

Т. А. Шичкова, доцент; Г. Г. Эмелло, доцент;
Н. В. Богомазова, доцент

**СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ
ФЕРРОМАГНИТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ
КВАЗИДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

Solid solution of ferromagnetic $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ (where $x = 0,25; 0,5; 0,75$) has been obtained after high temperature treatment of synthesized by sol-gel method powders. It was found that phase of solid solution in each double system was formed at lower temperature than one synthesized by traditional ceramic method. The crystal structure and magnetic properties of these solid solutions were studied.

Известно, что при изменении состава, температуры и величины внешнего магнитного поля в твердых растворах на основе манганита лантана с общей формулой $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ (где Me: $\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) происходят различные фазовые, магнитные и структурные переходы, которые обуславливают проявление уникальных магнитных и электрических свойств [1]. Например, установлено, что при определенном соотношении ионов марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} 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 (повышение-понижение) электросопротивления на десятки процентов, т. е. фазовый переход металл – полупроводник. Таким образом, если исходные системы LaMnO_3 и MeMnO_3 являются антиферромагнитными диэлектриками, то твердые растворы на их основе $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ (с $x = 0,2-0,4$) при температурах, близких к комнатной, представляют собой вырожденные ферромагнитные полупроводники, в которых наблюдается эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС) – резкого уменьшения удельного электросопротивления в магнитном поле [2, 3]. В связи с этим манганиты лантана, легированные редко- и щелочноземельными металлами рассматривают в качестве нового поколения материалов, используемых в магнитных сенсорах, устройствах записи, преобразования и хранения информации.

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 в последнее время интерес у исследователей вызывают твердые растворы квазидвойных систем манганитов

$(1-x)\text{La}_{1-y}\text{Me}'_y\text{MnO}_3 - x\text{La}_{1-z}\text{Me}''_z\text{MnO}_3$ (где Me' и Me'': Ca, Ba, Sr, Pb). Ожидается, что сочетание свойств индивидуальных компонентов позволит получать материалы с заданными свойствами, представляющими практическую и научную значимость [4, 5].

Синтез образцов твердых растворов манганитов и их квазидвойных систем проводится, как правило, по традиционной технологии, т. е. керамическим методом [4, 5], и все описанные в литературе свойства относятся к образцам, полученным этим методом. Керамический синтез включает стадии трудоемкого измельчения исходных компонентов и продолжительный обжиг при высоких температурах. Вместе с этим экспериментально установлено, что качество получаемой керамики в значительной мере определяется дисперсностью, степенью чистоты и равномерностью распределения исходных компонентов [6], что является причиной поиска новых методов синтеза конструкционной и функциональной керамики. В связи с этим в ряде научных центров мира интенсивно ведется поиск новых методов получения ферромагнитной керамики. Среди этих новых способов получения находится и золь-гель метод, разработке которого и посвящена данная работа. Золь-гель метод имеет существенные преимущества перед традиционным керамическим и весьма перспективен, поскольку позволяет получать керамические образцы с малой пористостью при значительно более низких температурах спекания, чем в керамическом синтезе.

С учетом результатов наших предыдущих исследований по разработке золь-гель технологии синтеза твердых растворов [7, 8], а также возрастающего интереса к свойствам твердых растворов манганитов квазидвойных систем целью данного исследования ставилась разработка золь-гель метода для синтеза твердого раствора манганита квазидвойной системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ и исследование магнитных и электрических свойств полученных твердых растворов.

Способ приготовления порошков манганитов исследуемых составов золь-гель методом включал в себя стадии, описанные ранее [7]. Полученные ксерогели измельчали в порошок, 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 температурах (°C): 500, 700, 900, 1100. Полученные образцы вновь растирали в порошок и проводили рентгенографическое исследование и изучение температурной зависимости удельной намагниченности насыщения.

Контроль за фазовым составом обожженных образцов проводили на установке ДРОН-2 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (Ni фильтр), скорость записи 1 град/мин. Для идентификации данных рентгенофазового анализа (РФА) использовали информацию по оксидам, карбонатам, мanganатам и манганитам, приведенную в картотеке JCPDS [9]. 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 проводили методом Фарадея в поле 5 кЭ в интервале температур 100–400 К.

Результаты ЭМ-исследования показали, что порошки ксерогелей обладают высокой степенью дисперсности: присутствующие на снимках агломераты содержат частицы, размеры которых составляют 0,2–0,5 мкм, а в отдельных случаях и меньше. Отметим, что после термообработки структура порошка становится более мелкозернистой и однородной. Например, для порошка твердого раствора $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ с $x = 0,25$, синтезированного после термообработки на воздухе в течение 1 ч при 1100°C (из соответствующего по составу порошка ксерогеля), размеры зерен не превышают 0,1 мкм, и в зернах хорошо просматриваются границы частиц, имеющих высокую степень дисперсности.

Данные РФА показали, что порошки ксерогелей (полученные после высушивания гелей при 200°C), как и следовало ожидать, остаются аморфными. Процессы кристаллизации начинаются при 400–500°C, о чем свидетельствует появление на рентгенограммах размытых рефлексов, не подлежащих надежной идентификации, но соответствующих по своему положению рефлексам зарождающейся фазы. Однако после термообработки спрессованных в таблетки порошков в течение всего 1 ч уже при 700°C происходит об-

разование фазы соответствующего твердого раствора: получаем полностью однофазные образцы с четкими признаками структуры перовскита для всех типов указанных систем (рис. 1).

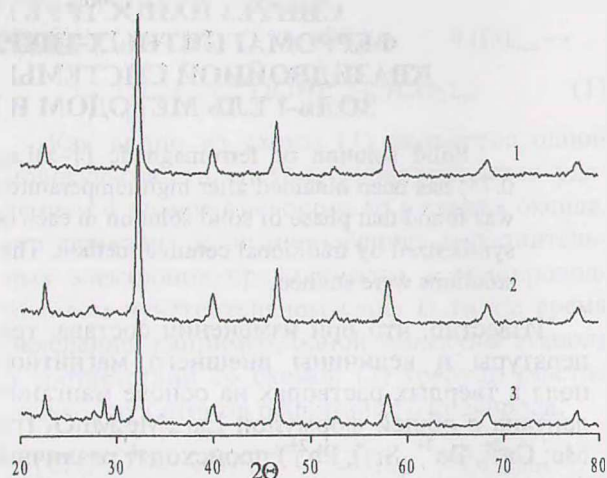


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков со стехиометрическим составом, соответствующим квазидвойной системе $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, после термообработки на воздухе в течение 1 ч при 700°C: 1 – $x = 0,25$; 2 – $x = 0,50$; 3 – $x = 0,75$

Обжиг при более высоких температурах за то же время (900 и 1100°C соответственно) приводит к образованию фазы твердого раствора соответствующего состава с таким же типом структуры. Как следует из рис. 2, на примере твердого раствора $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ с $x = 0,5$ картина рентгенограмм при этом существенно не меняется.

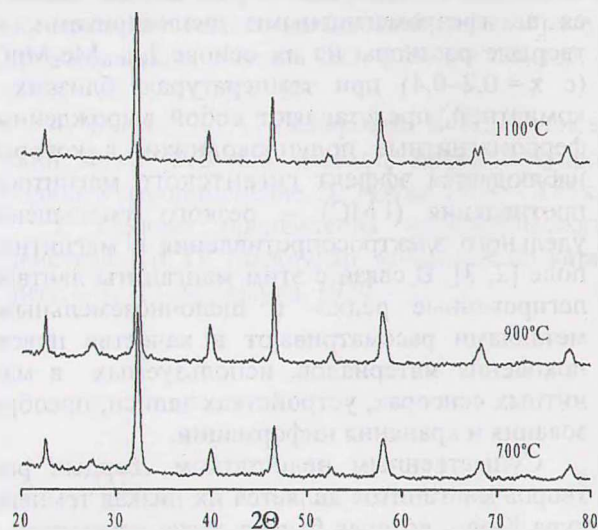


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков со стехиометрическим составом, соответствующим квазидвойной системе $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, где $x = 0,5$, после термообработки на воздухе в течение 1 ч при различных температурах

Как известно, кубический перовскит с параметром ячейки a_0 может иметь различные искажения, которые определяются многими факторами, среди которых, кроме природы получаемого манганита, огромное значение имеют условия получения твердого раствора, атмосфера обжига, кинетика процесса термообработки и др. Анализ параметров кристаллической решетки, расчет которых проводился с помощью соответствующего программного обеспечения, позволил предположить, что структура твердых растворов указанной квазидвойной системы имеет гексагональную симметрию.

Изучение температурной зависимости удельной намагниченности образцов твердых растворов показало, что величина удельной намагниченности насыщения, измеренная при 100 К, т. е. величина σ_{100} , зависит от состава твердого раствора $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ и температуры обжига (температуры синтеза твердого раствора). Для всех составов ($x=0,25; 0,50; 0,75$) значение σ_{100} увеличивается с увеличением температуры обжига и достигает максимального значения для твердых растворов, синтезированных после термообработки порошков при 1100°C (в течение 1 ч). Очевидно, что с увеличением температуры обжига порошков увеличивается доля магнитной фазы и растет однородность полученных твердых растворов.

Такая же закономерность наблюдается и с увеличением содержания в квазидвойной системе $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ доли манганита $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$: величина σ_{100} значительно возрастает, и, например, при температуре обжига порошков 900°C имеет максимальное значение для составов с $x = 0,75$. Для твердых растворов, синтезированных при более высокой температуре (1100°C), подобная закономерность менее выражена. Однако именно при этих температурах синтеза мы получаем образцы твердых растворов, величина σ_{100} которых сопоставима, а для состава с $x = 0,75$ превышает (рис. 3) аналогичную величину σ_{100} для твердых растворов соответствующих составов, синтезированных керамическим методом за более продолжительное время обжига [4, 5, 10].

Можно отметить, что температура Кюри для образцов твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, синтезированных при 1100°C за время обжига 1 ч разработанным золь-гель методом, измеренная путем экстраполяции температурной зависимости удельной намагниченности на ось температур T_k составила $\sim 290\text{--}300$ К (независимо от состава), что на $\sim 50\text{--}60$ К ниже, чем для аналогичных твердых растворов квазидвойной системы, синтезированных керамическим методом [10].

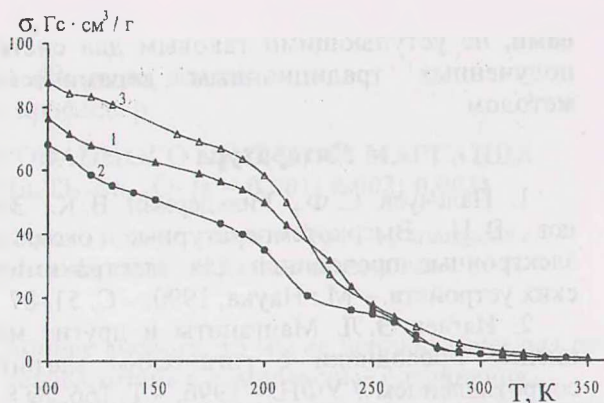


Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ твердого раствора $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, полученного после обжига порошков соответствующего состава на воздухе в течение 1 ч при 1100°C .
1 — $x = 0,25$; 2 — $x = 0,5$; 3 — $x = 0,75$

Представлялось интересным оценить величину удельной поверхности $S_{уд}$ порошков полученных твердых растворов. Результаты измерений показали, что для образцов твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ с $x = 0,5$ увеличение температуры обжига от 700 до 1100°C приводит к уменьшению удельной поверхности $S_{уд}$ порошков синтезированных твердых растворов от $22,5$ до $9,1$ $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно. Полученные значения находятся в хорошей корреляции, например, с данными авторов [11], которые для твердых растворов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, синтезированных с использованием метода комплексонатной гомогенизации при 700°C за время 10 ч, получили среднее значение $S_{уд} \sim 28,7$ $\text{м}^2/\text{г}$. В то же время полученное нами значение $S_{уд}$ для порошка твердого раствора $0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - 0,5\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, синтезированного при 1100°C за 1 ч, на два порядка превышает величину $S_{уд}$ для твердого раствора $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, синтезированного по керамической технологии при 1300°C за время 2 ч [12]. Можно предположить, что полученные нами высокие значения удельной поверхности положительно отразятся на плотности синтезированных образцов, так как по данным этих же авторов следует, что относительное увеличение плотности прямо пропорционально зависит от удельной поверхности получаемых порошков.

Полученные результаты свидетельствуют о больших перспективах, открывающихся перед использованием золь-гель технологии в синтезе наноструктурированных порошков и материалов. Преимущества метода, как видно из приведенных данных, заключаются не только в возможности снижения температуры начала твердофазных реакций, обусловленной высокой дисперсностью исходных материалов, но и в получении образцов со свойст-

вами, не уступающими таковым для систем, полученных традиционным керамическим методом.

Литература

1. Пальчужев С. Ф., Гильдерман В. К., Земцов В. Н. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. – М.: Наука, 1990. – С. 51–87.

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

3. 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.

4. 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 неорганич. в-в. – Мн., 2001. – Вып. IX. – С. 19–23.

5. Башкиров Л. А., Березняцкий А. В., Бутько Т. А. и др. Кристаллическая структура, намагниченность насыщения, температура Кюри твердых растворов манганитов квазидвойной 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. химии и технологии неорганич. в-в. – Мн., 2002. – Вып. X. – С. 6977.

6. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. 1. Влияние агрегации порошков окси-

дов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – С. 5–12.

7. 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 неорганич. в-в. – Мн., 2003. – Вып. XI. – С. 17–26.

8. Шичкова, Т. А., Эмелло Г. Г., Башкиров Л. А., Юрко В. А. Золь-гель метод получения ферромагнитных твердых растворов манганитов квазидвойной системы $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорганич. в-в. – Мн., 2004. – Вып. XII. – С. 37–43.

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

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

11. Антипов А. Б., Григорьев А. Н., Гаршев А. В., Кауль А. Р. Низкотемпературный синтез ультрадисперсного порошка $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с использованием метода комплексонатной гомогенизации // Неорганич. материалы. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 756–761.

12. Богданович Н. М., Хомякова Н. Г., Майзнер Е. А., Третникова М. Г. Синтез и спекание манганитов лантана-стронция // Ионика твердого тела: Сб. науч. тр. – Екатеринбург, 1993. – С. 55–64.