

УДК549.748+54-165

Л.А. Башкиров, профессор; Т.А. Шичкова, доцент; Г.Г. Эмелло, ст. преподаватель;
С.В. Курган, аспирантка

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ ИЗ РАСПЛАВА КС1 И ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Solid solution of ferromagnetic $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ have been synthesized by two methods: from ion melt and by "sol-gel" method. The crystal structure and magnetic properties of this solid solution were studied. It was found that solid solution of ferromagnetic $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ which has been synthesized by this two methods after high temperature treatment has better specific magnetization than one synthesized by traditional ceramic method.

1. Введение

Манганиты лантана со структурой перовскита типа $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ (где Me: Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Pb^{+2}) представляют интерес для исследования благодаря уникальной взаимосвязи магнитных и электрических свойств, возникающих при замещении ионов La^{+3} на ионы щелочноземельных металлов. Известный для этих соединений эффект колоссального магнитосопротивления (КМС) определяет перспективу их использования в устройствах записи, преобразования и хранения информации.

LaMnO_3 и MeMnO_3 являются антиферромагнитными диэлектриками, в то время как твердые растворы на их основе $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ с величиной $x = 0,2 - 0,4$ при температурах, близких к комнатной, представляют собой вырожденные ферромагнитные полупроводники [1, 2]. Другой особенностью растворов $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ является то, что одновременно с переходами в ферромагнитное состояние в них наблюдается переход металл-полупроводник в районе температуры Кюри, в результате которого электропроводность изменяется в несколько раз [3, 4].

Отмечается, что особые свойства манганита лантана LaMnO_3 и твердых растворов на его основе $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ обусловлены образованием в них ионов Mn^{+4} из-за избытка кислорода или при введении иновалентных примесей [5, 6]. Принято считать, что ввод добавки (например, кальция) осуществляется для увеличения числа носителей Mn^{+4} за счет замещения катионов лантана La^{+3} на Me^{+Z} , что также следует из результатов исследований [6, 7].

Синтез образцов твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ обычно проводят традиционным методом, т. е. по керамической технологии [1 – 3, 8 – 11]. Известно, что керамический твердофазный синтез является очень медленным и энергоемким процессом, поскольку требует для своего осуществления тщательного помола исходных и промежуточных компонентов, длительного отжига при высоких температурах, а качество получаемой керамики в значительной мере определяется дисперсностью и степенью чистоты исходных материалов. В связи с этим в настоящее время ведется интенсивный поиск новых методов получения ферромагнитной керамики.

Целью настоящей работы явились попытка синтеза кальцийзамещенного манганита $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ нетрадиционными методами, применение которых известно для получения манганитов других щелочноземельных металлов [5, 6, 12 – 15], и исследование его свойств. В результате экспериментов были разработаны: метод получения указанного манганита из оксидов с использованием ионного расплава КС1 в качестве реакционной среды (1 метод) и золь-гель метод (2 метод).

2. Методика эксперимента.

По 1-му методу навески оксидов La (III), Mn (IV) и карбоната кальция (с соотношением металлов, требуемым для получения соответствующего манганита) перетгирали в ступке с хлоридом калия (на одну часть оксидов 10 частей KCl). Полученные прекурсоры нагревали до плавления соли (1053 К) и выдерживали 2 мин. После охлаждения смесь промывали дистиллированной водой методом декантации до отрицательной реакции на Cl^- ион. Полученные порошки манганитов высушивали при комнатной температуре и далее подвергали прессованию в таблетки, которые обжигали на воздухе в течение 3 ч при 1173 К и 1323 К.

Описанный метод по сравнению с твердофазным синтезом обладает теми преимуществами, что позволяет снизить требования к степени измельчения реагентов, сократить время реакции, повысить качество продуктов путем большей гомогенности, исключить из технологии стадию размолла продуктов промежуточного обжига.

2-й метод получения порошков манганитов исследуемого состава включал в себя:

- приготовление растворов нитратов La (III), Ca (II), Mn (IV) и смешивание их с учетом стехиометрического соотношения металлов в получаемом манганите;
- получение водных коллоидных дисперсий в результате добавления к указанной смеси двойного (по отношению к металлам) количества лимонной кислоты и 5 – 15% этиленгликоля (5% – вариант I, 15% – вариант II);
- доведение pH полученного золь до оптимального значения (pH=6,3 – 6,5). исключающего выпадение гидроксидов;
- выпаривание (дегидратация) полученного золь до превращения его в гель;
- высушивание геля при 500 К в течение 5 – 6 ч для превращения его в ксерогель (полное удаление остатков воды и других летучих примесей). Порошки, полученные по золь-гель методу подвергались прессованию и обжигу на воздухе в течение 1 ч при 973 К и 1173 К соответственно.

К преимуществам золь-гель метода относят то, что он является одним из низкотемпературных методов получения ультрадисперсных порошков (шихты), т. е. позволяет отказаться от энергоемких операций помола, дает возможность введения легирующих добавок на стадиях золь- и гелеобразования, и его использование на стадии синтеза шихты приводит к снижению температуры начала твердофазных реакций.

В настоящее время нет единой классификации золь-гель технологий, как нет и общепринятых представлений о механизме сложных процессов гелеобразования и последующего превращения геля в конечный продукт. Поэтому каждый конкретный способ синтеза по золь-гель методу зависит от многих составляющих: природы исходных соединений металлов и легирующих добавок, pH среды, природы связующих добавок и прочего.

Контроль за фазовым составом обожженных образцов проводили на установке ДРОН-3 в Cu-K_α излучении.

Для идентификации данных рентгенофазового анализа (РФА) использовали информацию по оксидам, карбонатам, манганатам и манганитам, приведенную в Американской картотеке JCPDS.

Значения межплоскостных расстояний d определяли по формуле

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\Theta},$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения.

Исходя из полученных значений d и величин h, k, l , находили параметры кристаллической решетки по формуле

$$\frac{1}{d^2} = \frac{a^2}{h^2} + \frac{b^2}{k^2} + \frac{c^2}{l^2},$$

где a, b, c – параметры кристаллической решетки; h, k, l – индексы Миллера для трех различных рентгеновских рефлексов (421), (224), (312).

Размер частиц исходных и прокаленных при различных температурах порошков определяли методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа ЭМ-125 (ускоряющее напряжение первичного электронного луча 75 кВ).

Исследование температурной зависимости удельной намагниченности насыщения σ в интервале температур 100 – 350 К проводили методом Фарадея.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Синтез в расплаве KCl.

Способ получения манганита из расплава представлял интерес по той причине, что при низких температурах за такое короткое время твердофазным методом невозможно получить LaMnO_3 и твердые растворы на его основе.

Есть доказательства, например, того, что при нагревании смеси порошков оксидов и карбонатов образование SrMnO_3 , LaMnO_3 и твердого раствора $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ начинается при 923 К, но реакция идет очень медленно из-за низкой диффузии ионов, поэтому требуется продолжительный обжиг образцов для получения конечных продуктов.

Установлено, что проведение синтеза манганитов в расплаве соли KCl на несколько порядков увеличивает скорость реакции, уменьшает время обжига и облегчает достижение равновесного состояния, которое характеризуется образованием соответствующих продуктов и их твердых растворов.

Наиболее простое объяснение ускоряющего действия солевого расплава на синтез сложных оксидов авторы [15] объясняют частичным растворением хотя бы одного из реагентов и его переносом через жидкую фазу.

Данные рентгенофазового анализа полученных из расплава образцов манганитов свидетельствуют о том, что образец, который не подвергался дополнительной термообработке, не является однофазным. Наряду с фазой твердого раствора манганита La, содержатся и другие фазы (рис. 1, кр. 1). После термической обработки при 1223 К и 1323 К в течение 3 ч полученные образцы имели одну фазу твердого раствора манганита со структурой перовскита (рис. 1, кр. 2, 3), параметры которого были такие же, как и у манганита, полученного по керамической методике и обожженного в течение 3 ч при 1473 К (рис. 1, кр. 4).

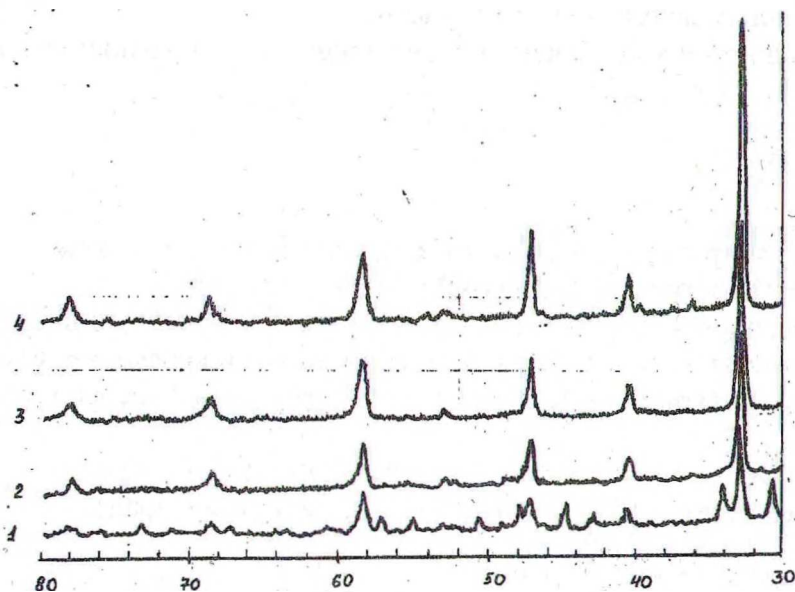


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков: полученного из расплава KCl (1-й метод): исходного (кр. 1), обожженного при 1223 К (кр. 2) и при 1323 К (кр. 3); полученного по керамической методике и обожженного при 1473 К (кр. 4)

Электронно-микроскопический анализ показал, что размеры частиц порошка, полученного из расплава, находятся в интервале 20 – 400 нм. Исследование температурной зависимости удельной намагниченности насыщения позволяет утверждать, что в полученном порошке без дополнительной термообработки присутствует ферромагнитная фаза твердого раствора манганита $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ со структурой перовскита, температура Кюри которого равна 250 К. Такую же температуру Кюри имеет образец твердого раствора $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, полученного керамическим методом при 1473 К. Однако удельная намагниченность порошка, полученного в расплаве KCl, была значительно меньше, чем образца, полученного керамическим методом при 1473 К (удельная намагниченность последнего равна $67.4 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$). Это, по-видимому, связано с тем, что в среде KCl реакция прошла не полностью, или объясняется малым размером частиц, которому отвечает суперпарамагнитное состояние.

Для увеличения количества ферромагнитной фазы был проведен обжиг в течение 3 ч при 1223 К и 1323 К. Это привело к увеличению удельной намагниченности насыщения от 7.8 до $34.1 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, что наряду с данными рентгенофазового анализа указывает на синтез однофазного ферромагнитного порошка.

3.2. Синтез по золь-гель методу.

Известно, что по методу золь-гель можно получать порошки с высокой степенью дисперсности, что обуславливает их высокую способность к спеканию и получению малопористой керамики. Технология получения порошков этим методом зависит от механизма процессов золь- и гелеобразования, который во многом определяется составом используемых систем.

Исходный раствор солей нитратов La (III), Ca (II), Mn (IV) и лимонной кислоты имел $\text{pH} < 1$ и представлял собой гомогенную систему. При $\text{pH} \geq 8$ происходило выпадение осадка гидроксидов металлов, поэтому для исследования была выбрана область pH от 5 до 7, в которой наиболее вероятно образование золя цитратов Mn (II), La (III), Ca (II). Процесс получения золя зависит также от количества лимонной кислоты, при-

сутствующей в системе, которое в процессе эксперимента варьировалось по отношению к металлам.

Гелирование золя происходит в процессе выпаривания его на водяной бане при наличии в системе этиленгликоля. Последний, по-видимому, облегчает формирование трехмерной матрицы, содержащей фрагменты будущего сложного оксида. О качестве геля судили визуально. Гель, полученный после выпаривания смеси, представляет собой прозрачную вязкую сиропоподобную массу.

Полученные после высушивания гелей ксерогели представляли серо-черный порошок, который для большей однородности измельчали в агатовой ступке и использовали в качестве исходного материала (шихты). Рентгенофазовый анализ порошков показал, что в высушенном геле кристаллическая фаза отсутствует (рис. 2, 3, кр. 1).

Из высушенных гелей, растертых в порошки, были сформованы таблетки, которые подвергались термообработке на воздухе при температурах 973 К и 1173 К в течение 1 ч. Анализ рентгенограмм образцов, полученных после указанной термообработки (рис. 2, 3, кр. 2, 3), и образца твердого раствора $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, полученного по керамической технологии после термообработки его на воздухе при 1473 К в течение 3 ч (кр. 4), позволяет сделать вывод, что образцы, полученные золь-гель методом по вариантам I и II, после проведения дополнительной термической обработки на воздухе в течение 1 ч при указанных температурах представляют собой твердый раствор $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Никаких других фаз на рентгенограммах не обнаружено.

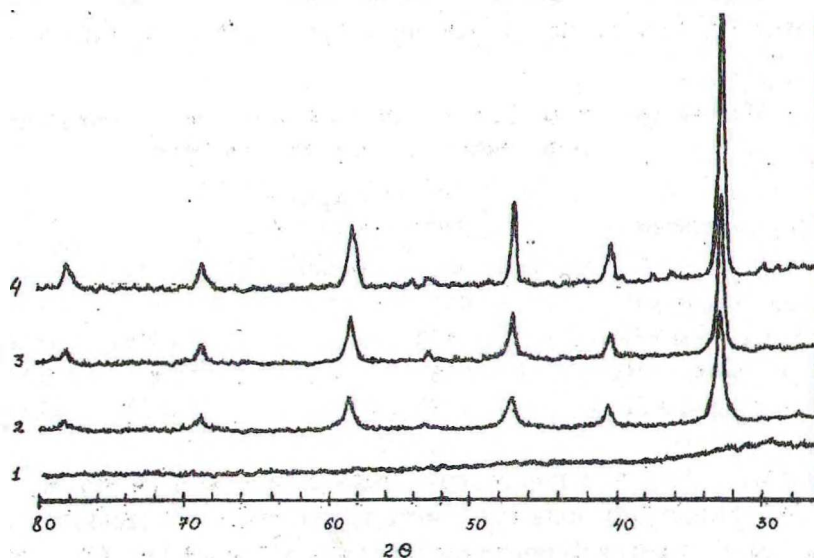


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков: полученного по золь-гель методу (вариант I): исходного (кр. 1), обожженного при 973 К (кр. 2) и при 1173 К (кр. 3); полученного по керамической методике и обожженного при 1473 К (кр. 4)

Результаты электронно-микроскопического анализа образцов, полученных по золь-гель методу и подвергнутых термообработке, показали, что размеры частиц твердого раствора $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ находятся в интервале 50 – 200 нм, что соответствует высокой степени дисперсности.

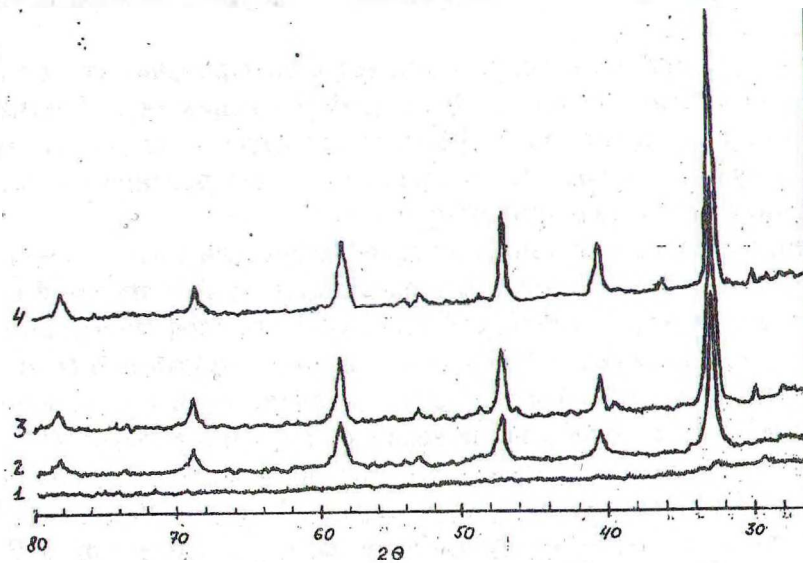


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы порошков: полученного по золь-гель методу (вариант II): исходного (кр. 1), обожженного при 973 К (кр. 2) и при 1173 К (кр. 3); полученного по керамической методике и обожженного при 1473 К (кр. 4)

По данным рентгенофазового анализа рассчитаны параметры кристаллической решетки для твердых растворов, полученных золь-гель методом по вариантам I и II после термообработки на воздухе при температурах 973 К и 1173 К в течение 1 ч.

Таблица

Параметры кристаллической решетки твердых растворов, полученных по золь-гель методу

Метод получения	Условия термообработки на воздухе		Параметры, нм		
	Т, К	время, ч	a	b	c
золь-гель метод (вариант I)	973	1	0.54641	0.54765	0.77116
золь-гель метод (вариант I)	1173	1	0.54693	0.54633	0.77263
золь-гель метод (вариант II)	973	1	0.54677	0.54505	0.77274
золь-гель метод (вариант II)	1173	1	0.54677	0.54505	0.77274

Из таблицы видно, что параметры кристаллической решетки порошков твердых растворов, полученных по золь-гель методу, хорошо согласуются с литературными данными для кристаллической решетки твердого раствора $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [16].

Данные зависимости удельной намагниченности σ образцов, представленные на рис. 4, показывают, что, несмотря на значительно меньшее время термообработки, образцы, полученные золь-гель методом обладают более высокими значениями намагниченности насыщения σ , чем полученные по керамической методике. Это позволяет сделать вывод, что в случае золь-гель метода ферромагнитная фаза образовалась при 1173 К в большем количестве и более однородна по составу, чем в случае керамического метода при той же температуре.

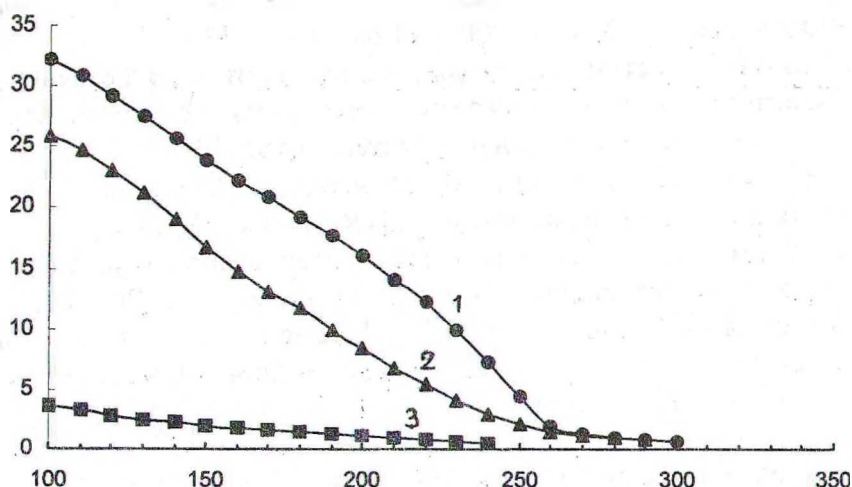


Рис. 4. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ порошков $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: полученного золь-гель методом по варианту II с последующей термообработкой на воздухе при 1173 К в течение 1 ч (кр. 1); полученного из расплава KCl с последующей термообработкой на воздухе при 1223 К в течение 3 ч (кр. 2); полученного по керамической технологии после термообработки на воздухе при 1173 К в течение 4 ч (кр. 3)

4. Заключение.

В работе впервые проведен синтез мелкодисперсного порошка твердого раствора $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ из оксидов La (III), Mn (IV) и карбоната Ca (II) в течение короткого времени (2 мин) в среде расплава KCl при температуре 1053 К. Установлено, что при этих условиях образуется лишь небольшое количество фазы твердого раствора $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, содержание которой увеличивается при проведении дополнительного обжига при температурах 1223 К и 1323 К в течение 3 ч.

В работе также осуществлен синтез твердого раствора $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ с использованием золь-гель метода, что позволило значительно снизить температуру начала твердофазной реакции по сравнению с керамической технологией и получить образцы, которые после соответствующей термообработки обладают более высокой удельной намагниченностью насыщения, чем полученные по традиционной керамической технологии.

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 неорганических веществ. Минск, 2001. – Вып. 9. – С. 19 – 23.
2. Арбузова Т.Н., Смоляч И.Б., Солин Н.И., Наумов С.В. Ферроантиферромагнитное разделение фаз в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // Оксиды. Физико-химические свойства и технология: Тез. докл. Всерос. научн.-практ. конф. – Екатеринбург, 1998. – С. 148.
3. Башкиров Л.А., Чеботарь О.А., Курбачёв О.И. и др. Фазовый состав, электрические и магнитные свойства коллоидного материала на основе квазидвойной системы

$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 - \text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3\text{Pb}$ // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. – Минск, 2001. – Вып. 9. – С. 13 – 19.

4. Бебенин Н.Г., Устинов В.В. Край подвижности и колоссальное магнитосопротивление в манганитах лантана // Оксиды. Физико-химические свойства и технология: Тез. докл. Всерос. научн.-практ. конф. – Екатеринбург, 1998. – С. 130 – 131.

5. Зубковская В.Н., Филатов А.В., Новоторцев В.М. и др. Состав и магнитные свойства ромбоэдрических перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{R}=\text{Sr}, \text{Eu}, \text{Ce}; x=0-0.2$), полученных золь-гель методом // Оксиды. Физико-химические свойства и технология: Тез. докл. Всерос. научн.-практ. конф. – Екатеринбург, 1998. – С. 126 – 127.

6. Зубковская В.Н., Вишняков А.В., Филатов А.В. и др. Синтез и некоторые свойства манганита лантана, легированного стронцием, европием и церием // ЖНХ. – 2000. – Т.45, №4. – С. 575 – 580.

7. 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.

8. Суратов Л.Л., Слободин Б.В. Особенности высокотемпературного синтеза La – содержащих магниторезистивных материалов // Оксиды. Физико-химические свойства и технология: Тез. докл. Всерос. научн.-практ. конф. – Екатеринбург, 1998. – С. 147.

9. B. Martinez, Le. Balcells, M. Respaud. Surface and interface effects in ceramic manganites // 7th European magnetic materials and application conference. – Zaragoza, Spain, 1998. – P. 170.

10. O. Cabeza, G. Francesconi, O. Barca. Magnetic and electrical properties of Cr – doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ // 7th European magnetic materials and application conference. – Zaragoza, Spain, 1998. – P. 174.

11. A.N. Pagorilyi, N.A. Belous, A.I. Tovstolytkin. Sintering temperature dependence of the magnetoresistance in $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_{3-x}$ ($x=0.15-0.30$) polycrystalline samples // 7th European magnetic materials and application conference. – Zaragoza, Spain, 1998. – P. 180.

12. Ганьшина Е.А., Виноградов А.В., Кумаритова Р.Ю. и др. Магнитооптические спектры Na – замещенных манганитов лантана // Оксиды. Физико-химические свойства: Тез. докл. Всерос. научн.-практ. конф. – Екатеринбург, 2000. – С. 131 – 133.

13. Журавлёва Л.И., Остроушко А.А. Синтез из полимерно-солевых композиций сложнооксидных материалов и изучение их каталитических характеристик // Оксиды. Физико-химические свойства и технология: Тез. докл. Всерос. научн.-практ. конф. – Екатеринбург, 1998. – С. 152 – 153.

14. Ганьшина Е.А., Горбенко О.Ю., Кауль А.Р. и др. Магнитооптические свойства манганитов с колоссальным магнитосопротивлением // Оксиды. Физико-химические свойства и технология: Тез. докл. Всерос. научн.-практ. конф. – Екатеринбург, 1998. – С. 141 – 142.

15. Петухов С.Л., Васильев В.Г., Слободин Б.В. и др. Синтез LaMnO_3 и $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ манганитов в расплаве хлорида калия // Оксиды. Физико-химические свойства: Тез. докл. Всерос. научн.-практ. конф. – Екатеринбург, 2000. – С. 392 – 394.

16. Павлов В.И., Бычков Г.Л., Богущ А.К. Исследование кристаллической структуры манганитов $(\text{La}_{1-x}\text{Me}_x)\text{MnO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}$) // Физические свойства газов и твердых тел / Минск. пед. ин-т. – Мн., 1982. – С.52 – 59.