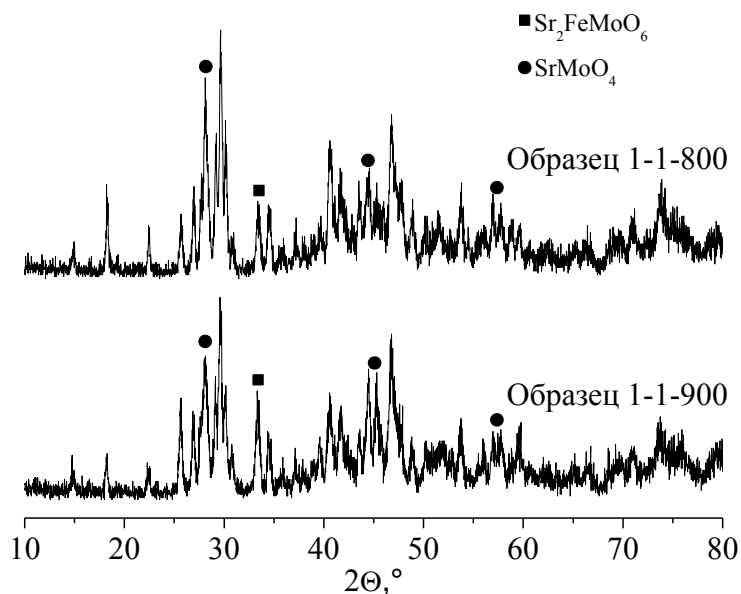


Рис. 3. РФА стеклокерамики образцов 1-1-800 и 1-1-900.

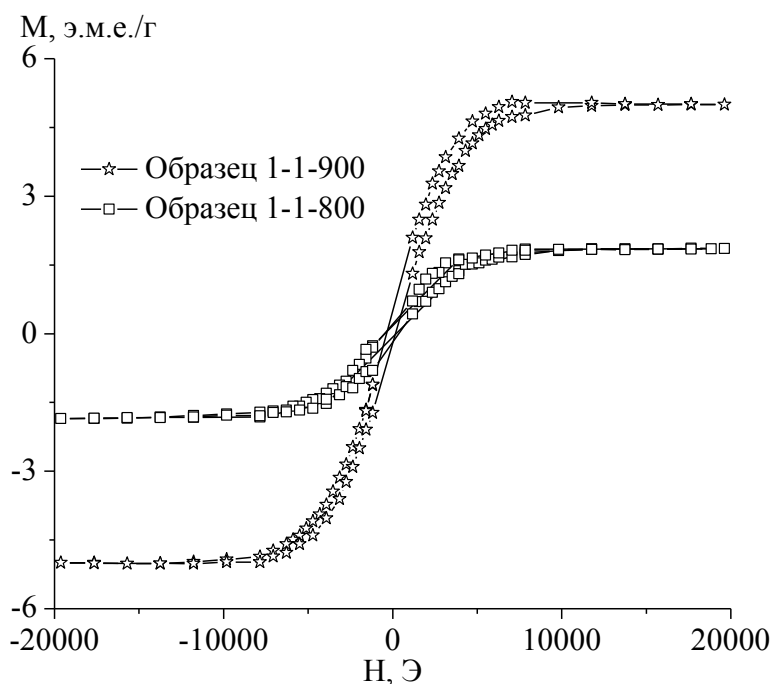


Рис. 4. Магнитометрия стеклокерамических образцов 1-1-800 и 1-1-900.

### Выводы

Методом скоростной закалки расплава и последующей термообработки в смеси 95 %  $Ar$  и 5 %  $H_2$  впервые получены образцы стеклокерамики содержащей фазу  $Sr_2FeMoO_6$ . Намагниченность насыщения стеклокерамики достигает 5 э.м.е./г. Показано, что увеличение температуры кристаллизации приводит к существенному повышению выхода целевой фазы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00888-а.

### Библиографический список:

1. **Vasala, S.**  $A_2B'B''O_6$  perovskites: A review / S. Vasala, M. Karppinen // Progress in Solid State Chemistry 2015. – V. 43. – I. 1-2. – P. 1-36.
2. **Serrate, D.** Magnetoelastic coupling in  $Sr_2(Fe_{1-x}Cr_x)ReO_6$  double perovskites / D. Serrate, J.M. De Teresa, M.R.J. Ibarra et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2007. – V. 19. – P. 436226-1-436226-10.
3. **Zhong, W.** Tunnelling magnetoresistance of double perovskite  $Sr_2FeMoO_6$  enhanced by grain boundary adjustment / W. Zhong, W. Liu, C.T. Au, Y.W. Du // Nanotechnology. – 2006. – V. 17. – P. 250-256.
4. **Bharti, C.** Electrical transport mechanism in a newly synthesized rare earth double perovskite oxide  $Sr_2CeTaO_6$  / C. Bharti, S. Chanda, T.P. Sinha // Physica B: Condensed Matter 2013. – V. 409. – P. 87-92.
5. **Cernea, M.** Preparation by sol-gel and solid state reaction methods and properties investigation of double perovskite  $Sr_2FeMoO_6$  / M. Cernea, F. Vasiliu, C. Plapcianu // Journal of the European Ceramic Society. – 2013 – V. 33. – I. 13-14. – P. 2483-2490.
6. **Yuan, C.L.** Enhanced intergrain tunneling magnetoresistance in double perovskite  $Sr_2FeMoO_6$  polycrystals with nanometer-scale particles / C.L. Yuan, S.G. Wang, W.H. Song et al. // Applied Physics Letters. 1999. – V. 75. – I. 24. – P. 3853-3855.
7. **Moritomo, Y.** Effects of B-site disorder in  $Sr_2FeMoO_6$  with double perovskite structure / Y. Moritomo, S. Xu, A. Machida et al. // Japanese Journal of Applied Physics. – 2001 – V. 40. – Part 2. – № 7A. – P. L672-L674.
8. **Tomioka, Y.** Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite  $Sr_2FeMoO_6$  / Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto et al. // Physical Review B. – 2000. – V. 61. – I. 1. – P. 422-430.
9. **Vasiliev, A.V.** Synthesis and properties of magnetoresistive  $(La, Sr)MnO_3$ -based glass-ceramic borate-matrix composites / A.V. Vasiliev, A.A. Eliseev, P.E. Kazin, Yu.D. Tret'yakov // Inorganic Materials. – 2011. – V. 47. – I. 6. – P. 670-673.
10. **Vasil'ev, A.V.** Magnetoresistive composites  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ -PMMA / A.V. Vasil'ev, V.A. Vizgalov, L.A. Trusov et al. // Doklady Chemistry. – 2012. – V. 445. – № 1. – P. 137-139.
11. **Kushnir, S.E.** Synthesis of magnetoresistive glass-ceramic composites in the  $SrO-MnO_x-SiO_2-La_2O_3$  system / S.E. Kushnir, A.V. Vasil'ev, D.D. Zaitsev et al. // Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2008. – V. 2. – № 1. – P. 34-36.
12. **Zhang, Q.** Crystal structure, magnetic and electrical-transport properties of rare-earth-doped  $Sr_2FeMoO_6$  / Q. Zhang, G.H. Rao, Y.G. Xiao et al. // Physica B: Condensed Matter. – 2006. – V. 381. – I. 1-2. – P. 233-238.