

**ЭСТЕМИРОВА Светлана Хусаиновна**

**КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ  
СТРУКТУРА И ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ТВЕРДОГО  
РАСТВОРА  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0.00\div 0.20$ )**

Специальности: 02.00.04 – физическая химия

02.00.21 – химия твердого тела

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Екатеринбург - 2009

Работа выполнена в Государственном учреждении Институте металлургии  
Уральского отделения Российской академии наук

Научные руководители: доктор химических наук, профессор,  
заслуженный деятель науки и техники РФ,  
член-корреспондент РАН  
Балакирев Владимир Федорович

доктор физико-математических наук  
Титова Светлана Геннадьевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
Щепеткин Анатолий Алексеевич

доктор химических наук  
Кузнецов Михаил Владимирович

Ведущая организация: ГОУ ВПО Уральский государственный тех-  
нический университет - УПИ

Защита состоится 5 июня 2009 г. в 13 часов на заседании диссертационного со-  
вета Д 004.001.01 в Государственном учреждении Институт металлургии  
Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016  
г.Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, (актовый зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО  
РАН.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» «\_мая\_» 2009

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 004.001.01

доктор технических наук \_\_\_\_\_ А.Н.Дмитриев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

Многокомпонентные твердые растворы со структурой перовскита (общая формула  $ABO_3$ ) являются базовыми при поиске и создании новых функциональных материалов со сверхпроводящими, магнитными, каталитическими свойствами. Манганиты лантана с неизовалентным замещением, получившие в последние годы широкую известность благодаря открытию в них эффекта «колоссального магнитосопротивления», привлекательны не только для создания магнитных материалов, но могут использоваться в качестве кислородных сенсоров, ионных проводников, катализаторов. Замечательным свойством манганитов лантана является их склонность к кислородной нестехиометрии с протяженной областью гомогенности, что не всегда учитывается при исследовании физических свойств. Анализ литературных данных для  $La_{1-x}Ca_xMnO_{3\pm\delta}$  показывает, что наиболее сильно расходятся экспериментальные результаты разных авторов для составов с низким уровнем легирования. Причиной расхождения является неконтролируемое при синтезе на воздухе содержание кислорода, которое определяет соотношение ионов  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ . Поэтому изучение кислородной нестехиометрии, ее влияния на особенности структуры и валентное состояние катионов является **актуальной задачей** для оптимизации условий получения материала с прогнозируемыми свойствами.

**Цель работы:** исследование зависимости кислородной нестехиометрии  $La_{1-x}Ca_xMnO_{3\pm\delta}$  ( $x=0\div 0.2$ ) от парциального давления кислорода, температуры и концентрации кальция. Исследование влияния кислородной нестехиометрии на кристаллическую структуру, термодинамические свойства и валентное состояние ионов марганца слаболегированных составов.

Для достижения поставленной цели **решались следующие задачи:**

- синтез образцов твердого раствора  $La_{1-x}Ca_xMnO_{3\pm\delta}$  ( $x=0.0\div 0.2$ );
- определение содержания кислорода в полученных образцах;
- создание установки для обжига оксидных материалов в газовой атмосфере с регулируемым парциальным давлением кислорода;

- построение фазовой диаграммы T-x твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0\div 0.2$ ) в температурном интервале 973-1673K и фазовой диаграммы «давление кислорода - состав» для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0\div 0.2$ ) в интервале  $\lg(\text{Po}_2(\text{атм.})) = -(0.65\div 18)$ ; определение температурных и концентрационных зависимостей параметров кристаллической структуры;
- определение термодинамических функций растворения кислорода в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ;
- определение валентных состояний ионов твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0\div 0.2$ );
- изучение температурных зависимостей магнитных характеристик и параметров кристаллической структуры при охлаждении образцов твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0\div 0.2$ ) интервале 300-100 K.

**Научная новизна.** В диссертационной работе:

1. Впервые построена фазовая диаграмма  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ , ( $x=0,00\div 0.20$ ) на воздухе в диапазоне температур 973-1673 K;
2. Впервые построены изотермические разрезы фазовой диаграммы в координатах «давление кислорода - состав» ( $\lg(\text{Po}_2/\text{атм.}) = -(0,65\div 18)$ ) при температурах 1073, 1173 и 1273K;
3. Определено равновесное содержание кислорода твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  в атмосфере воздуха в температурном интервале 973-1673 K, а также при варьируемом парциальном давлении кислорода ( $\lg(\text{Po}_2/\text{атм.}) = -(0,65\div 18)$ ) и фиксированной температуре ( $T=1073, 1173, 1273\text{K}$ ).
4. Определены термодинамические функции растворения кислорода в манганитах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  при  $x=0,00\div 0.20$ .

**Научная и практическая значимость**

Построенные структурные фазовые диаграммы на воздухе и при различных значениях парциального давления кислорода служат для определения условий получения материалов с определенными составом, структурой и свойствами.

**На защиту выносятся:**

- фазовая диаграмма T-x твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ , ( $x=0,00\div 0,20$ ) на воздухе в диапазоне температур 973-1673 К;
- изотермические разрезы структурной фазовой диаграммы в координатах «давление кислорода - состав» ( $\lg(P_{\text{O}_2}/\text{атм}) = - (0,65\div 18)$ ) при температурах 1073, 1173 и 1273К;
- температурные зависимости показателя кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) в различных составах твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  при отжигах на воздухе в температурном диапазоне 973-1673;
- зависимости показателя кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) в различных составах твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  от парциального давления кислорода при температурах 1073, 1173 и 1273К;
- термодинамические функции растворения кислорода в твердом растворе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,00\div 0,20$ ) в температурном интервале 1073-1273К;
- определение степени окисления марганца по зависимости энергии обменного расщепления РФЭС-спектра марганца - Mn 3s от количества валентных электронов в твердом растворе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,00\div 0,20$ ).

**Личный вклад автора.** Автором самостоятельно получены и обработаны все экспериментальные результаты, выполнено их обобщение, сформулированы выводы. Установка замкнутого типа для синтеза образцов с регулируемым содержанием кислорода разработана и создана автором под руководством д.х.н. А.М. Янкина.

Автор выражает глубокую благодарность коллегам и соавторам, принявшим участие в выполнении всего комплекса исследований и обсуждении полученных результатов.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на 6, 7, 8 и 11-м Международном междисциплинарном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов»-ODPO, (8-11 сентября 2003, 10-13 сентября 2004, 19-22 сентября 2005, 15-19 сентября 2008, г. Сочи), IV национальной конференции по

применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ-2003 (2003, г.Москва), Международной конференции «Nanoscale properties of condensed matter probed by resonance phenomena (Nanores-2004)» (14-20 августа 2004, Казань), Международной конференции по химической технологии ХТ07 (17-23 июня 2007, Москва), VI Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» (25-28 июня 2007, г.Сыктывкар), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2008» (21-24 октября 2008, Екатеринбург).

Работа выполнена в соответствии с общим планом научно-исследовательских работ УрО РАН по темам 4.1, 4.2, 4.11, «Раздел 1. Синтез и исследование фазовых состояний оксидов 3d- и 4f- элементов, перспективных для создания новых функциональных материалов (высокотемпературные сверхпроводники, системы с колоссальным магнитосопротивлением, высокой ионной проводимостью и др.) Физико-химические свойства оксидных систем с орбитально вырожденными ионами меди, кобальта и марганца в кристаллах со структурами перовскита, шпинели и граната».

**По теме диссертации опубликовано** 15 печатных работ, в том числе 7 – в журналах, рекомендованных ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, в которых рассматриваются: общие сведения об объектах исследования (глава 1), экспериментальные методики и аппаратура, использованные в работе (глава 2), результаты экспериментов (главы 3-6), выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 122 страницах и содержит 5 таблиц, 53 рисунка, список цитируемой литературы содержит 98 ссылок.

### Содержание работы

**Во введении** обосновывается выбор объектов и актуальность темы исследования, сформулированы цели работы, приводятся положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен анализ литературных данных о кристаллографических особенностях перовскитоподобных манганитов лантана с неизовалентным замещением. Отмечено, что существует несколько полиморфных модификаций, обусловленных эффектом Яна-Теллера и наличием в узлах элементарной ячейки ионов различного радиуса [1]. Основными структурными модификациями являются моноклинная, орторомбическая (ромбическая) и ромбоэдрическая. Проанализировано влияние кислородной нестехиометрии на структуру слабелегированных и нелегированных составов. Наибольшие значения кислородной нестехиометрии (как отрицательной, так и положительной) имеют манганиты, где редкоземельным элементом является лантан [2]. Области гомогенности фаз с различными структурами изучены подробно только для  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ . Для некоторых других замещенных манганитов лантана фазовые диаграммы представлены в основном в интервале температур 0-300К. Термодинамические данные окислительно-восстановительных процессов систематически изучены только для твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ .

В обзоре приведены описанные в литературе механизмы дефектообразования в нестехиометричных по кислороду манганитах [5,6]. В составах с недостатком кислорода дефектами кристаллической структуры являются анионные вакансии. Увеличение концентрации вакансий приводит к их упорядочению. Избыточное количество кислорода индуцирует катионные вакансии, как по позициям лантана, так и по позициям марганца. Согласно одной из распространенных моделей, в составах с избыточным содержанием кислорода протекает реакция зарядового диспропорционирования, в результате которой в структуре образуется более устойчивая по сравнению с  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  конфигурация -  $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{4+}$  [5]. Экспериментальное доказательство этого предположения является весьма затруднительным даже при использовании спектральных методик. Так, анализ химического сдвига высокоинтенсивного энергетического РФЭС-спектра Mn 2p не позволяет однозначно определить валентное состояние марганца. Для получения информации о валентности некоторых переходных металлов используют другие спектральные линии. В случае марганца – это могут

быть некоторые сателлитные линии, или низкоинтенсивные линии валентных оболочек, которые имеют особенности, характерные для фотоэлектронного процесса, например, – обменное расщепление Mn 3s оболочки.

В литературном обзоре проведен анализ фазовых диаграмм с различными типами упорядочений (магнитными, зарядовыми, спиновыми). Если при высоких степенях легирования ( $x > 0.20$ ) межфазные границы совпадают, то при низких - имеются расхождения [3,4]. При этом зачастую отсутствуют данные по определению точного химического состава образцов и кристаллографической структуры.

**Во второй главе** описаны методики синтеза образцов, представлены характеристики образцов, описаны экспериментальные методы исследования.

Керамический синтез образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0.00\div 0.20$ ) проводили при температурах 1273 и 1523 К с двумя промежуточными перетираниями, общее время обжига составило  $\sim 150$  часов в печи типа ПТК ( $\Delta T = \pm 2$  К).

Рентгеноструктурные исследования проводили на автоматизированных аппаратах АДП-2-01, ДРОН-1-УМ и ДРОН-2,0 (Cu  $K_\alpha$ -излучение, Ni –фильтр и Cr  $K_\alpha$ -излучение, V –фильтр).

Для определения значений абсолютной нестехиометрии использовали метод восстановления образца водородом при температуре 1173 К до устойчивых оксидов в циркуляционной вакуумной установке, разработанной и созданной коллективом сотрудников лаборатории статики и кинетики процессов ИМЕТ УрО РАН под руководством д.х.н. Янкина А.М. Установленные значения показателя кислородной нестехиометрии для всех приготовленных составов представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Содержание сверхстехиометрического кислорода для образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  после синтеза на воздухе при температуре 1523 К

x	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20
$\delta$	0.99	0.075	0.051	0.045	0.039	0.034	0.028	0.023	0.017	0.012	0.06



Исследование влияния температуры отжига на кристаллическую структуру и кислородную нестехиометрию в атмосфере воздуха проводили в диапазоне температур 973-1673 К, с последующей закалкой в жидкий азот. Этот диапазон, соответствующий максимальной подвижности кислорода, был определен при помощи термоанализатора STA 449C Jupiter фирмы NETZSCH (Германия).

Для исследования кислородной нестехиометрии при пониженном парциальном давлении кислорода образцы твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0.00\div 0.20$ ) отжигали при  $T=973, 1073, 1173\text{K}$  в сконструированной установке замкнутого типа в атмосфере с контролируемым  $\text{P}_{\text{O}_2}$ . Газовая смесь с заданным значением парциального давления кислорода готовилась в установке при помощи кислородного насоса.

Валентные состояния ионов изучали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрическом комплексе (вакуумная система Multiprob Compact фирмы Omicron Vakuumphysik GmbH (Германия), оснащенная энергоанализатором EA-125 фирмы Omicron Electron Spectroscopy Ltd (Германия)). Механическую чистку поверхности образца проводили непосредственно в рабочей камере, снимая слой толщиной 1-2 микрометра. Эта процедура позволила не только освободиться от поверхностных загрязнений, но и произвести объемные измерения. Валентное состояние марганца оценивалось различными способами: – а) анализом разностного значения энергий связи электронных уровней  $\text{Mn } 2p_{3/2}$  и  $\text{O } 1s$ , б) анализом обменного расщепления спектра  $\text{Mn } 3s$ , в) анализом энергии связи РФЭС-спектра  $\text{Mn } 2p_{3/2}$ .

Низкотемпературную рентгенографию проводили при помощи криостата RTI, производство ЗАО РТИ, ИФТТ РАН, г.Черноголовка, оснащенного терморегулятором tSTAT310x и моностабом.

Температурные зависимости намагниченности измеряли с помощью SQUID-магнетометра (Superconducting quantum interference device) фирмы Oxford Instruments, MPMS) в магнитных полях до 5 Т в температурном интервале 4.2 – 300 К.

Основная часть исследований выполнена на приборах и установках, входящих в центр коллективного пользования «Урал-М», созданный на базе Института металлургии УрО РАН.

**В третьей главе** представлены результаты исследований окислительно-восстановительного поведения образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0.00\div 0.20$ ) на воздухе и при фиксированном давлении кислорода.

Окислительно-восстановительные отжиги на воздухе проводились в интервале температур 973-1673 К. Дифрактограммы образцов, спеченных при различных температурах, соответствовали трем полиморфным модификациям перовскитоподобной ячейки: ромбоэдрической (пространственная группа  $R\bar{3}c$ , R-фаза), орторомбической (пространственная группа Pnma, O-фаза) и моноклинной (пространственная группа P112<sub>1</sub>/c, M-фаза). На рисунке 1 приведена структурная фазовая диаграмма T-x, выделены области существования фаз с различными структурами. Между соседними фазами нанесены области их совместного существования, если они экспериментально зафиксированы. При температурах T=973-1073 К формируется R-фаза для  $x=0.00\div 0.12$ . С повышением температуры (1073-1273 К) растворимость кальция в R-фазе уменьшается с  $x=0.12$  до  $x=0.04$ , и происходит переход от R-фазы к O-фазе. Область гомогенности O-фазы с малым содержанием кальция очень узкая (1350-1450 К), при увеличении содержания кальция ее температурный интервал расширяется.

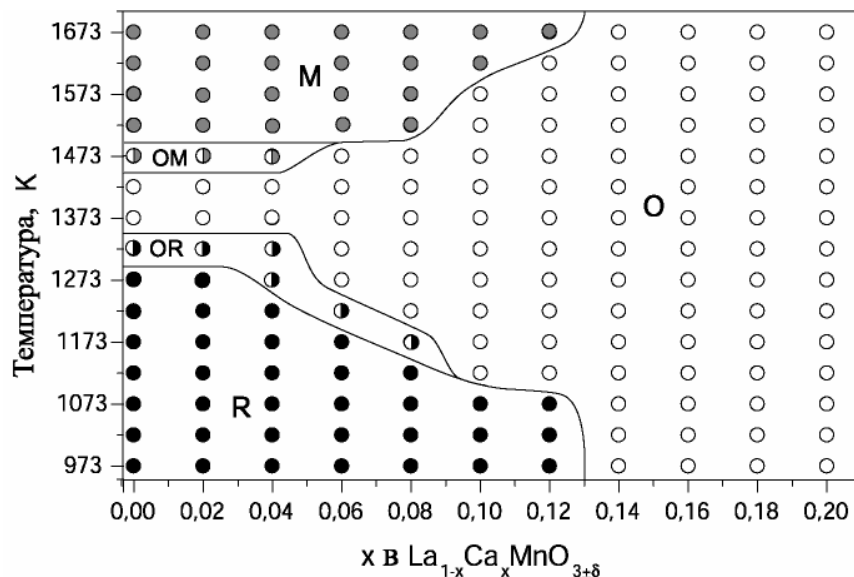


Рис. 1. Структурная фазовая диаграмма  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0.00\div 0.20$ ), O – фаза с орторомбической структурой (○), R – ромбоэдрической (●), M – моноклинной (●), OM – область сосуществования O- и M-фаз (●), OR – область сосуществования O- и R-фаз (●).

Область кислородной нестехиометрии в исследованных образцах согласно гравиметрическим данным (Рис. 2) тем больше, чем меньше содержание кальция, что качественно согласуется с данными работы [3] для лантан-стронциевых манганитов. Вблизи 1200-1300 К для всех составов наблюдается наибольшее отклонение от кислородной стехиометрии. На Рис. 2 выделены области с различной структурой в соответствии с данными Рис. 1.

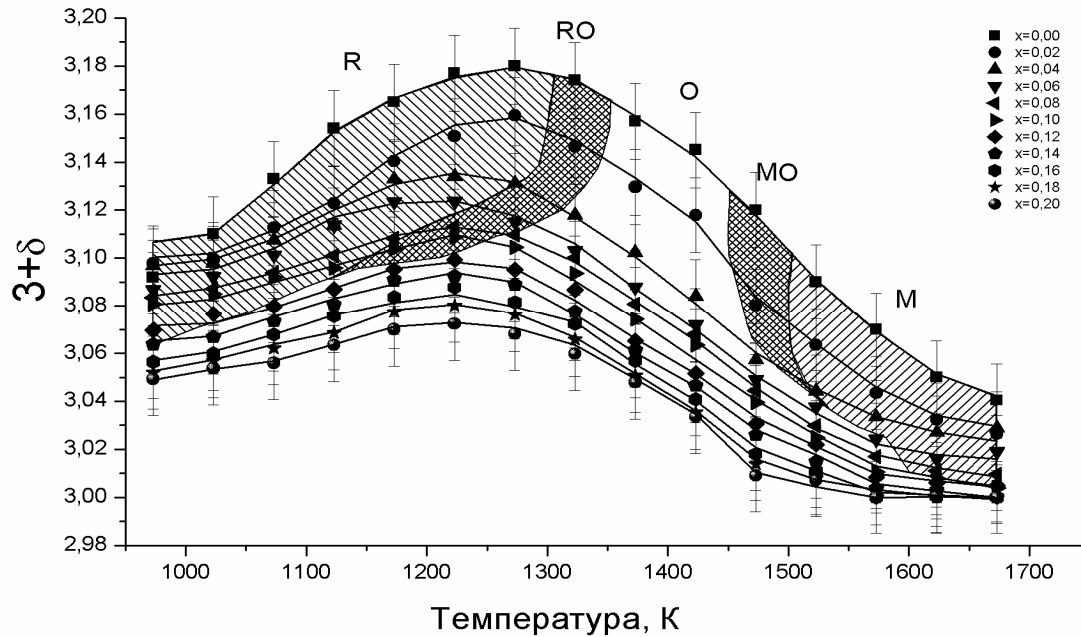


Рис. 2. Температурная зависимость показателя кислородной нестехиометрии для составов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $x=0.00\div 0.20$ )

Объемы элементарных ячеек для всех изученных составов увеличиваются с ростом температуры. При переходе из одной структурной модификации в другую во всех случаях происходит скачкообразное изменение объема, что является признаком фазового перехода I рода.

Результаты исследования кислородной нестехиометрии и кристаллической структуры  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0.00\div 0.20$ ) при различных давлениях кислорода ( $\lg(\text{P}_{\text{O}_2}/\text{атм})=-(0,65\div 18)$ ) и фиксированной температуре ( $T=1073, 1173, 1273\text{K}$ ;) представлены в виде зависимостей  $\delta$ -  $\lg(\text{P}_{\text{O}_2}/\text{атм})$  (Рис.3) а также структурных фазовых диаграмм (Рис. 4).

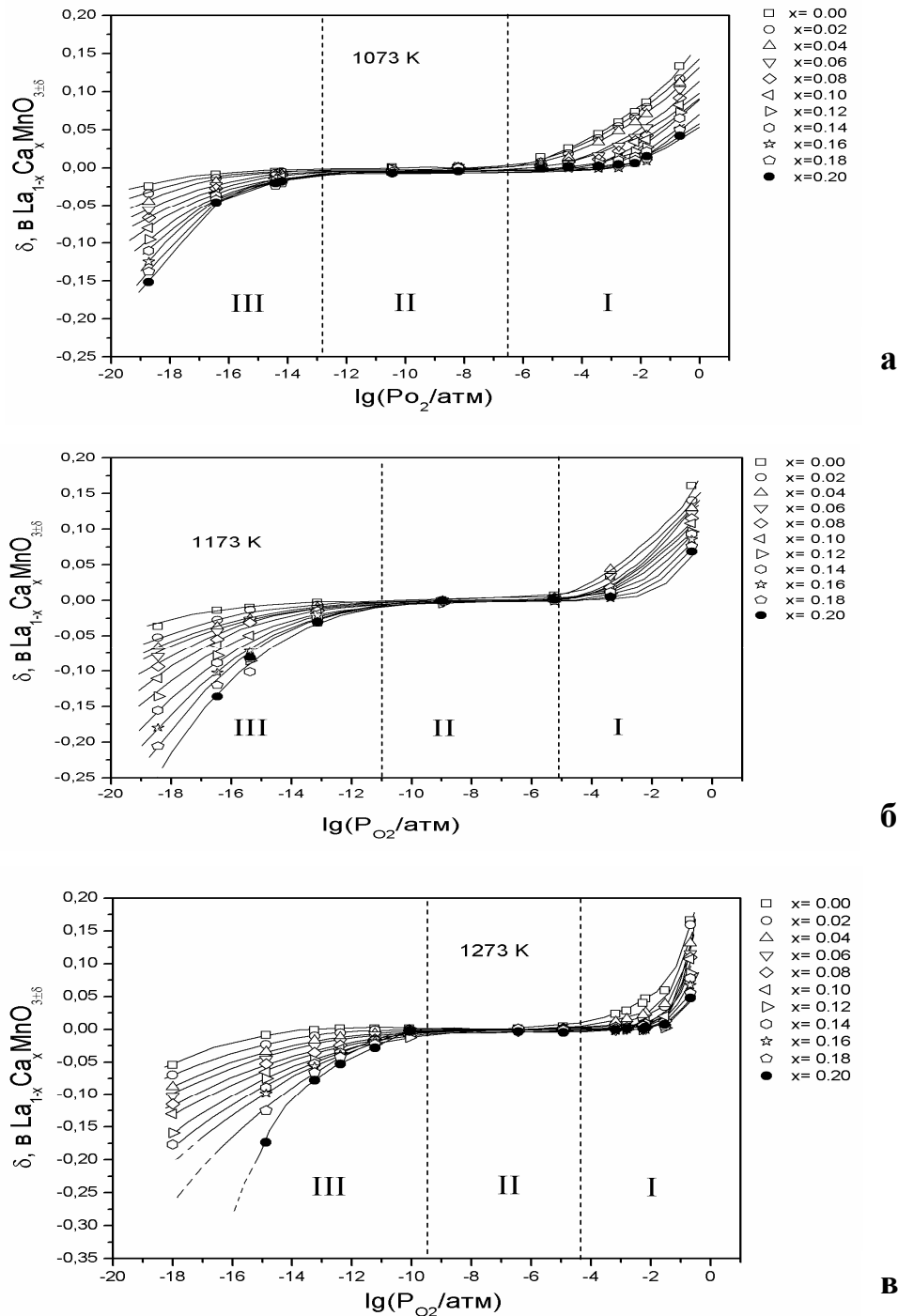


Рис. 3. Зависимость показателя кислородной нестехиометрии  $\delta$  в твердом растворе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) от парциального давления кислорода при  $T_{\text{отж}} = 1073$  К (а), 1173 (б), 1273 (в).

Зависимости показателя кислородной нестехиометрии  $\delta$  от парциального давления кислорода (Рис. 3) можно разделить на три участка: участок с отрицательными значениями  $\delta$  (III); плато, соответствующее стехиометрическому содержанию кислорода (II); участок с положительными  $\delta$  (I). С увеличением содержания кальция содержание кислорода уменьшается при всех температурах.

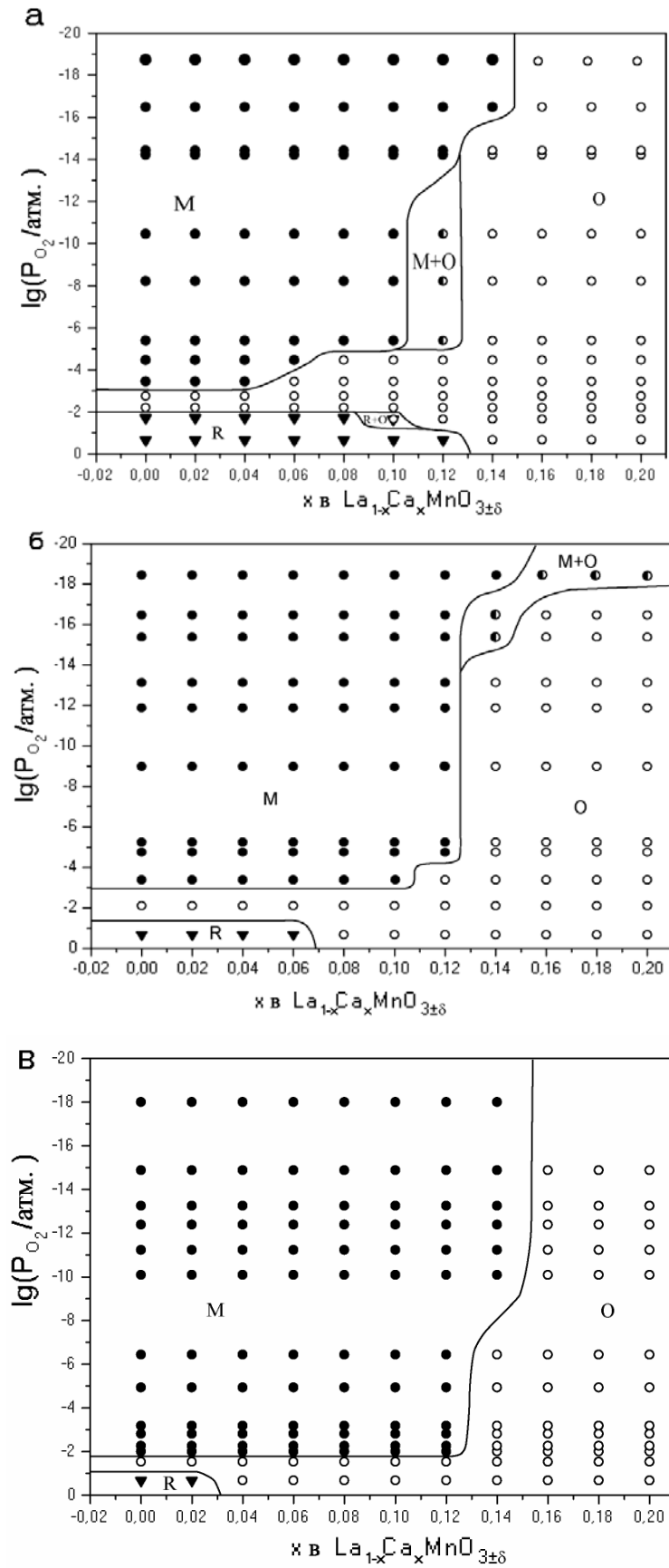


Рис.4. Структурные фазовые диаграммы твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) при  $T_{отж} = 1073\text{K}$  (а),  $T_{отж} = 1173\text{K}$  (б),  $T_{отж} = 1273\text{K}$  (в).

При повышении температуры область II на рис.3, содержание кислорода в которой соответствует стехиометрическому составу, сужается и смещается в сторону высоких  $P_{O_2}$ . Недостаток кислорода в образцах увеличивается и при  $T=1273\text{ K}$   $\lg(P_{O_2}/\text{атм})=-18$  образцы, содержащие 16-20% кальция разлагаются на  $La_2O_3$  и твердый раствор  $CaO-MnO$ .

Характер зависимостей объемов элементарных ячеек от парциального давления кислорода коррелирует с зависимостями  $\delta$ -  $\lg(P_{O_2}/\text{атм})$ . В области III недостаток кислорода сопровождается появлением ионов  $Mn^{2+}$  с большим радиусом, что приводит к увеличению объема элементарной ячейки, в области II объем элементарной ячейки не меняется, в области III избыточное количество кислорода повышает степень окисления марганца. Уменьшение его радиуса приводит к уменьшению объема элементарной ячейки.

Таким образом, установлены границы существования полиморфных фаз M, O, R при изменении внешних термодинамических условий ( $P_{O_2}$ , T) и содержания кальция. Добавка кальция уменьшает количество кислорода в образцах. Растворимость кальция в орторомбической структуре уменьшается с увеличением температуры и понижением парциального давления кислорода. R-фаза существует при высоких парциальных давлениях кислорода и низком уровне легирования. Область существования O-фазы сужается по мере увеличения температуры и понижении парциального давления кислорода. При этом увеличивается область существования M-фазы, для которой характерна отрицательная кислородная нестехиометрия.

Как показано выше, в слабелегированных составах  $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$  избыточное содержание кислорода изменяет соотношение ионов  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ . Этим обстоятельством можно объяснить расхождение в определении областей фаз с магнитными, зарядовыми, спиновыми упорядочениями, сделанных различными авторами. Для того, чтобы подтвердить это утверждение мы провели низкотемпературные исследования образцов, синтезированных в атмосфере кислорода (т.е. с большим избытком кислорода) и стехиометрических образцов. Первые имели ромбоэдрическую, вторые – моноклинную структуру. Результаты низко-

температурных магнитных и структурных исследований приведены в **четвертой главе**.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  представлены на рисунках 5 и 6. Видно, что температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние для составов с ромбоэдрической структурой находятся в пределах 200-250 К (Рис.5а). Эти значения значительно выше температур перехода в магнитоупорядоченное состояние для составов с  $\delta \sim 0$  и приближаются к температурам перехода для стехиометрических составов с  $x \sim 0.33$  (согласно литературным данным). Для образца с моноклинной структурой, имеющий стехиометрическое содержание кислорода, переход в магнитоупорядоченное состояние происходит при температуре  $\sim 130\text{К}$  (Рис.5б), что согласуется с литературными данными

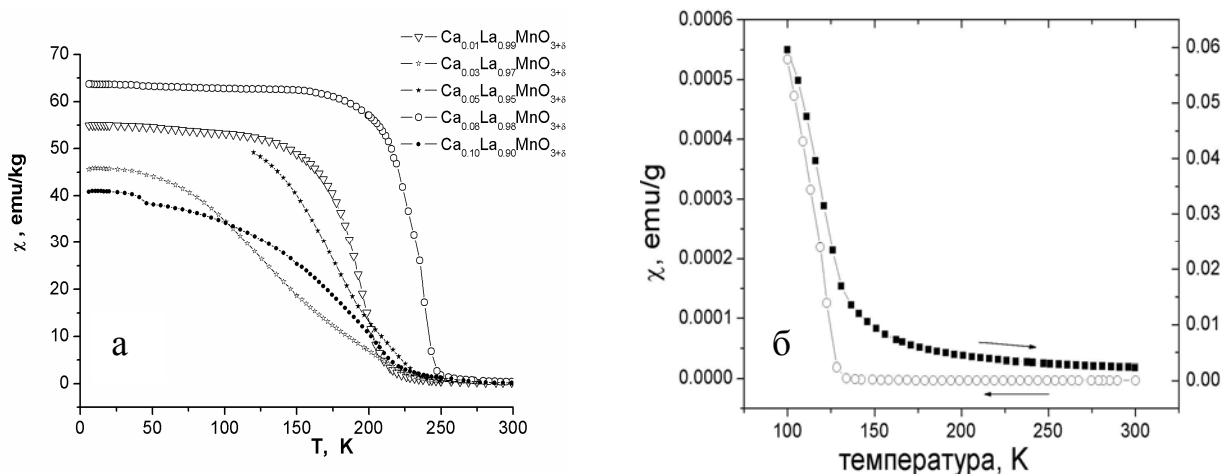


Рис. 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  ( $H=1$  кЭ) для образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  с R-структурой (а); для  $\text{LaMnO}_3$  с M-структурой (б) ( $H=5.8$  Э (светлые символы, правая ось),  $H=3.1$  кЭ (темные символы, левая ось), направление процесса показано стрелкой).

На температурных зависимостях объема элементарной ячейки  $V(T)$  образца  $\text{La}_{0.93-x}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_{3+\delta}$  с R-структурой (Рис.6а светлые символы) зафиксировано две аномалии при  $\sim 150\text{К}$  и  $\sim 250\text{К}$ . Более высокотемпературная аномалия сопровождается переходом в ферромагнитное состояние; природа низкотемпературной аномалии была неизвестна.

Образец с M-структурой имеет более гладкую зависимость объема элементарной ячейки от температуры (Рис.6а, темные символы и Рис.6б, светлые

символы). При приложении магнитного поля  $H=3.1$  кЭ для образца с М-структурой появляются два максимума  $V(T)$  при температурах  $\sim 160$  и  $\sim 250$  К (Рис.6б, темные символы). В литературе аномалию при температуре  $\sim 250$  К связывали с ян-теллеровским взаимодействием, характерным для фазы с О-структурой. Мы установили, что эти аномалии можно наблюдать как в фазах с М-структурой, так и R- структурой, в которой кооперативный эффект Яна-Теллера отсутствует. На основании наших данных можно утверждать, что эти аномалии связаны с магнитоупругим взаимодействием и возникают при переходе в магнитоупорядоченное состояние для различных фракций в материале. (Известно, что в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  максимальная  $T_M \sim 270$  К, а минимальная  $T_M \sim 140$  К.) Наличие этих фракций управляется магнитным полем (Рис.6б), следовательно, они обусловлены не химической, а электронной неоднородностью.

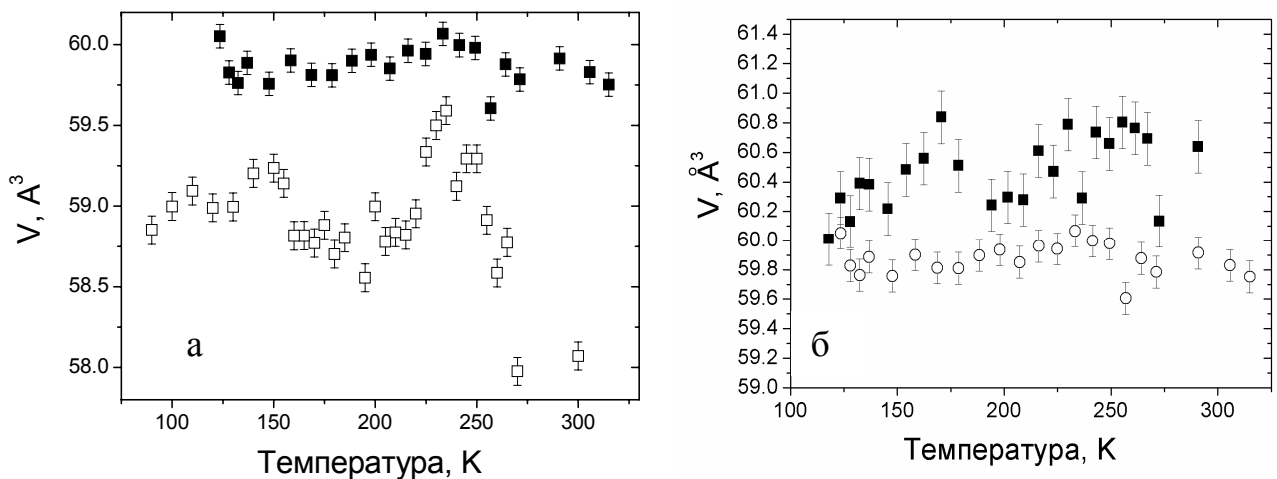


Рис.6. Температурные зависимости объема элементарной ячейки в расчете на одну формульную единицу: а) для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ,  $x=0$ , М-фаза (темные символы);  $x=0.07$  R-фаза (светлые символы); б)  $\text{LaMnO}_3$ , М-фаза, без магнитного поля (светлые символы) и во внешнем магнитном поле  $H=3.1$  кЭ (темные символы).

**В пятой главе** приведены результаты определения термодинамических функций образования нестехиометрических твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $x=0,00 \div 0,20$ ).

Термодинамические данные получены из экспериментальных зависимостей показателя кислородной нестехиометрии  $\delta$  от парциального давления кислорода при окислительно-восстановительном отжиге в контролируемой по ки-



слороде атмосфере. Основные термодинамические функции связаны с экспериментально измеряемым парциальным давлением кислорода газовой смеси, находящейся в равновесии с образцом, уравнением:

$$\Delta\bar{G}(\text{O}_2) = 2.303 \cdot R \cdot T \cdot \lg(\text{Po}_2/\text{атм})_{(\delta=\text{const})} = \Delta\bar{H}(\text{O}_2) - T \cdot \Delta\bar{S}(\text{O}_2) \quad (1)$$

где  $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ ,  $\Delta\bar{H}(\text{O}_2)$ ,  $\Delta\bar{S}(\text{O}_2)$  – парциальная мольная свободная энергия Гиббса, парциальная мольная энтальпия и парциальная мольная энтропия процесса растворения кислорода в кристаллической решетке  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .

Зависимости  $\delta - \lg(\text{Po}_2/\text{атм})$  для каждого состава твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  были аппроксимированы методом наименьших квадратов полиномом 2-й степени для регионов с избытком и недостатком кислорода отдельно. Для всех составов по сечениям зависимостей для  $\delta = \text{const}$  найдены значения  $\lg(\text{Po}_2/\text{атм})$  и температуры, соответствующие выбранному значению  $\delta$ . Используя соотношение (1), найдены значения  $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$  и построены температурные зависимости свободной энергии Гиббса процесса растворения одного моля кислорода в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ . Пример зависимости  $\Delta\bar{G} = f(T)$  приведен для состава с  $x=0.02$  (Рис. 7).

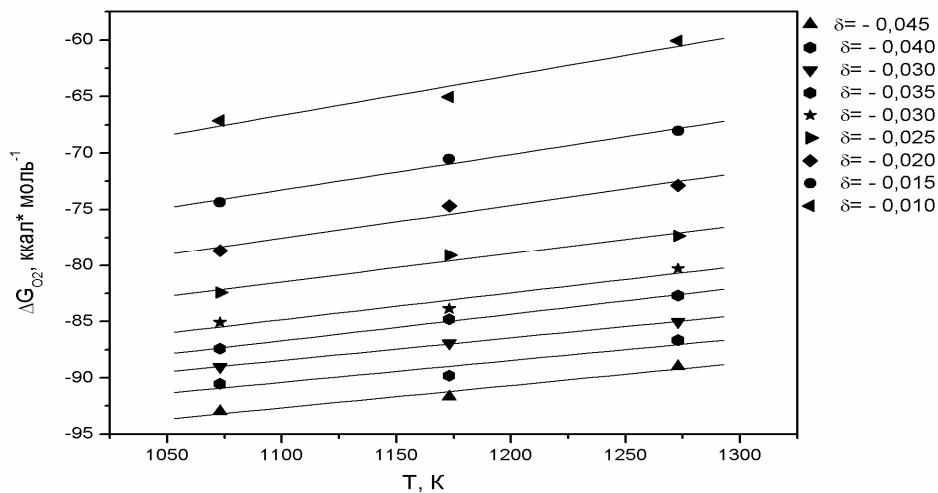


Рис. 7. Температурные зависимости парциальной мольной свободной энергии Гиббса растворения 1 моля кислорода в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ,  $\delta = \text{const}$ ,  $x=0.02$ .

Величины  $\Delta\bar{H}(\text{O}_2)$  и  $\Delta\bar{S}(\text{O}_2)$  рассчитаны по уравнениям термодинамики для равновесных процессов. Из наклонов прямолинейных зависимостей  $\lg(\text{Po}_2/\text{атм}) = f(1/T)_{(\delta=\text{const})}$  определены величины парциальной мольной энтальпии

и парциальной мольной энтропии для составов с различным содержанием кислорода  $\delta$ .

Зависимости  $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ -  $\delta$  как нелегированного, так и Ca-легированных составов имеют однотипный вид для всех исследованных составов с  $\delta < 0$  и, аналогично, для  $\delta > 0$ .

Для составов с  $x=0.02$  с недостатком кислорода  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  зависимости  $\Delta\bar{H}(\text{O}_2)=f(\delta)$ ,  $\Delta\bar{S}(\text{O}_2)=f(\delta)$  приведены на Рис. 8 и 9, для составов с избытком кислорода – на Рис. 11 и 12.

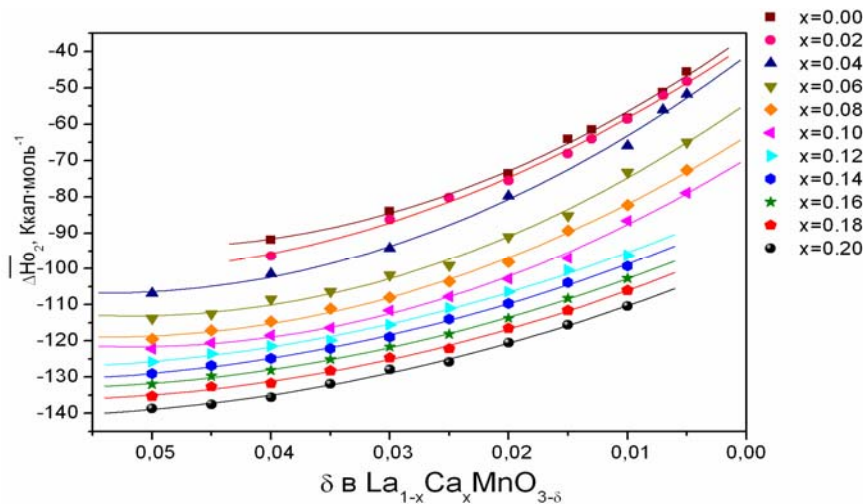


Рис.8. Зависимости парциальной мольной энтальпии процесса растворения 1 моля кислорода в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  от содержания кислорода.

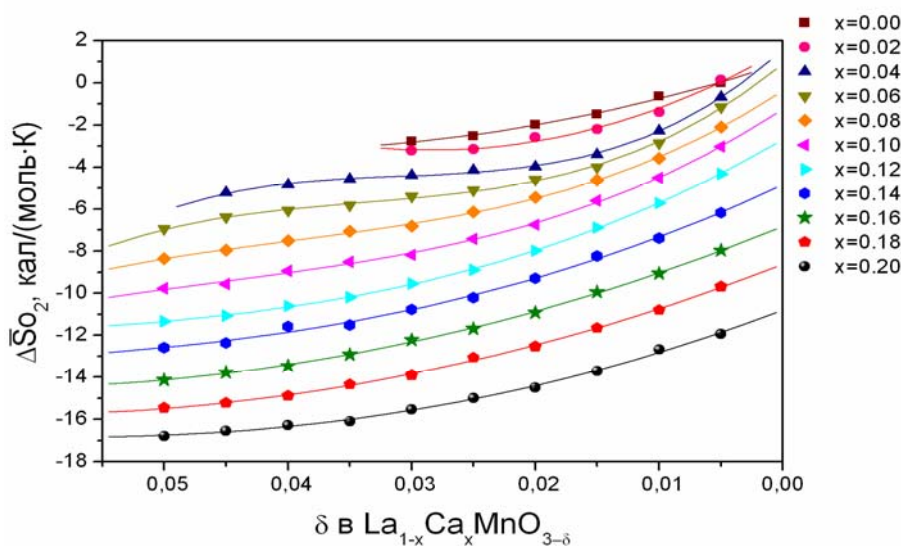


Рис.9. Зависимости парциальной мольной энтропии процесса растворения 1 моля кислорода в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  от содержания кислорода

Для составов с  $\delta > 0$  значения энтальпии  $\Delta\bar{H}(\text{O}_2)$  растворения кислорода для легированного и нелегированного составов являются отрицательными и понижаются с увеличением  $\delta$ , при этом значения  $\Delta\bar{S}(\text{O}_2)$  тоже понижаются. Это

поведение согласуется с литературными данными [3,4] где подтверждается наличие дефектов в катионной подрешетке.

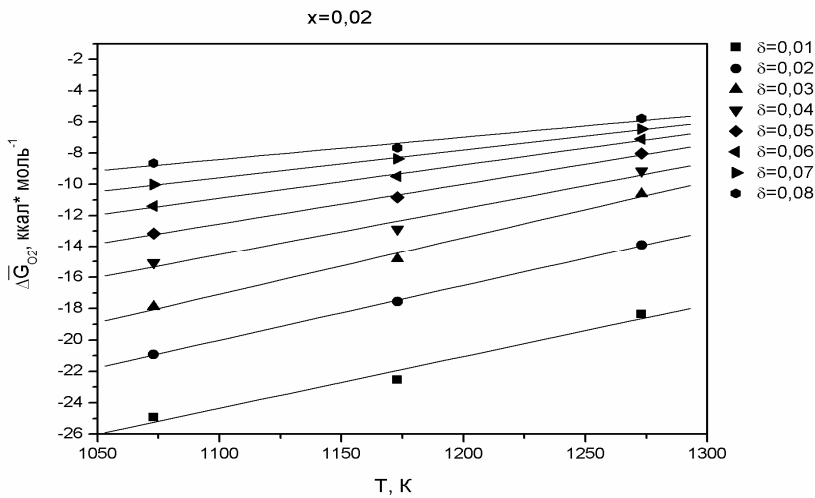


Рис. 10. Температурные зависимости парциальной мольной свободной энергии Гиббса растворения 1 моля кислорода в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ,  $\delta=\text{const}$ ,  $x=0,02$

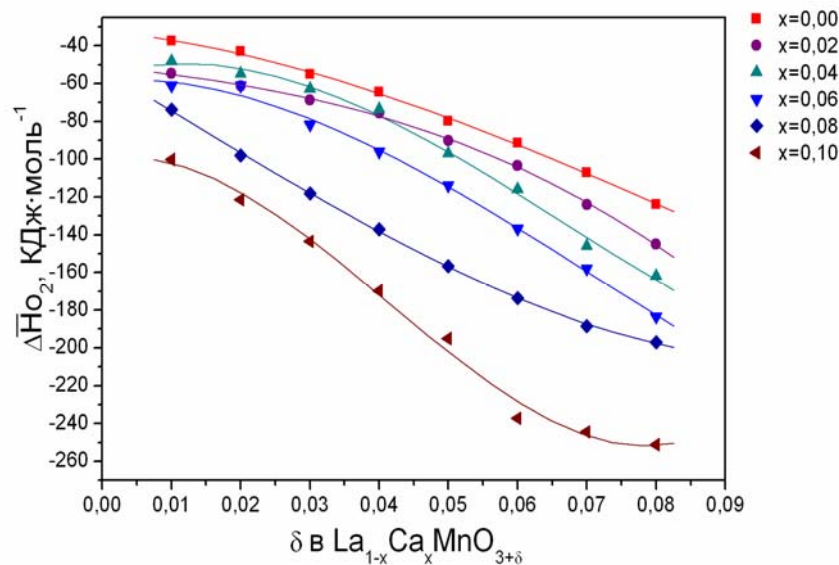


Рис.11. Зависимости парциальной мольной энтальпии процесса растворения 1 моля кислорода  $\Delta\bar{H}(\text{O}_2)$  в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $x=0.00\div 0.10$ ) от содержания избыточного кислорода

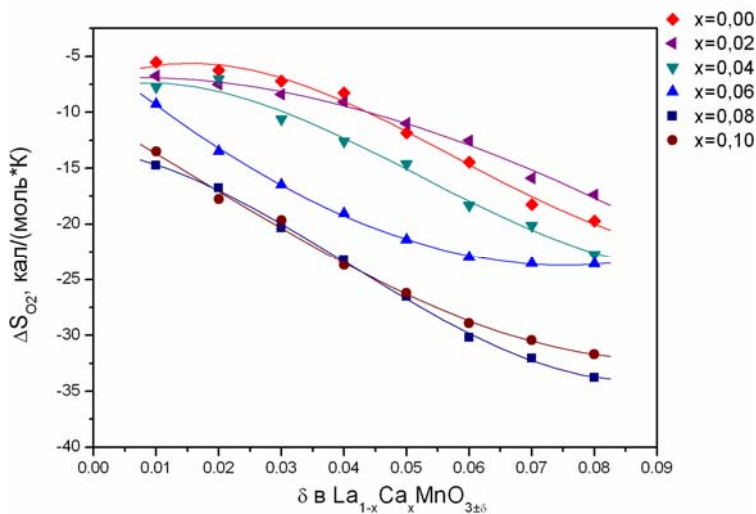


Рис.12. Зависимости парциальной мольной энтропии процесса растворения 1 моля кислорода  $\Delta\bar{S}(\text{O}_2)$  в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $x=0.00\div 0.10$ ) от содержания избыточного кислорода

При этом анионная подрешетка является комплектной. Появление в структуре образцов с избытком кислорода ионов марганца с зарядом  $2+$  в результате «ре-

акции зарядового диспропорционирования» не было подтверждено прямыми методами. До настоящего времени это предположение является дискуссионным.

Нами были проведены исследования валентного состояния марганца в твердом растворе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  с различным содержанием кислорода методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Результаты исследований приведены в **шестой главе**.

На рис. 13 показан полный (обзорный) РФЭС-спектр  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , на котором отмечены все спектральные особенности. Спектр кислорода O 1s (см. вставку) характеризует качество механической чистки поверхности образца.

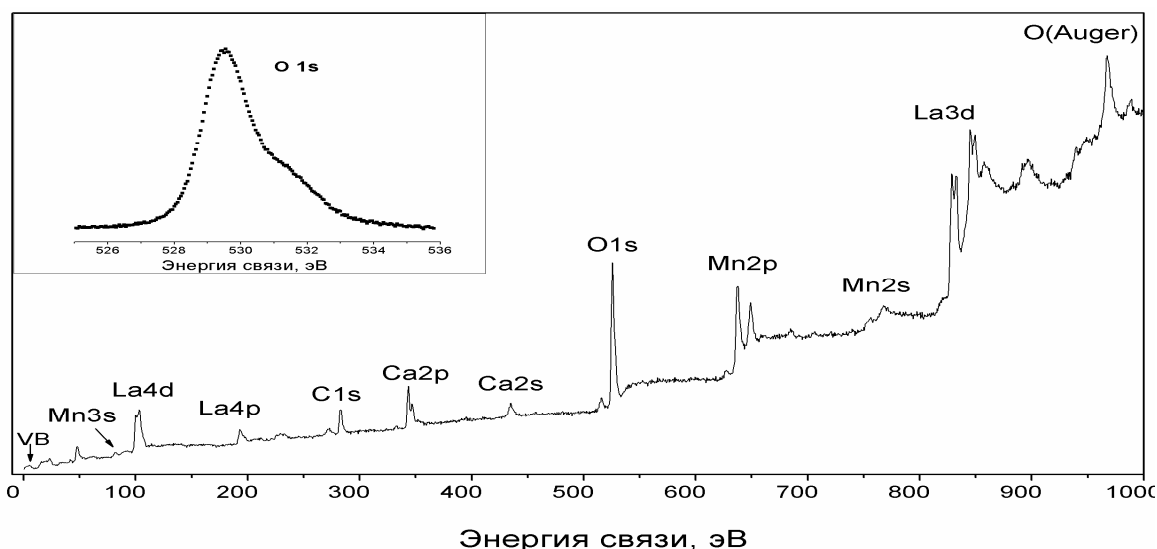


Рис. 13. Обзорный РФЭС-спектр  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . На вставке: 1s спектр кислорода этого же образца (после вычитания фонового сигнала).

Валентное состояние ионов марганца, оцененное по величине обменного расщепления спектра Mn 3s приведено на рисунке 14. При увеличении концентрации кальция и/или кислорода в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  наблюдается уменьшение величины обменного расщепления Mn 3s. Полученные данные позволяют заключить, что в составах с большой вероятностью сосуществуют ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , а присутствие ионов  $\text{Mn}^{2+}$  маловероятно.

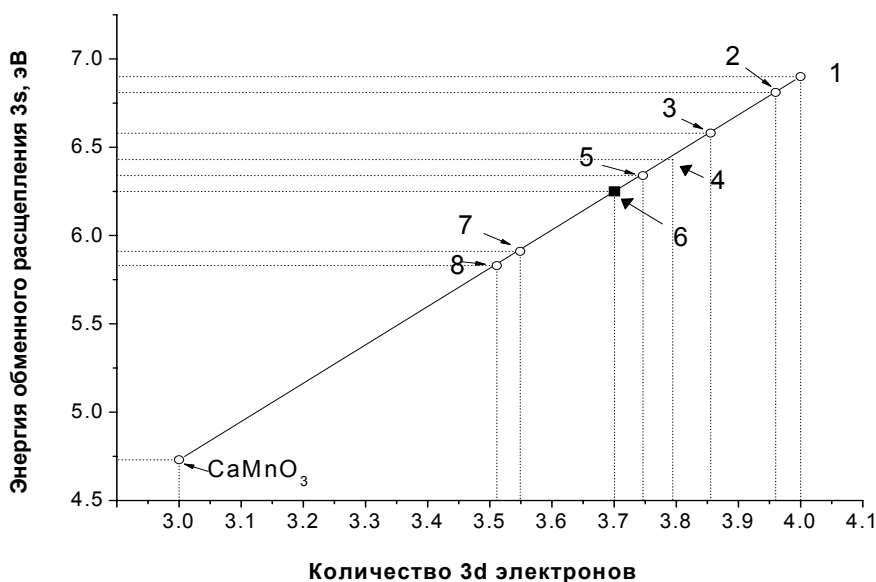


Рис. 14. Определение степени окисления марганца по зависимости энергии обменного расщепления электронного уровня Mn 3s в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  от количества электронов на  $d$ -оболочке марганца. Обозначения:

1 –  $\text{LaMnO}_3$  (М-структура), 2 –  $\text{La}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}\text{MnO}_3$  (М-структура), 3 –  $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  (О-структура), 4 –  $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.06}$  (R-структура), 5 –  $\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{MnO}_3$  (О-структура); 6 –  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  (О-структура), 6 –  $\text{LaMnO}_{3.15}$  (R-структура); 7 –  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  (О-структура); 8 –  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_3$  (О-структура); 9 –  $\text{CaMnO}_3$  (О-структура).

Результаты анализа энергии связи РФЭС-спектра Mn  $2p_{3/2}$  для составов твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  приведены на рисунке 15. Видно, что данные для орторомбической (незаполненные символы) и моноклинной (сплошные символы) имеют различный характер концентрационных зависимостей.

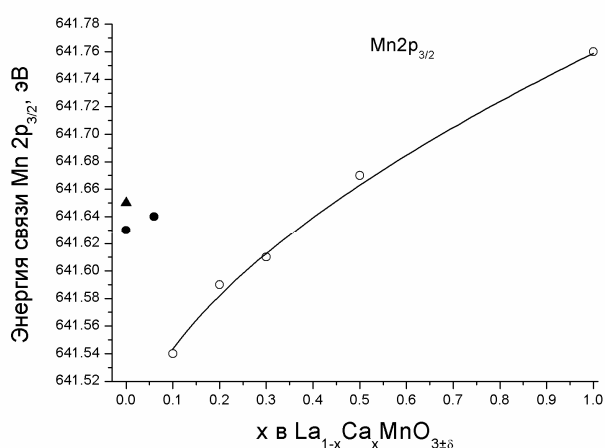


Рис.15. Концентрационная зависимость энергии связи РФЭС спектра Mn  $2p_{3/2}$  в твердом растворе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (10- $\text{LaMnO}_{2.89}$ , остальные обозначения те же, что на рис.14)

Следовательно, в перовскитоподобных манганитах отсутствует простая связь между химическим сдвигом - смещением спектра Mn  $2p$  – и изменением содержания кальция и/или кислорода. Аномальное смещение линии Mn  $2p$  в образцах с моноклинной структурой говорит о существенном влиянии иска-

женной конфигурации кристаллической структуры (энергии Маделунга) твердого раствора на энергию этих состояний.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено образование в твердом растворе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $0.00\div 0.20$ ) трех термодинамически стабильных полиморфных модификаций - ромбоэдрической, орторомбической (ромбической) и моноклинной.
2. Методом гомогенизирующих отжигов на воздухе впервые изучены фазовые равновесия твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $0.00\div 0.20$ ) на воздухе, получены зависимости показателя кислородной нестехиометрии и параметров элементарной ячейки от температуры отжига, построен политеермический разрез структурной фазовой диаграммы на воздухе.
3. Построены структурные фазовые диаграммы  $\lg(\text{P}_{\text{O}_2}/\text{атм})$ - $x$  твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $0.00\div 0.20$ ) в диапазоне парциальных давлений кислорода  $\lg(\text{P}_{\text{O}_2}/\text{атм}) = -(0,65\div 1,8)$  при температурах 1073, 1173 и 1273К; получены зависимости показателя кислородной нестехиометрии, параметров кристаллической структуры от парциального давления кислорода.
4. Определены значения парциальной мольной энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса растворения кислорода в твердом растворе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $0.00\div 0.20$ ) в диапазоне температур 1073-1273К.
5. Установлено, что степень окисления марганца в составах твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ , имеющих избыток кислорода, оцененная по величине обменного расщепления РФЭС-спектра Mn 3s является промежуточной между 3+ и 4+.
6. Установлено, что аномалии температурных зависимостей объема элементарной ячейки моноклинной, орторомбической и ромбоэдрической структур твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  (в температурном интервале 300-100К) связаны с магнитоупругим взаимодействием и сопровождают переход в магнитоупорядоченное состояние для различных фракций, наличие которых обусловлено электронной неоднородностью.

## Цитируемая литература

1. Huang Q., Santoro A., Lynn J. W., Erwin R.W. and Borchers J.A., Peng J.L., Ghosh K. and Greene R. L. Structure and magnetic order in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$   $0 < x < 0.33$ . //Phys. Rev. B. 1998. V.58, P.2684-2691.

2. Kuo J.H. and Anderson H.U. and Sparlin D.M. Oxidation-Reduction Behavior of Undoped and Sr-Doped  $\text{LaMnO}_3$  Nonstoichiometry and Defect Structure // *Journal of Solid State Chemistry*. 1989. V.83 P.52-60.
3. Martinez J.L., de Andre H, Hernandez M. G., Prieto C., Alonso J.M., Herrero E., Gonzalez-Calbet J., Vallet-Regm M. Phase diagram on  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  // *Journal of Magn. and Magn. Mat.* 1999. V.196-197. P.520-521.
4. H. Fujishiro, Ikebe M., Akashi T., Goto T. Thermal diffusivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  up to 1200K // *Physica B*. 2002. N316–317 P.261–264.
5. Van Roosmalen J.A.M. and Cordfunke E.H.P. The Defect Chemistry of  $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ ; 4. Defect Model for  $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$  // *Journal of Solid State Chemistry*. 1994. V.110. N1. P.109-112.
6. Mizusaki J., Tagawa H., Naraya K. and Sasamoto T. Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  // *Solid State Ionics*. 1991. V. 49. P. 111-118

**По теме диссертации опубликованы следующие работы:**

**Журналы, рекомендованные ВАК:**

1. Эстемирова С.Х., Титова С.Г. Балакирев В.Ф. Исследование структуры  $\text{LaMnO}_{3+\beta}$  в области температур 100-230 К // **Известия РАН. Серия физическая**, 2004, т.68, №5, с.736-737.
2. Эстемирова С.Х., Малыгин А.И., Титова С.Г., Балакирев В.Ф. Структура и магнитные свойства  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  // **Известия РАН. Серия физическая**. 2007, т.71, №2, с.245-248
3. Эстемирова С.Х., Титова С.Г., Балакирев В.Ф., Саматов И.А., Сашин И.Л. Магнитные и структурные неоднородности  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  // **Физика и химия стекла**, 2007, т.33, №4 с.497-503.
4. Estemirova S.C., Fetisov A.V., Balakirev V.F., Titova S.G. Crystal structure and magnetic properties of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)_N(\text{LaCrO}_3)_{1-N}$  solid solutions // **J. of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism**. 2007. Springer. V. 20. N 2. P. 113-116.
5. Балакирев В.Ф., Эстемирова С.Х., Янкин А.М., Титова С.Г. Политермический разрез структурной фазовой диаграммы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) на воздухе // **ДАН**. 2007. Т.416, №2, С.206-208.
6. Эстемирова С.Х., Янкин А.М., Титова С.Г., Балакирев В.Ф., Турхан Ю.Э. Фазовый состав и структура твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 < x \leq 0.2$ ) // **Ж. Неорганич. мат.** 2008. Т.44. №11. С.1387-1392.

7. Эстемирова С.Х., Фетисов А.В., Фетисов В.Б. Исследование электронной структуры твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  методом РФЭС // Журнал прикладной спектроскопии, Т.76, №3, С.419-427.

**Другие печатные издания:**

1. Эстемирова С.Х., Титова С.Г., Температурная эволюция кристаллической структуры допированных манганитов лантана // Труды Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», ODPO-2003, г.Сочи, 8-11 сент. 2003г., с.289-290.
2. Эстемирова С.Х., Казаева Е.В., Титова С.Г. Эволюция кристаллической структуры  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  в диапазоне температур 100-300К // IV национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов, РСНЭ-2003, ИК РАН г.Москва, 17-22 ноября, 2003г., с.189.
3. Estemirova S., Fetisov A., Balakirev V., Titova S. Crystal structure and magnetic properties of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)_N(\text{LaCrO}_3)_{1-N}$  solid solutions // Сб. NanoRes. 2004, Nanoscale properties of condensed matter probed by resonance phenomena 15-19 August 2004, Kazan, Russia, с.97.
4. Эстемирова С.Х., Титова С.Г., Гижевский Б.А., Козлов Е.А., Температурная эволюция кристаллической структуры  $\text{LaMnO}_{3+\beta}$  в различных модификациях // Сб. трудов 7 ого Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», ODPO-2004, г.Сочи, 13-16 сент. 2004г., с.263.
5. S.G.Titova, S.Ch.Estemirova, V.F.Balakirev Temperature Evaluation of the  $\text{LaMnO}_{3+x}$  Crystal Structure // Low Temperature Physics: 24<sup>th</sup> International Conference on Low Physics; American Institute of Physics, August 10-17, 2006 PC-M-216, Orlando, Florida USA P.1185-1186.
6. Estemirova, S. Kh. Balakirev V. F., Samatov A., S. G. Titova Magnetic and Structural Inhomogeneity in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  Topical Meeting of the European Ceramic Society "Structural Chemistry of partially ordered system, nanoparticles and nanocomposites Saint-Petersburg, Russia, June 27-29, 2006, P.19-20.
7. Эстемирова С.Х., Янкин А.М., Титова С.Г., Балакирев В.Ф. Методика определения содержания кислорода в твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . // Сб. докладов VI Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» г.Сыктывкар, 25-28 июня 2007 г. С.72-45.
8. Эстемирова С.Х., Янкин А.М., Титова С.Г., Балакирев В.Ф. Политермический разрез структурной фазовой диаграммы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) на воздухе // Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ07 (посвященной 100-летию со дня рождения академика Н.М.Жаворонкова), Москва, 17-23 июня 2007, Т.1. С.60-62.