

**МАТЕРИАЛЫ**

УДК 621.315.592

**КИСЛОРОДНЫЙ ОБМЕН В СИСТЕМЕ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$** Л.И. ГУРСКИЙ<sup>1</sup>, Н.А. КАЛАНДА<sup>2</sup>, Л.В. КОХАНОВСКИЙ<sup>3</sup>, И.М. КОЛЕСОВА<sup>1</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь<sup>2</sup>Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси  
П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси  
Сурганова, 9, Минск, 220072, Беларусь

Поступила в редакцию 9 июля 2007

Показано, что скорость выделения кислорода из  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  является функцией парциального давления кислорода ( $p_{\text{O}_2}$ ). Изучена зависимость энергии активации диффузии кислорода по мере насыщения системы кислородом.

*Ключевые слова:* лантан стронциевый манганит, редкоземельный элемент, сорбция–десорбция кислорода, ток титрования, параметр кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ), энергия активации.

**Введение**

Основной интерес к легированным манганитам состава  $\text{ReMnO}_3$ , где Re — редкоземельный элемент (РЗЭ), обусловлен наличием в них эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМС) [1–3]. Физико-химические свойства легированных манганитов определяются концентрацией и распределением нульмерных дефектов в катионной и анионной подрешетках кристалла, а также зарядовым диспропорционированием катионов  $\text{Mn}^{3+}$  на  $\text{Mn}^{2+}$  или  $\text{Mn}^{4+}$ , при этом существует тесная связь между свойствами манганитов и кислородной нестехиометрией [4]. Поэтому для получения манганитов с требуемыми характеристиками, корректного понимания происходящих в них процессов, а также для установления длительности ресурса эксплуатации приборов на их основе в электронной промышленности, например, в качестве датчиков магнитного поля и др. необходимо использовать образцы с контролируемым содержанием кислорода. Для этого требуется обладать информацией о характере протекания процессов обмена между сложным оксидом и газовой фазой.

Несмотря на актуальность темы, физико-химические процессы, происходящие при сорбции–десорбции кислорода в манганитах требуют дальнейшего изучения и уточнения. В этом случае метод кулонометрического титрования весьма удобен и позволяет исследовать не только подвижность кислорода в структуре, но и изучать особенности взаимодействия кислорода с твердой фазой в области структурных фазовых переходов.

Объектом исследований в данной работе является лантан стронциевый манганит состава  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$  в связи с перспективностью его использования в качестве катодного материала.

### Методика эксперимента

При приготовлении твердого раствора манганита  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$  использовались оксиды металлов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$  марки "ОСЧ". Для удаления кристаллизационной влаги исходные химические соединения выдерживались в резистивной термоустановке в течение 10 ч при температуре 1120 К. Гомогенизирующее перемешивание смеси стехиометрического количества исходных оксидов металлов и карбоната стронция осуществляли в спирту. Полученная смесь сушилась при температуре 370 К до полного удаления спирта и прессовалась в таблетки. Предварительный отжиг осуществлялся на воздухе при 1170 К в течение 18 ч. Для повышения гомогенизации шихты использовался вторичный помол. Затем порошок прессовался в таблетки диаметром 12 мм и толщиной 5 мм и в стержни длиной 7 см и диаметром 6–7 мм. Прессование образцов осуществлялось на воздухе при 1770 К с выдержкой в течение 3 ч и последующим охлаждением в режиме выключенной термоустановки. Фазовый состав продуктов твердофазного синтеза контролировался с помощью рентгеновского анализа (РФА) порошкообразных образцов на приборе ДРОН-3 при использовании  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения и никелевого фильтра. Съемка дифрактограмм проводилась со скоростью  $1^\circ/\text{мин}$  в диапазоне углов  $2\Theta=20\text{--}90^\circ$  при комнатной температуре.

Исследование характера сорбции–десорбции кислорода манганитами проводилось на кулонометрическом измерительном комплексе [5]. Образцы нагревались от комнатной температуры до 1273 К с постоянными скоростями в токе смеси газов аргона и кислорода различной концентрации, выдерживались до установления равновесия с газовой фазой, а затем охлаждались в той же газовой атмосфере.

### Результаты и их обсуждение

Изучение процессов сорбции–десорбции кислорода в плотных ( $\rho \sim 0,93 \rho_{\text{теор}}$ ) поликристаллических образцах  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$  по мере изменения параметра  $\delta$  осуществлялось исходя из данных кулонометрического титрования, полученных с разными скоростями нагрева ( $v_{\text{нагр}}=3, 5, 7, 9, 11 \text{ К/мин}$ ) при  $p_{\text{O}_2}=10,1; 154 \text{ Па}$ . Типичные временные зависимости тока титрования ( $I$ ) и кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) для образцов, полученные в ходе нагревания со скоростями  $v_{\text{нагр}}=3; 11 \text{ К/мин}$ , выдержки до установления равновесия с газовой фазой при  $T=1270 \text{ К}$  и  $p_{\text{O}_2}=10,1 \text{ Па}$  с последующим охлаждением приведены на рис. 1. Эти измерения проводились на установке, в которой с помощью кислородного насоса имелась возможность создавать контролируемые по  $p_{\text{O}_2}$  газовые потоки над образцом и анализировать изменения количества кислорода, происходящие в результате взаимодействия газового потока с образцом. На основании полученных результатов рассчитывались изменения параметра кислородной нестехиометрии  $\delta$  по формуле:

$$\delta = k \int_{t_1}^{t_2} (I_D - I_0) dt, \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная;  $I_0$  — базовый ток титрования;  $I_D$  — текущий ток титрования. В дальнейшем разность  $I_D - I_0$  обозначим через общий ток титрования  $I$ . При анализе спектров десорбции–сорбции кислорода установлено, что удаление кислорода в ходе нагрева образцов начинается с  $\sim 920 \text{ К}$  и заканчивается при 1270 К.

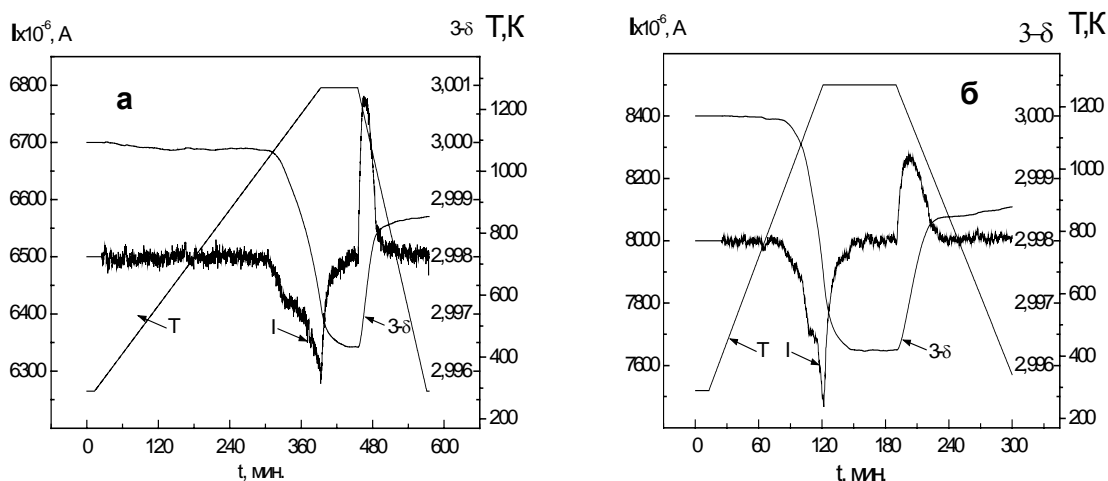


Рис. 1. Изменение общего тока титрования ( $I$ ) и величины кислородного индекса ( $3-\delta$ ) в ходе термообработки образцов  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  при парциальном давлении кислорода  $p\text{O}_2=10,1$  Па со скоростью нагрева 3 К/мин ( $a$ ) и 11 К/мин ( $b$ )

Формы минимумов тока титрования, которые соответствуют максимумам скорости выделения кислорода, указывают на сложный характер изменения скорости десорбции кислорода из плотных образцов  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$ . Кроме этого, наблюдается наличие слабо выраженного первого минимума при  $T=1070$  К с плавным переходом на второй более выраженный минимум при  $T=1270$  К. При охлаждении образцов от температуры 1270 К максимумы тока титрования или скорости адсорбции кислорода наблюдались в области температур 1270–970 К. Оказалось, что температурные интервалы сорбции и десорбции кислорода совпадают, а процессы выделения и поглощения кислорода не являются полностью обратимыми. Увеличение скорости нагрева и охлаждения от  $v=3$  К/мин до  $v=11$  К/мин не повлияло на кинетические процессы поглощения и выделения кислорода и не привело к существенным изменениям значений  $\Delta\delta=\delta_{1270\text{К}}-\delta_{300\text{К}}$ , которые составляли  $\Delta\delta=0,0023$  и  $\Delta\delta=0,0022$  для  $v_{\text{н, охл}}=3$  К/мин и  $v_{\text{н, охл}}=11$  К/мин соответственно.

Изучение спектров сорбции–десорбции кислорода образцами  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  проводилось также и при  $p\text{O}_2=154$  Па. Установлено, что при  $v=3$  К/мин наблюдается два ярко выраженных максимума скорости десорбции кислорода (или два минимума тока титрования) при температурах 1040 К и 1234 К (рис. 2, $a$ ). Количество выделяемого кислорода в этом случае резко возрастало до значений  $3-\delta=2,9864$  при  $T=1270$  К и  $3-\delta=2,9885$  при  $T=300$  К. При этом процесс сорбции кислорода практически отсутствовал. При увеличении скорости нагрева и охлаждения до  $v=11$  К/мин количество выделяемого кислорода уменьшалось и кислородный индекс соответствовал значениям  $3-\delta=2,9975$  при  $T=1270$  К и  $3-\delta=2,9983$  при  $T=300$  К, максимумы скорости десорбции кислорода практически слились (рис. 2, $b$ ).

Значения энергии активации процессов выделения кислорода манганитом  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$  при  $p\text{O}_2=154$  Па с фиксированным по кислороду составом рассчитывались по формуле:

$$E_a=-A\{d \ln(d\delta/d\tau)_v / d(1/T)\},$$

где  $\tau$  — продолжительность процесса,  $A$  — коэффициент пропорциональности,  $T$  — температура эксперимента [6]. Для этого на основании зависимости изменения  $\delta$  от времени определялись температуры, соответствующие достижению одинаковых значений  $\delta$  при различных скоростях нагрева (рис. 3).

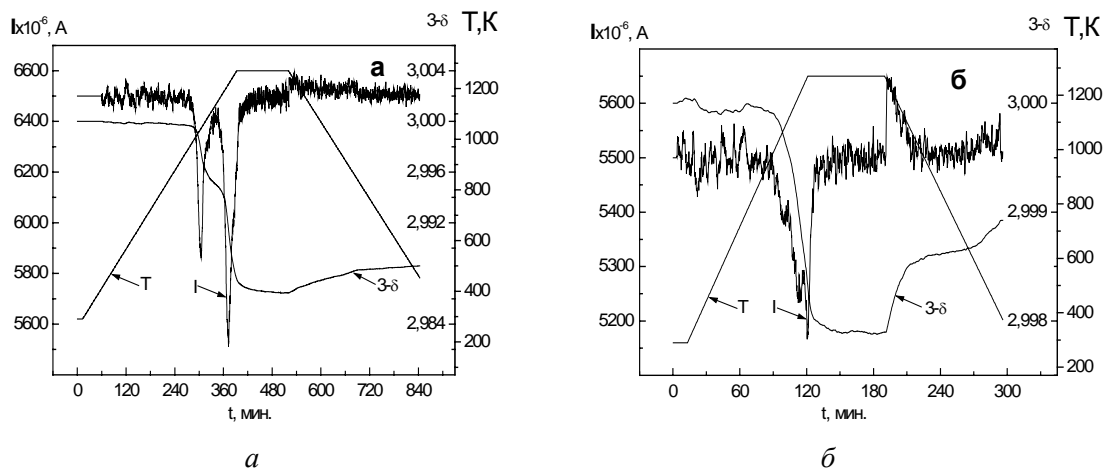


Рис. 2. Изменение общего тока титрования ( $I$ ) и величины кислородного индекса ( $3-\delta$ ) в ходе термообработки образцов  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  при парциальном давлении кислорода  $p\text{O}_2=154 \text{ Па}$  со скоростью нагрева  $3 \text{ К/мин}$  (а) и  $11 \text{ К/мин}$  (б)

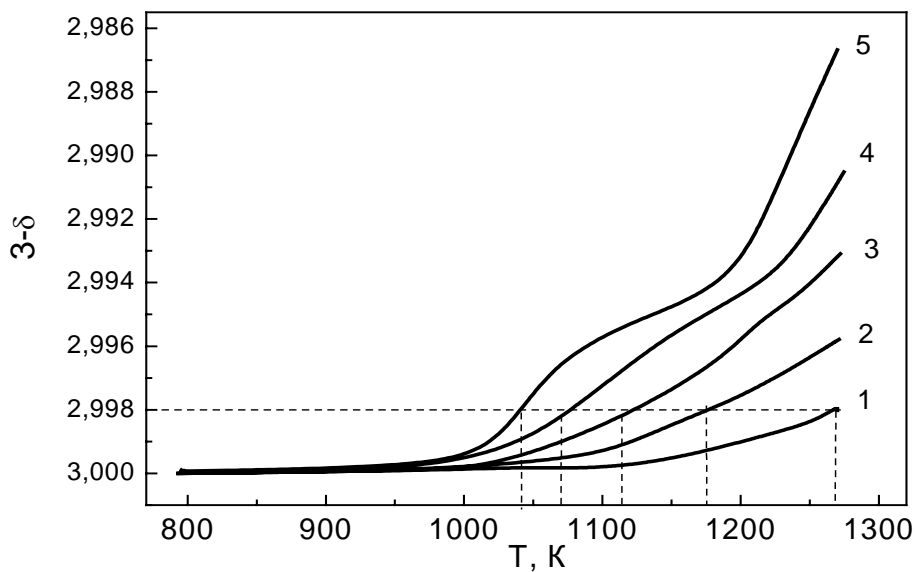


Рис. 3. Температурная зависимость кислородного индекса  $3-\delta$  в образцах  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  при скоростях нагрева  $v$ : 1 —  $v=3$ ; 2 —  $v=5$ ; 3 —  $v=7$ ; 4 —  $v=9$ ; 5 —  $v=11 \text{ К/мин}$  и  $p\text{O}_2=154 \text{ Па}$

Затем для установленного набора температур при фиксированных значениях  $\delta$ , определялся соответствующий набор скоростей процесса, что позволило построить зависимости  $\{\ln[(d\delta/dt)_v] - 1/T\}$  и, как следствие, определить значения энергии активации. При анализе зависимости скорости процесса окисления от температуры в арениусовских координатах (при  $\delta=\text{const}$ ) установлено, что наклон прямых  $\ln(d\delta/dt)_v=f(1/T)$  монотонно изменяется с увеличением  $\delta$  (рис. 4).

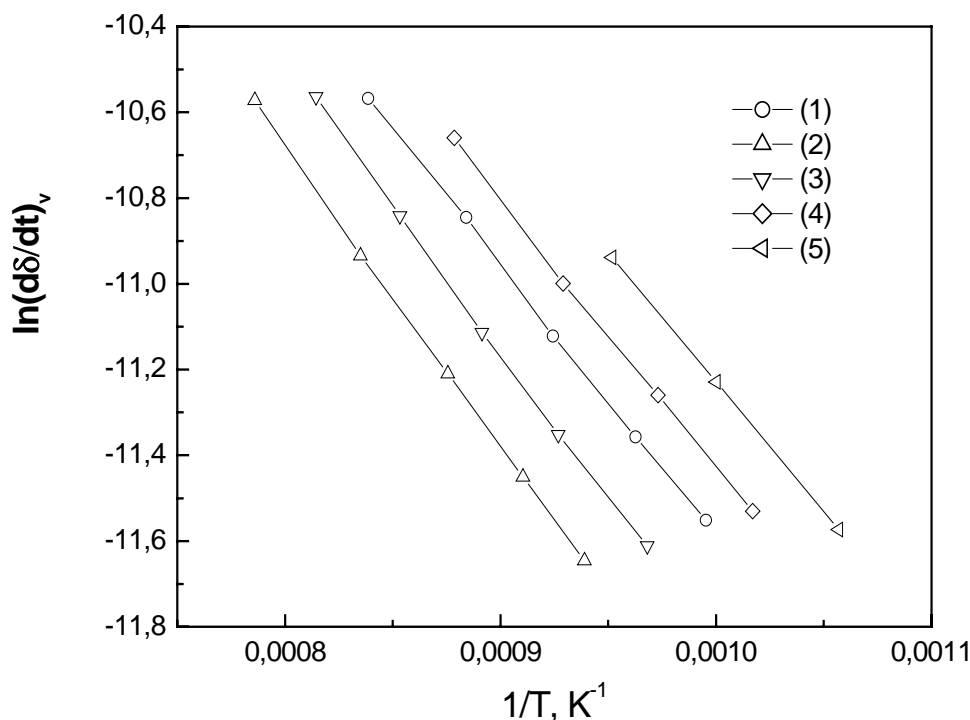


Рис. 4. Логарифмические зависимости скоростей процессов выделения кислорода в  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$  от обратной температуры для различных значений  $\delta$ :  $\delta=0,002$  (5);  $0,003$  (3);  $0,004$  (1);  $0,005$  (4) и  $0,006$  (2)

Следует указать, что зависимости величины  $E_a$  по мере увеличения степени десорбции  $\delta$  претерпевают изломы при значениях  $\delta$ :  $0,0044 \leq \delta \leq 0,0052$ . На начальном этапе десорбции кислорода из  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$   $E_a$  составляет  $\sim 123$  кДж/моль. По мере увеличения количества нульмерных дефектов величина  $E_a$  возрастает до  $201$  кДж/моль. Это связано либо с изменением механизма процессов десорбции кислорода в пределах одной фазы, либо со структурным фазовым переходом. Особенности этих процессов в данной работе не рассматривались.

### Заключение

На основании выше полученных результатов установлено, что скорость выделения кислорода из  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  является функцией парциального давления кислорода ( $p_{\text{O}_2}$ ), а зависимость энергии активации диффузии кислорода по мере увеличения значений  $\delta$  претерпевает изломы при значениях  $\delta$ :  $0,0044 \leq \delta \leq 0,0052$ . На начальном этапе десорбции кислорода из  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$   $E_a$  составляет  $\sim 123$  кДж/моль. По мере увеличения количества нульмерных дефектов величина  $E_a$  возрастает до  $201$  кДж/моль. Предполагается, что неоднородное выделение кислорода из  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$  обусловлено изменением механизма процесса десорбции кислорода в пределах одной фазы либо структурным фазовым переходом. Кроме этого, при  $p_{\text{O}_2}=10,1$  Па в процессе выделения кислорода может образоваться переходный слой, расположенный вблизи поверхности зерна, обедненный кислородом и одновременно являющийся буфером для диффузии кислорода из зерна. При увеличении парциального давления кислорода до  $p_{\text{O}_2}=154$  Па происходит уменьшение градиента концентрации кислорода в глубь зерна и ослабление функции переходного слоя как буфера для диффузии кислорода.

## EXCHANGE OF OXYGEN IN SYSTEM $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

L.I. GURSKII, N.A. KALANDA, L.V. KOHANOVSKII, I.M. KOLESOVA

### Abstract

The speed of oxygen segregation from  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  is a function of oxygen pressure ( $p\text{O}_2$ ). The features of oxygen activation energy diffusion changes in system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  were described.

### Литература

1. Coey J.M.D., Viret M. // *Advances in Physics*. 1999. Vol. 48, N 2. P. 167–293.
2. Zhanga F.C., Gong W.Z., Caia C. et al. // *Solid State Communications*. 2004. Vol. 131. P. 271–274.
3. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. // *Успехи физических наук*. 2001. Т. 171, № 2. С. 121–148.
4. Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Naumovich E.N. // *J. Solid State Electrochem.* 1999. No. 3. P. 303–326.
5. Bode M., Teske K., Ullmann H. *Fachzeitschrift fuer das Laboratorium*. 1994. Bd. 38. S. 495–500.
6. Merzhanov A.G., Barzhykin V.V. // 1977. Vol. 21, № 3. P. 301–332.