

Т. А. Шичкова, доцент; Г. Г. Эмелло, доцент; Л. А. Башкиров, профессор

**СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ФЕРРОМАГНИТНЫХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ СИСТЕМЫ $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 -$
 $x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Solid solutions of binary system of rare-earth elements manganites $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,5$ and $1,0$) have been synthesized using sol-gel method. X-ray investigations show that the formation of solid solution phase for all x was observed after annealing of xerogel powders (tablets) at lower temperature and for less time than one synthesized by traditional ceramic method. The crystal structure, specific magnetization of saturation and electroconductivity of these solid solutions were studied.

С целью поиска новых ферромагнетиков с большим магнитосопротивлением при комнатной температуре в последнее время исследователи уделяют особое внимание изучению твердых растворов мanganитов квазидвойных систем $(1-x)\text{La}_{1-y}\text{Me}'_y\text{MnO}_3 - x\text{La}_{1-z}\text{Me}''_z\text{MnO}_3$ или $\text{Ln}_{1-x-y}\text{Me}'_x\text{Me}''_y\text{MnO}_3$, где Ln: La, Nd, а Me' и Me'': Ca, Ba, Sr, Pb [1–4]. Это обусловлено известным для твердых растворов мanganитов эффектом гигантского магнитосопротивления – значительного уменьшения удельного электросопротивления в магнитном поле [5, 6]. При этом на кривых температурной зависимости удельного сопротивления высокопроводящих ферромагнитных твердых растворов мanganитов в районе температуры Кюри (T_C) наблюдается пик (повышение – понижение) электросопротивления на десятки процентов, т. е. фазовый переход металл – полупроводник. Присущие этим системам фазовые, магнитные и структурные переходы, происходящие при изменении состава, температуры и величины внешнего магнитного поля позволяют рассматривать твердые растворы мanganитов редкоземельных и щелочноземельных элементов в качестве нового поколения материалов, используемых в химических сенсорах, устройствах записи, преобразования и хранения информации.

Как известно, качество получаемой керамики в значительной мере определяется дисперсностью, степенью чистоты и равномерностью распределения исходных компонентов, что является причиной поиска новых методов синтеза конструкционной и функциональной керамики. По этой причине интенсивно ведется поиск новых методов получения ферромагнитной керамики, причем особое место среди последних занимают методы с использованием растворов. К таким методам относится и золь-гель метод. Разработке золь-гель технологии синтеза твердых растворов мanganитов посвящен целый ряд наших работ (см. выпуски X–XIII журнала). С учетом результатов предыдущих исследований нами с использованием золь-гель метода были синтезированы твердые растворы

мanganитов квазидвойной системы $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,5$ и $1,0$) и получены параметры кристаллической решетки, исследованы их магнитные и электрические свойства.

Золь-гель метод получения твердых растворов отличается от традиционного керамического (оксидного) тем, что в качестве исходного материала, подвергающегося термообработке, используются порошки ксерогелей (в виде таблеток). Способ приготовления порошков ксерогелей исследуемых составов золь-гель методом включал в себя стадии, описанные ранее [7]. В данной работе были синтезированы порошки ксерогелей трех составов, соответствующих по стехиометрическому соотношению компонентов будущим 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 $x = 0; 0,5$ и $1,0$. Для осуществления твердофазных реакций порошки прессовали в таблетки и подвергали обжигу на воздухе в течение 1 ч при 500, 700, 900, 1100°C.

Изучение фазового состава обожженных образцов проводили на установке ДРОН-2 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении (Ni фильтр, скорость записи 1 град/мин). Для идентификации данных рентгенофазового анализа (РФА) использовали информацию, приведенную в картотеке JCPDS [8]. Вычисление параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки 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 при постоянном токе на воздухе в интервале температур 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 ЭМ-исследования показали, что порошки ксерогелей (соответствующих по составу манганитам с $x = 0; 0,5$ и $1,0$) содержат агломераты частиц, размеры которых составляют $0,1-0,3$ мкм, а в отдельных случаях и меньше. После термообработки структура порошков становится более однородной, размеры агломератов уменьшаются и представляют собой системы более мелких зерен, состоящих из частиц, сохраняющих нанодисперсность. Полученные данные подтверждаются значениями удельной поверхности, измеренной для порошков синтезированных твердых растворов, величина которой составила $25-35$ м²/г.

В результате рентгенофазового анализа установлено, что кристаллизационные процессы в образцах (таблетки порошков ксерогелей) начинаются при их термообработке при $400-500^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. При этом образование фазы соответствующего твердого раствора независимо от его состава происходит уже после термообработки при 700°C (время 1 ч). Как следует из рис. 1, на дифрактограммах наблюдаются четкие рефлексы фазы соответствующего твердого раствора со структурой перовскита.

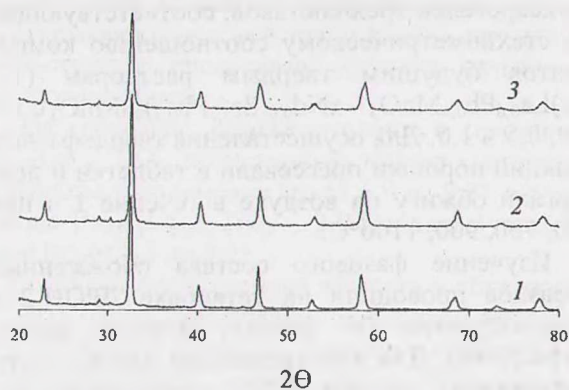


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков со стехиометрическим составом, соответствующим квазидвойной системе $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3-x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, после термообработки на воздухе в течение 1 ч при 700°C . $x = 0$ (1); $0,5$ (2); $1,0$ (3)

По-видимому, полное завершение твердофазных реакций за 1 ч обжига происходит при термообработке в интервале $700-900^\circ\text{C}$. Обжиг при более высоких температурах (1100°C) не изменяет картину и вид дифрактограмм. Отметим, что в керамическом методе получения твердых растворов манганитов для образования фазы необходимо проводить более длительную термообработку ($\sim 5-6$ ч) $1200-1300^\circ\text{C}$. Однако в случае использования летучих оксидов свинца синтез твердых растворов, содержащих этот элемент, иногда проводят при более низких температурах ($\sim 900^\circ\text{C}$), что в

свою очередь сказывается на качестве получаемого материала.

Как известно, кубический перовскит с параметром ячейки a_0 может иметь различные искажения, которые определяются многими факторами, среди которых, кроме природы получаемого манганита и его состава, огромное значение имеют условия получения твердого раствора, атмосфера обжига, кинетика процесса термообработки и др. Известно, например, что твердый раствор манганита неодима с составом $\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ имеет кубическую решетку с параметром $a = 7,72$, в то же время кристаллическая решетка твердого раствора манганита состава $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ имеет орторомбические искажения. Обработка данных рентгенофазового анализа, полученных для порошков твердых растворов, синтезированных при 900°C , позволяет заключить, что твердые растворы квазидвойной системы $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3-x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ с $x = 0,5$ и $x = 1,0$ имеют орторомбическую решетку. При значениях $x = 0$ (твердый раствор $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$) структура твердого раствора имеет гексагональную симметрию, что также хорошо согласуется с данными [8]. Рассчитанные с помощью соответствующего программного обеспечения по значениям межплоскостных расстояний параметры кристаллической решетки приведены в таблице.

Таблица
Параметры (Å) кристаллической решетки 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 при температуре обжига 900°C в течение 1 ч

Состав р-ра	Симметрия	a	b	c
$x = 0$	Гексагональная	5,510	—	13,417
$x = 0,5$	О'-орторомбическая	5,471	5,492	7,712
$x = 1,0$	О'-орторомбическая	5,472	5,475	7,683

Изучение температурной зависимости удельной намагниченности насыщения порошков синтезированных золь-гель методом твердых растворов позволило установить, что величина удельной намагниченности насыщения, измеренная при 100 К (σ_{100}), зависит от состава твердого раствора $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3-x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ и температуры обжига (температуры синтеза твердого раствора). Так, независимо от состава, значение σ_{100} увеличивается с повышением температуры термообработки образцов (синтеза твердых растворов), что проиллюстрировано на рис. 2 для твердого раствора с $x = 0,5$.

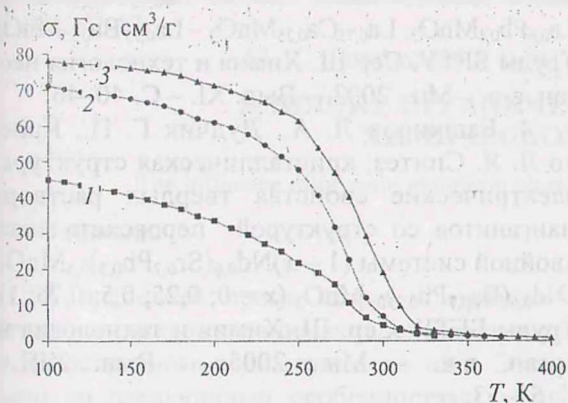


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ твердого раствора $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ ($x = 0,5$), полученного после обжига порошков соответствующего состава на воздухе в течение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

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°C и для твердых растворов всех составов ($x = 0; 0,5$ и $1,0$) имеет при этих температурах близкую величину $\sigma_{100} = 77 \pm 5 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$. Очевидно, что термообработка порошков ксерогелей (таблеток) при 900°C за 1 ч позволяет получать однофазные не только по кристаллической структуре, но и в магнитном отношении образцы. Следует отметить, что значения σ_{100} , полученные для 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 с использованием золь-гель технологии при 900°C или 1100°C за 1 ч, при любом значении x были выше, чем для образцов твердых растворов тех же составов, полученных керамическим методом после многочасового обжига при 1200°C (рис. 3).

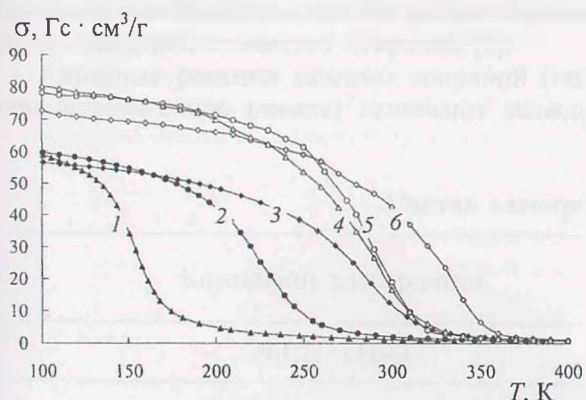


Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, синтезированных керамическим методом при 1200°C в течение 6 ч (1, 2, 3) и золь-гель методом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

Интересным является также тот факт, что измеренные экспериментально значения удельной намагниченности насыщения σ_{100} и намагниченность одной формульной единицы n_{100} (выраженной 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 при указанных выше условиях, отличаются от теоретически рассчитанных (при 0 К) $\sigma_{\text{теор}}$ и $n_{\text{теор}}$ не более, чем на 3–5%. В то же время для образцов, 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_C) для синтезированных твердых растворов оказалась выше комнатной и значительно превысила T_C для аналогичных по составу образцов, полученных керамическим методом (рис. 3). Так, величина T_C для порошков твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, синтезированных нами при 1100°C, при любом значении x была такой же, как и для синтезированных при 900°C, и составляла 360 К для $x = 0$ и 320 К для $x = 1,0$ соответственно. В то время как для керамических образцов аналогичного состава T_C составила 310 К и 180 К соответственно.

Результаты измерения температурной зависимости электрического сопротивления (в интервале температур 293–1000 К) образцов твердых растворов, синтезированных при 1100°C, позволяют говорить о том, что в них при температурах выше комнатной наблюдается полупроводниковый тип температурной зависимости электрического сопротивления. По видимому, температура фазового перехода металл – полупроводник лежит ниже комнатной, и, как видно из приведенных выше данных, не совпадает с температурой перехода из ферро- в парамагнитное состояние, т. е. с температурой Кюри синтезированных нами твердых растворов. Можно отметить также отсутствие гистерезиса на кривых температурной зависимости электрического сопротивления при нагревании и охлаждении, что свидетельствует о равновесном состоянии образцов в ходе проводимого эксперимента. С использованием уравнения $R = R_0[\exp(E_a/RT)]$, преобразованного в логарифмическую зависимость, была определена энергия активации электрического сопротивления твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ при всех исследуемых x . Величина E_a составила ~0,11 эВ; она хорошо согласуется с величиной, измеренной для соответствующих по составу твердых растворов, синтезированных керамическим методом.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что разработанный авторами золь-гель метод синтеза твердых растворов манганитов позволяет существенно снизить температуру начала твердофазных реакций и время синтеза твердых растворов. При этом порошки синтезированных твердых растворов отличаются высокой дисперсностью и превосходят керамические по величине удельной намагниченности и значению температуры Кюри. Полученные результаты свидетельствуют о перспективах использования золь-гель технологии в синтезе твердых растворов манганитов, в частности, и для получения наноструктурированных материалов, в целом.

Литература

1. 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. – Мн., 2001. – Вып. IX. – С. 19–23.
2. Башкиров Л. А., Березняцкий А. В., Бутько Т. А. и др. Кристаллическая структура, намагниченность насыщения, температура Кюри твердых растворов манганитов квазибинарной системы $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – Мн., 2002. – Вып. X. – С. 69–77.
3. Башкиров Л. А., Березняцкий А. В., Бутько Т. А., Дудчик Г. П. и др. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов манга-

нитов квазидвойных систем $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – Мн., 2003. – Вып. XI. – С. 40–46.

4. Башкиров Л. А., Дудчик Г. П., Крисько Л. Я. Синтез, кристаллическая структура и электрические свойства твердых растворов манганитов со структурой перовскита квазидвойной системы $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Ba}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$) // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – Мн., 2005. – Вып. XIII. – С. 51–53.

5. Нагаев Э. Л. Манганиты и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН. – 1996. – Т. 166, № 8. – С. 833–858

6. 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.

7. Шичкова Т. А., Эмелло Г. Г. Золь-гель метод получения мелкодисперсных порошков ферромагнитного твердого раствора манганита лантана, легированного свинцом // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – Мн., 2003. – Вып. XI. – С. 17–26.

8. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard.