

УДК 621.315.592

ПРОЦЕССЫ ДЕСОРБЦИИ КИСЛОРОДА В ВЫСОКОПЛОТНОМ ЛАНТАН СТРОНЦИЕВОМ МАНГАНИТЕ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$

Л.И. ГУРСКИЙ¹, Н.А. КАЛАНДА², А.Н. ЧОБОТ², Ю.В. СУХОДОЛОВ³, Г.М. ЧОБОТ⁴,
П.Н. КИРЕЕВ⁵

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П.Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

²Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению
П.Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь

³Военная академия Республики Беларусь
Минск, 220057, Беларусь

⁴Белорусский государственный аграрный технический университет
пр. Независимости, 99, Минск, 220023, Беларусь

⁵Институт порошковой металлургии Национальной академии наук Беларуси
Платонова, 41, Минск, 220005, Беларусь

Поступила в редакцию 24 февраля 2012

Рассмотрены особенности формирования физико-химических свойств манганита состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$. В процессе выделения кислорода из $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ при различных температурах, скоростях нагрева и парциальных давлениях кислорода существует два минимума тока титрования, зависящих от скорости нагрева и парциального давления кислорода. Экстремумы тока титрования, по-видимому, обусловлены разрывами связей между анионами, находящимися в двух различных формах, и четырехвалентным марганцем. Первая форма – это сверхстехиометрический кислород, частично компенсирующий присутствие катионов Mn^{4+} . Вторая форма – кислород, восстанавливающий электронейтральность при введении Sr^{2+} . При изменении концентрации кислородных дефектов в анионной подрешетке $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ изменяется и энергия активации диффузии кислорода в интервале $0,0024 \leq \delta \leq 0,0031$. Минимальное значение энергии активации при $p_{\text{O}_2} = 5$ Па составляет 241 кДж/моль. При $p_{\text{O}_2} = 150$ Па и $\delta = 0,004$ она возрастает до ~ 273 кДж/моль. Концентрационная зависимость энергии активации диффузии кислорода обосновывается образованием напряженного слоя, расположенного вблизи поверхности зерен, обедненных кислородом и одновременно являющимся буфером для его диффузии.

Ключевые слова: физико-химические свойства, лантан-стронциевый манганит, ток титрования, десорбция кислорода, парциальное давление, распределение кислорода, анионы, катионы, энергия связи, обменное взаимодействие, нульмерные дефекты, энергия активации.

Введение

Физико-химические свойства манганитов состава $\text{La}_x\text{R}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ (где R – редкоземельный элемент) в значительной степени зависят от количества кислорода, влияющего на степень окисления марганца и электронный обмен между Mn^{3+} и Mn^{4+} (Mn^{3+} и Mn^{4+} с электронными конфигурациями $t_{2g}^3 e_g^0 (S=3/2)$ и $t_{2g}^3 e_g^1 (S=2)$ соответственно) [1–4]. Искажения кристаллической решетки, обусловленные дефектностью в анионной подрешетке, влияют на связи и простран-

ственное расположение цепочек $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}$, изменяя величину обменного взаимодействия, зависящего как от перекрытия электронных орбиталей, так и от угла связей между ними. В этом случае при изменении величин недостатка кислорода δ и валентности катионов Mn происходят изменения знака обменной константы $J_{n,n+p}$, входящей в гамильтониан гейзенберговского вида: $H_{ex} = -\frac{1}{2} \sum_{np} J_{n,n+p} S_n S_{n+p}$, где спины S_n и S_{n+p} катионов n и $n+p$ расположены в ближайших соседних узлах. При этом величина константы $J_{n,n+p}$ определяется сверхобменным взаимодействием через p_σ - и p_π - состояния анионов O^{2-} [5–7].

Одной из важных проблем синтеза манганитов является получение плотных и механически прочных материалов заданного состава. Обычные режимы синтеза не позволяют устранить открытую и закрытую пористость синтезируемых манганитов и получать их с плотностью, близкой к теоретическим значениям $\rho \geq 0,95\rho_{теор}$ [8]. Синтез манганитов спеканием под давлением позволяет получать образцы с высокой плотностью, но с большими искажениями структуры и образованием различного типа дефектов [9–10]. В этом случае содержание кислорода в манганите не будет стехиометрическим.

Исследование взаимозависимости между условиями оптимального насыщения, а также распределения кислорода в анионной подрешетке и воспроизводимостью механических, электрофизических и магниторезистивных характеристик материалов, позволит повысить длительность ресурса эксплуатации сенсорных устройств, изготавливаемых на основе высокоплотных лантан-стронциевых манганитов.

Методика эксперимента

Для синтеза соединения $La_xR_{1-x}MnO_{3-\delta}$ использовались оксиды металлов La_2O_3 , Mn_2O_3 и карбонат стронция $SrCO_3$ марки «ОСЧ». Смесь исходных компонентов стехиометрического состава тщательно перемешивалась, а затем сушилась при температуре 370 К. Влага удалялась в термоустановке при выдержке смеси в течение 10 часов при температуре 1120 К. Температура поддерживалась с помощью регулятора температуры РИФ-101 и контролировалась Pt–Pt/Rh (10%) термопарой с точностью $\pm 0,5$ К. Предварительный отжиг осуществлялся в воздушной среде при $T=1170$ К в течение 18 ч, после чего для повышения степени дисперсности шихты использовался вторичный помол. Полученный порошок прессовался с усилием 30 МПа в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 4–5 мм. Таблетки подвергались термообработке в воздушной среде при $T=1770$ К в течение 3 часов с последующим охлаждением в режиме выключенной термоустановки. Рентгеновские спектры регистрировались с использованием установки ДРОН-3 в CuK_α -излучении. Фазовый состав продуктов твердофазного синтеза определялся с методом рентгенофазового анализа (РФА) и базы данных ICSD–PDF2 (Release 2000).

Десорбция кислорода из $La_xR_{1-x}MnO_{3-\delta}$ изучалась на кулонометрическом измерительном комплексе OXYLIT (SensoTech, ФРГ) при парциальном давлении кислорода (p_{O_2}) в интервале $5 \leq p_{O_2} \leq 150$ Па [7]. Условием термодинамического равновесия служило совпадение массы образца при одинаковых температурах при нагреве и охлаждении. Масса образцов контролировалась взвешиванием с точностью $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ г. Образцы $La_xR_{1-x}MnO_{3-\delta}$ нагревались со скоростями 180, 300, 420, 540 и 660 К/ч в интервале 300–1270 К в токе смеси газов аргона и кислорода, выдерживались до установления соответствия их температуры с температурой газовой среды, а затем охлаждались до комнатной температуры. На основании анализа содержания кислорода

рассчитывались изменения значений недостатка кислорода δ по формуле: $\delta = k \int_{I_0}^{I_D} (I_D - I_0) dt$,

где k – постоянная величина, совпадающая с электрохимическим эквивалентом кислорода, I_0 – базовый ток титрования, I_D – текущий ток титрования.

Результаты и обсуждение

Временные зависимости тока титрования I_D и кислородного индекса ($3-\delta$) при нагреве образцов до температуры 1270 К со скоростями 180 К/ч и 660 К/ч представлены на рис. 1 и 2.

При $p_{O_2} \leq 100$ Па наблюдался слабовыраженный первый минимум $\min I_{D 180K/ч}$ (1) с плавным переходом на второй, более выраженный $\min I_{D 180K/ч}$ (2), который выделился в самостоятельный экстремум при парциальном давлении кислорода $p_{O_2}=5$ Па и температуре $T\{\min I_{D 180K/ч} (1)\} = 1070$ К. Температура второго минимума при парциальных давлениях кислорода p_{O_2} соответственно 50, 100 и 150 Па была $T\{\min I_{D 180K/ч} (2)\} = 1270$ К, а при $p_{O_2}=5$ Па – $T\{\min I_{D 180K/ч} (2)\} = 1200$ К.

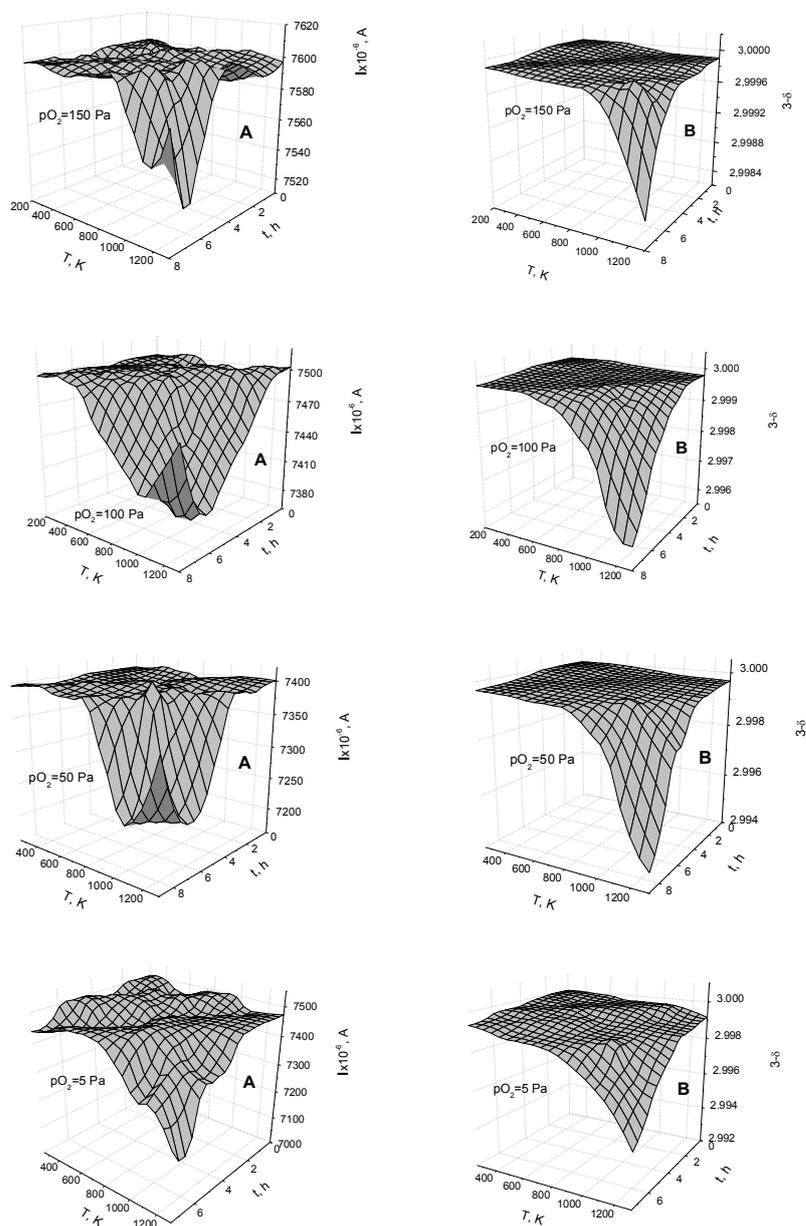


Рис. 1. Изменение тока титрования (I)–(A) и величины кислородного индекса (3– δ)–(B) образцов $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$ при нагреве со скоростью 180 К/ч и различных парциальных давлениях кислорода p_{O_2}

При рассмотрении количества десорбируемого кислорода при нагреве от 300 К до 1270 К и выдержке до установления термодинамического равновесия образца с газовой фазой обнаружено, что значения (3– δ) при нагреве от 300 К до 1270 К увеличивались с понижением p_{O_2} , при этом при $p_{O_2} < 100$ Па скорость выделения кислорода уменьшалась. Такая зависимость изменения кислородного индекса (3– δ) обусловлена особенностями диффузии кислорода в $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$ при различных парциальных давлениях кислорода [11].

При увеличении скорости нагрева до $v_{\text{нагр}}=660$ К/ч значения (3- δ) в интервале температур 300–1270 К уменьшались и выходили на насыщение при уменьшении парциальных давлений кислорода p_{O_2} соответственно 150, 100, 50 Па, а при $p_{\text{O}_2}=5$ Па и после 100-минутной выдержки значения кислородного индекса (3- δ) не достигали насыщения (см. рис.2). В этом случае кроме первого минимума тока титрования обнаружен второй минимум при температуре $T\{\min I_{D660\text{К/ч}}(2)\} = 1215$ К. Значения температур $T\{\min I_{D660\text{К/ч}}(2)\} = 1215$ К и $T\{\min I_{D660\text{К/ч}}(1)\} = 1090$ К не опускались ниже только при $p_{\text{O}_2}=5$ Па с плавным переходом на более выраженный минимум при 1270К и давлениях p_{O_2} соответственно 50, 100, 150 Па. С понижением парциального давления кислорода значение температуры $T\{\max I_{D660\text{К/ч}}(1)\}$ уменьшалось от 1270 К при p_{O_2} : 150, 100, 50 Па до 1170 К при $p_{\text{O}_2}=5$ Па, а количество десорбируемого кислорода при (3- δ) в интервале температур 300–1270 К увеличивалось. Установлено, что количество выделившегося кислорода при скорости нагрева 660 К/ч меньше, чем при скорости 180 К/ч, а скорость его выделения уменьшалась при $p_{\text{O}_2}<50$ Па, что указывает на зависимость данного процесса от образования анионных дефектов в структуре $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$ и их подвижности.

Для обоснования влияния концентрации анионных вакансий на подвижность кислорода рассматривались особенности дефектообразования в кристаллической решетке соединения $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$. При значениях кислородного индекса (3- δ) образуются анионные вакансии ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) с одновременным перераспределением заряда между катионами Mn^{3+} и Mn^{4+} . При восстановлении манганита квазихимическая реакция дефектообразования имеет вид:



Из выражения (1) следует, что с уменьшением кислородного индекса (3- δ) концентрация $[\text{Mn}^{4+}]$, равная $0,4-2\delta$, будет уменьшаться, а концентрация $[\text{Mn}^{3+}]$, равная $0,6+2\delta$ – увеличиваться.

Рассмотрим различные формы расположения кислорода в соединении $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$. Первой и наиболее реакционно-способной формой является кислород, адсорбированный поверхностью зерен. Для десорбции этого кислорода образцы предварительно отжигались в течение 2 часов при 1170 К в потоке аргона. Вторая форма – решеточный кислород, связанный с трехвалентным и четырехвалентным марганцем (при этом катионы Mn^{4+} обуславливают две различные формы кислорода). Третья форма – сверхстехиометрический кислород, частично компенсирующий присутствие катионов Mn^{4+} . Четвертая форма – кислород, восстанавливающий электронейтральность при уменьшении заряда из-за введения Sr^{2+} . Таким образом, $\min I_D$ (1) обусловлен выделением сверхстехиометрического кислорода и понижением концентрации $[\text{Mn}^{4+}]$. При увеличении температуры наблюдается значительно больший по величине $\min I_D$ (2), при этом происходит разрыв связей анионов с октаэдром $[\text{MnO}_6]$, в центре которого расположен Mn^{4+} (6). Это, по-видимому, обусловлено тем, что сила электростатического отталкивания в октаэдрах между анионами Mn^{4+} (6) больше, чем между анионами Mn^{3+} (6) из-за разницы катионных радиусов ($r(\text{Mn}^{3+}(6))=0,645\text{Å}$, $r(\text{Mn}^{4+}(6))=0,530\text{Å}$) [12, 13]. Появление дефектов $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ способствует перераспределению электронной плотности, восстановлению катиона марганца Mn^{4+} и образованию Mn^{3+} в пентаэдрическом окружении лигандов $[\text{MnO}_5]$ с $r(\text{Mn}^{3+}(5))=0,580\text{Å}$. Увеличение радиуса $[\text{Mn}^{3+}]$ в октаэдрическом и пентаэдрическом окружении лигандов приводит к росту мольного объема манганита в пределах существования структуры с симметрией $R\bar{3}C$ [14,15]. Количество выделившегося кислорода при $\min I_D$ (2) больше, чем при $\min I_D$ (1), и рост мольного объема манганита при втором экстремуме значительно выше, чем при первом.

В результате, в $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$ из-за образования напряженного слоя на поверхности зерен в процессе отжига при скорости нагрева 660 К/ч происходит уменьшение подвижности $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ при $v_{\text{нагр}}=660$ К/ч, и скорость десорбции кислорода определяется его диффузией в напряженном слое. Этим объясняется уменьшение количества выделившегося кислорода δ при увеличении скорости нагрева $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$ (рис. 1, 2).

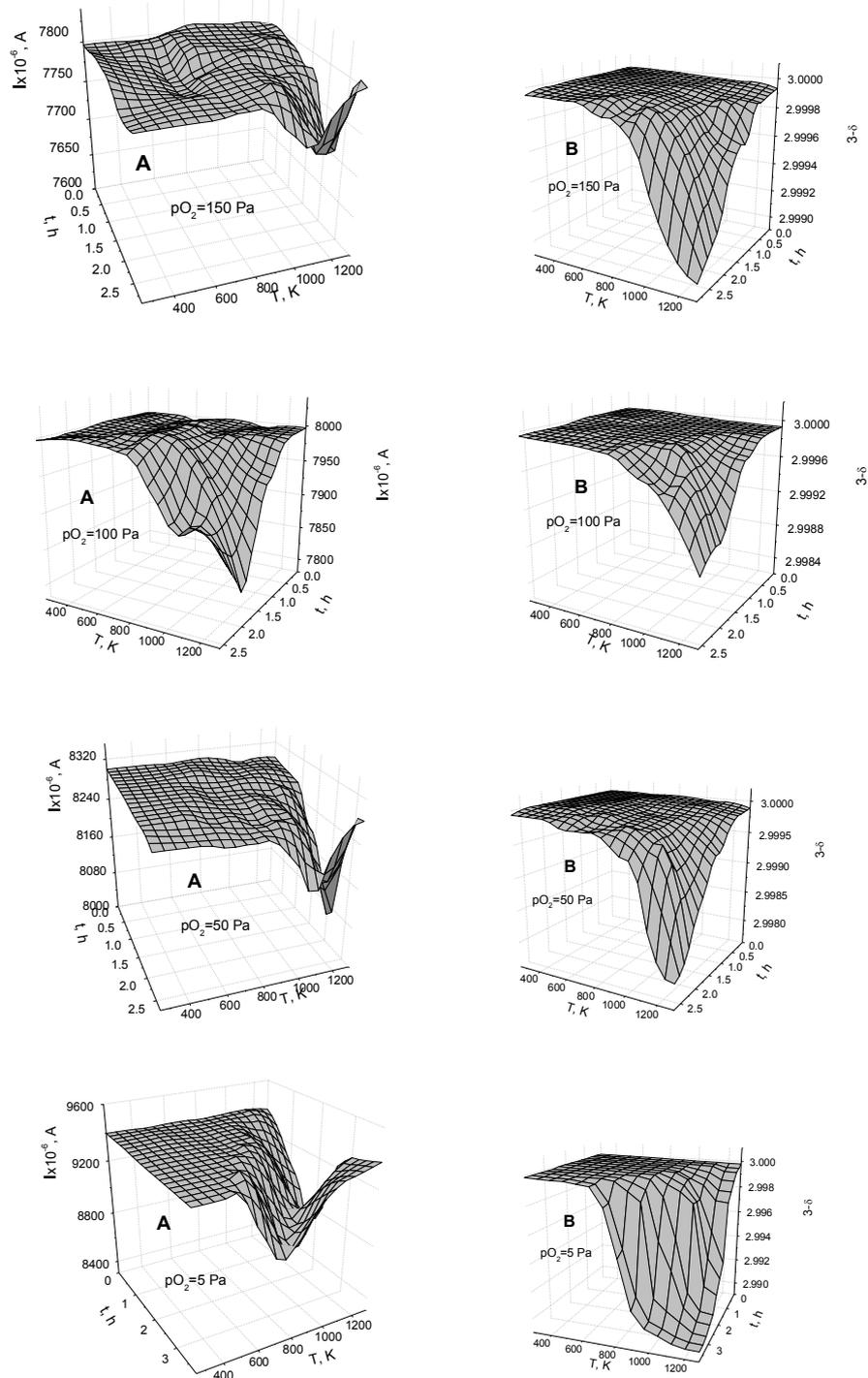


Рис. 2. Изменение тока титрования (*I*)–(*A*) и величины кислородного индекса ($3-\delta$)–(*B*) образцов $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$ при нагреве со скоростью 660 К/ч и различных парциальных давлениях кислорода $p\text{O}_2$.

Сложная зависимость подвижности кислорода от концентрации анионных дефектов в манганите с фиксированным по кислороду составом подтверждается расчетом значений энергии активации диффузии кислорода (E_a) по методу Мержанова согласно формуле:

$$E_a = -R \left\{ d \ln \left(\frac{d\delta}{dt} \right) / d \left(1/T \right) \right\}, \quad (2)$$

где t – продолжительность процесса, R – универсальная газовая постоянная, T – температура эксперимента. Зависимости $d\delta/dt$ при фиксированных скоростях нагрева определяют темпера-

туры, соответствующие достижению одинаковых значений δ при различных скоростях нагрева. При фиксированных значениях δ , зависимости $\ln(d\delta/dt)_v=f(1/T)$ позволяют рассчитать энергии активации (рис. 3).

Наклон прямых $\ln(d\delta/dt)_v=f(1/T)$ монотонно изменяется с увеличением δ . Энергия активации диффузии кислорода имеет максимальные значение ~ 303 кДж/моль при $pO_2=150$ Па на начальном этапе десорбции кислорода. При увеличении концентрации нульмерных дефектов она уменьшается до 241 кДж/моль при $pO_2=5$ Па и имеет минимум в интервале $0,0024 \leq \delta \leq 0,0031$, а затем увеличивается до 273 кДж/моль при $\delta=0,004$ и $pO_2=150$ Па.

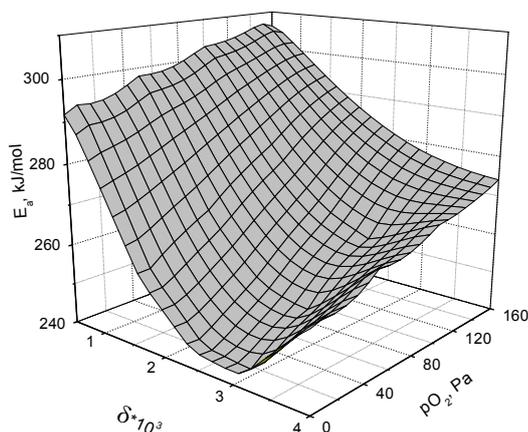


Рис. 3. Зависимости энергии активации диффузии кислорода E_a от кислородного индекса (δ) и парциального давления кислорода (pO_2)

Заключение

Установлено, что в процессе выделения кислорода из $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_{3-\delta}$ при различных температурах, скоростях нагрева и парциальных давлениях кислорода существует два минимума тока титрования, зависящих от скорости нагрева и парциального давления кислорода. Предполагается, что экстремумы тока титрования обусловлены разрывом связей анионов, находящихся в двух различных формах с четырехвалентным марганцем: избыточный сверхстехиометрический кислород, частично компенсирующий присутствие катионов Mn^{4+} , и кислород, восстанавливающий электронейтральность в связи с понижением заряда из-за введения Sr^{2+} .

Установлено, что по мере увеличения концентрации кислородных дефектов в анионной подрешетке $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_{3-\delta}$ энергия активации диффузии кислорода уменьшается и в интервале $0,0024 \leq \delta \leq 0,0031$ имеет минимальное значение 241 кДж/моль при $pO_2=5$ Па, с последующим увеличением до ~ 273 кДж/моль при $pO_2=150$ Па и $\delta=0,004$. Концентрационная зависимость энергии активации диффузии кислорода обосновывается формированием напряженного слоя из-за образования катионов Mn^{3+} с радиусом большим, чем у катионов Mn^{4+} . Образовавшийся напряженный слой, расположенный вблизи поверхности зерен, обогащенных анионными вакансиями, является буфером для диффузии кислорода через него.

PROCESSES OF OXYGEN DESORPTION IN HIGH-DENSITY LANTHANUM-STRONTIUM MANGANITE $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$

L.I. GURSKII, N.A. KALANDA, A.N. CHOBOT, Yu.V. SUKHODOLOV, G.M. CHOBOT,
P.N. KIREEV

Abstract

Characteristic properties of the formation of physical – chemical properties of a manganite with the composition $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ were considered. It was determined that two titration current minima depending on the heating rate and the partial pressure of oxygen ($p\text{O}_2$) exist at different temperatures, heating rates and partial pressures of oxygen. It is supposed that extreme values of the titration current are caused by breaking of bands of anions existing in two different forms with the tetravalent manganese, as well as by the excessive superstoichiometric oxygen which partially compensate the presence of Mn^{4+} cations, and by oxygen recovering the electroneutrality of the system appearing due to a decrease of the charge value due to the introduction of Sr^{2+} . It was established that the activation energy of oxygen diffusion is decreasing and reached the minimal value 241 kJ/mole at $p\text{O}_2=5$ Pa, with a subsequent increase up to ~ 273 kJ/mole at $p\text{O}_2=150$ Pa and $\delta=0,004$, with the increase of oxygen defects concentration in the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ anion sublattice. Concentration dependence of the activation energy of oxygen diffusion is motivated by a formation of the stressed layer, placed near the surface of grains which are depleted with oxygen and at the same time they are a buffer for the oxygen diffusion.

Список литературы

1. Coey J. M. D., Viret M. // *Advances in Physics*. 1999. Vol. 48. P. 167–172.
2. Kalanda M., Suchanek G., Saad A., et. al. // *Materials Science Forum*. 2010. Vol. 636-637. P. 338–343.
3. Li H.F., Su Y., Persson J., et. al. // *J.Phys.:Condens.Matter*. 2007. Vol. 19. P. 016003–016010.
4. Байков Ю.М., Никулин Е.И., Мелех Б.Т., и др. // *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. С. 2018–2022.
5. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. // *Успехи физических наук*. 2001. Т.171. С. 121–147.
6. Патент РФ №13505 МПК (2009), Н 01F 41/14. Способ получения тонкой пленки феррита стронция SrFeO_3 / Гурский Л.И., Голосов Д. А., Каланда Н.А.
7. Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Naumovich E.N. // *Solid State Electrochem*. 1999. Т.3. P. 303–309
8. De Leon-Guevara A.M., Berthet P., Berthon J., et. al. // *Physical Review*. B. 1997. Vol. 56. P. 6031–6038.
9. Bode M., Teske K., Ullmann H. // *Fachzeitschrift für das Laboratorium*. 1994. Vol. 38. P. 495–593.
10. Mikkelsen L., Skou E. // *Journ. of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2001. Vol. 64. P.873 – 881.
11. Гурский Л.И., Каланда Н.А., Колесова И.М., и др. // *Докл. БГУИР*. 2008. № 1(31). С. 76–81.
12. Aruta C., Balestrino G., Tebano A., et. al. // *EPL* 2007. Vol. 80. P. 37003–37011
13. Mizusaki J., Mori N., Takai H., et. al. // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 129. P.163–172.
14. Королева Л.И., Зацуринский Д.М., Хапаева Т.М., и др. // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50, № 12. С. 73–96.
15. Bak T., Nowotny J., Rekas M., et. al. // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 135, P. 557–568.