

РЭСПУБЛІКА БЕЛАРУСЬ



ПАТЭНТ

НА ВЫНАХОДСТВА

№ 13073

Способ получения двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

выдадзены

Нацыянальным цэнтрам інтэлектуальнай уласнасці
ў адпаведнасці з Законам Рэспублікі Беларусь
«Аб патэнтах на вынаходствы, карысныя мадэлі, прамысловыя ўзоры»

Патэнтаўладальнік (патэнтаўладальнікі):

Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению" (ВУ)

Аўтар (аўтары):

Каланда Николай Александрович (ВУ); Крупа Николай Николаевич (UA)

Заяўка № а 20080868

Дата падачы: 2008.06.28

Зарэгістравана ў Дзяржаўным рэестры
вынаходстваў:

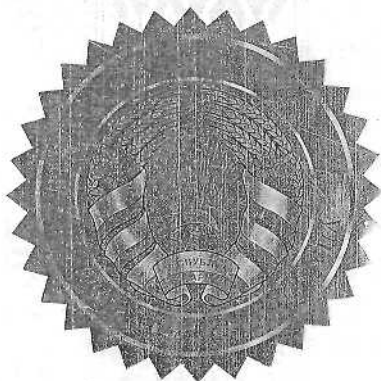
2010.01.05

Дата пачатку дзеяння:

2008.06.28

Генеральны дырэктар

Л.І. Варанецкі



**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **13073**

(13) **С1**

(46) **2010.04.30**

(51) МПК (2009)

С 04В 35/495

С 04В 35/26

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$**

(21) Номер заявки: а 20080868

(22) 2008.06.28

(43) 2010.02.28

(71) Заявитель: Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению" (ВУ)

(72) Авторы: Каланда Николай Александрович (ВУ); Крупа Николай Николаевич (UA)

(73) Патентообладатель: Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению" (ВУ)

(56) FANG T-T.J. Mat. Science, 2005. - V. 40. - P. 683-686.

ES 2189626 A1, 2003.

EP 0949694 A2, 1999.

WO 01/77024 A1.

US 4594209, 1986.

KZ 12184 A, 2002.

(57)

Способ получения двойного перовскита $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, включающий синтез прекурсора $SrFeO_{3-x}$ из стехиометрической смеси $SrCO_3$ и Fe_2O_3 , синтез прекурсора $SrMoO_4$ из стехиометрической смеси $SrCO_3$ и MoO_3 на воздухе и синтез из них $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, отличающийся тем, что прекурсор $SrFeO_{3-x}$ синтезируют в аргоне, а синтез $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с заданным значением кислородного индекса δ осуществляют при температуре 1150 °С с использованием скачкообразного режима 1150→1300→1500 °С в течение 1 часа в кварцевой ампуле в присутствии гетера - Fe, массу которого определяют из выражения

$$m_{Fe} = \frac{\mu_{Fe} \cdot m_{Sr_2FeMoO_{6-\delta}}}{\mu_{Sr_2FeMoO_{6-\delta}}},$$

где m_{Fe} , μ_{Fe} - масса и молярная масса Fe соответственно,

$m_{Sr_2FeMoO_{6-\delta}}$, $\mu_{Sr_2FeMoO_{6-\delta}}$ - масса и молярная масса $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ соответственно.

Изобретение относится к микроэлектронной промышленности и может быть использовано для создания сенсорных датчиков, спин-диодов, спин-транзисторов и др., базирующихся на эффекте гигантского магнитосопротивления и имеющих значительные преимущества перед обычными электронными приборами из-за использования ими спиновых характеристик материалов.

Известен способ получения твердого раствора двойного перовскита $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с использованием оксидов металлов Fe_2O_3 марки (99,99 %, Cerac Inc., USA), MoO_3 марки (99,5 %, Merck Inc., Germany) и карбонат стронция $SrCO_3$ марки (99 %, Ferak Inc., Germany). Исходные реагенты в стехиометрическом соотношении смешивались в течение 24 часов, а затем быстро сушились в микроволновой установке. Синтез образцов осуществляли в потоке смеси газов (5 % H_2 -95 % N_2) при 1100 °С с выдержкой в течение 3 ч [1].

ВУ 13073 С1 2010.04.30

Недостатками данного способа являются: неоднородность образцов с присутствием фазы SrMoO_4 , локализованной на межзеренных границах соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, приводящая к значительному ухудшению физико-химических свойств (низкие значения намагниченности, температуры Кюри, электропроводности, отсутствие контроля над процессом восстановления образцов и катионного упорядочения Fe^{3+} и Mo^{5+}), что приводит к невоспроизводимости физико-химических свойств соединения, высокий расход инертных газов.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является способ получения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, из шихты, состоящей из смеси прекурсоров, взятых в стехиометрическом соотношении. Высокочистые реагенты SrCO_3 , Fe_2O_3 и MoO_3 были использованы для приготовления прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_4 . Прекурсор SrFeO_{3-x} приготовлен из стехиометрической смеси реагентов SrCO_3 , Fe_2O_3 в результате синтеза при 1000°C в течение 4 ч в восстановительной среде 5 % H_2 -95 % N_2 . Прекурсор SrMoO_4 синтезировали после помола смеси реагентов SrCO_3 и MoO_3 в стехиометрическом соотношении. Двойной перовскит $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ получали смешением прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_4 в соотношении 1 : 1 в течение 12 ч. Для избежания сегрегации частиц SrFeO_{3-x} и SrMoO_4 полученная смесь быстро сушилась в микроволновой сушильной установке и прессовалась в таблетки диаметром 12 мм при 100 МПа. Для получения соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ окончательный синтез спрессованной таблетки диаметром 12 мм под давлением 100 МПа осуществлялся в политермическом режиме при скорости нагрева 10 град/мин до 1200°C . [2].

Недостатками указанного способа являются: наличие кинетических трудностей при фазообразовании из-за крупнозернистости шихты, приводящее к химической неоднородности соединения, низким значениям намагниченности, температуры Кюри, электропроводности, отсутствие контроля над процессом восстановления образцов и возможности управления значениями концентрации анионных дефектов и соответственно невоспроизводимости физико-химических свойств соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, высокий расход инертных газов.

Задачами настоящего изобретения являются: улучшение физико-химических свойств соединения за счет уменьшения кинетических трудностей при фазообразовании двойного перовскита, обеспечение возможности проведения синтеза в условиях контроля над процессом насыщения кислородом $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, а также увеличение катионного Fe^{3+} и Mo^{5+} упорядочения и соответственно улучшение воспроизводимости физических характеристик, уменьшение экономических затрат (расхода смеси газов 5 % H_2 -95 % N_2) и экологически вредных выбросов при синтезе двойного перовскита.

Поставленная задача решается за счет того, что осуществляют синтез прекурсора SrFeO_{3-x} из стехиометрической смеси SrCO_3 и Fe_2O_3 , синтез прекурсора SrMoO_4 из стехиометрической смеси SrCO_3 и MoO_3 на воздухе и синтез из них $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

Новым, по мнению авторов, является то, что прекурсор SrFeO_{3-x} синтезируют в аргоне, а синтез $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с заданным значением кислородного индекса (δ) осуществляют при температуре 1150°C с использованием скачкообразного режима $1150 \rightarrow 1300 \rightarrow 1150^\circ\text{C}$ в течение 1 часа в кварцевой ампуле в присутствии гетера - Fe, массу которого определяют из выражения:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{\mu_{\text{Fe}} \cdot m_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}}}{\mu_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}}},$$

где m_{Fe} , μ_{Fe} - масса и молярная масса Fe соответственно, $m_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}}$, $\mu_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}}$ - масса и молярная масса $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ соответственно.

Сущность изобретения заключается в проведении синтеза в условиях контроля содержания кислорода в двойном перовските, в воспроизводимости физико-химических свойств $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, в использовании мелкодисперсных прекурсоров для избежания кинетических трудностей при фазообразовании из-за крупнозернистости шихты, отсутствия расхода инертных газов, управления катионным упорядочением.

Пример выполнения способа получения двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

Для устранения примесной фазы SrMoO_4 , присутствующей в шихте $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$ после синтеза и обусловленной кинетическими трудностями из-за низкой диффузионной подвижности катионов Mo^{5+} и дальности их движения в реакционную зону фазообразования $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$, в качестве исходных реагентов использовали прекурсоры SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 . При синтезе прекурсоров использовались реактивы SrCO_3 , FeO_3 марки "ОСЧ". Термообработку образцов осуществляли в резистивных термоустановках, в которых температура поддерживалась с помощью высокоточного регулятора температуры РИФ-101 и контролировалась Pt-Pt/Rh(10 %) термопарой с точностью $\pm 0,5$ °С. Предварительный отжиг прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_4 осуществляли на воздухе при 850 °С и 950 °С в течение 18 часов. Для повышения гомогенизации шихты использовался вторичный помол в вибромельнице в течение 5ч. Затем порошок прессовался в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 4-5 мм с усилиями 70 МПа. Заключительный синтез образцов SrFeO_{3-x} осуществляли в аргоне при 1000 °С, а SrMoO_4 на воздухе при 1200 °С с выдержкой в течение 15 часов с последующим охлаждением в режиме выключенной термоустановки. Измельчение и перемес шихты, состоящей из прекурсоров в стехиометрическом соотношении, осуществляли в шаровой мельнице. Средний размер зерен составлял 15-30 мкм.

Синтез сложного оксида молибдата железа стронция с контролируемым содержанием кислорода $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,8}$ осуществлялся в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии гетера (Fe) при 1150 °С в течение 20 ч, фиг. 1. Исходя из того, что при установлении равновесия газовая фаза - геттер согласно $\text{Fe} \leftrightarrow \text{FeO}_{1+\delta}$, то в газовой фазе устанавливаются достаточно низкие парциальные давления кислорода: 10^{-15} атм при 1000 °С и 10^{-10} атм при 1240 °С. Данное обстоятельство позволяет для увеличения диффузионной подвижности совершать кратковременные скачки по температуре 1150 → 1300 → 1150 °С, не приводя к диссоциации соединения. После скачкообразного изменения температуры, согласно данным рентгеноструктурного анализа, обнаружено появление рентгеновских рефлексов (011) и (013), что указывает на сверхструктурное упорядочение катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} и улучшение физических характеристик соединения.

Преимуществом заявляемого изобретения по сравнению с известными является обеспечение возможности проведения синтеза в условиях контроля процессами кислородного обмена с образцами $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, увеличение степени катионного упорядочения, уменьшение экономических затрат (расхода инертных газов (5 % H_2 -95 % N_2)), упрощение технологического оборудования и экологически вредных выбросов.

Источники информации:

1. Min Huang, Zhi-Chun Xu. On the formation of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ // Thin Solid Films. - 450 (2004). - P. 324-328.
2. Tsang-Tse Fang, Jung-cheng Lin. Formation kinetics of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite // Journal of Materials Science. - 40 (2005). - P. 683-686.