

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ модифицирования поверхности силикатного стекла, заключающийся в формировании на его поверхности адгезионного подслоя наночастиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при обработке стеклянных подложек после щелочного травления в коллоидном растворе поликремниевых кислот.

2. Установлено, что нанесение такого подслоя обеспечивает получение сплошных равномерных пленок никеля и меди толщиной 2—3 мкм и увеличение их адгезии, в частности для никеля до величины, превышающей 2,4 МПа, против 0,9 МПа для необработанных образцов.

3. Показано, что повышение адгезии пленок меди и никеля к стеклу обусловлено химическим взаимодействием атомов осаждаемого из раствора металла с активными группами нанесенного на поверхность стекла слоя наночастиц поликремниевых кислот и увеличением наношероховатости поверхности подложки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Electroless Plating: Fundamentals & Applications* / Ed. by G. O. Mallory, J. B. Hajdu. American Electroplaters and Surface Finishers Society: Orlando F 1, 1990. 273 p.

2. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987. 270 с.

3. Vorobyova T. N. // *J. Adhes. Sci. and Technol.* 1997. Vol. 11, № 2. P. 167—182.

4. Рева О. В., Воробьева Т. Н. // *Ж. прикл. химии.* 1998. № 3. С. 498—502.

5. Химия привитых поверхностных соединений. М., 2003. 589 с.

6. Sviridov V. V., Gaevskaya T. V., Stepanova L. I., Vorobyova T. N. // *Chemical problems of the development of new materials and technologies: Coll. art. Minsk, 2003. Vol. 1. P. 9—59.*

7. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М., 1987. 600 с.

УДК 544.77.022.823+537.622

Т. А. ШИЧКОВА, Г. Г. ЭМЕЛЛО, Л. А. БАШКИРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ СИСТЕМЫ (1 - x)La_{0,6}Pb_{0,4}MnO₃-xNd_{0,6}(Sr_{0,7}Pb_{0,3})_{0,4}MnO₃, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В настоящее время продолжается поиск новых методов синтеза конструкционной и функциональной керамики, среди которых часто встречаются методы с использованием жидких растворов [1—4]. К таким методам относится и золь-гель технология, разработке которой (для синтеза твердых растворов манганитов лантана) посвящен ряд наших работ [5—9].

Цель данной работы — синтез твердых растворов манганитов квазидвойной системы $(1 - x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ ($x = 0,0; 0,5; 1,0$)

с использованием золь-гель метода, определение параметров кристаллической решетки, исследование их магнитных и электрических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Отличие золь-гель технологии получения твердых растворов манганитов от традиционной керамической (оксидной) состоит в том, что в качестве исходного материала, подвергающегося термообработке, используются порошки ксерогелей. Приготовление порошков ксерогелей исследуемых составов золь-гель методом описано ранее в [6]. В этой работе синтезированы порошки ксерогелей трех составов, соответствующих по стехиометрическому соотношению компонентов твердым растворам $(1 - x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ с $x = 0,0; 0,5; 1,0$. Для осуществления твердофазных реакций порошки ксерогелей прессовали в таблетки и обжигали на воздухе в течение 1 ч при 500, 700, 900 и 1100 °С.

Размер частиц порошков ксерогелей и синтезированных после термообработки твердых растворов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Jeol JSM 5610LV (ускоряющее напряжение электронной пушки 30 кВ). Изучение фазового состава обожженных образцов проводили на установке ДРОН-2 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (Ni-фильтр, скорость записи 1 град/мин). Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовали информацию, приведенную в картотеке JCPDS. Вычисление параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки образцов твердых растворов было проведено с помощью соответствующего программного обеспечения. Исследование температурной зависимости удельной намагниченности насыщения проводили методом Фарадея в поле 5 кЭ в интервале температур 100—400 К. Электропроводность образцов измеряли на воздухе при 293—1000 К четырехзондовым методом с использованием серебряных электродов. Нагрев осуществляли в печи сопротивления, измерения проводили в динамическом режиме со средней скоростью нагрева и охлаждения 3 К/мин. Значение энергии активации электрического сопротивления рассчитывали по линейным участкам зависимостей $\ln R = f(1/T)$ в интервале температур 300—1000 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЭМ-исследование порошков ксерогелей, а также порошков твердых растворов, синтезированных после термообработки на воздухе в течение 1 ч при 700 и 900 °С, позволило установить, что размеры зерен в порошках ксерогелей не превышают 0,1 мкм, и в них хорошо просматриваются границы частиц, имеющих более высокую степень дисперсности. Термообработка приводит к тому, что структура порошка становится более мелкозернистой и однородной, при этом нанодисперсность сохраняется.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что процессы кристаллизации в образцах независимо от их состава начинаются при 400—500 °С, и уже после термообработки спрессованных в таблетки порошков в течение всего 1 ч при 700 °С происходит образование фазы соответствующего твердого раствора с четкими признаками структуры перовскита. Высокая дисперсность исходных прекурсоров (порошков ксерогелей) является одной из причин высокой

реакционной способности и приводит к существенному снижению температуры начала твердофазных реакций. Отметим, что при керамическом методе получения твердых растворов манганитов необходимо проводить более длительную термообработку (~ 5—6 ч) при 1200—1300 °С. Характер искажения и параметры кристаллической решетки синтезированных золь-гель методом манганитов приведены в таблице.

Параметры кристаллической решетки и магнитные характеристики синтезированных золь-гель методом* порошков твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3-x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$

Значение x	Симметрия	a , Å	b , Å	c , Å	σ_{100} , Гс · см ³ /г	μ_{100} , μ_B	$\sigma_{\text{теор}}$, Гс · см ³ /г	$\mu_{\text{теор}}$, μ_B
0,0	Гексагональная	5,510(1)	—	13,417(1)	73,5	3,53	74,7	3,6
0,5	О'-орторомбическая	5,471(2)	5,492(1)	7,712(2)	78,4	3,54	79,1	3,6
1,0	О'-орторомбическая	5,472(1)	5,475(1)	7,683(1)	80,5	3,42	84,2	3,6

*Синтезированы после обжига при температуре 900 °С в течение 1 ч.

Особый интерес представляло изучение температурной зависимости удельной намагниченности и электрической проводимости образцов твердых растворов системы $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3-x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ с $x = 0,0; 0,5; 1,0$, синтезированных золь-гель методом, и сравнение полученных данных с результатами для образцов, полученных по традиционной керамической технологии.

Установлено, что измеренная при 100 К величина удельной намагниченности σ_{100} зависит от состава твердого раствора (значения x) и температуры обжига (температуры синтеза твердого раствора). Так, значение σ_{100} независимо от состава твердого раствора увеличивается с повышением температуры термообработки образцов (рис. 1).

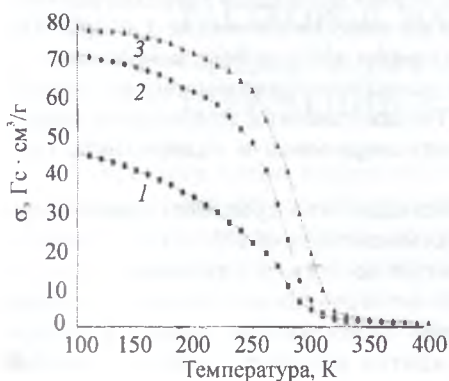


Рис. 1. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения твердого раствора $0,5\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3-0,5\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, полученного после обжига порошков соответствующего состава на воздухе в течение 1 ч при температуре: 1 — 700 °С, 2 — 900 °С, 3 — 1100 °С

Как и следовало ожидать, с повышением температуры обжига увеличивается магнитная однородность образцов. При этом удельная намагниченность насыщения σ_{100} достигает максимального значения после обжига при 900 и 1100 °С. Следует отметить, что значения σ_{100} , полученные для твердых растворов, синтезированных с использованием золь-гель технологии при этих температурах за 1 ч, для всех значений x были выше, чем для образцов твердых растворов тех же составов, полученных керамическим методом после многочасового обжига при 1200 °С (рис. 2). Интересным является также тот факт, что экспериментально измеренная величина удельной намагниченности насыщения σ_{100} и рассчитанная по ее значению намагниченность одной формульной единицы n_{100} (выраженная в магнетонах Бора) для образцов твердых растворов системы $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3-x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, полученных золь-гель методом, отличаются от теоретически рассчитанных при 0 К ($\sigma_{\text{теор}}$ и $n_{\text{теор}}$) не более, чем на 3—5 % (см. таблицу). В то же время для образцов аналогичного состава, полученных по керамической технологии, это различие составляет 25—30 %.

Определенная путем экстраполяции кривых температурной зависимости удельной намагниченности насыщения на ось температур точка Кюри (температура фазового перехода из ферро- в парамагнитное состояние T_K) для синтезированных твердых растворов оказалась выше комнатной и значительно превысила T_K для аналогичных по составу образцов, полученных керамическим методом (рис. 2).

Так, величина T_K для порошков твердых растворов, синтезированных при 900 °С при любом значении x была такой же, как и для синтезированных при 1100 °С, и составляла 360 К для $x = 0$ и 320 К для $x = 1$, а для керамических образцов аналогичного состава T_K была 310 К и 180 К соответственно.

Результаты измерения температурной зависимости электрического сопротивления образцов показывают, что все полученные золь-гель методом твердые растворы манганитов при температурах выше комнатной имеют полупроводниковый тип проводимости (рис. 3). По-видимому, температура фазового перехода металл — полупроводник синтезированных твердых растворов манганитов лежит ниже комнатной и не совпадает с температурой перехода из ферро- в парамагнитное состояние, т. е. с их температурой Кюри.

Следует отметить также отсутствие гистерезиса на кривых температурной зависимости электрического сопротивления при нагревании и охлаждении, что свидетельствует о равновесном состоянии образцов в ходе проводимого эксперимента.

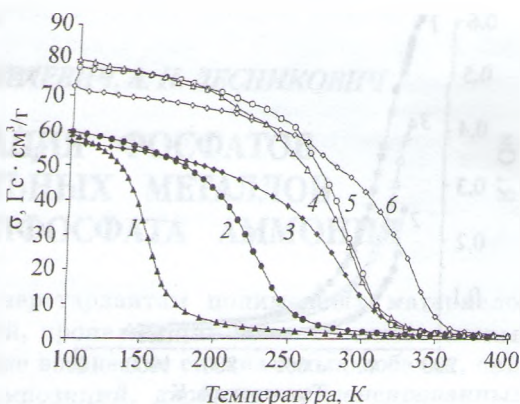


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3-x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, синтезированных керамическим методом при 1200 °С 6 ч (1—3) и золь-гель методом 1 ч при 1100 °С (4—6):
 1, 4 — $x = 0,0$; 2, 5 — $x = 0,5$; 3, 6 — $x = 1,0$

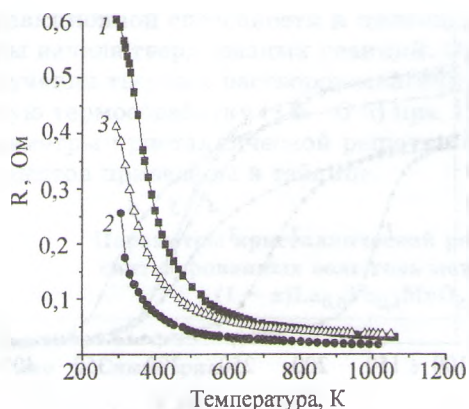


Рис. 3. Температурная зависимость электрического сопротивления твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3-x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$: 1 — $x = 0,0$; 2 — $x = 0,5$; 3 — $x = 1,0$ (синтезированы после обжига порошков соответствующего состава на воздухе в течение 1 ч при 1100°C)

С использованием уравнения $R = R_0[\exp(E_a/RT)]$, преобразованного в логарифмическую зависимость, была определена энергия активации электрического сопротивления твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3-x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ для всех x . Значение E_a составило $\sim 0,11$ эВ, что хорошо согласуется со значением для соответствующих по составу твердых растворов, синтезированных керамическим методом.

ВЫВОДЫ

Разработанный золь-гель метод позволяет не только на $200\text{--}300^\circ\text{C}$ понизить температуру начала твердофазных реакций и сократить время синтеза твердых растворов манганитов, содержащих свинец (что дает возможность уменьшить потери свинца из-за возможной сублимации), но и получать нанодисперсные образцы, превосходящие керамические по величине удельной намагниченности насыщения и значению температуры Кюри.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михалева Е. В., Васильев В. Г., Носов А. П. и др. // Химия твердого тела и функциональные материалы: Тез. докл. Всеросс. научн.-практ. конф. Екатеринбург, 2000. С. 243.
2. Зубковская В. Н., Вишняков А. В., Филатов А. В. и др. // Ж. неорган. химии. 2000. Т. 45, № 4. С. 575—580.
3. Licci F., Turilli G., Ferro P., Ciccione A. // J. Amer. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86, № 3. P. 413—419.
4. Антипов А. Б., Григорьев А. Н., Гаршев А. В., Кауль А. Р. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40, № 6. С. 756—761.
5. Башкиров Л. А., Шичкова Т. А., Эмелло Г. Г., Курган С. В. // Тр. БГТУ. Сер. 3. Мн., 2002. Вып. X. С. 61—68.
6. Шичкова Т. А., Эмелло Г. Г. // Тр. БГТУ. Сер. 3. Мн., 2003. Вып. XI. С. 17—26.
7. Шичкова Т. А., Эмелло Г. Г., Башкиров Л. А., Юрко В. А. // Тр. БГТУ. Сер. 3. Мн., 2004. Вып. XII. С. 37—43.
8. Shitchkova T., Emello G., Bashkirov L. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Rev. and Short Not. to Nanomeet. 2005. P. 428—430.
9. Shitchkova T., Emello G., Bashkirov L. // Functional Materials: ICFM-2005: Abstr. Intern. Conf. Ukraine, Crimea, Partenit., 2005. P. 123.