

УДК 621.318: 541.127.4

## Особенности кислородного обмена в лантан–стронциевых манганитах, легированных железом

© 2023 г. А. Л. Гурский<sup>1</sup>✉, Н. А. Каланда<sup>2</sup>, М. В. Ярмолич<sup>2</sup>,  
А. В. Петров<sup>2</sup>, П. Н. Киреев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки, д. 6, Минск, 220013, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси  
по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь

<sup>3</sup> Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,  
ул. Платонова, д. 41, Минск, 220005, Республика Беларусь

✉ Автор для переписки: [algur106@tut.by](mailto:algur106@tut.by)

**Аннотация.** На основании данных термогравиметрического анализа рассчитаны значения кислородного индекса ( $3-\delta$ ) в манганите состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ , полученного методом твердофазных реакций. При анализе кривых сорбции–десорбции кислорода установлено, что процессы выделения и поглощения кислорода при парциальном давлении  $p_{\text{O}_2} = 10$  Па и 400 Па не являются обратимыми. Минимумы производной  $d\delta/dt = f(T)$ , соответствующие максимумам скорости выделения кислорода, свидетельствуют о сложном характере изменения скорости десорбции кислорода из манганита. Уменьшение скорости нагрева и охлаждения от 6,6 до 2,6 К/мин привело к существенному изменению значения  $\Delta\delta$ , что указывает на зависимость подвижности анионов от концентрации кислорода в структуре магнетика. Установлено, что в манганите  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  кинетика десорбции кислорода хорошо описывается экспоненциальной зависимостью по модели Крамерса, которая подразумевает отсутствие возвращения десорбированного кислорода в образец. Данная модель указывает на нестационарность диффузионного потока через барьер при десорбции кислорода из образцов. Проведенный расчет энергии активации десорбции кислорода методом Мержанова при различных парциальных давлениях кислорода показал, что на начальном этапе выделения кислорода из  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  энергия активации десорбции кислорода имеет минимальное значение ( $E_a = 103,7$  кДж/моль при  $\delta = 0,005$ ) и по мере увеличения концентрации кислородных вакансий она увеличивается с выходом на насыщение ( $E_a = 134,3$  кДж/моль при  $\delta = 0,06$ ). Сделано предположение, что с увеличением концентрации кислородных вакансий происходит взаимодействие между ними с последующим протеканием процессов их упорядочения с образованием ассоциатов.

**Ключевые слова:** легированные манганиты, кислородная нестехиометрия, термогравиметрический анализ, процессы сорбции и десорбции, энергия активации

**Благодарности:** Авторы работы признательны за поддержку данного исследования в рамках проектов БРФФИ № Ф21ИЗР-004 и № Ф21У-003.

**Для цитирования:** Гурский А.Л., Каланда Н.А., Ярмолич М.В., Петров А.В., Киреев П.Н. Особенности кислородного обмена в лантан–стронциевых манганитах, легированных железом. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(1): 5–16. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-5-16>

# Characteristic features of oxygen exchange in lanthanum–strontium manganites doped with iron

A. L. Gurskii<sup>1</sup>✉, N. A. Kalanda<sup>2</sup>, M. V. Yarmolich<sup>2</sup>, A. V. Petrov<sup>2</sup>, P. N. Kireev<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 P. Brovka Str., Minsk 220013, Republic of Belarus*

<sup>2</sup> *Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,  
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus*

<sup>3</sup> *Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,  
41 Platonov Str., Minsk 220005, Republic of Belarus*

✉ Corresponding author: [algur106@tut.by](mailto:algur106@tut.by)

**Abstract.** Based on the data of thermogravimetric analysis the values of the oxygen index ( $3-\delta$ ) in the manganite of the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  composition, obtained by solid–phase reaction technique, have been calculated. The analysis of oxygen sorption–desorption curves showed that the processes of oxygen release and absorption at  $p\text{O}_2 = 10$  Pa and  $p\text{O}_2 = 400$  Pa are not reversible. The minima of the derivative  $d\delta/dt = f(T)$  corresponding to the maxima of the oxygen extraction rate indicate the complex character of changes in the oxygen desorption rate from manganite. The decrease in the heating and cooling rate from 6.6 to 2.6 K/min resulted in a significant change in the value  $\Delta\delta$ , indicating the dependence of anion mobility on the oxygen concentration in the magnet structure. It has been revealed that in the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  manganite the oxygen desorption kinetics is well described by the exponential dependence on the Cramers model, which implies no return of desorbed oxygen to the sample. This model indicates the non–stationarity of the diffusion flux through the barrier during desorption of oxygen from samples. The calculation of the activation energy of oxygen desorption by the Merzhanov method at various partial pressures of oxygen has shown that at the initial stage of oxygen extraction from  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , the activation energy of oxygen desorption has a minimum value ( $E_a = 103.7$  kJ/mol at  $\delta = 0.005$ ) and as the concentration of oxygen vacancies increases, it rises reaching saturation ( $E_a = 134.3$  kJ/mol at  $\delta = 0.06$ ). It is assumed that with an increase in the concentration of oxygen vacancies, an interaction occurs between them, followed by the processes of their ordering with the formation of associates.

**Keywords:** doped manganites, oxygen nonstoichiometry, thermogravimetric analysis, sorption and desorption processes, activation energy

**Acknowledgments:** The authors are grateful for the support of this study within the framework of the BRFFR projects No F21IZR-004 and No. F21U-003.

**For citation:** Gurskii A.L., Kalanda N.A., Yarmolich M.V., Petrov A.V., Kireev P.N. Characteristic features of oxygen exchange in lanthanum–strontium manganites doped with iron. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(1): 5–16. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-5-16>

## Введение

Легированные мanganиты  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ , ( $x = 0\div 0,15$ ) с различным катионным составом являются сильно электрон–коррелированными системами, с наличием

конкурирующих электрон–электронных, электрон–магнетонных и электрон–фононных взаимодействий [1–3]. Это приводит к формированию орбитального и зарядового упорядочения в таких системах, что способствует появлению гигантского магнитосопротивления за счет спин–зависимого

© 2023 National University of Science and Technology MISIS.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

рассеяния электронов проводимости, при наличии косвенной обменной связи и магнитной анизотропии [4—10]. В этом случае спин-поляризованные транспортные явления, перспективные с точки зрения практического использования в датчиках магнитного поля, катодных материалах, головках магнитной записи, для надежного хранения и считывания информации и т. д., зависят от различного рода структурных неоднородностей [7—10]. Так, удельное электросопротивление определяется различными механизмами рассеяния носителей электрического заряда на структурных неоднородностях, находящихся как в объеме зерна, так и на его поверхности. Одним из источников такого беспорядка является неоднородность распределения электронной плотности из-за наличия разновалентных катионов  $\text{Fe}^{2+,3+}$  и  $\text{Mn}^{3+,4+}$  с различными ионными радиусами [11—14]. Установлено, что даже небольшие деформации элементарной перовскитной ячейки (т. е. изменение длины связи  $\text{Mn—O}$  или угла связи  $\text{Mn—O—Mn}$ ) существенно изменяют свойства материала [10—16]. Также структурными искажениями являются кислородные вакансии  $V_{\text{O}}^{\bullet}$  и их ассоциаты  $(V_{\text{O}}, V_{\text{O}}, \dots)^{\bullet n}$   $n$ -го порядка, по которым формируются диффузионные каналы с пониженной энергией активации для транспорта анионов [12—17]. В этом случае перенос заряда в  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  осуществляется в условиях наличия различного рода структурного беспорядка, что приводит к возможности присутствия в области низких температур квантовых интерференционных эффектов. При этом квантовая интерференция обусловлена увеличением вероятности электрон-электронного взаимодействия из-за диффузионного, а не баллистического движения носителей заряда с многократным упругим рассеиванием на структурных неоднородностях и, прежде всего, на анионных вакансиях и их ассоциатах [11—17]. В этом случае необходимо принимать во внимание сложность процессов сорбции и десорбции кислорода твердыми растворами  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ , обусловленную многостадийностью движения десорбируемого кислорода и низкой подвижностью вакансий кислорода [16—19].

Для использования манганитов в магнитной и спиновой электронике требуются материалы стехиометрического состава со стабильным однофазным состоянием. Получение манганитов с требуемыми электрофизическими характеристиками связано с большими технологическими трудностями, обусловленными отсутствием знаний о кинетике сорбции—десорбции кислорода в них [5, 13—18]. Поэтому, изучение кинетики десорбции—сорбции кислорода, установление корреляции кинетических характеристик кислородного обмена с  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  с их химическим составом позволит оптимизировать функциональ-

ные характеристики легированных лантан-стронциевых манганитов. При этом получение однофазных твердых растворов с воспроизводимыми физико-химическими свойствами невозможно без детального анализа влияния парциального давления кислорода на значения энергии активации его диффузии в поликристаллических образцах  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ . В идеальной структуре манганита наблюдается упорядоченное расположение октаэдров  $\text{MnO}_3$ , с пространственным размещением катионов Sr, занимающих пустоты между октаэдрами, что приводит к уменьшению свободной энергии решетки. Дальнейшее уменьшение свободной энергии решетки обусловлено наличием анионных дефектов, которые также влияют и на гальваномагнитные характеристики манганитов. Поэтому для получения воспроизводимых физико-химических свойств манганитов необходимо на основании изучения кинетики процессов сорбции десорбции кислорода отработать режимы синтеза магнетиков с контролируемым содержанием кислорода в них. В качестве объекта исследования нами был выбран состав  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  при котором частичное замещение катионов Mn на Fe позволяет более тонко устанавливать точку Кюри и получать значения  $T_C$ , необходимые для его практического использования.

Цель данной работы — получение экспериментальных данных о кинетике десорбции кислорода в  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  методом термогравиметрического анализа (ТГА), их анализ на основе известных теоретических моделей и определение энергии активации десорбции кислорода в зависимости от парциального давления кислорода.

### Образцы и условия эксперимента

При приготовлении твердых растворов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  использовали оксиды металлов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$  марки «ОСЧ». Для удаления кристаллизационной влаги исходные химические соединения выдерживали в резистивной термоустановке в течение 10 ч при температуре 1120 К. Гомогенизирующее перемешивание смеси, состоящей из стехиометрического количества исходных оксидов металлов и карбоната стронция, осуществляли в этаноле. Полученную смесь сушили при температуре 370 К до полного удаления этанола и прессовали в таблетки диаметром 12 мм и толщиной 5 мм.

Перемешивание и помол смеси исходных реагентов марки «ОСЧ» стехиометрического состава проводили в планетарной шаровой мельнице типа РМ 100 фирмы Retsch GmbH (Германия), которая позволяет получать зернистость шихты субмикронных размеров  $\langle d \rangle = 200\div 300$  нм. Помол осуществляли со стальными мелющими телами

в течение разного времени (2—5 ч) и в различных средах (сухой помол или в этаноле). При этом частота колебаний мельницы составляла  $1500 \text{ мин}^{-1}$ , амплитуда колебаний — 10 мм, а весовое отношение материал/шары соответствовало 1/5. Если помол осуществляли в этаноле, то полученную смесь сушили при температуре 320 К до полного удаления этанола и прессовали под давлением 1—2 Тл/см<sup>2</sup> в таблетки диаметром 8 мм и высотой 4 мм.

Отжиг стехиометрической смеси простых оксидов проводили в политермическом режиме при температурах 300—1400 К при парциальном давлении  $p_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и скорости нагрева 2 К/мин, в течение 15 ч. Охлаждение образцов осуществляли в режиме выключенной термоустановки. Температура в термоустановках поддерживалась с помощью регулятора температуры «РИФ-101» и контролировалась с применением Pt-Pt/Rh(10%) термопары с точностью  $\pm 0,5 \text{ К}$ .

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки определяли методом Ритвельда по данным рентгеновской дифрактометрии с использованием базы данных ICSD-PDF2 (Release 2000) и программного обеспечения PowderCell [20], FullProf [21]. Съемку дифрактограмм проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) при комнатной температуре со скоростью 1 угл. град./с в диапазоне углов  $\theta = 10\div 90^\circ$ .

Исследование характера десорбции кислорода лантан-стронциевым манганитом в зависимости от парциального давления кислорода проводили методом ТГА с использованием измерительного комплекса Setaram Labsys TG-DSC16 при различных скоростях нагрева в интервале 300—1300 К. Образцы выдерживали до установления термодинамического равновесия с газовой средой, а затем охлаждали до комнатной температуры в непрерывном потоке газовой смеси 1 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$ . Признаком достижения термодинамического равновесия служило отсутствие изменения массы образца при фиксированной температуре образцов. Массу образцов контролировали взвешиванием с точностью  $\pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ г}$ .

## Результаты и их обсуждение

На основании данных ТГА были рассчитаны значения кислородного индекса ( $3-\delta$ ). Временные зависимости кислородной нестехиометрии для образцов состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ , полученные в ходе нагревания со скоростью 6,6 К/мин, выдержки до установления равновесия с газовой фазой при  $T = 1300 \text{ К}$  и последующего охлаждения, приведены на рис. 1. При исследовании десорбции кислорода в образцах  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  обнаружено начало выделения кислорода при 858 К, продолжавшегося до 1273 К. Наблюдался один

максимум скорости десорбции кислорода при температуре 1256 К (см. рис. 1). Установлено, что процессы выделения и поглощения кислорода при  $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ Па}$  (см. рис. 1) не являются полностью обратимыми. При охлаждении от температуры 1273 К наблюдалось незначительное поглощение кислорода со слабовыраженным максимумом скорости адсорбции при температуре 1167 К. Следует отметить, что при достижении образцом  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  температуры 1270 К манганит не находился в термодинамическом равновесии с газовой средой. При этом его кислородный индекс ( $3-\delta$ ) продолжал уменьшаться от 2,952 до 2,916 по достижении насыщения кислородом. Затем термоустановку охлаждали с той же скоростью (6,6 К/мин), и в конце термоцикла содержание кислорода составило 2,921 при 300 К.

Временные зависимости кислородной нестехиометрии для образцов состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ , полученные в ходе нагревания при  $p_{\text{O}_2} = 400 \text{ Па}$  со скоростью 2,6 К/мин и выдержки до установления равновесия с газовой фазой при температуре 1273 К, приведены на рис. 2. Уменьшение скорости нагрева и охлаждения для  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  обусловлено тем, что образец, как было установлено выше, во время отжига не находился в термодинамическом равновесии с газовой средой, что может привести к некорректному описанию процессов сорбции и десорбции кислорода. Минимумы производной  $d\delta/dt = f(T)$ , которые соответствуют максимумам скорости выделения кислорода, указывают на сложный характер изменения скорости десорбции кислорода из манганита. При анализе кривых десорбции—сорбции кислорода магнетиком обнаружено расщепление пика десорбции кислорода с появлением двух минимумов: первый при  $T = 1016 \text{ К}$ , второй при  $T = 1163 \text{ К}$ . При этом выделение кислорода в ходе нагревания начинается при температуре 803 К и наблюдается до 1273 К.

Процессы выделения и поглощения кислорода также не являются полностью обратимыми (см. рис. 2). Из рис. 2 видно, что содержание кислорода в  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  в начале и в конце циклов не совпадает между собой. На основании данных ТГА были рассчитаны значения кислородного индекса для магнетика. Для керамических образцов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ , приведенных в состоянии равновесия при максимальной температуре отжига 1273 К,  $\delta = 2,961$  (см. рис. 2). Последующий нагрев приводит к увеличению  $\delta$  до 2,964 для образцов, подвергнутых термоциклированию при  $p_{\text{O}_2} = 400 \text{ Па}$ . Уменьшение скорости нагрева и охлаждения позволило увеличить кислородный индекс, при этом процесс сорбции кислорода практически отсутствует. Это обусловлено тем, что подвижность анионов зависит от концентрации

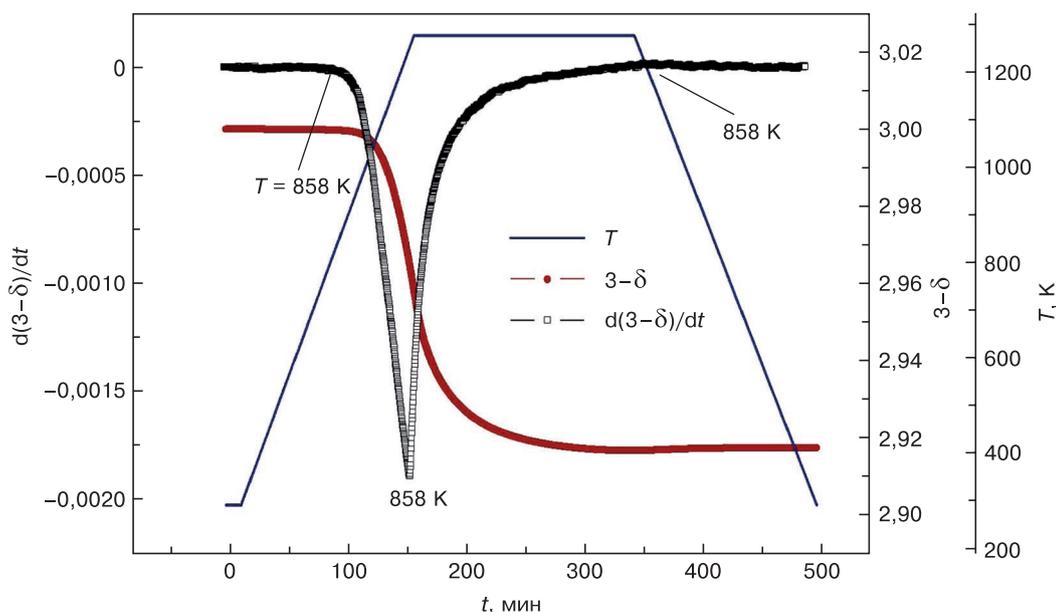


Рис. 1. Изменение кислородного индекса ( $3-\delta$ ) и производной  $d\delta/dt = f(T)$  в ходе термоциклирования образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  со скоростью нагрева и охлаждения 6,6 К/мин при  $p_{\text{O}_2} = 10$  Па

Fig. 1. Change in the value of the oxygen index ( $3-\delta$ ) and the derivative  $d\delta/dt = f(T)$  during thermal cycling of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  samples with a heating and cooling rate of 6.6 K/min at  $p_{\text{O}_2} = 10$  Pa

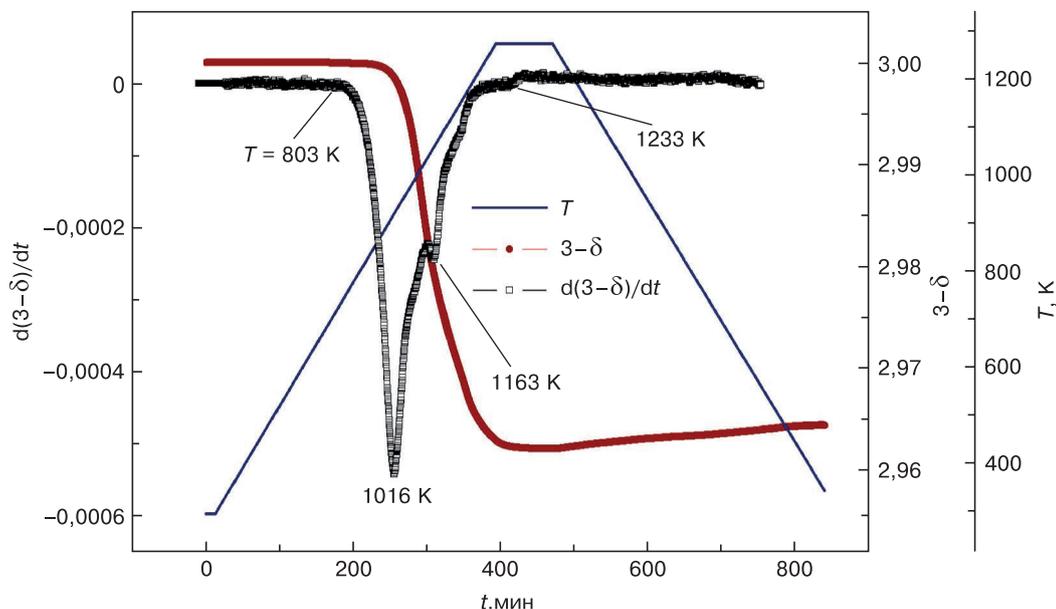


Рис. 2. Изменение кислородного индекса ( $3-\delta$ ) и производной  $d\delta/dt = f(T)$  в ходе термоциклирования образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  со скоростью нагрева и охлаждения 2,6 К/мин при  $p_{\text{O}_2} = 400$  Па

Fig. 2. Change in the value of the oxygen index ( $3-\delta$ ) and the derivative  $d\delta/dt = f(T)$  during thermal cycling of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  samples with a heating and cooling rate of 2.6 K/min at  $p_{\text{O}_2} = 400$  Pa

кислорода в материале, поскольку этот процесс связан с кинетическими трудностями ввиду разной скорости охлаждения.

Таким образом, при анализе кривых сорбции—десорбции кислорода установлено, что процессы выделения и поглощения кислорода при  $p_{\text{O}_2} = 10$  и 400 Па не являются обратимыми. Минимумы производной  $d\delta/dt = f(T)$ , которые соответствуют максимумам скорости выделения кислорода, указывают на сложный характер изменения скорости десорбции кислорода из манганита. Уменьшение

скорости нагрева и охлаждения от 6,6 до 2,6 К/мин привело к существенному изменению значения  $\Delta\delta$  при  $p_{\text{O}_2} = 400$  Па, что указывает на зависимость подвижности анионов от концентрации кислорода в структуре магнетика.

При изучении кинетики выделения кислорода рассматривались математические модели для получения теоретических зависимостей на базе полученных экспериментальных данных  $\delta = f(t)$ , рассмотренных выше. Отметим, что скорость десорбции заметно выше скорости сорбции, которая

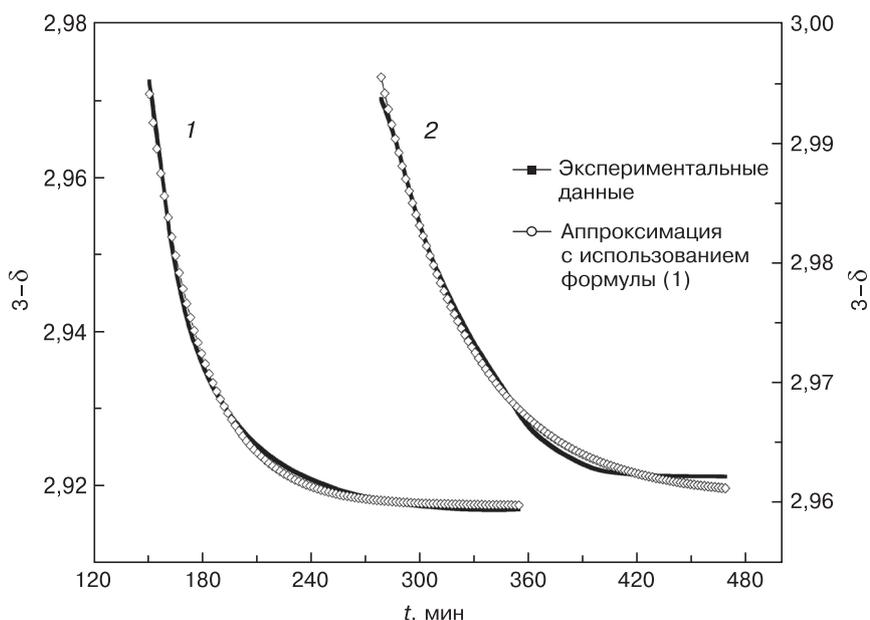


Рис. 3. Кинетические зависимости десорбции кислорода образцов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  при парциальном давлении  $p\text{O}_2 = 10$  Па (1) и 400 Па (2)

Fig. 3. Kinetic dependencies of oxygen desorption of samples  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  at  $p\text{O}_2 = 10$  Pa (1) and  $p\text{O}_2 = 400$  Pa (2)

практически отсутствует, поэтому в дальнейшем мы ее рассматривать не будем. Рассмотрим различные модели диффузионной и химической кинетики для описания кинетических кривых десорбции кислорода, полученных на основании данных ТГА, что позволит установить лимитирующую стадию диффузии кислорода и определить механизм десорбции кислорода. Кинетические зависимости десорбции кислорода образцов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  выходили на плато при времени выдержки  $t_1 = 330$  мин и  $t_2 = 420$  мин соответственно (рис. 3).

Установлено, что в манганитах при различных  $p\text{O}_2$  кинетика десорбции кислорода наиболее хорошо описывается экспоненциальной зависимостью [22—24]:

$$\xi = \xi_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1)$$

где  $\xi = 3 - \delta$ ;  $\xi_0 = 3 - \delta_0$ ;  $\delta_0$  — значение коэффициента кислородной нестехиометрии в начальный момент времени процесса десорбции кислорода;  $A_1$  — коэффициент пропорциональности;  $\tau$  — время релаксации. Для описания кинетики десорбции кислорода была применена модель Крамерса [22, 23], которая подразумевает отсутствие возвращения десорбированного кислорода в образец. В этом

случае вероятность  $W(t - t_0)$  отсутствия утечки кислорода имеет экспоненциальный вид:

$$W(t - t_0) = \exp[-w_k(t - t_0)], \quad (2)$$

где  $w_k$  — крамерсова вероятность выхода кислорода из сорбционной потенциальной ямы путем термоактивационного преодоления барьера. С увеличением температуры отжига амплитуда тепловых флуктуаций возрастает и вероятность оставления кислородом сорбционной энергетической ямы увеличивается. Математический формализм по использованию модифицированного метода Крамерса указывает на нестационарность диффузионного потока через барьер при десорбции кислорода из образцов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ . При этом подвижность кислорода определяется взаимодействием анионов с локальными активными центрами в приповерхностной области, которыми являются катионы Mn/Fe или La/Sr. Это обстоятельство сказывается на значениях времени релаксации. Можно предположить, что глубина сорбционной ямы  $p\text{O}_2 = 10$  Па больше, так как время релаксации  $\tau_{10\text{Па}} = 28,93 \pm 0,13$  мин меньше, чем  $\tau_{400\text{Па}} = 48,40 \pm 0,26$  мин (табл. 1). Кинетические параметры, рассчитанные по модели Крамерса из диффузионной

Таблица 1 / Table 1

**Кинетические параметры уравнения (1) для исследованных манганитов и их коэффициенты детерминации**

Kinetic parameters of equation (1) for studied manganites and their coefficients of determination

$p\text{O}_2$ , Па	$\xi_0 \cdot 10^{-4}$	$A_1$	$\tau$ , мин	$R^2$
400	$2,9173 \pm 3,6$	$9,7 \pm 0,24$	$48,4 \pm 0,26$	0,995
10	$2,9607 \pm 4,5$	$11,1 \pm 0,34$	$28,9 \pm 0,13$	0,99

Примечание:  $A_1$  — коэффициент пропорциональности;  $R$  — коэффициент детерминации.

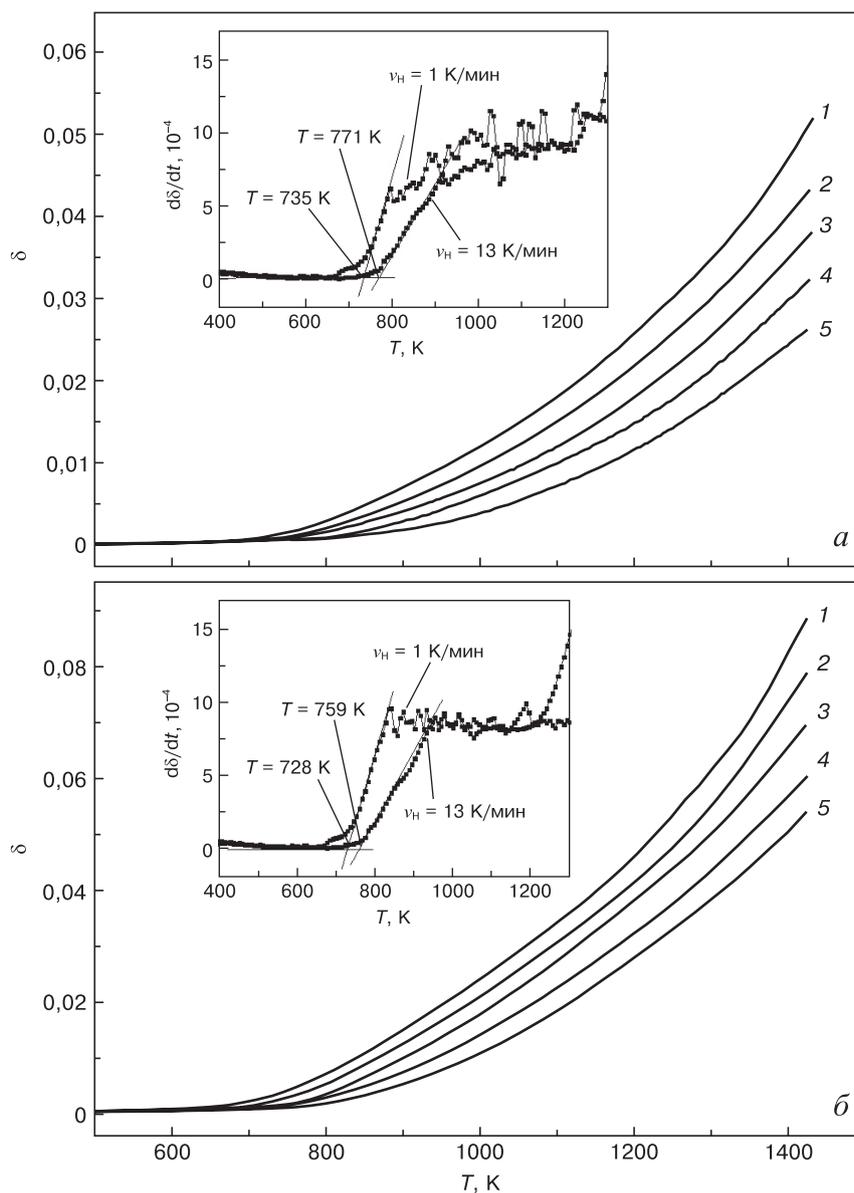


Рис. 4. Температурные зависимости кислородной нестехиометрии образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  при  $p\text{O}_2 = 400$  Па (а) и 10 Па (б) с различными скоростями нагрева, К/мин: 1 — 1; 2 — 4; 3 — 7; 4 — 10; 5 — 13.

На вставках — температурные зависимости скорости изменения кислородной нестехиометрии образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  при  $p\text{O}_2 = 400$  Па (а) и 10 Па (б) при скоростях нагрева 1 и 13 К/мин

Fig. 4. Temperature dependence of the oxygen nonstoichiometry of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  samples at  $p\text{O}_2 = 400$  Pa (а) and  $p\text{O}_2 = 10$  Pa (б) with different heating rates (1 K/min (1), 4 K/min (2), 7 K/min (3), 10 K/min (4), 13 K/min (5)). The insets show the temperature dependences of the rate of change in the oxygen nonstoichiometry of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  samples at  $p\text{O}_2 = 400$  Pa (а) and  $p\text{O}_2 = 10$  Pa (б) at heating rates of 1 and 13 K/min

кинетики, представленные в табл. 1, указывают на то, что скорость десорбции кислорода снизилась при  $p\text{O}_2 = 400$  Па и, следовательно, уменьшилась подвижность анионов. Как видно из полученных данных, за счет изменения парциального давления кислорода мы можем влиять на десорбционные свойства кислорода в манганитах.

Изучение влияния парциального давления кислорода на значения энергии активации его диффузии в поликристаллических образцах  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  по мере изменения параметра  $\delta$  осуществлялось исходя из данных ТГА, полученных с разными скоростями нагрева (1, 4,

7, 10 и 13 К/мин) при  $p\text{O}_2 = 400$  и 10 Па в интервале температур 300—1400 К (рис. 4). Достижение термодинамического равновесия определялось по отсутствию изменения массы образцов при их фиксированной температуре.

При анализе температурных зависимостей процессов десорбции кислорода для образца  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  установлено, что при всех скоростях нагрева значение кислородного индекса не выходит на насыщение при  $T = 1400$  К. На вставке к рис. 4 видно, что ярко выраженное выделение кислорода в ходе нагревания образцов со скоростью нагрева 1 К/мин начинается с  $T \sim 735$  и 728 К при

$p_{O_2} = 400$  и  $10$  Па соответственно. С увеличением скорости нагрева до  $13$  К/мин начало выделения кислорода сдвигается в сторону более высоких температур, достигающих значений  $T \sim 771$  и  $759$  К при  $p_{O_2} = 400$  и  $10$  Па соответственно. При анализе количества десорбируемого кислорода установлен рост его значений с уменьшением скорости нагрева  $v_n$ :  $\Delta\delta = |\delta_{300K} - \delta_{1420K}| = 0,052$  для  $v_n = 13$  К/мин и  $\Delta\delta = 0,078$  для  $v_n = 1$  К/мин. Это обстоятельство указывает на существенное влияние скорости нагрева на значения энергии активации диффузии кислорода при его выделении.

В настоящее время существует несколько моделей, описывающих протекание химических процессов в твердом теле при синтезе сложных оксидов и оксидных соединений. Главное различие между этими моделями основано на ограниченности скорости химических реакций [22—26]. В твердофазных реакциях реагенты не смешиваются на атомном уровне и, следовательно, должны диффундировать в реакционную зону или взаимно проникать друг в друга. Существует два фундаментальных химических процесса, которые определяют протекание твердофазных реакций: сама химическая реакция и перенос вещества в реакционную зону. Обычно для каждого из них существует определенная энергия активации  $E_a$ , поскольку каждая реакция предполагает опреде-

ленную константу скорости выделения кислорода [22—27]. Для дальнейших расчетов установим значение энергии активации десорбции кислорода, учитывающее два процесса: диффузию кислорода к поверхности зерна и химическую реакцию на границе раздела газ–твердое тело.

Расчет энергии активации десорбции кислорода осуществлялся методом Мержанова на основании данных ТГА, полученных в динамических условиях нагрева при постоянной скорости повышения температуры из основного уравнения кинетики химической реакции первого порядка [22, 23]:

$$d\delta/dt = kf(\delta), \quad (3)$$

где  $d\delta/dt$  — скорость протекания десорбции кислорода;  $k$  — константа скорости реакции и выделения кислорода;  $f(\delta)$  — аналитическая функция, которая зависит от механизма реакции;  $t$  — время протекания процесса десорбции кислорода. При этом константа скорости реакции выделения кислорода может быть выражена через уравнение Аррениуса следующим образом [26]:

$$k = A_2 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4)$$

где  $A_2$  — предэкспоненциальный множитель;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолют-

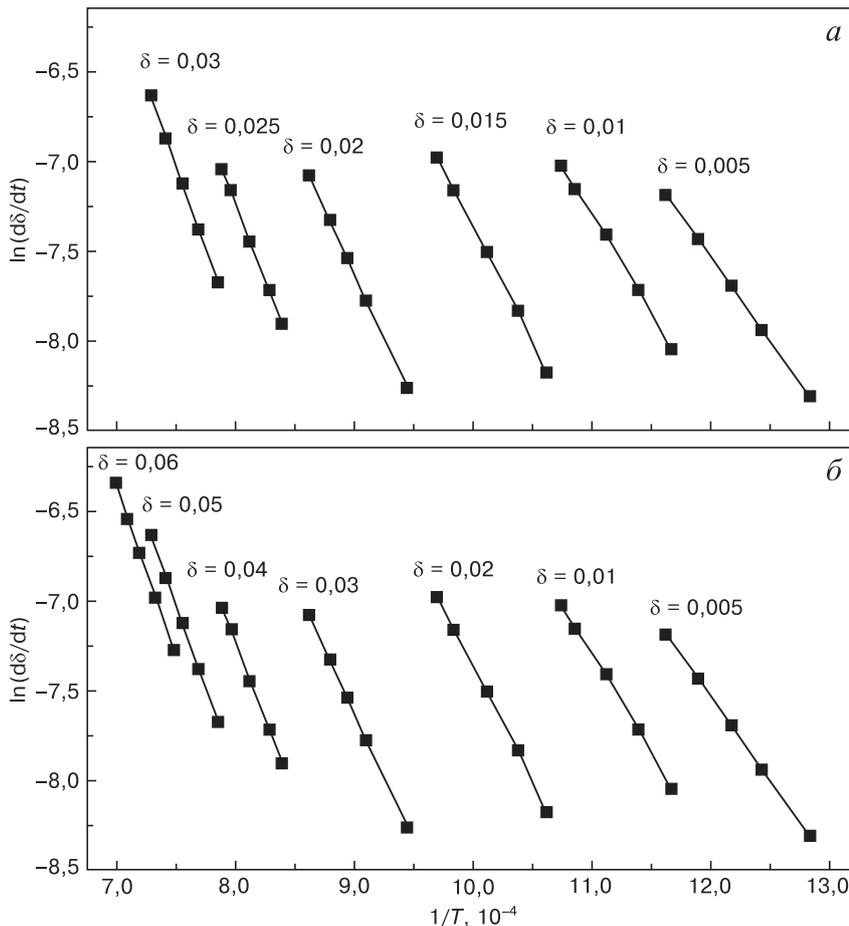


Рис. 5. Зависимости  $\ln(d\delta/dt)_v = f(1/T)$  для различных значений кислородного индекса образцов  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$  при  $p_{O_2} = 400$  Па (а) и  $10$  Па (б)

Fig. 5.  $\ln(d\delta/dt)_v - f(1/T)$  dependence for different values of the oxygen index of samples  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$  at  $p_{O_2} = 400$  Pa (a) and  $10$  Pa (b)

ная температура. Используя выражение (4), кинетическое уравнение (3) может быть записано как

$$\ln \left[ \frac{d\delta}{dt} \right] = \ln [A_2 f(\delta)] + \left( -\frac{E_a}{RT} \right), \quad (5)$$

Энергию активации можно определить, построив график зависимости  $\ln[d\delta/dt]$  от  $1/T$  при различных скоростях нагрева  $v_n = 1, 4, 7, 10$  и  $13$  К/мин, что позволит оценить влияние кислородной нестехиометрии  $\delta$  на значение  $E_a$ . По экспериментальным зависимостям  $\delta = f(T)$  определяли температуры, соответствующие достижению одинаковых значений кислородной нестехиометрии при различных скоростях нагрева. Затем для установленного набора температур при фиксированных значениях  $\delta$ ,  $p_{O_2} = 400$  и  $10$  Па, строили зависимости  $\ln(d\delta/dt)_v = f(1/T)$  и по наклонам линий рассчитывали  $E_a$ , согласно следующей формуле:

$$E_a = -R \left[ d \ln \left( \frac{d\delta}{dt} \right)_v / d \left( \frac{1}{T} \right) \right], \quad (6)$$

где  $t$  — продолжительность процесса;  $T$  — температура эксперимента (рис. 5). Если во время реакции доминирует только один механизм диффузии кислорода, то линии будут параллельными. В обратном случае будет существовать несколько механизмов диффузии.

Установлено, что для образца  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$  наклон прямых  $\ln(d\delta/dt)_v - f(1/T)$  монотонно уменьшается с увеличением  $\delta$ , указывая на зависимость энергии активации от концентрации кислородных вакансий. Так, на начальном этапе выделения кислорода из  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$  при  $p_{O_2} = 400$  Па энергия активации десорбции кислорода имеет минимальное значение  $E_a = 103,7$  кДж/моль при  $\delta = 0,005$  и

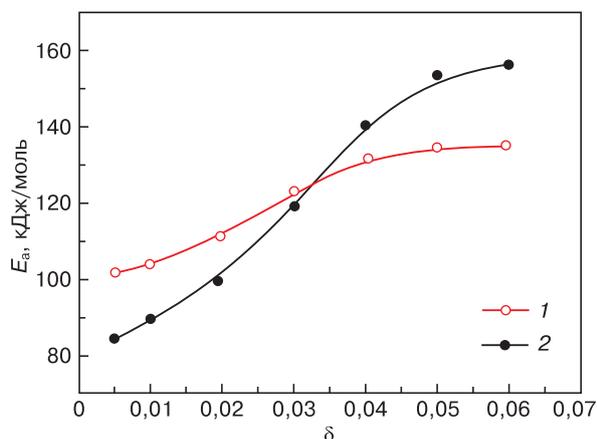


Рис. 6. Зависимости энергии активации диффузии кислорода  $E_a$  от кислородного индекса в образцах  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$  при  $p_{O_2} = 400$  (1) и  $10$  (2) Па

Fig. 6. Dependences of the activation energy of oxygen diffusion  $E_a$  on the oxygen index in samples  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$  at  $p_{O_2} = 400$  Pa (1) and  $p_{O_2} = 10$  Pa (2)

по мере увеличения концентрации кислородных вакансий она увеличивается с выходом на насыщение при  $E_a = 134,3$  кДж/моль и  $\delta = 0,06$  (рис. 6). Уменьшение парциального давления кислорода до  $p_{O_2} = 10$  Па увеличивает значение энергии активации диффузии кислорода до  $E_a = 158,8$  кДж/моль при  $\delta = 0,06$  (см. рис. 6). Вполне возможно, что с увеличением концентрации кислородных вакансий ( $V_O$ )<sup>••</sup> происходит взаимодействие между ними с последующим протеканием процессов их упорядочения с образованием ассоциатов. При этом анионные вакансии способствуют перераспределению электронной плотности и переходу части катионов железа в более низкоспиновые состояния  $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$  и  $Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$ .

## Заключение

По данным температурных зависимостей ТГА, выполненного при различных парциальных давлениях кислорода (400 и 10 Па), установлено, что значение кислородного индекса  $\delta$  для  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$  возрастает с повышением температуры эквидистантно для всех скоростей нагрева и не выходит на насыщение, вплоть до  $T = 1400$  К, выше которой начинается разложение соединения.

Проведенный расчет энергии активации десорбции кислорода методом Мержанова при различных парциальных давлениях кислорода (от 400 до 10 Па) показал, что на начальном этапе выделения кислорода из  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$  энергия активации десорбции кислорода имеет минимальное значение и по мере увеличения концентрации кислородных вакансий она увеличивается с выходом на насыщение.

Вероятно, с увеличением концентрации кислородных вакансий ( $V_O$ )<sup>••</sup> происходит взаимодействие между ними с последующим протеканием процессов их упорядочения с образованием ассоциатов. При этом анионные вакансии способствуют перераспределению электронной плотности и переходу части катионов железа и марганца в более низкоспиновые состояния  $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$  и  $Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$ .

## Библиографический список

1. Goodenough J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports on Progress in Physics*. 2004; 67: 1915—1994. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/11/R01>
2. Balagurov A.M., Bushmeleva S.N., Pomjakushin V. Yu., Sheptyakov D.V., Amelichev V.A., Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Gan'shina E.A., Perkins N.B. Magnetic structure of  $NaMnO_3$  consistently doped with Sr and Ru. *Physical Review B*. 2004; 70: 014427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014427>

3. Дунаевский С.М. Магнитные фазовые диаграммы манганитов в области их электронного легирования (обзор). *Физика твердого тела*. 2004; 46(2): 193—211.
4. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Jirák Z., Savenko B.N. High pressure effects on the crystal and magnetic structure of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  manganites ( $x = 0.5-0.56$ ). *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004; 16(13): 2381—2394. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/13/017>
5. Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Белоус А.Г., Товсто-лыткин А.И., Кравчик В.П. Синтез и свойства манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . *Физика твердого тела*. 2006; 48(4): 667—673.
6. McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. Structure and oxygen stoichiometry of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics*. 2006; 177(19–25): 1737—1742. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.041>
7. Nagaev E.L. Lanthanum manganites and other giant-magneto-resistance magnetic conductors. *Physica - Uspekhi*. 1996; 39(8): 781—806. <https://doi.org/10.1070/PU1996v039n08ABEH000161>
8. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , closely related to the “112” structure. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999; 142(2): 247—260. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7934>
9. Yamazoe N., Furukawa S., Teraoka Y., Seiyama T. The effect of oxygen sorption on the crystal structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ . *Chemistry Letters*. 1982; 11(12): 2019—2022. <https://doi.org/10.1246/cl.1982.2019>
10. van den Brink, J., Khaliullin, G., Khomskii, D. Charge and orbital order in half-doped manganites. *Physical Review Letters*. 1999; 83(24): 5118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.5118>
11. Deshmukh A.V., Patil S.I., Bhagat S.M., Sagdeo P.R., Choudhary R.J., Phase D.M. Effect of iron doping on electrical, electronic and magnetic properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009; 42(18): 185410. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/185410>
12. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped  $\text{LaMnO}_3$ : defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power. *Journal of Solid State Chemistry*. 1990; 87(1): 55—63. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90064-5)
13. Kruidhof H., Bouwmeester H. J.M., v. Doorn R.H.E., Burggraaf A.J. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*. 1993; 63—65: 816—822. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90202-E](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90202-E)
14. Ritter C., Ibarra M.R., Morellon L., Blasco J., Garcia J., De Teresa J.M. Structural and magnetic properties of double perovskites  $\text{AA}'\text{FeMoO}_6$  ( $\text{AA}' = \text{Ba}_2, \text{BaSr}, \text{Sr}_2$  and  $\text{Ca}_2$ ). *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000; 12(38): 8295—8308. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/38/306>
15. Goodenough J.B. Metallic oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. 1971; 5: 145—399. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(71\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0079-6786(71)90018-5)
16. Troyanchuk I.O., Bushinsky M.V., Szymczak H., Bärner K., Maignan A. Magnetic interaction in Mg, Ti, Nb doped manganites. *European Physical Journal B*. 2002; 28(1): 75—80. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2002-00202-2>
17. Ульянов А.Н., Мазур А.С., Янг Д.С., Криворучко В.Н., Даниленко И.А., Константинова Т.Е., Левченко Г.Г. Локальные структурные и магнитные неоднородности в наноразмерных  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  манганитах. *Наноструктуры, Наноматериалы, Нанотехнологии*. 2011; 9(1): 107—114. [https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2011/1/nano\\_vol9\\_iss1\\_p0107p0114\\_2011.pdf](https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2011/1/nano_vol9_iss1_p0107p0114_2011.pdf)
18. Каланда Н.А., Ярмолич М.В., Гурский А.Л., Петров А.В., Желудкевич А.Л., Игнатенко О.В., Сердечнова М. Кислородная нестехиометрия и магнитные свойства легированных манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ . *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2022; 25(1): 52—63. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-52-63>
19. dos Santos-Gómez L., Leon-Reina L., Porras-Vazquez J.M., Losilla E.R., Marrero-Lopez D. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*. 2013; 239: 1—7. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.005>
20. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on powder diffraction (IUCr). *Newsletter*. 2001; 26: 12—19.
21. Kraus W. POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*. 1996; 29(3): 301—303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
22. Merzhanov A.G., Barzykin V.V., Shteinberg A.S., Gontkovskaya V.T. Methodological Principles in studying chemical reaction kinetics under conditions of programmed heating. *Thermochimica Acta*. 1977; 21(3): 301—332. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(77\)85001-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(77)85001-6)
23. Sánchez-Rodríguez D., Eloussifi H., Farjas J., Roura P., Dammak M. Thermal gradients in thermal analysis experiments: Criteria to prevent inaccuracies when determining sample temperature and kinetic parameters. *Thermochimica Acta*. 2014; 589: 37—46. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.001>
24. Каланда Н.А. Термостимулированная десорбция кислорода в  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2019; 21(1): 48—53. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-1-48-53>
25. Третьяков Ю.Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов. *Успехи химии*. 2004; 73(9): 899—916.
26. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. Изд-во Мир. 2000. 176 с.
27. Mizusaki J., Mori N., Takai H., Yonemura Y., Minamiue H., Tagawa H., Dokiya M., Inaba H., Naraya K., Sasamoto T., Hashimoto T. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$ . *Solid State Ionics*, 2000; 129(1–4): 163—177. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00323-9)

## References

1. Goodenough J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports on Progress in Physics*. 2004; 67: 1915—1994. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/11/R01>
2. Balagurov A.M., Bushmeleva S.N., Pomjakushin V. Yu., Sheptyakov D.V., Amelichev V.A., Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Gan'shina E.A., Perkins N.B. Magnetic structure of  $\text{NaMnO}_3$  consistently doped with Sr and Ru. *Physical*

- Review B. 2004; 70: 014427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014427>
3. Dunaevsky S.M. Magnetic phase diagrams of manganites in the area of their electronic doping (a Review). *Fizika Tverdogo Tela*. 2004; 46(2): 193—211. (In Russ.)
  4. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Jiráček Z., Savenko B.N. High pressure effects on the crystal and magnetic structure of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  manganites ( $x = 0.5-0.56$ ). *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004; 16(13): 2381—2394. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/13/017>
  5. Yanchevskii O.Z., V'yunov O.I., Belous A.G., Tovstolytkin A.I., Kravchik V.P. Synthesis and properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . *Fizika Tverdogo Tela*. 2006; 48(4): 667—673. (In Russ.)
  6. McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. Structure and oxygen stoichiometry of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics*. 2006; 177(19-25): 1737—1742. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.041>
  7. Nagaev E.L. Lanthanum manganites and other giant-magnetoresistance magnetic conductors. *Physics - Uspekhi*. 1996; 39(8): 781—806. <https://doi.org/10.1070/PU1996v039n08ABEH000161>
  8. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , closely related to the “112” structure. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999; 142(2): 247—260. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7934>
  9. Yamazoe N., Furukawa S., Teraoka Y., Seiyama T. The effect of oxygen sorption on the crystal structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ . *Chemistry Letters*. 1982; 11(12): 2019—2022. <https://doi.org/10.1246/cl.1982.2019>
  10. van den Brink J., Khaliullin G., Khomskii D. Charge and orbital order in half-doped manganites. *Physical Review Letters*. 1999; 83(24): 5118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.5118>
  11. Deshmukh A.V., Patil S.I., Bhagat S.M., Sagdeo P.R., Choudhary R.J., Phase D.M. Effect of iron doping on electrical, electronic and magnetic properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009; 42(18): 185410. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/185410>
  12. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped  $\text{LaMnO}_3$ : defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power. *Journal of Solid State Chemistry*. 1990; 87(1): 55—63. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90064-5)
  13. Kruidhof H., Bouwmeester H.J.M., v. Doorn R.H.E., Burggraaf A.J. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*. 1993; 63-65: 816—822. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90202-E](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90202-E)
  14. Ritter C., Ibarra M.R., Morellon L., Blasco J., Garcia J., De Teresa J.M. Structural and magnetic properties of double perovskites  $\text{AA}'\text{FeMoO}_6$  ( $\text{AA}' = \text{Ba}_2, \text{BaSr}, \text{Sr}_2$  and  $\text{Ca}_2$ ). *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000; 12(38): 8295—8308. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/38/306>
  15. Goodenough J.B. Metallic oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. 1971; 5: 145—399. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(71\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0079-6786(71)90018-5)
  16. Troyanchuk I.O., Bushinsky M.V., Szymczak H., Bärner K., Maigna A. Magnetic interaction in Mg, Ti, Nb doped manganites. *European Physical Journal B*. 2002; 28(1): 75—80. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2002-00202-2>
  17. Ulyanov A.N., Mazur A.S., Yang D.C., Krivoruchko V.N., Danilenko I.A., Konstantinova T.E., Levchenko G.G. Local structural and magnetic inhomogeneities in nanosized  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  manganites. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2011; 9(1): 107—114. (In Russ.)
  18. Kalanda N.A., Yarmolich M.V., Gurskii A.L., Petrov A.V., Zhaludkevich A.L., Ignatenko O.V., Serdechnova M. Oxygen nonstoichiometry and magnetic properties of doped manganites  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ . *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(1): 52—63. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-52-63>
  19. dos Santos-Gómez L., Leon-Reina L., Porrás-Vázquez J.M., Losilla E.R., Marrero-Lopez D. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*. 2013; 239: 1—7. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.005>
  20. Kraus W. POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*. 1996; 29(3): 301—303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
  21. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on powder diffraction (IUCr). *Newsletter*. 2001; 26: 12—19.
  22. Merzhanov A.G., Barzykin V.V., Shteinberg A.S., Gontkovskaya V.T. Methodological Principles in studying chemical reaction kinetics under conditions of programmed heating. *Thermochimica Acta*. 1977; 21(3): 301—332. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(77\)85001-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(77)85001-6)
  23. Sánchez-Rodríguez D., Eloussifi H., Farjas J., Roura P., Dammak M. Thermal gradients in thermal analysis experiments: Criteria to prevent inaccuracies when determining sample temperature and kinetic parameters. *Thermochimica Acta*. 2014; 589: 37—46. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.001>
  24. Kalanda N.A. Thermally stimulated oxygen desorption in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2018; 21(1): 48—53. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-1-48-53>
  25. Tretyakov Yu.D. Development of inorganic chemistry as a fundamental basis for the creation of new generations of functional materials. *Uspekhi Khimii*. 2004; 73(9): 899—916. (In Russ.)
  26. Stiller V. Arrhenius equation and non-equilibrium kinetics. VCH Pub. 1989. 176 p.
  27. Mizusaki J., Mori N., Takai H., Yonemura Y., Minamiue H., Tagawa H., Dokiya M., Inaba H., Naraya K., Sasamoto T., Hashimoto T. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ . *Solid State Ionics*. 2000; 129(1-4): 163—177. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00323-9)

**Информация об авторах / Information about the authors**

**Гурский Александр Леонидович** — доктор физ.–мат. наук, профессор; Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, д. 6, Минск, 220013, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5651-1000>; e-mail: [algur106@tut.by](mailto:algur106@tut.by)

**Каланда Николай Александрович** — канд. физ.–мат. наук, ведущий научный сотрудник; Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7679-4968>; e-mail: [kalanda@physics.by](mailto:kalanda@physics.by)

**Ярмолич Марта Викторовна** — канд. физ.–мат. наук, заведующий отделом, Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8005-2171>; e-mail: [jarmolich@physics.by](mailto:jarmolich@physics.by)

**Петров Александр Владимирович** — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник; Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1208-5913>; e-mail: [petrov@physics.by](mailto:petrov@physics.by)

**Киреев Петр Николаевич** — канд. техн. наук, заведующий отделением, Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, ул. Платонова, д. 41, Минск, 220005, Республика Беларусь; e-mail: [ptrkir@tut.by](mailto:ptrkir@tut.by)

**Alexander L. Gurskii** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor; Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovka Str., Minsk 220013, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5651-1000>; e-mail: [algur106@tut.by](mailto:algur106@tut.by);

**Nikolay A. Kalanda** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher; Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7679-4968>; e-mail: [kalanda@physics.by](mailto:kalanda@physics.by)

**Marta V. Yarmolich** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Department; Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8005-2171>; e-mail: [jarmolich@physics.by](mailto:jarmolich@physics.by)

**Alexander V. Petrov** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher; Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1208-5913>; e-mail: [petrov@physics.by](mailto:petrov@physics.by)

**Petr N. Kireev** — Cand. Sci. (Eng.), Head of Department; Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, 41 Platonov Str., Minsk 220005, Republic of Belarus; e-mail: [ptrkir@tut.by](mailto:ptrkir@tut.by)

*Поступила в редакцию 12.12.2022; поступила после доработки 25.01.2023; принята к публикации 01.02.2023*  
*Received 12 December 2022; Revised 25 January 2023; Accepted 1 February 2023*

\* \* \*