

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

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ КВАЗИДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ



Solid solution of ferromagnetic $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ has been obtained after high temperature treatment of synthesized by sol-gel method powders. It was found that phase of solid solution of double system of ferromagnetic $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ and phase of solid solutions of $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ were formed at lower temperature than one synthesized by traditional ceramic method. The crystal structure and magnetic properties of these solid solutions were studied.

Введение

Известно, что твердые растворы на основе манганита лантана, содержащие щелочноземельные элементы с общей формулой $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ (где Me: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}), представляют большой научный и практический интерес. Это связано с тем, что при изменении состава, температуры и величины внешнего магнитного поля в твердых растворах указанных систем происходят различные фазовые, магнитные и структурные переходы, которые обуславливают проявление уникальных магнитных и электрических свойств [1, 2]. Например, установлено, что электропроводность, магнитное упорядочение и магнитосопротивление этих твердых растворов определяется соотношением концентраций ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , а содержание последнего можно регулировать в процессе замещения ионов La^{3+} ионами Me^{2+} (в результате общую формулу манганита можно выразить как $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Me}^{2+}_x\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x\text{O}_3$) [3, 4]. При определенном соотношении указанных ионов марганца в твердых растворах наблюдается ферромагнитное упорядочение магнитных моментов этих ионов, и это приводит к значительному увеличению удельной электропроводности. На кривых температурной зависимости удельного сопротивления высокопроводящих ферромагнитных твердых растворов манганитов в районе температуры Кюри (T_K) наблюдается пик (повышения – понижения) электросопротивления на десятки процентов, т. е. фазовый переход металл – полупроводник. Таким образом, твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ при определенном содержании легирующего металла представляют собой выроджденные ферромагнитные полупроводники, в которых наблюдается эффект гигантского магнитосопротивления – ГМС: резкого уменьшения удельного электросопротивления в магнитном поле [5, 6, 7].

Существенным недостатком твердых растворов манганитов является их низкая температура Кюри, которая бывает ниже комнатной, а также необходимость применения большого магнитного поля (выше 1 Тл) для проявления эффекта ГМС. С целью поиска новых ферромагнетиков с большим магнитосопротивлением при комнатной температуре на кафедре физической и коллоидной химии проводятся систематические исследования твердых растворов манганитов квазидвойных систем, компонентами которых являются ферромагнетики на основе манганита лантана.

Синтез образцов твердых растворов манганитов и других сложных оксидов проводится, как правило, по традиционной технологии, т. е. керамическим методом [8, 9, 10] и включает стадии трудоемкого измельчения исходных компонентов и продолжительный обжиг при высоких температурах. Последнее 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 [11], что является причиной поиска новых методов синтеза конструкционной и функциональной керамики. К последним относятся

такие, как метод совместного осаждения, плазмохимический и золь-гель метод [12]. Ранее нами был разработан золь-гель метод синтеза мелкодисперсных порошков твердых растворов манганита лантана, легированных кальцием и свинцом [13, 14]. Данная работа является продолжением исследований, проводимых авторами статьи по разработке и совершенствованию золь-гель технологии. В статье приведены результаты по использованию разработанного золь-гель метода для синтеза мелкодисперсных порошков ферромагнитного твердого раствора двойной системы $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, а также индивидуальных компонентов $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$. 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 порошков манганитов исследуемых составов золь-гель методом включал в себя стадии, описанные ранее [14].

Полученные ксерогели измельчали в порошки, которые использовались для проведения ЭМ-исследования, а для осуществления твердофазных реакций порошки прессовали в таблетки и подвергали обжигу на воздухе в течение 1 ч при следующих температурах (°C): 400, 500, 700, 900, 1100. Полученные образцы вновь растирали в порошки и проводили 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 [15]. Значения межплоскостных расстояний d определяли по формуле Вульфа–Брегга. Вычисление параметров кристаллической решетки и объема ячейки твердых растворов было проведено с помощью соответствующего программного обеспечения.

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

Результаты и их обсуждение

Представляло интерес сравнить особенности протекания синтеза и свойства твердых растворов манганитов указанного состава $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ и составляющих компонентов $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$.

Можно отметить, что в процессе выпаривания исходных растворов (стадия золеобразования) не было заметных отличий ни в окраске, ни в скорости получения конечного продукта – геля. Полученные после высушивания геля ксерогели имели темно-серый цвет, с тем отличием, что для системы состава соответствующего $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ ксерогели имели более коричневый оттенок.

Данные ЭМ-исследования показали, что полученные из ксерогелей порошки обладают высокой степенью дисперсности: размеры частиц достигают доли мкм. Термообработка образцов уже при 500°C приводит к агрегации частиц, появлению зерен, что вполне согласуется с результатами рентгенофазового анализа, свидетельствующего, что именно при этой температуре появляются признаки зарождающейся фазы твердого раствора для всех рассматриваемых систем.

Рентгенофазовый анализ проводили как для порошков состава $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, так и для порошков, соответствующим по составу компонентам этого твердого раствора: $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$. Данные РФА показали, что после термообработки порошков всех составов при 200°C (ксерогель) основная масса образцов остается аморфной. Процессы кристаллизации начинаются при 400–500°C, о чем свидетельствует появление на рентгенограммах размытых рефлексов, не подлежащих надежной идентификации, но соответст-

вующих по своему положению рефлексам зарождающейся фазы. Однако уже после термообработки при 700 °С получаем полностью однофазные образцы с четкими признаками гексагональной структуры для всех типов указанных систем. Обжиг при более высоких температурах (900 и 1100 °С соответственно) приводит к образованию фазы твердого раствора соответствующего состава с таким же типом структуры, что, на примере твердого раствора $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, проиллюстрировано на рис. 1.

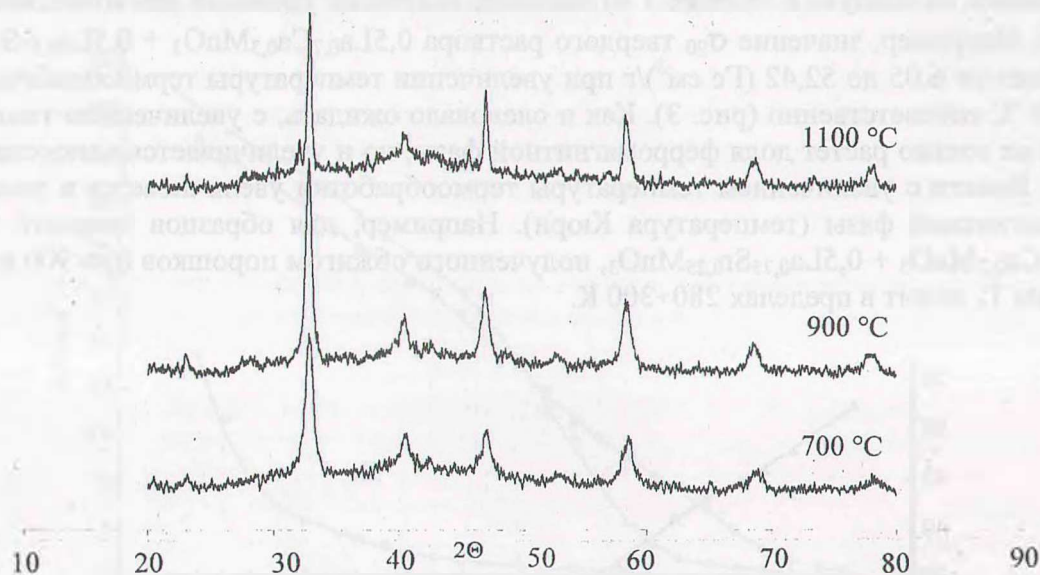


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков со стехиометрическим составом, соответствующим системе $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, после термообработки на воздухе в течение 1 ч при различных температурах

Рентгенограммы образцов твердых растворов манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ и твердого раствора $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, полученных после обжига порошков, ксерогелей при 900 °С, приведены на рис. 2, из которого следует, что полученные твердые растворы вполне соответствуют структуре перовскита.

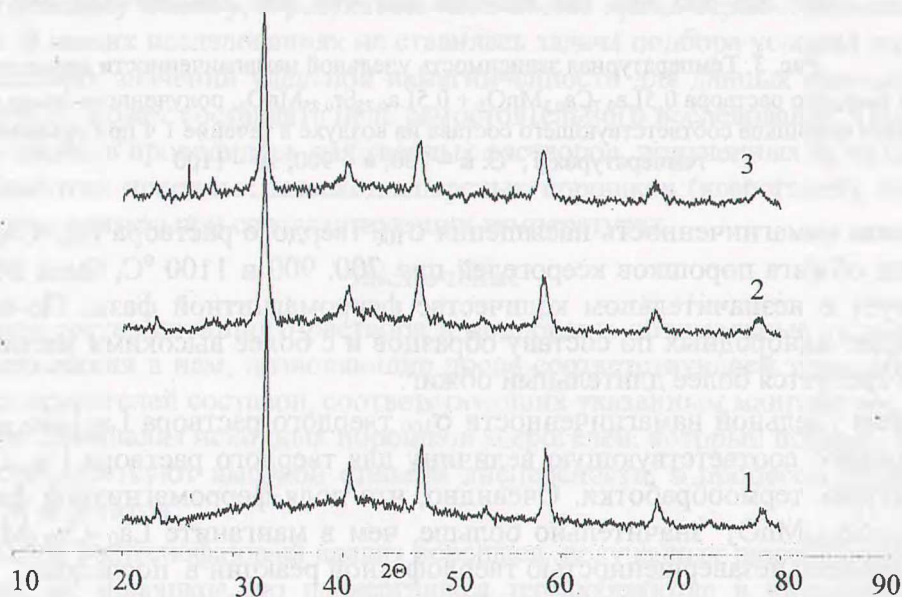


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков после термообработки на воздухе в течение 1 ч при 900 °С: 1 – $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$; 2 – $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$; 3 – $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$

Вычисления параметров кристаллической решетки полученных манганитов было проведено для образцов, термообработка которых проводилась при температурах 700 °С, 900 °С и 1100 °С (для порошков состава $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$). Результаты вычисления параметров кристаллической решетки и объема ячейки приведены в таблице.

Измерение удельной намагниченности насыщения σ образцов твердых растворов показало, что для всех систем с ростом температуры обжига порошков (термообработка проводилась на воздухе в течение 1 ч) значение величины удельной намагниченности возрастает. Например, значение σ_{90} твердого раствора $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ возрастает от 6,05 до 52,42 (Гс см³)/г при увеличении температуры термообработки от 700 до 1100 °С соответственно (рис. 3). Как и следовало ожидать, с увеличением температуры обжига не только растет доля ферромагнитной фазы, но и увеличивается однородность образцов. Вместе с увеличением температуры термообработки увеличивается и температура ферромагнитной фазы (температура Кюри). Например, для образцов твердого раствора $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, полученного обжигом порошков при 900 и 1100 °С, величина T_K лежит в пределах 280÷300 К.

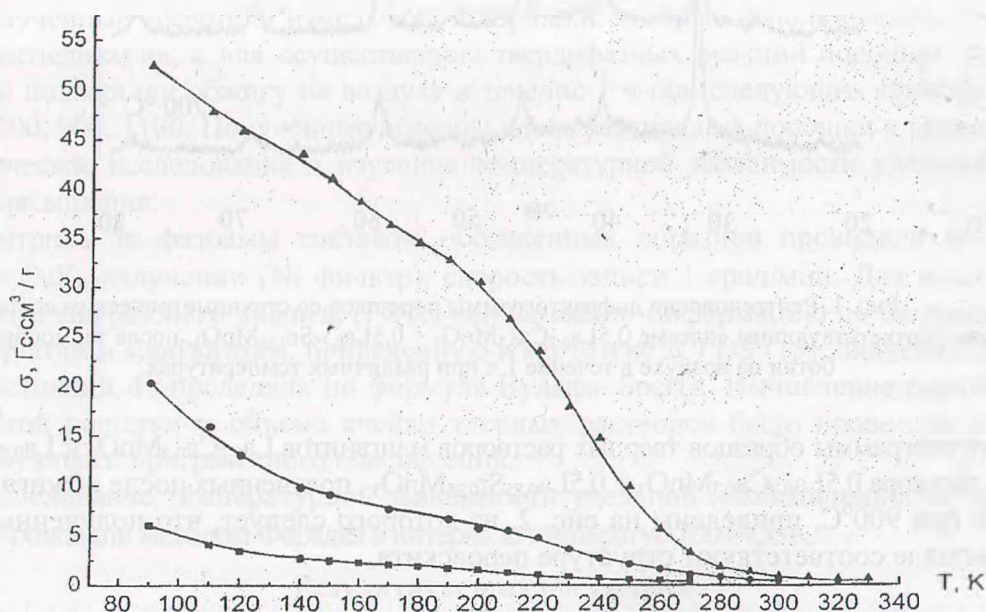


Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ твердого раствора $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, полученного после обжига порошков соответствующего состава на воздухе в течение 1 ч при различных температурах T , °С: ■ – 700; ● – 900; ▲ – 1100

Удельная намагниченность насыщения σ_{100} твердого раствора $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, полученного после обжига порошков ксерогелей при 700, 900 и 1100 °С, была небольшой, что свидетельствует о незначительном количестве ферромагнитной фазы. По-видимому, для получения более однородных по составу образцов и с более высокими магнитными характеристиками требуется более длительный обжиг.

Значения удельной намагниченности σ_{100} твердого раствора $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ значительно превышают соответствующую величину для твердого раствора $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ при всех температурах термообработки. Очевидно, что доля ферромагнитной фазы в твердом растворе $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ значительно больше, чем в манганите $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, что, возможно, обусловлено незавершенностью твердофазной реакции в последнем.

Следует отметить, что для твердых растворов, полученных при различных температурах обжига порошков, сохраняется следующая закономерность: величина удельной намагниченности твердого раствора $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ в широком интервале тем-

ператур является более высокой по сравнению со значением удельной намагниченности составляющих эту систему компонентов – твердых растворов $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$. Например, для твердых растворов, полученных после обжига при 1100°C , величина удельной намагниченности $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ становится ниже, чем для твердого раствора $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, только после $\sim 220\text{ K}$, что связано с присутствием в двойной системе $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, имеющего, как известно, более низкую T_K , чем манганит стронция (рис. 4).

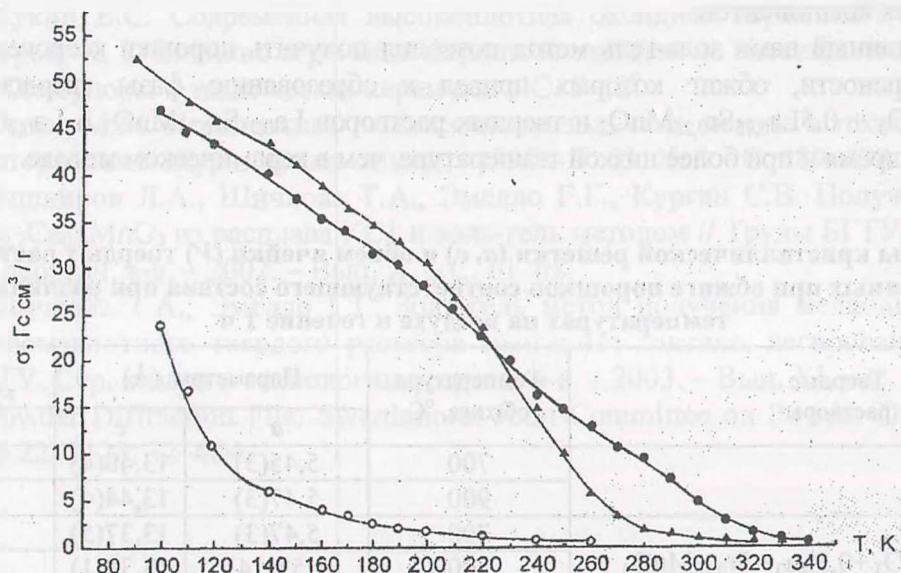


Рис. 4. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ твердых растворов, полученных золь-гель методом после обжига порошков соответствующего состава на воздухе при 1100°C в течение 1 ч: ○ – $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$; ▲ – $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$; ● – $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$

Отличительной особенностью керамического метода является значительно более длительный обжиг для получения фазы твердого раствора из исходных компонентов [8, 9, 10]. При этом для достижения высоких магнитных характеристик полученные твердые растворы подвергают вторичному обжигу, в результате чего общее время термообработки составляет не менее 6–8 ч. В наших исследованиях не ставилась задача подбора условий для получения максимально высоких значений удельной намагниченности для данных твердых растворов, что, в свою очередь, может составлять цель самостоятельного исследования. Поэтому изучение магнитных свойств проводилось для твердых растворов, полученных за то минимальное время термообработки исходных высокодисперсных порошков (ксерогелей), которое было необходимо для их синтеза при соответствующих температурах.

Закключение

Определен состав истинного раствора и подобраны оптимальные условия процесса золе- и гелеобразования в нем, позволяющие после соответствующей термообработки получать порошки ксерогелей составов, соответствующих указанным манганитам.

Проведен ЭМ-анализ исходных порошков ксерогелей, который показал, что размеры частиц в них соответствуют высокой степени дисперсности, а процессы термообработки приводят к росту агрегатов.

Осуществлен рентгенофазовый анализ порошков, полученных разработанным золь-гель методом, и этих же порошков, но подвергшихся термообработке в интервале температур $400 \div 1100^\circ\text{C}$. Установлено, что исходные порошки являются рентгеноаморфными, а обжиг при температурах $500\text{--}600^\circ\text{C}$ приводит к кристаллизации с образованием фазы твердого раствора, формирование которой полностью заканчивается после обжига при $700 \div 900^\circ\text{C}$ для всех рас-

смаатриваемых систем. Рассчитаны параметры кристаллической решетки полученных твердых растворов, которые хорошо совпадают с литературными данными (в пределах погрешности измерений) для твердых растворов соответствующих составов на основе манганита лантана.

Методом Фарадея измерена удельная намагниченность насыщения в интервале температур 100 ÷ 400К для полученных методом золь-гель и обожженных при разных температурах порошков. Установлено, что для твердого раствора $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ величина удельной намагниченности в широком интервале температур была выше, чем для его индивидуальных компонентов.

Разработанный нами золь-гель метод позволил получить порошки ксерогелей высокой степени дисперсности, обжиг которых привел к образованию фазы твердого раствора $0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ и твердых растворов $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ за более короткое время и при более низкой температуре, чем в керамическом методе.

Таблица

Параметры кристаллической решетки (a , c) и объем ячейки (V) твердых растворов, полученных при обжиге порошков соответствующего состава при различных температурах на воздухе в течение 1 ч

Твердые растворы	Температура обжига, °С	Параметры, (Å)		Объем ячейки, (Å ³)
		a	c	V
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	700	5,45(3)	13,40(4)	344,85
	900	5,47(3)	13,44(4)	349,21
$0,5\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$	700	5,47(3)	13,37(5)	347,51
	900	5,521(4)	13,38(1)	353,31
	1100	5,50(1)	13,28(3)	349,11
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$	700	5,46(2)	13,41(3)	346,54
	900	5,50(1)	13,32(3)	350,13
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, справоч. данные [15]		5,523	13,324	351,9

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальчнев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.Н. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. – М.: Наука, 1990. – С. 51–87.
2. Бычков Г.Л. Кристаллоструктурные и магнитные фазовые переходы в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ Me = Ca, Sr, Pb, Ba, Na: Диссертация кандидата химических наук. – Мн., 1989. – С. 141.
3. Зубковская В.Н., Вишняков А.В., Филатов А.В. и др. Синтез и некоторые свойства манганита лантана, легированного стронцием, европием и церием // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 575–580.
4. Ключников О.И., Сальников В.В., Богданович Н.М. и др. Рентгеноэлектронные исследования модифицированных манганитов лантана типа $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ // Химия твердого тела и функциональные материалы: Тез. докл. Всерос. научн.-практ. конф. – Екатеринбург, 2000. – С. 172.
5. Нагаев Э.Л. Манганиты и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН. – 1996. – Т. 166, № 8. – С. 833–858.
6. B. 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.
7. Бебенин Н.Г. и др. Край подвижности и колоссальное магнитосопротивление в манганитах лантана // Оксиды. Физико-химические свойства и технология: Тез. докл. Всерос. научн.-практ. конф. – Екатеринбург, 1998. – С. 128–130.
8. 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. химии и технологии неорган. в-в. – 2001. – Вып. IX. – С. 19–23.

9. 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. химии и технологии неорган. в-в. – 2002. – Вып. X. – С. 77–83.

10. Башкиров Л.А., Березняцкий А.В., Бутько Т.А., Дудчик Г.П. и др. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов манганитов квазидвойных систем $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ – $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ – $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорган. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 40–46.

11. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. 1. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – С. 5–12.

12. Сычев М.М. Перспектива использования золь-гель метода в технологии неорганических материалов // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 3. – С. 489–498.

13. 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 KCl и золь-гель методом // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорган. в-в. – 2002. – Вып. X. – С. 61–68.

14. Шичкова Т.А., Эмелло Г.Г. Золь-гель метод получения мелкодисперсных порошков ферромагнитного твердого раствора манганита лантана, легированного свинцом // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорган. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 17–26.

15. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 22–1123, 32–484.