

ЛИТЕРАТУРА

1. Нагаев Э.Л. Манганиты и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН. – 1996. – Т.166, № 8. – С. 833 – 858.
2. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // УФН. – 2001. – Т.171, № 2. – С. 121 – 148.
3. Goodenough J.B., Longo J.M. Crystallographik and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds // In; Landolt-Bornstein, Tabeilen, New Series, Group 3, 4a, Springer-Verlag, Berlin. – 1970. – P. 126 – 314.
4. Bogush A.K., Pavlov V.I., Balyko L.V. Magnetic phase transitions in the $\text{LaMnO}_{3+\alpha}$ system // Crystal Res. and Technol. – 1984. – V. 19, № 2. – P. 237 – 245.
5. Bogush A.K., Pavlov V.I., Balyko L.V. Structural phase transitions in the $\text{LaMnO}_{3+\alpha}$ system // Crystal Res. and Technol. – 1983. – V. 3, № 2. – P. 606 – 615.
6. Karavay A.P., Sirota N.N., Pavlov V.I. Character of indirect exchange interactions in lanthanum manganite // Crystal Res. and Technol. – 1981. – V.16, № 12. – P. 1395 – 1400.
7. Горьков Л.П. Кристаллические и магнитные свойства легированных манганитов // УФН. – 1998. – Т.168, № 6. – С. 665 – 671.
8. Бычков Г.Л. Кристаллоструктурные и магнитные фазовые переходы в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MnO}_3$ $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Na}$: Дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 1989. – С. 141.
9. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография // Наука. – 1979. – С. 359.

УДК 546.65:541:451+541.124-16

Л.А. Башкиров, профессор; С.Н. Шафранский, аспирант;
Ю.Л. Костюшко, мл. науч. сотрудник; А.В. Березняцкий, мл. науч. сотрудник

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ

$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$

In this work an XRD and thermomagnetic analysis was studied the kinetics of formation on the air at 1173 K the solid solutions of manganites $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, presenting scientific and practical interest as magnitoresitive material. Install that because of the different velocity of solid phase interaction ($\text{CaCO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$) and ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$) forming phase of solid solution is not uniform on the composition and firing for 4 h. does not bring about the full disappearance of phases of source materials.

В последние годы усилился интерес к исследованиям физико-химических свойств ферромагнитного материала на основе манганита лантана со структурой перовскита [1, 2]. В первую очередь это связано с гигантским отрицательным магнитосопротивлением (ГМС), используемым для изготовления устройств считывания и записи информации. Крупнейшим недостатком рассматриваемого класса ферромагнетиков является низкая температура Кюри, максимальная величина которой составляет 370 К, а для многих составов она даже ниже комнатной, что затрудняет их практическое использование. Магнитосопротивление этих материалов имеет большую величину в сильных полях порядка нескольких Тл, что также сдерживает их практическое использование.

В связи с этим в настоящее время интенсивно проводится поиск новых составов твёрдых растворов, у которых температура Кюри была бы значительно выше комнатной и ГМС наблюдалось бы в небольших магнитных полях. В основном это делается на основании детального исследования природы ГМС в двойных системах $R^{3+}Mn^{3+}O_3 - Me^{2+}Mn^{4+}O_3$ (R – редкоземельные элементы; Me – щёлочноземельные элементы и свинец), а также за счёт увеличения числа компонентов в твёрдом растворе манганитов, в состав которых одновременно вводят несколько трёхвалентных и двухвалентных металлов. Установлено, что параметры кристаллической решётки, магнитные и электрические свойства твёрдых растворов манганитов $R_{1-x}Me_xMnO_3$ ($x=0,25 - 0,4$), у которых в районе температуры Кюри наблюдается гигантское магнитосопротивление, очень чувствительны к условиям получения.

Научно обоснованная технология получения манганитов может быть разработана на основе использования данных по фазовым диаграммам, механизму и кинетике протекания твёрдофазных реакций в системах оксидов металлов, в которых образуются твёрдые растворы с ГМС. Наиболее подробно изучены лишь фазовая диаграмма $La - Mn - O$, механизм и кинетика образования манганита лантана $LaMnO_{3\pm\delta}$, и кинетика твёрдых растворов с замещением марганца на другой трёхвалентный металл [3]. Сведения о механизме и кинетике образования других манганитов, например $CaMnO_3$, $SrMnO_3$, $NdMnO_3$, $PbMnO_3$ со структурой перовскита и особенно их твёрдых растворов, практически отсутствуют.

В связи с этим в данной работе проведено исследование кинетики образования твёрдых растворов $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$, $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$, являющихся наиболее перспективными для практического применения.

Кинетика образования твёрдого раствора $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$

В работе проведено исследование кинетики твёрдофазного взаимодействия, протекающего на воздухе при 1173 К и 1023 К в смеси порошков La_2O_3 , $CaCO_3$, Mn_2O_3 , взятых в мольном соотношении 0,35:0,3:0,5. С этой целью смесь порошков La_2O_3 , Mn_2O_3 марки «осч», $CaCO_3$ марки «ч» тщательно перемешивались в агатовой ступке в среде этилового спирта. После испарения спирта из полученной смеси порошков прессовали таблетки диаметром 10 мм, высотой 3–4 мм. Таблетку помещали в предварительно разогретую до 1173 К или 1023 К кварцевую трубку. Затем кварцевую трубку с образцом и термопарой, горячий спай которой касался таблетки, вносили в нагретую до 1173 К или 1023 К печь через отверстие в её дверце. В качестве регулятора температуры печи использовали прибор ВРТ–3, поддерживающий температуру в печи с точностью ± 5 К. Изотермический отжиг таблетки проводили при 1173 К и 1023 К в течение 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 190, 240 мин, после чего они быстро охлаждались на воздухе. Внесённый в печь образец принимал температуру печи в течение 4–5 мин. Количество образовавшейся фазы со структурой перовскита $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ определяли по высоте рентгеновского пика, а также по величине удельной намагниченности насыщения при 100 К. Температуру Кюри образовавшегося в ходе твёрдофазного взаимодействия ферромагнитного вещества определяли по кривой температурной зависимости удельной намагниченности насыщения. По виду этой кривой качественно судили об однородности состава образовавшейся фазы твёрдого раствора $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Рентгено-

фазовый анализ полученных образцов проводили в одинаковых условиях в излучении $\text{Cu K}\alpha$ на дифрактометре ДРОН-3. На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов смеси порошков ($0,35\text{La}_2\text{O}_3 + 0,3\text{CaCO}_3 + 0,5\text{Mn}_2\text{O}_3$), обожжённой при 1173 К в течение различного времени. Анализ рентгенограмм показал, что увеличение времени нагревания приводит к постепенному уменьшению высоты рентгеновских линий гидроксида лантана $\text{La}(\text{OH})_3$, образовавшегося при поглощении влаги в процессе хранения образцов и снятия рентгенограмм, и увеличению высоты рентгеновских линий твёрдого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

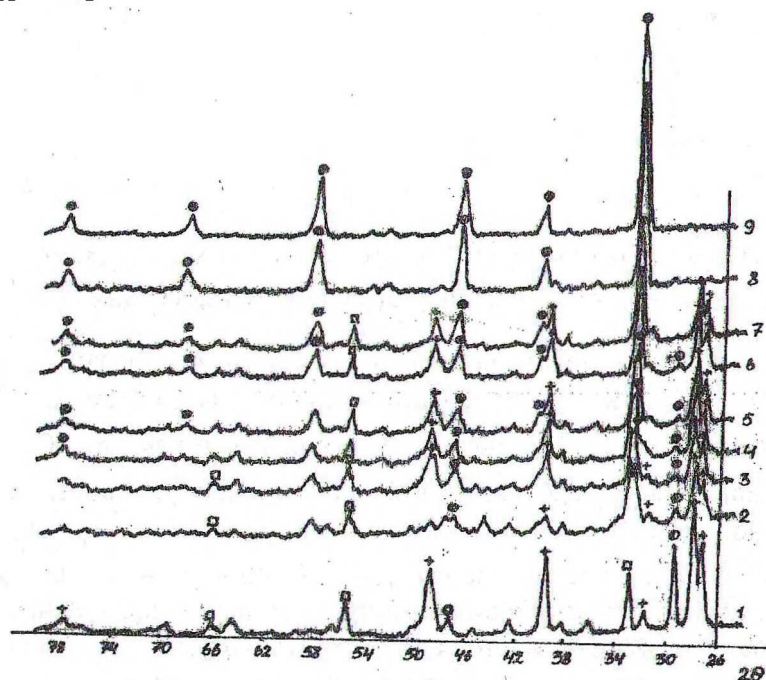


Рис. 1. Дифрактограмма смеси ($0,35\text{La}_2\text{O}_3 + 0,3\text{CaCO}_3 + 0,5\text{Mn}_2\text{O}_3$), обожжённой при 1173 К в течение 0(1), 5(2), 15(3), 30(4), 60(5), 120(6), 480(7) мин и при 1473 К в течение 1 ч (медленное охлаждение) (8), в течение 1 ч (закалка) (9). Рентгеновские рефлексы La_2O_3 (O), $\text{La}(\text{OH})_3$ (+), CaCO_3 (●), Mn_2O_3 (□), $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (●)

Степень образования твёрдого раствора со структурой перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при 1173 К, рассчитанная по формуле $\alpha, \% = \frac{h}{195} \cdot 100$, где h – высота (мм) рентгеновского рефлекса при $2\theta = 32,6^\circ$ смеси, обожжённой в течение определённого времени, 195 мм – высота этого рентгеновского рефлекса смеси, обожжённой при 1473 К в течение 1 ч с последующей закалкой, для времени обжига 5, 15, 30, 60, 120, 240 мин, соответственно равна 12,3; 17,4; 18,0; 39,5; 44,6; 53,9% (рис. 2, кривая 1). Степень образования твёрдого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при 1173 К, рассчитанная по удельной намагниченности насыщения σ_1 при 100 К по формуле $\alpha, \% = \frac{\sigma_1}{67,46}$, где 67,46 Гс·см³/г – величина удельной намагниченности при 100 К образца, полученного при температуре обжига 1473 К, когда реакция образования твёрдого раствора прошла полностью, значительно меньше величины α , рассчитанной по высоте рентгеновского пика.

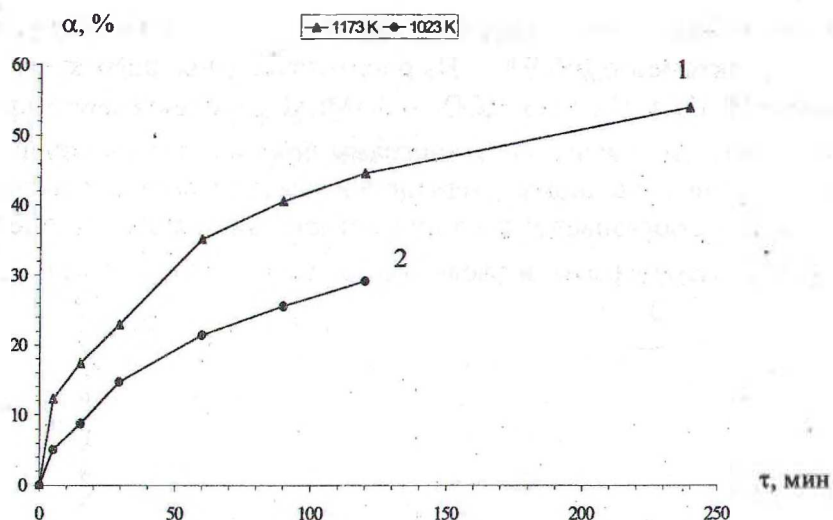


Рис. 2. Изменение степени образования α твердого раствора $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ в зависимости от времени нагрева смеси ($0,35\text{La}_2\text{O}_3 + 0,3\text{CaCO}_3 + 0,5\text{Mn}_2\text{O}_3$) при 1173 К (1), 1023 К (2)

Это связано с тем, что образовавшийся в начале твердофазного взаимодействия твердый раствор $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ не является однородным по составу и в нём содержится кальция значительно меньше, чем в конечном продукте $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. На это указывает и форма кривых температурной зависимости удельной намагниченности (рис. 3, 4). Известно, что твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, содержащие $x < 0,3$, имеют небольшую намагниченность и температуру Кюри значительно ниже комнатной. Поэтому намагниченность смеси с малой величиной степени образования мала и в зависимости от температуры она изменяется с вогнутостью вниз.

Удельная намагниченность насыщения и температура Кюри смеси ($0,35\text{La}_2\text{O}_3 + 0,3\text{CaCO}_3 + 0,5\text{Mn}_2\text{O}_3$), обожженной при 1473 К в течение 1 ч, равны соответственно $68 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, 265 К (рис. 4). Сравнение этих величин с литературными данными показывает, что в этом случае реакция прошла полностью. Однако форма кривой $\sigma - T$ показывает, что конечный продукт не является однородным по составу и его намагниченность ниже теоретически рассчитанной величины, равной $90 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$.

На рентгеновских дифрактограммах смеси ($0,35\text{La}_2\text{O}_3 + 0,3\text{CaCO}_3 + 0,5\text{Mn}_2\text{O}_3$), обожженной при 1023 К в течение различного времени, просматриваются те же закономерности, что и на рентгенограммах смесей, обожженных при 1173 К. Но твердофазные взаимодействия при этой температуре протекают с меньшей скоростью, чем при 1173 К. Степень превращения α , рассчитанная по высоте рентгеновского пика $2\theta = 32,6^\circ$, смеси, обожженной при 1023 К в течение 5, 60, 90, 120 мин, равна соответственно 5,1; 21,5; 25,6; 29,2% (рис. 2, кривая 2). Для этих времён обжига при температуре 1173 К степень превращения α приблизительно в два раза больше. На рентгеновских дифрактограммах смеси ($0,35\text{La}_2\text{O}_3 + 0,3\text{CaCO}_3 + 0,5\text{Mn}_2\text{O}_3$), обожженной при 1023 К в течение различного времени, просматриваются те же закономерности, что и на рентгенограммах смесей, обожженных при 1173 К. Но твердофазные взаимодействия при этой температуре протекают с меньшей скоростью, чем при 1173 К. Степень превращения α , рассчитанная по высоте рентгеновского пика $2\theta = 32,6^\circ$, смеси, обожженной при

1023 К в течение 5, 60, 90, 120 мин, равна соответственно 5,1; 21,5; 25,6; 29,2% (рис. 2, кривая 2). Для этих времён обжига при температуре 1173 К степень превращения α приблизительно в два раза больше.

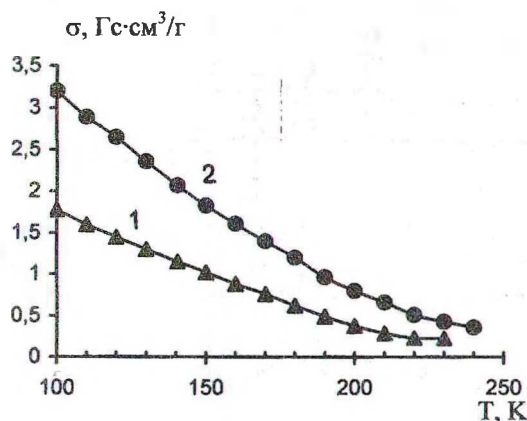


Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности σ , Гс·см³/г, смеси (0,35La₂O₃ + 0,3CaCO₃ + 0,5Mn₂O₃), обожжённой при 1173 К в течение 15 (1), 90 (2) мин

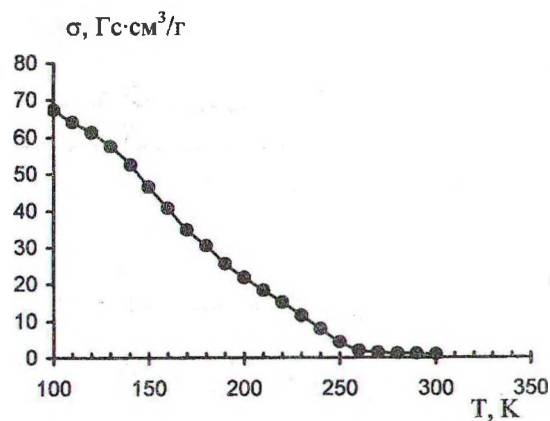


Рис. 4. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ , Гс·см³/г, смеси (0,35La₂O₃ + 0,3CaCO₃ + 0,5Mn₂O₃), обожжённой при 1473 К в течение 1 ч с последующей закалкой

Ввиду того что в литературе отсутствуют сведения по кинетике образования манганита кальция, а эти данные необходимы для выяснения причины меньшего содержания кальция в образовавшейся фазе твёрдого раствора La_{1-x}Ca_xMnO₃ при нагревании смеси порошков (0,35La₂O₃ + 0,3CaCO₃ + 0,5Mn₂O₃), то нами также изучена кинетика твёрдофазного взаимодействия, протекающего в смеси порошков (CaCO₃ + 0,5Mn₂O₃). Для синтеза CaMnO₃ необходимо брать не оксид марганца Mn₂O₃, а MnO₂, т.к. в перовските CaMnO₃ марганец имеет степень окисления 4+. Поскольку синтез твёрдого раствора La_{0,7}Ca_{0,3}MnO₃ нами исследован с применением оксида марганца Mn₂O₃, который следует использовать для синтеза La³⁺Mn³⁺O₃, то и для изучения кинетики образования манганита кальция мы также использовали оксид Mn₂O₃. На рис. 5 приведены рентгеновские дифрактограммы смеси (CaCO₃ + 0,5Mn₂O₃), обожжённой при 1173 К в течение различного времени. Их анализ показал, что при этих условиях образуется не манганит кальция со структурой перовскита CaMnO₃, а манганит кальция CaMn₂O₄. Его образованию благоприятствует, как показала рентгенограмма образца Mn₂O₃, обожжённого на воздухе при 1173 К в течение 30 мин, переход Mn₂O₃ в гаусманит Mn₃O₄. В связи с этим следует сделать вывод, что для синтеза твёрдых растворов La_{1-x}Ca_xMnO₃ необходимо использовать как Mn₂O₃, так и MnO₂, в таких же молярных соотношениях, как La и Ca в твёрдом растворе La_{1-x}Ca_xMnO₃.

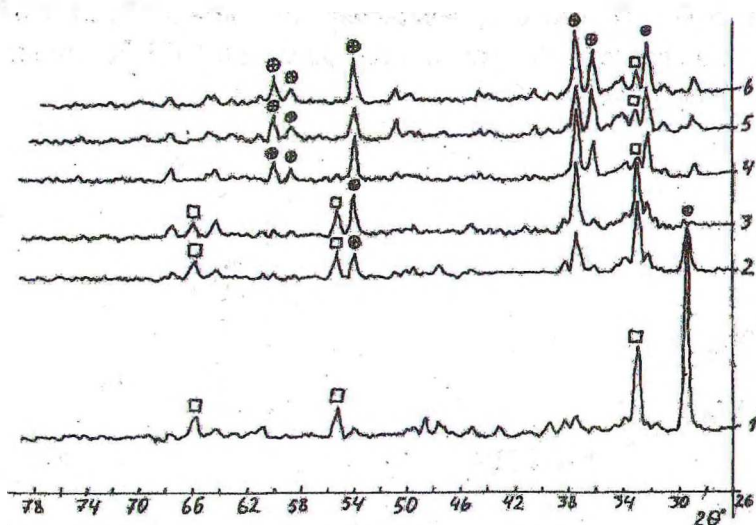


Рис. 5. Дифрактограмма смеси ($\text{CaCO}_3 + 0,5\text{Mn}_2\text{O}_3$), обожжённой при 1173 К в течение 5 (1), 10 (2), 15 (3), 30 (4), 60 (5), 90 (6) мин. Рентгеновские рефлексы CaCO_3 (●), Mn_2O_3 (□), CaMn_2O_4 (⊕)

Кинетика образования твёрдого раствора $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$

Обжиг таблеток смеси порошков ($0,375\text{La}_2\text{O}_3 + 0,25\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Mn}_2\text{O}_3$) проведён при температурах 1073 К, 1173 К в течение 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 240 мин. Рентгенограммы этой смеси, обожжённой при 1173 К в течение различного времени, а также обожжённой при 1473 К в течение 2 ч, приведены на рис. 6.

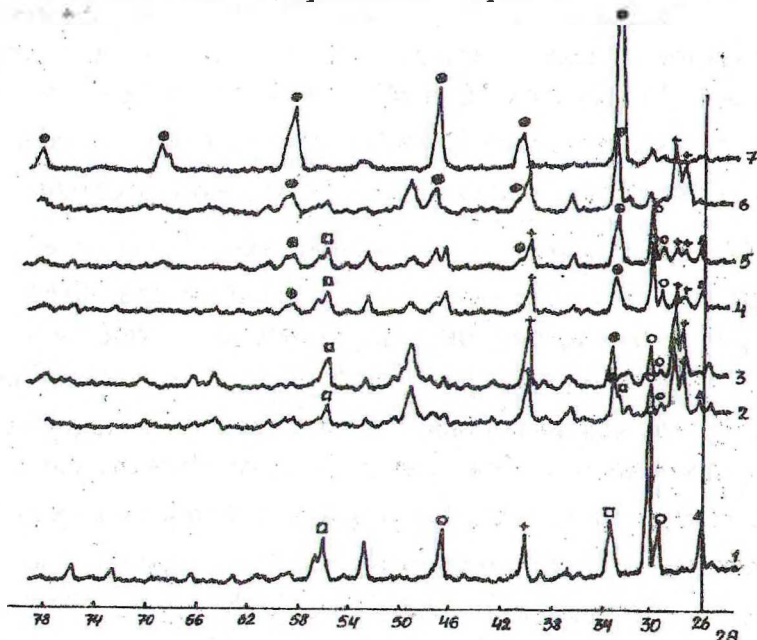


Рис. 6. Дифрактограмма смеси ($0,375\text{La}_2\text{O}_3 + 0,25\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Mn}_2\text{O}_3$), обожжённой при 1173 К в течение 0 (1), 5 (2), 10 (3), 30 (4), 90 (5), 120 (6) мин и при 1473 К в течении 2 часов с последующей закалкой (7). Рентгеновские рефлексы La_2O_3 (○), $\text{La}(\text{OH})_3$ (+), Mn_2O_3 (□), SrCO_3 (Δ), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (⊕)

Их анализ показывает, что при этих температурах обжиг в течение 4 ч не приводит к полному завершению процесса образования твёрдого раствора $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$. При температуре 1173 К степень превращения, рассчитанная по высоте рентгеновского пика при $2\theta=32,7^\circ$, для времени нагревания 10, 15, 30, 60, 90, 120 мин соответственно равна 3,7; 14,7; 15,4; 21,1; 23,7; 34,2%. Сравнение этих величин с величиной степени образования твёрдого раствора $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ показывает, что скорость образования твёрдого раствора, содержащего стронций, чуть меньше скорости образования твёрдого раствора, содержащего кальций. Вероятно, это связано с большей термической устойчивостью карбоната стронция по сравнению с карбонатом кальция. Как показывают кривые температурной зависимости удельной намагниченности насыщения, образующийся в первый период взаимодействия твёрдый раствор $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ является неоднородным по составу. На это указывает и постепенное смещение положения максимума рентгеновского рефлекса (3 3 2) от угла $2\theta = 77,4^\circ$ для фазы твёрдого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, образующейся в первый период взаимодействия, к углу $2\theta = 77,9^\circ$ для фазы твёрдого раствора $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, образованной в процессе прокаливании смеси ($0,375\text{La}_2\text{O}_3 + 0,25\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Mn}_2\text{O}_3$) при 1473 К в течение 2 ч.

Заключение

Установлено, что из-за различия скорости твёрдофазного взаимодействия оксида марганца Mn_2O_3 с оксидом лантана и карбонатами кальция образующаяся при 1173 К фаза твёрдого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ не является однородной по составу, и обжиг в течение 4 ч не приводит к полному исчезновению фаз исходных веществ. Это обстоятельство следует учитывать при проведении синтеза твёрдых растворов манганитов при температуре первого предварительного обжига, обычно равной 1173 К.

Установлено, что для синтеза твёрдых растворов манганитов $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$, $\text{Ca}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$, $\text{Sr}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ в качестве исходного оксида марганца следует брать не один оксид марганца, а два, т.е. как оксид Mn_2O_3 , так и MnO_2 . Их соотношение должно быть таким же, как соотношение La и Ca или La и Sr в твёрдых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X00 – 037).

ЛИТЕРАТУРА

1. Нагаев Э.Л. Манганиты и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН. – 1996. – Т. 166, №8, – С. 833 – 858.
2. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // УФН. – 2001. – Т. 171, №2, – С. 121 – 148.
3. Рубинчик Я.С. Соединения двойных окислов редкоземельных элементов. – Мн.: Наука и техника, 1974. – 144 с.