

5. Цыганков В.Н., Сафонов В.В. Влияние легирующих добавок на свойства твердых растворов на основе титаната бария // Неорг. матер. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 486–488.
6. Белова Л.А., Гольцов Ю.И., Прокопало О.И. Получение полупроводниковой керамики BaTiO_3 легированием из жидкой фазы // Неорг. матер. – 1986. – Т. 22, № 6. – С. 1004–1008.
7. Квасков В.Б., Валеев Х.С. О модели позисторного эффекта в проводящем титанате бария // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1975. – Т. 39, № 6. – С. 1327–1331.
8. Шефтель И.Т. Терморезисторы. М.: Наука, 1973.
9. Галлерчик Б.А., Лейкина Б.Б., Сопина В.Н. Высокотемпературные позисторы-нагреватели для бытовых электроприборов // Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов: Тез. докл. 11 Всесоюз. конф. – М.: НИИТЭХИМ. – 1984.–Ч. 1. – С. 238.
10. Гольцов Ю.И., Шпак Л.А. Получение и свойства полупроводниковой керамики на основе титаната бария-свинца // Неорг. матер. – 1990. – Т. 26, № 11. – С. 2418–2421.
11. Власов А.С., Крайнова Л.М. Использование золь-гель процессов в технологии керамики // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1988. – Вып.153. – С. 110–115.
12. Сычев М.М. Перспектива использования золь-гель метода в технологии неорганических материалов // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 3. – С. 489–498.
13. Черная Н.В., Матяшев В.Г., Набивинец Б.И. Взаимодействие в системе титан (111) – лимонная кислота // Укр. хим. журн. – 1988. – Т. 54, № 11. – С. 1177–1179.
14. Рубальский Г.Д., Ярмаркин В.К. Фазовый состав и устойчивость к восстановлению керамики на основе BaTiO_3 // Неорг. матер. – 1990. – Т. 26, № 11. – С. 2412–2417.

УДК549.748+54-165

Т.А. Шичкова, доцент; Г.Г. Эмелло, ст. преподаватель

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ФЕРРОМАГНИТНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА МАНГАНИТА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО СВИНЦОМ

Solid solution of ferromagnetic $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ has been obtained after high temperature treatment of synthesized by sol-gel method powders. It was found that phase of solid solution of ferromagnetic $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ was formed at lower temperature than one synthesized by traditional ceramic method. The crystal structure and magnetic properties of this solid solution were studied.

Введение.

Объектом данного исследования явились твердые растворы манганита лантана, легированные свинцом общей формулой $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$. Эти соединения принадлежат к классу манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ (где Me: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}), представляющих большой научный и практический интерес благодаря тому, что при определенном содержании легирующего элемента они обнаруживают уникальные электрические и магнитные свойства. Например, известный для этих соединений эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС) [1, 2] позволяет рассматривать их в качестве нового поколения материалов в изделиях электронной техники.

Синтез образцов твердых растворов указанных манганитов и других сложных оксидов проводится, как правило, по традиционной технологии, т. е. керамическим методом [3, 4]. Последний, как известно, включает стадии трудоемкого измельчения исходных компонентов и продолжительный обжиг при высоких температурах. Это обуславливает большие энергозатраты и является одним из недостатков керамического метода. Вместе с этим экспериментально установлено, что качество получаемой керамики в значительной мере определяется дисперсностью, степенью чистоты и равномерностью распределения исходных компонентов [5]. Это обуславливает разработку новых методов синтеза конструкционной и функциональной керамики. К последним относятся такие, как метод совместного осаждения, плазмохимический и золь-гель метод [6]. Ранее нами золь-гель метод уже использовался для синтеза манганита лантана, легированного кальцием [7]. В данной работе разработан золь-гель метод получения мелкодисперсных порошков ферромагнитного твердого раствора манганита лантана, легированного свинцом. Золь-гель технология обладает рядом преимуществ перед керамическим методом, т. к. позволяет получать высокодисперсные порошки с более равномерным распределением компонентов и значительно снижает температуру начала твердофазных реакций.

Методика эксперимента.

Способ приготовления манганитов исследуемых составов золь-гель методом включал в себя:

- приготовление растворов нитратов металлов с учетом стехиометрического соотношения металлов в получаемом манганите;
- добавление к раствору оптимального количества лимонной кислоты и этиленгликоля;
- доведение pH раствора с помощью 25%-ного раствора NH_4OH ;
- выпаривание раствора на водяной бане до образования геля;
- высушивание геля для получения ксерогеля (удаления остатков воды, этиленгликоля и прочих легколетучих примесей).

Порошки, полученные золь-гель методом, использовались для проведения ЭМ-исследования, а для осуществления твердофазных реакций подвергались прессованию в таблетки и обжигу на воздухе в течение 1 ч при следующих температурах ($^{\circ}\text{C}$): 400, 500, 600, 700, 900, 1200. Полученные образцы вновь растирались в порошки, и проводилось рентгенографическое исследование и изучение температурной зависимости удельной намагниченности насыщения.

Контроль за фазовым составом обожженных образцов проводили на установке ДРОН-2 в CuK_α -излучении (Ni фильтр), скорость записи 1 град/мин. Для идентификации данных рентгенофазового анализа (РФА) использовали информацию по оксидам, карбонатам, манганатам и манганитам, приведенную в картотеке JCPDS. Значения межплоскостных расстояний d определяли по формуле Вульфа – Брегга. Вычисления параметров решетки проводились с помощью соответствующего программного обеспечения.

Исследование температурной зависимости удельной намагниченности насыщения в поле 5 кЭ проводили методом Фарадея в интервале температур 100÷400 К.

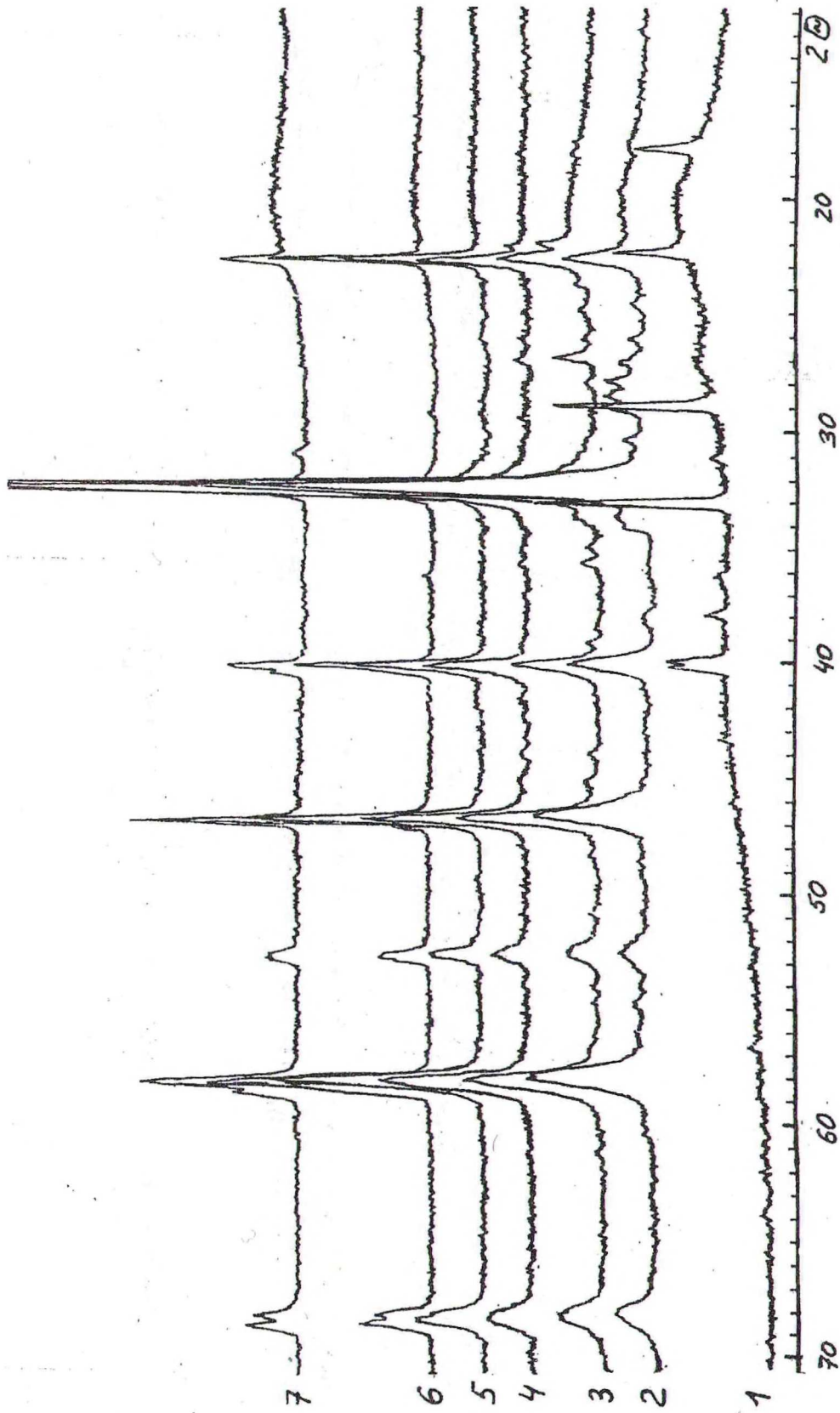


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков серии 2: исходного — 1, обожженных в течение 1 ч на воздухе при температуре ($^{\circ}\text{C}$) 400 — 2; 500 — 3; 600 — 4; 700 — 5; 900 — 6; 1200 — 7

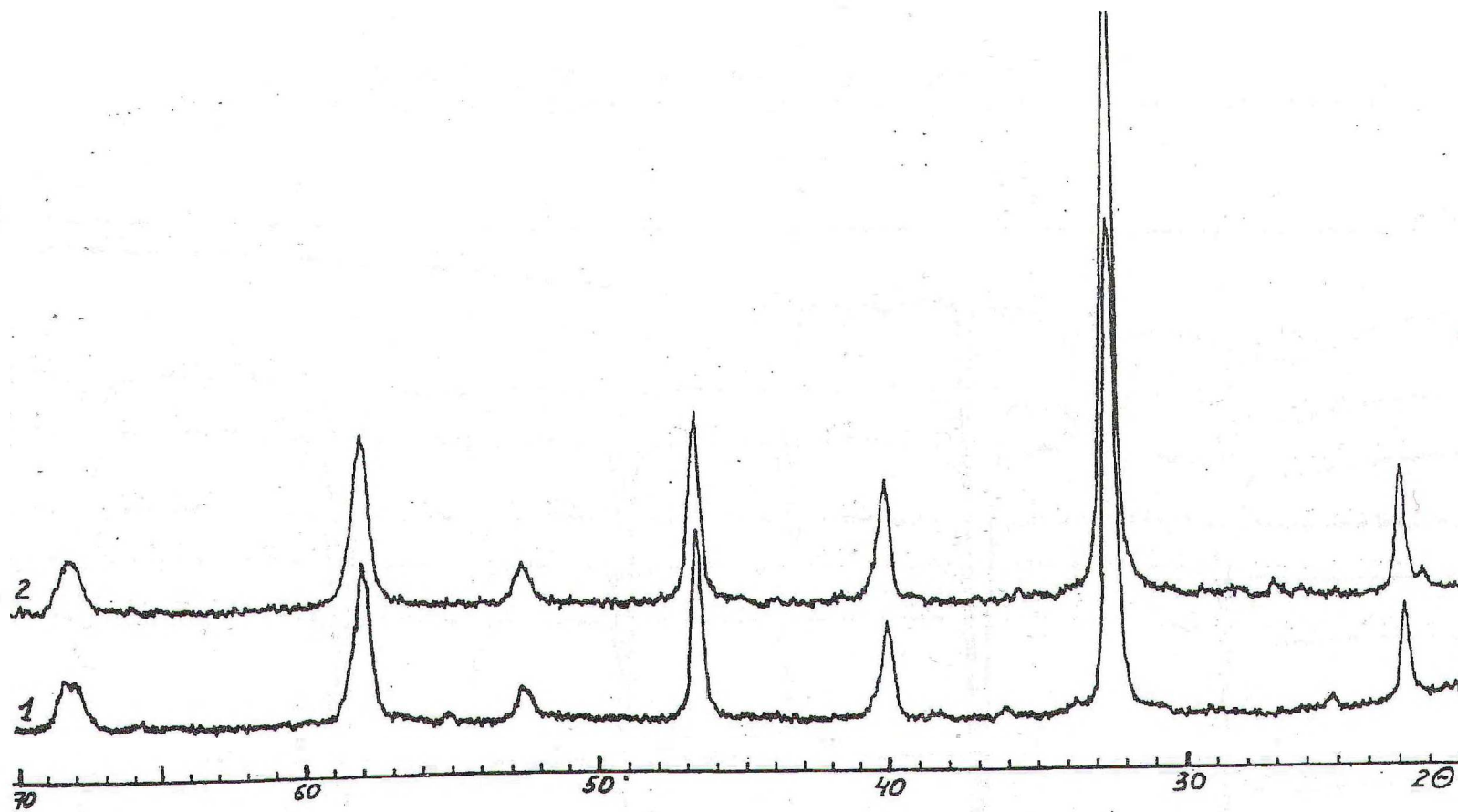


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков, обожженных в течение 1 ч на воздухе при температуре 600°C :
серия 1-1; серия 2-2

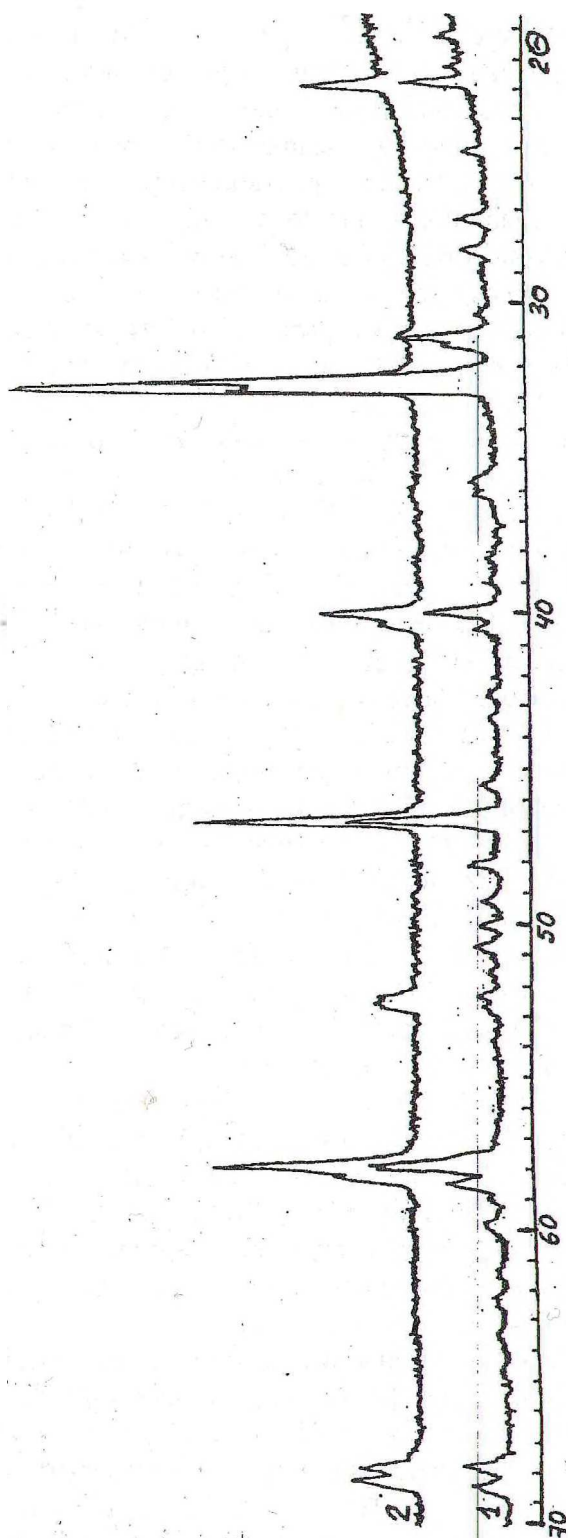


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы порошков, обожженных в течение 1 ч на воздухе при температуре 1200°C: серия 1 — 1; серия 2 — 2

Результаты и их обсуждение.

Экспериментально было установлено, что для получения устойчивого золя смешение растворов нитратов металлов (ионы La^{3+} , Pb^{2+} и Mn^{2+} брались в стехиометрии, необходимой для получения манганита заданного состава) осуществляли в присутствии лимонной кислоты в качестве комплексообразователя. Было показано, что в отсутствие лимонной кислоты добавление аммиака приводит к выпадению в осадок гидроксидов металлов, которые во всем интервале рН являются нерастворимыми. Введение лимонной кислоты в исходный раствор обуславливает при добавлении NH_4OH образование сложных гидроксоцитратных комплексов металлов, о чем свидетельствует растворение осадка при повышении рН раствора. Образующиеся сложные комплексы являются устойчивыми вплоть до самых высоких значений рН и формируют структурные единицы будущего золя. Необходимым условием стадии перевода золя в гель является присутствие в системе органического связующего, повышающего вязкость системы и способствующего процессу гелеобразования [6]. Эту функцию выполнял этиленгликоль, который уже неоднократно использовался для этих целей [8, 9], в том числе и нами [7]. Количество этиленгликоля в наших растворах составляло ~ 1–2% по объему.

Для получения порошков заданного состава были использованы два состава растворов зольей: с более низким (серия 1) и более высоким (серия 2) значением рН. Гелирование золя происходило в процессе выпаривания его на водяной бане до получения прозрачной вязкой сиропообразной массы. Полученный гель высушивали в сушильном шкафу до образования ксерогеля. Ксерогели имели темный цвет и представляли мелкопористую структуру, которая легко измельчалась в агатовой ступке до получения порошков.

Проведенные ЭМ-исследования показали, что порошки, полученные разработанным золь-гель методом из составов обеих серий, имеют частицы с высокой степенью дисперсности, размер которых составляет 30–100 нм (что является, как указывалось выше, одним из условий получения высококачественной керамики). В порошках, полученных из составов с более низким значением рН (серия 1) и не подвергнутых термообработке, встречаются агрегаты с размерами до 250 нм. Увеличение температуры обжига приводит к процессам кристаллизации и росту агрегатов фазы манганита. После термообработки при 900°C на ЭМ-снимках можно наблюдать скопления агрегатов, состоящие из зерен округлой формы с размерами более 300 нм.

В результате рентгенофазового анализа было установлено, что после термообработки (сушки) порошков серии 2 при 200°C (высушенный гель) основная масса образца остается аморфной, а в кристаллическом состоянии можно обнаружить лишь соединение NH_4NO_3 (рис. 1, кр.1). Последнее, по-видимому, является результатом реакции взаимодействия свободных NH_4^+ и NO_3^- ионов, т. к. гидроксил-ионы из NH_4OH и ионы металлов Me^{2+} из $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ участвуют в образовании сложных гидроксоцитратных комплексов металлов, которые формируют будущую фазу.

Термообработка порошков при 400°C приводит к процессам кристаллизации (аморфного вещества мало). При этом основная фаза кристаллического вещества имеет кубическую структуру с параметром решетки $a_{\text{куб.}}=3,892(2)$ Å. В образцах присутствуют также и следовые количества других кристаллических примесей(и), которые не подлежат надежной идентификации (рис. 1, кр. 2). Рентгенограммы образцов, прокаленных при 500°C, характеризуются более выраженной закристаллизованностью основной массы в структуру перовскита и меньшим содержанием кристаллических примесей других структур. Это, очевидно, объясняется как углублением процесса формирования кубической фазы, так и удалением компонентов ксерогеля, не принимающих

участия в формировании основной фазы. Структура решетки остается кубической с параметром $a_{\text{куб.}}=3,882(2)$ Å. Эти же процессы продолжаются в образцах и при термообработке при 600°C , однако полностью однофазный образец с кубической структурой ($a_{\text{куб.}}=3,881(1)$ Å) получается после обжига при 700°C . После термообработки порошков этой же серии (серия 2) при 900°C мы получаем образцы с четкими признаками гексагональной структуры с параметрами $a=5,511(2)$ Å и $c=13,409(7)$ Å (рис. 1, кр. 5, 6). Значения полученных параметров хорошо согласуются со справочными данными для твердого раствора $\text{La}_{0,62}\text{Pb}_{0,38}\text{MnO}_3$ ($a=5,545(5)$ Å и $c=13,441(1)$ Å) [10], что свидетельствует об образовании фазы манганита заданного состава $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$. Обжиг образцов при 1200°C приводит к образованию фазы с таким же типом структуры и параметрами кристаллической решетки, что и при 900°C (рис.1, кр.7). Следовательно, обжиг при 900°C уже приводит к формированию конечного продукта гомогенного состава.

Следует отметить, что порошки, полученные золь-гель методом из составов с меньшей величиной рН (серия 1), проявили некоторые особенности в процессах термообработки. Например, после обжига при 400°C основная масса образца данной серии остается еще аморфной в отличие от образца серии 2, обработанного в аналогичных условиях. Термообработка порошков серии 1 при 600°C так же, как и для серии 2, приводит к образованию практически однофазной системы, которая в грубом приближении может рассматриваться как кубическая с таким же значением параметра $a_{\text{куб.}}$ (рис. 2, кр. 1). Однако детальный анализ асимметрий профилей рефлексов образцов серии 1 свидетельствует о наличии гексагональных искажений в решетке, параметры которой принимают значения $a=5,512(2)$ Å и $c=13,391(1)$ Å. Обжиг порошков серии 1 при 1200°C позволяет получать также однофазные образцы с гексагональной структурой, как и для порошков серии 2, но, в отличие от последних, они имеют более выраженные гексагональные искажения, содержат следы других кристаллических примесей и имеют более отличные от справочных значения параметров a и c ($a=5,522(3)$ Å и $c=13,371(1)$ Å) (рис. 3, кр. 1).

Была изучена также температурная зависимость удельной намагниченности σ образцов, обожженных при различных температурах на воздухе в течение 1 ч. Из полученных кривых была определена температура фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик $T_{\text{к}}$ (температура Кюри) образцов. Установлено, что увеличение температуры обжига приводит к росту значения σ и повышает температуру Кюри образцов обеих серий. Например, для образцов серии 2 (порошки получены из составов с более высоким значением рН) при повышении температуры обжига от 400°C до 1200°C температура Кюри увеличивается от 270 К до 400 К соответственно (рис. 4). Интересным является тот факт, что самые высокие значения удельной намагниченности образцов серии 2 были достигнуты уже при 900°C , а после обжига при 1200°C эти значения во всем интервале температур были несколько ниже.

Вместе с этим следует отметить, что образцы этой же серии обнаруживают более высокие значения величины удельной намагниченности по сравнению с образцами серии 1 при всех температурах обжига и имеют более высокую температуру Кюри. Как показано на рис. 5, после обжига при 600°C $T_{\text{к}}$ для образцов серии 1 составляет 330 К, а для образцов серии 2 $T_{\text{к}}=350$ К. После обжига образцов при 900°C эти величины составляют соответственно 370 К и 400 К. С ростом температуры обжига увеличивается и крутизна кривых температурной зависимости удельной намагниченности, что указывает на повышение однородности состава образцов. Причем приведенные данные показывают, что образцы серии 2 были более однородными по составу, чем образцы серии 1.

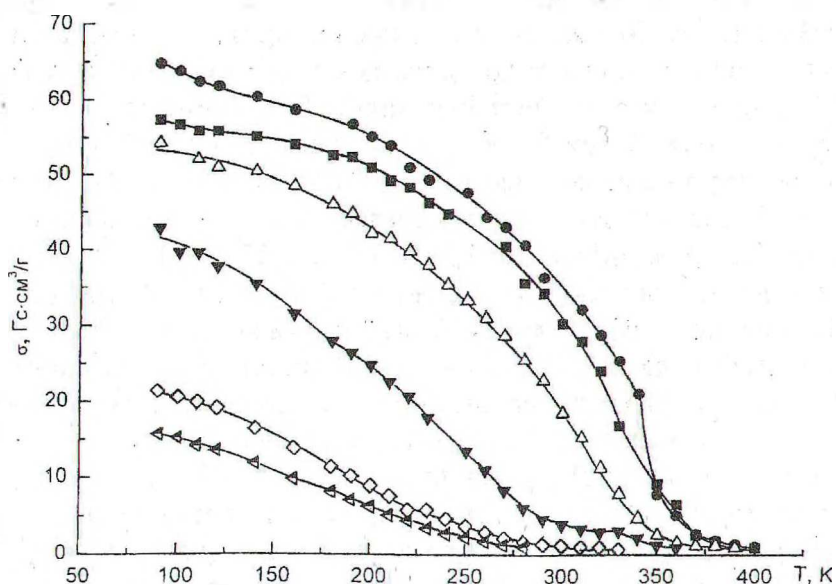


Рис. 4. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ , Гс·см³/г, для образцов серии 2, обожженных на воздухе в течение 1 ч при следующих температурах (°С): \triangleleft – 400, \diamond – 500, \blacktriangledown – 600, \triangle – 700, \blacksquare – 900, \bullet – 1200

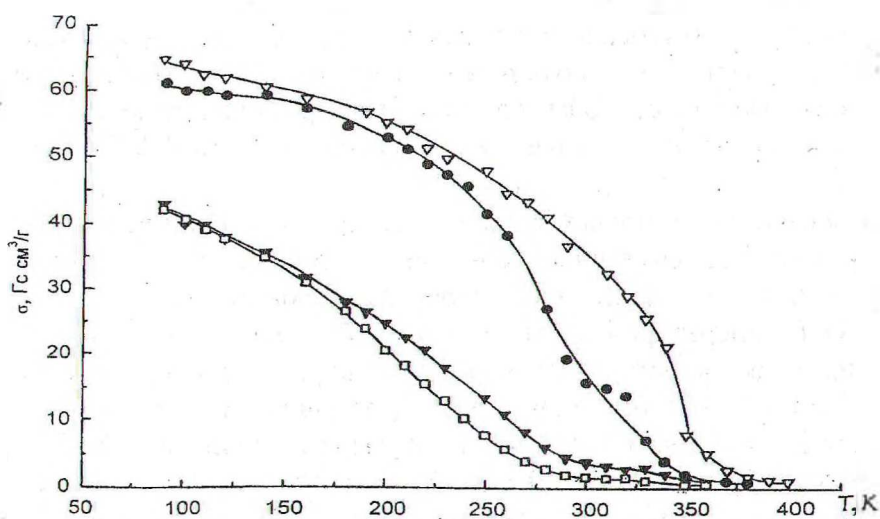


Рис. 5. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ , Гс·см³/г, для образцов, обожженных на воздухе в течение 1 ч при следующих температурах (°С): серия 1: \square – 600, \bullet – 900; серия 2: \blacktriangledown – 600, \triangleleft – 900

Следует отметить, что в образцах, полученных золь-гель методом и термообработанных при 900°С в течение 1 ч на воздухе, значения удельной намагниченности σ сопоставимы во всем интервале исследуемых температур со значением σ для образцов твердого раствора манганита $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, полученных керамическим методом при температуре обжига 1200°С на воздухе в течение не менее 3 ч (рис. 6) [3]. При этом

температура Кюри последних образцов составляет 380 К, что несколько ниже, чем для образцов, полученных золь-гель методом и обработанных, как указано выше. Результаты измерений удельной намагниченности позволяют сделать вывод, что в процессе синтеза образцов манганитов методом золь-гель не нарушается заданное соотношение между основными компонентами получаемой фазы.

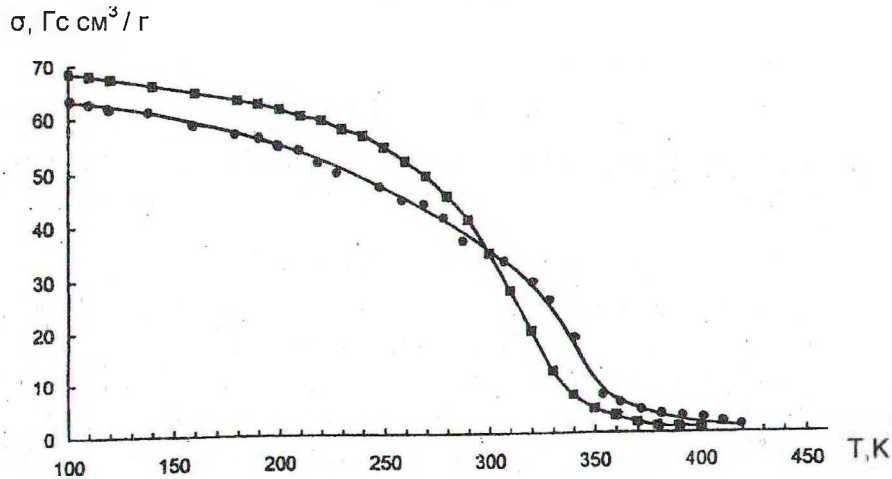


Рис. 6. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ , Гс·см³/г, для образцов полученных по золь-гель методу (обжиг на воздухе в течение 1 ч при $T=900^{\circ}\text{C}$, серия 2) и по керамической технологии (обжиг на воздухе в течение 5-6 ч при $T=1200^{\circ}\text{C}$): ● — золь-гель метод; ■ — керамическая технология

Установлено, что величина рН раствора золя оказывает влияние на ход кристаллизационных процессов, протекающих при термической обработке образцов, а также на магнитные свойства последних, о чем свидетельствуют данные РФА и результаты измерений удельной намагниченности. Изучение этого явления требует дальнейшего исследования с применением других физико-химических методов анализа.

Заключение.

Определен состав золя (концентрация и рН раствора, соотношение количеств ионов металлов и комплексообразователя); подобраны оптимальные условия процесса золе- и гелеобразования, позволяющие после соответствующей термообработки (выпаривания и высушивания) переводить золь в гель и далее в ксерогель. Получены порошки, ЭМ-анализ которых показал, что размеры частиц соответствуют высокой степени дисперсности.

Термообработка порошков, полученных разработанным золь-гель методом, позволила получить фазу твердого раствора манганита заданного состава $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ при более низких температурах, чем в твердофазном синтезе. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что формирование данной фазы полностью заканчивается уже после обжига при 900°C в течение всего 1 ч. В то время как в образцах, полученных по традиционной керамической методике, для полного завершения твердофазных реакций, приводящих к образованию однофазного твердого раствора $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, обжиг не-

обходимо проводить при более высоких температурах (1200–1300°C) и в течение не менее 3 ч.

Измеренная удельная намагниченность насыщения полученных методом золь-гель и обожженных при разных температурах порошков показала, что порошки, прошедшие термообработку при 900°C, в которых по данным РФА уже завершено формирование фазы твердого раствора манганита $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, соответствуют по величине удельной намагниченности образцам твердых растворов манганитов лантана того же состава $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, полученных керамическим методом при 1300°C, при этом температура Кюри первых несколько выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Raveau, A. Maignan and Ch.Simon / Recent Trends in the Exploration of Giant Magneto-resistance Manganites // 7th International Conference on ferrites. – France, 1996. – P. 340.
2. Бебенин Н.Г. и др. Край подвижности и колоссальное магнитосопротивление в манганитах лантана // Оксиды. Физико-химические свойства и технология: Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. – Екатеринбург, 1998. – С. 128–130.
3. Березняцкий А.В., Башкиров Л.А. Кристаллографические, магнитные и электрические свойства твердых растворов манганитов $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – Минск, 2001. – Вып. IX. – С. 19–23.
4. Башкиров Л.А., Шафранский С.Н., Костюшко Ю.Л., Березняцкий А.В. Кинетика образования твердых растворов манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – Минск, 2002. – Вып. X. – С. 77–83.
5. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 1. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. С. 5–12.
6. Сычев М.М. Перспектива использования золь-гель метода в технологии неорганических материалов // ЖПХ. –1990.– Т. 63, № 3.– С. 489–498.
7. Башкиров Л.А., Шичкова Т.А., Эмелло Г.Г., Курган С.В. Получение твердого раствора $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ из расплава КС1 и золь-гель методом // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорганич. в-в. – Минск, 2002. – Вып. X. – С. 61–68.
8. Зубковская В.Н., Филатов А.В., Новоторцев В.М. и др. Состав и магнитные свойства ромбоэдрических перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (R=Sr, Eu, Ce; x=0-0.2), полученных золь-гель методом // Оксиды. Физико-химические свойства и технология: Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. – Екатеринбург, 1998. – С. 126–127.
9. Зубковская В.Н., Вишняков А.В., Филатов А.В. и др. Синтез и некоторые свойства манганита лантана, легированного стронцием, европием и церием // Журн. неорганич. химии. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 575–580.
10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 22–1123, 32–484.