

**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА
МАНГАНИТА СОСТАВА $Nd_{0,6}(Sr_{0,7}Pb_{0,3})_{0,4}MnO_3$**

Л.А. Башкиров, Е.А. Жур, Ю.Л. Костюшко,
Г.С. Петров, И.М. Жарский
(БГТУ, г. Минск)

Манганиты лантана, кальция, стронция, бария, свинца, редкоземельных элементов и особенно твердые растворы на их основе со структурой перовскита обладают комплексом особых магнитных и электрических свойств. Их интенсивное исследование началось еще в 50-е годы 20 века. Сначала они, наряду с ферритами, представляли большой научный интерес как ферромагнитные материалы, затем определилась их практическая значимость в качестве электродных материалов гальванических элементов с твердым электролитом и электролизеров. В последние годы сильно повысился интерес к ним как к магнитному материалу, обладающему гигантским магнитосопротивлением, на который возлагаются большие надежды при создании нового поколения устройств записи, хранения и считывания информации. Большинство исследований направлено на выяснение природы гигантского магнитосопротивления и расширение круга составов твердых растворов манганитов редкоземельных и щелочноземельных элементов, имеющих температуру Кюри выше комнатной температуры и большую величину магниторезистивного эффекта при этой температуре. Известно, что магнитные и электрические свойства манганитов весьма чувствительны к условиям проведения синтеза. Однако сведения о механизме и кинетике их образования при твердофазном взаимодействии оксидов лантана, марганца, свинца и карбонатов щелочноземельных элементов практически отсутствуют. Наиболее подробно изучена лишь кинетика образования манганита лантана $LaMnO_3$ и твердых растворов $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$, $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$.

В данной работе с помощью методов рентгенофазового и терромагнитного анализа исследована кинетика образования твердого раствора манганита $Nd_{0,6}(Sr_{0,7}Pb_{0,3})_{0,4}MnO_3$, протекающего при нагревании на воздухе в интервале температур 1173-

1523К смеси порошков соответствующих оксидов марганца, лантана, неодима, свинца и карбоната стронция.

Обжиг таблеток смеси порошков состава $(0,3\text{Nd}_2\text{O}_3 + 0,28\text{SrCO}_3 + 0,12\text{PbO} + 0,3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0,4\text{MnO}_2)$ проведен при температуре 1173 и 1223 К в течение 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 240 мин, а также при 1523 К в течение 120 мин.

Анализ рентгенограмм этой смеси, обожженной при 1223 К в течение различного времени, а также исходной смеси, обожженной при 1523 К в течение 120 минут показывает, что после обжига исходной смеси $(0,3\text{Nd}_2\text{O}_3 + 0,28\text{SrCO}_3 + 0,12\text{PbO} + 0,3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0,4\text{MnO}_2)$ при 1223 К в течение 5 минут на рентгенограмме отсутствует самая интенсивная рентгеновская линия карбоната стронция при $2\theta = 25,3^\circ$, но она еще присутствует на рентгенограмме смеси, обожженной при 1173 К в течение 5 и 10 мин. Полностью она исчезает при более длительном времени нагрева при 1173 К. Самая интенсивная рентгеновская линия PbO при $2\theta = 30,45^\circ$ в исходной смеси располагается между двумя близко расположенными интенсивными линиями оксида неодима Nd_2O_3 . Поэтому выявить следы непрореагировавшего PbO по этой линии затруднительно. Однако его присутствие выявляется на некоторых рентгенограммах по наличию линии слабой интенсивности при $2\theta = 29,2^\circ$. На рентгенограмме исходной смеси присутствует несколько четких интенсивных линий оксида неодима, и по ним видно, что он при температурах обжига 1173 и 1223 К реагирует лишь частично. Линии средней интенсивности оксида неодима присутствуют даже на рентгенограммах смеси, обожженной при этих температурах в течение 240 минут. Фаза твердого раствора манганита со структурой перовскита на рентгенограммах хорошо выявляется по интенсивным линиям при $2\theta = 32,9^\circ$ и $58,6^\circ$. По этим линиям рассчитаны степени образования твердого раствора манганита. Рентгеновские линии Mn_2O_3 ($2\theta = 55,3^\circ$) и MnO_2 ($2\theta = 36,5^\circ$) на рентгенограммах исходной смеси едва заметны, но они присутствуют почти на всех рентгенограммах смеси, обожженной различное время при 1173 К, что указывает на неполное протекание реакции даже при нагревании в течение 240 мин.

Увеличение времени нагревания приводит к постепенному замедлению скорости образования твердого раствора манганита.

Продолжительность нагревания исходной смеси в течение 240 мин не приводит к полному завершению процесса образования твердого раствора $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ даже при температуре 1223 К. При этом степень образования при 1173 К твердого раствора манганита $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{MnO}_3$, рассчитанная по удельной намагниченности насыщения при 95 К, значительно ниже, чем рассчитанная по высоте рентгеновской линии при $2\theta = 58,6^\circ$. Это связано с тем, что образующийся в первый период взаимодействия твердый раствор манганита не является однородным по составу и состоит из областей как отвечающих составу, близкому к $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, так и областей, содержащих значительно больше неодима или свинца, чем в этом твердом растворе. Известно, что удельная намагниченность насыщения твердых растворов, богатых неодимом или свинцом, является небольшой, и их температура Кюри значительно ниже комнатной температуры. На неоднородность состава твердого раствора $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{MnO}_3$, образующегося в первый период взаимодействия оксидов неодима, марганца, свинца и карбоната стронция при температуре обжига 1173 К, указывает и вид кривых температурной зависимости удельной намагниченности насыщения образцов. Обращает на себя внимание тот факт, что несмотря на наличие в смеси порошков оксида свинца, степень образования твердого раствора манганита $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{MnO}_3$ при обжиге этой смеси при 1173 К в течение 5 минут составляет 10-17 %.

Таким образом, для увеличения степени протекания реакции образования манганита можно предложить увеличить время обжига или активацию исходной смеси. Увеличение температуры обжига, по всей вероятности, не приведет к положительным результатам, поскольку оксид свинца имеет низкую температуру плавления.