

А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова, О.И. Вьюнов, К.П. Данильченко, О.З. Янчевский,  
А.И. Товстолыткин, Б.С. Хоменко, Д.А. Дурилин

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, СТРУКТУРУ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$

Исследовано влияние условий синтеза на фазовые превращения, структурные особенности, микроструктуру и магниторезистивные свойства манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ . Определены фазовые соотношения и последовательность твердофазных реакций при синтезе стехиометрических манганитов ( $(\text{La}+\text{Sr})/\text{Mn}=1$ ) в зависимости от условий гомогенизации компонентов (механическое смешивание и химическое осаждение). Показано, что химическое осаждение компонентов также, как и длительная термообработка их механической смеси, способствует образованию однородной микроструктуры.

В данной работе мы продолжаем исследование твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  полученных методом твердофазного синтеза, при котором осуществляется механическая гомогенизация компонентов [1]. Известно, что недостатком этого метода является наличие остаточной химической неоднородности продуктов твердофазного синтеза. Для систем на основе  $\text{LaMnO}_3$  это усугубляется возможными ошибками шихтовки, связанными с большой гигроскопичностью исходного оксида лантана, а также присутствием марганца в степени окисления, отличающейся от расчетной [2, 3]. Широко используемые в последнее время методы получения различных порошковых материалов, основанные на химической гомогенизации исходных компонентов в растворах с последующим их осаждением в виде труднорастворимых солей и (или) гидроксидов, выгодно отличаются простотой и доступностью от других известных способов выделения твердой фазы — замены растворителя, распылительной сушки, криохимической кристаллизации, золь-гель процесса [4]. Однако известно, что даже незначительное изменение условий синтеза влечет за собой существенные изменения свойств конечного продукта.

Цель нашей работы — изучение влияния условий синтеза на фазовые превращения, структуру и магниторезистивные свойства манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ .

Исследовали порошковые и керамические (объемные) образцы, отвечающие составу  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  полученные с использованием двух способов гомогенизации исходных компонентов — механическом (А) и химическом (В). Маркировка образцов и условия их получения приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Маркировка керамических образцов манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  в зависимости от условий получения

Образец	Условия смешивания компонентов	Условия предварительного обжига (синтеза)	Условия спекания
		К/ч	
A1	Смешивание $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{SrCO}_3$	1320/2	1570/16
A2	То же	1220/8 + 1320/8	1570/2
A3	"	1220/8 + 1320/8 + 1320/8	1570/2
A4	"	1220/8 + 1320/8 + 1320/8	1570/5
B1	Совместное осаждение карбонатов La, Sr, Mn	1320/8	1570/2
B2	Соосаждение карбонатов Sr и Mn на карбонат La	1320/8	1570/2
B3	Соосаждение карбонатов Sr и Mn на гидроксид La	1320/8	1570/2
B4	Осаждение гидроксида Mn на соосажденные оксалаты La и Sr	1320/8	1570/2

© А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова, О.И. Вьюнов, К.П. Данильченко, О.З. Янчевский, А.И. Товстолыткин,

При первом способе (А) в качестве исходных реагентов использовали  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (ос. ч.),  $\text{SrCO}_3$  (х.ч.). Гомогенизирующий помол осуществляли в шаровой мельнице с бидистиллированной водой. Полученную шихту упаривали, дополнительно сушили при температуре 370—390 К, пропускали через капроновое сито и предварительно обжигали при 1220—1320 К (2—24 ч). Длительный обжиг проводили поэтапно с перетиранием после каждого этапа (см. табл. 1, А1—А4).

При химическом способе (В) в качестве исходных реагентов использовали водные растворы солей  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , а в качестве осадителей при различных вариантах осаждения (см. табл. 1, В1—В4) — растворы  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Для обеспечения полноты осаждения марганца применяли концентрированные растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Образцы шихты В1 получали при соосаждении карбонатов La, Sr и Mn; В2 и В3 — при соосаждении карбонатов Mn и Sr на предварительно осажденные карбонат и гидроксид La соответственно; В4 — при осаждении гидроксида Mn на предварительно соосажденные оксалаты La и Sr. Во избежание образования растворимых аммиачных комплексов Mn (II) в конце осаждения образцов В1—В4 приливали раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  в количествах, обеспечивающих полноту осаждения. Осадки отмывали от  $\text{NO}_3^-$ -ионов, сушили при 350 К и прокаливали при 1320 К в течение 8 ч. Синтезированный порошок после помола в шаровой мельнице прессовали в заготовки диаметром 12 мм и толщиной 3—4 мм, а затем спекали при температуре 1570 К в течение 2—16 ч для образцов серии А и 2 ч — для образцов серии В. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение; 40 кВ, 20 мА). При идентификации фаз использовали базу данных JCPDS. Микроструктуру керамики в сколе исследовали на сканирующем электронном микроскопе JСХА Superprobe 733. Перед съемкой на керамические образцы с помощью аппарата Fine Coat, Ion Sputter JFC-1100 (Jeol, Japan) напыляли Au-пленки. Рентгенофлуоресцентный анализ проводили с помощью спектрометра VRA-30 (Carl Zeiss, Jena). Погрешность определения содержания металлов не превышала 0.6 % ат. Количественное содержание  $\text{Mn}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  устанавливали по методике [5]. Электросопротивление поликристаллических образцов измеряли четырехзондовым методом в температурном интервале 77—

370 К. Образцы для исследований вырезали в форме прямоугольных заготовок  $2 \times 3 \times 10$  мм. Контакты наносили путем вжигания серебряной пасты. Магнитосопротивление  $MR$  измеряли в полях до 15 кЭ и определяли как  $MR = (R_0 - R_H)/R_0$ , где  $R_0$  — сопротивление в нулевом, а  $R_H$  — в приложенном внешнем магнитном поле  $H$ .

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, состав всех исследуемых образцов отвечает заданному (в пределах погрешности метода).

Результаты рентгенофазового анализа порошковых образцов манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  в зависимости от условий гомогенизации компонентов и температуры прокаливания в течение 2 ч представлены в табл. 2. Образование фазы типа перовскита при термообработке образцов шихты, полученной при механической гомогенизации компонентов (серия А), начинается при 970 и завершается при 1370 К. На дифрактограммах этих образцов, прокаленных в интервале температур 970—1370 К, кроме исходных компонентов ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ), продуктов гидратации  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{La}(\text{OH})_3$ ), а также продуктов диссоциации  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{SrO}$ ), присутствует только фаза перовскита и небольшое количество фазы  $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$  с гексагональной структурой (пр.гр.  $P6_3/mmc$ ), которая в процессе термообработки трансформируется в структуру типа перовскита  $\beta$ - $\text{SrMnO}_3$  (пр.гр.  $Pm3m$ ) [6]. Известно [6—9], что при синтезе материалов системы  $\text{Mn}-\{\text{Ca}, \text{Sr}\}-\text{O}$  образуется большое количество промежуточных соединений. Авторами работы [10] при синтезе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  глициннитратным методом были обнаружены малые количества промежуточных фаз  $(\text{La}, \text{Sr})\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{MnO}_4$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Наличие таких фаз в образцах серии А нами не обнаружено (рис. 1, а, б и рис. 2). Как следует из рис. 2, на котором представлены фрагменты дифрактограмм образцов  $0.35\text{La}_2\text{O}_3-0.3\text{SrCO}_3-0.5\text{Mn}_2\text{O}_3$  (А), прокаленных при 1320 К в кинетическом режиме, образование перовскитной фазы в этих условиях происходит с большой скоростью. Так, перовскит является основной фазой при термообработке в течение 5—7 мин, а в течение 90 мин процесс его образования завершается. Из анализа количественного соотношения фаз следует, что заметное взаимодействие оксидов лантана и марганца начинается при температуре  $\sim 1170$  К, то есть первичная фаза со структурой перовскита обогащена  $\text{SrMnO}_3$ . Очевидно, что  $\text{LaMnO}_3$ , об-

Т а б л и ц а 2

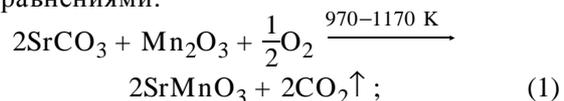
**Фазовый состав порошковых образцов манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm g}$  в зависимости от условий гомогенизации компонентов и температуры прокаливания (2 ч)\***

T, K	$0.35\text{La}_2\text{O}_3-0.3\text{SrCO}_3-0.5\text{Mn}_2\text{O}_3$ (A)**	$0.35\text{La}_2(\text{CO}_3)_3-0.3\text{SrCO}_3-\text{MnCO}_3$ (B1, B2)***	$0.7\text{La}(\text{OH})_3-0.3\text{SrCO}_3-\text{MnCO}_3$ (B3)	$0.35\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3-0.3\text{SrC}_2\text{O}_4-\text{MnOOH}$ (B4)****
970	$\text{Mn}_2\text{O}_3(100)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(78)$ , $\text{SrCO}_3(57)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(32)$ *****, $\text{SrO}(32)$ , P(8), $\text{SrMnO}_3(8)$	P(100), $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(44)$ , $\text{Sr}_2\text{MnO}_5(32)$ , $\text{Sr}_2\text{MnO}_4(16)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3(14)$ , $\text{SrCO}_3(3)$	P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(16)$ , $\text{Sr}_2\text{MnO}_4(6)$ , $\text{SrCO}_3(6)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(4)$	P(100), $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(90)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3(64)$ , $\text{SrCO}_3(28)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(21)$
1070	$\text{La}_2\text{O}_3(100)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3(97)$ , P(72), $\alpha\text{-SrMnO}_3(13)$	P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(12)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(11)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3(9)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(7)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(5)$	P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(8)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(7)$ , $\text{SrCO}_3(3)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(1.5)$	P(100), $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(67)$ , $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(33)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3(23)$ , $\text{SrCO}_3(20)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(11)$
1170	P(100), $\text{Mn}_2\text{O}_3(33)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(14)$ , $\alpha\text{-SrMnO}_3(5)$ , $\text{SrCO}_3(3)$ , $\text{SrO}(3)$	P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(7)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(4)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(4)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(1)$	P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(6)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(7)$ , $\text{SrCO}_3(1)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(1)$	P(100), $\text{La}(\text{OH})_3(21)$ , $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(9)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(7)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(1)$
1270	P(100), $\text{La}_2\text{O}_3(11)$ , $\alpha\text{-SrMnO}_3(3)$ , $\text{Mn}_3\text{O}_4(1.5)$	P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(4)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(2)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(0.7)$	P(100), $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(6)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(1)$	P(100), $\text{La}(\text{OH})_3(8)$ , $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(5)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(3)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(0.7)$
1320	P(100), $\text{La}_2\text{O}_3$ (следы)	—	—	—
1370	P(100)	P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(4)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(1.7)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(0.6)$	P(100), $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(6)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(1)$	P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(2.5)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(1.5)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(1)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (следы)
1470	То же	P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(3)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(1.2)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(0.6)$	P(100), $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(4)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(1)$	P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(2)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(1)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(0.5)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(0.5)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (следы)
1570	То же	P(100), $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(1)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (следы)	P(100), $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(3)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(0.5)$	P(100), $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(0.8)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (следы)
1620	То же	P(100)	P(100)	P(100)

\* Цифры в скобках — относительная интенсивность наибольших рефлексов соответствующих фаз в %; \*\* маркировка исходной шихты при механическом перемешивании — А, при химическом осаждении — идентична маркировке объемных образцов в табл. 1; \*\*\* дифрактограммы образцов B1 и B2 практически идентичны; \*\*\*\* фазовый состав исходной шихты установлен рентгенографически; \*\*\*\*\* появление  $\text{La}(\text{OH})_3$  связано с поглощением  $\text{La}_2\text{O}_3$  воды из воздуха при хранении прокаленного образца в период от термообработки до рентгеновской съемки; P — перовскит.

разующийся в интервале температур 1170—1370 К, взаимодействует со  $\text{SrMnO}_3$  с образованием твердых растворов манганитов лантана и стронция. Процесс образования  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm y}$  при стехиометрическом соотношении ка-

тионов  $(\text{La}+\text{Sr})/\text{Mn}=1$  можно описать следующими уравнениями:



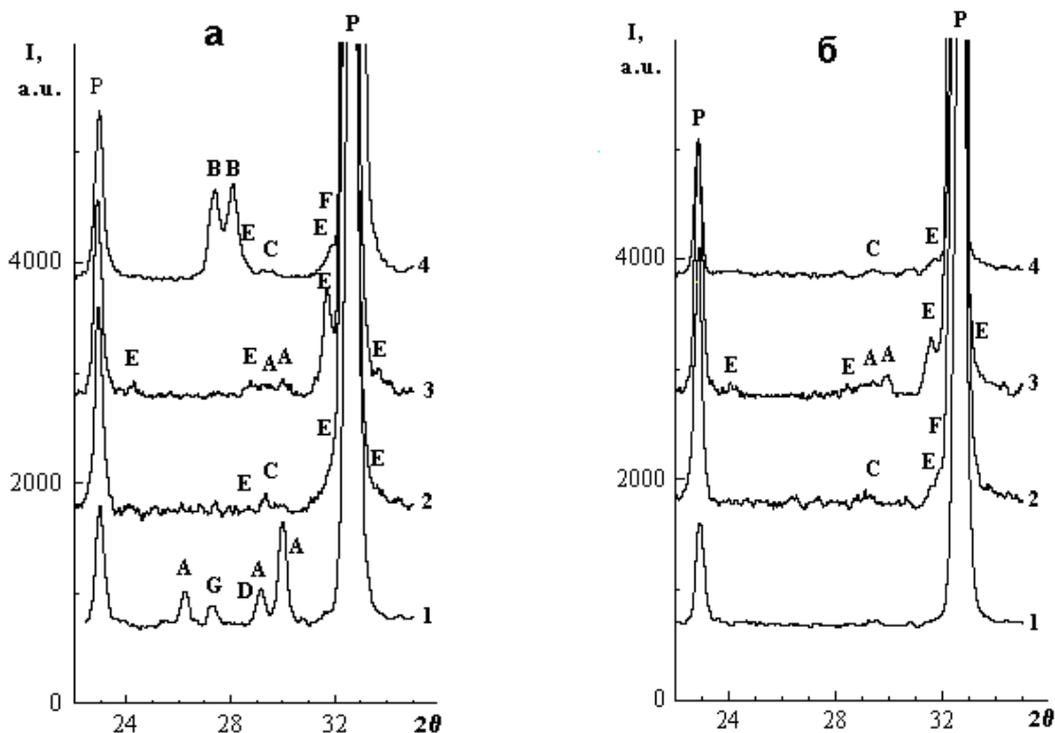
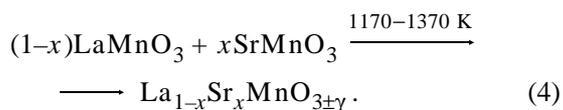
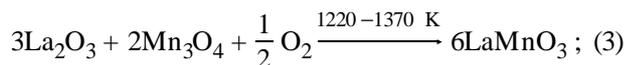
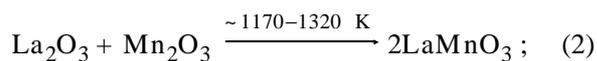


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм порошков  $0.35\text{La}_2\text{O}_3-0.3\text{SrCO}_3-0.5\text{Mn}_2\text{O}_3$ , прокаленных при температурах 1270 (а) и 1570 К (б) при различных условиях гомогенизации: 1 — А; 2 — В1, В2; 3 — В3; 4 — В4 (здесь и далее использована маркировка образцов, приведенная в табл. 1). А —  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; В —  $\text{La}(\text{OH})_3$ ; С —  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ; D —  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; E —  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ ; F —  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ; G —  $\alpha\text{-SrMnO}_3$ ; P — перовскит.



При всех исследуемых способах химической гомогенизации компонентов (серия В) образование фазы перовскита также начинается при температуре 970 К. Высокая активность получающейся в этих условиях шихты обеспечивает весьма интенсивное, особенно для образцов В3, образование фазы перовскита. Так, при грубой оценке выход фазы перовскита при температурах 970 и 1270 К для образцов А, В1—В2, В3 и В4 составляет ~ 7, 40, 70, 30 и 80, 90, 90, 90 % соответственно. Очевидно, что при повышении температуры выше 1270 К для образцов серии В образование перовскита лимитируется как промежуточной фазой термостабильного монооксидкарбоната лантана ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ), об-

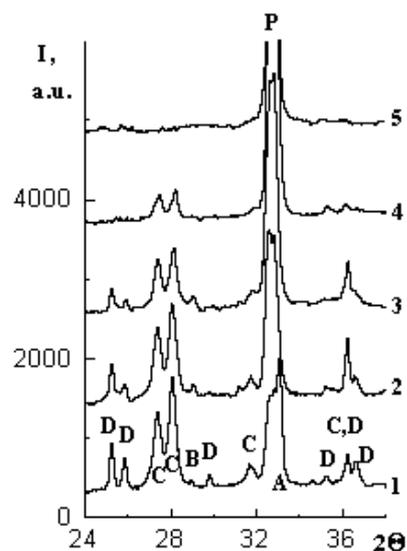


Рис. 2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм порошков  $0.35\text{La}_2\text{O}_3-0.3\text{SrCO}_3-0.5\text{Mn}_2\text{O}_3$ , прокаленных при температуре 1320 К в кинетическом режиме: 1 — 3 мин; 2 — 5; 3 — 7; 4 — 15; 5 — 90 мин. А —  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; В —  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; С —  $\text{La}(\text{OH})_3$ ; D —  $\text{SrCO}_3$ ; P — перовскит.

разрушающегося при термическом разложении карбонатов (B1, B2) и оксалата лантана (B4) [11], так и побочными фазами  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$  и  $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4$  (см. табл. 2). Образующаяся при 970 К  $\beta$ -модификация  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  характеризуется перовскитоподобной структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , аналогичной структуре  $\text{La}_2\text{MnO}_4$ , что создает условия для образования твердых растворов замещения типа  $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4$  (для к.ч.=9  $R_{\text{Sr}^{+2}}=1.310$ ,  $R_{\text{La}^{+3}}=1.216$ ) [2, 10]. Как следует из анализа табл. 2, образование перовскита при термообработке образцов серии В сопровождается реакциями (1), (2), (4), проходящими в интервале температур 970—1170 К, а также более сложными и более медленными процессами взаимодействия, приводящими к образованию  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  в интервале температур  $\sim 1270$ – $1620$  К. Следует отметить, что при термообработке шихты В, спрессованной в брикеты, побочные фазы исчезают уже при 1570 К.

В табл. 3 представлены результаты исследования влияния условий синтеза на степень окисления марганца (количественное содержание  $\text{Mn}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  и рассчитанные на основании этих результатов формальный заряд марганца (ФЗ Mn) и коэффициент нестехиометрии  $\gamma$ ). Как следует из табл. 3, степень окисления марганца в зависимости от способа получения манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  для образцов A1—A4 и B1—B3 практически не изменяется (ФЗ Mn = 3.41—3.42;  $\gamma = 0.055$ — $0.06$ ). Это подтверждает наши выводы о достижении равновесия  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  в процессе термообработки ман-

ганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ ,  $T \leq 1520$  К [1]. Более низкую степень окисления в образце B4 (ФЗ Mn = 3.34,  $\gamma = 0.02$ ) можно объяснить реализацией вос-

Т а б л и ц а 3

**Влияние условий образования манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  на степень окисления Mn**

Образец	$\text{Mn}_{\text{общ}}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Mn}^{4+}$	ФЗ Mn	$\gamma$
	%				
A1	24.4	14.35	10.05	3.42	0.060
A2	24.4	14.35	10.05	3.42	0.060
A3	24.4	14.4	9.98	3.41	0.055
A4	24.4	14.4	9.98	3.41	0.055
B1	24.4	14.4	10.0	3.41	0.055
B2	24.4	14.4	10.0	3.41	0.055
B3	24.4	14.4	10.0	3.41	0.055
B4	24.6	16.3	8.3	3.34	0.020

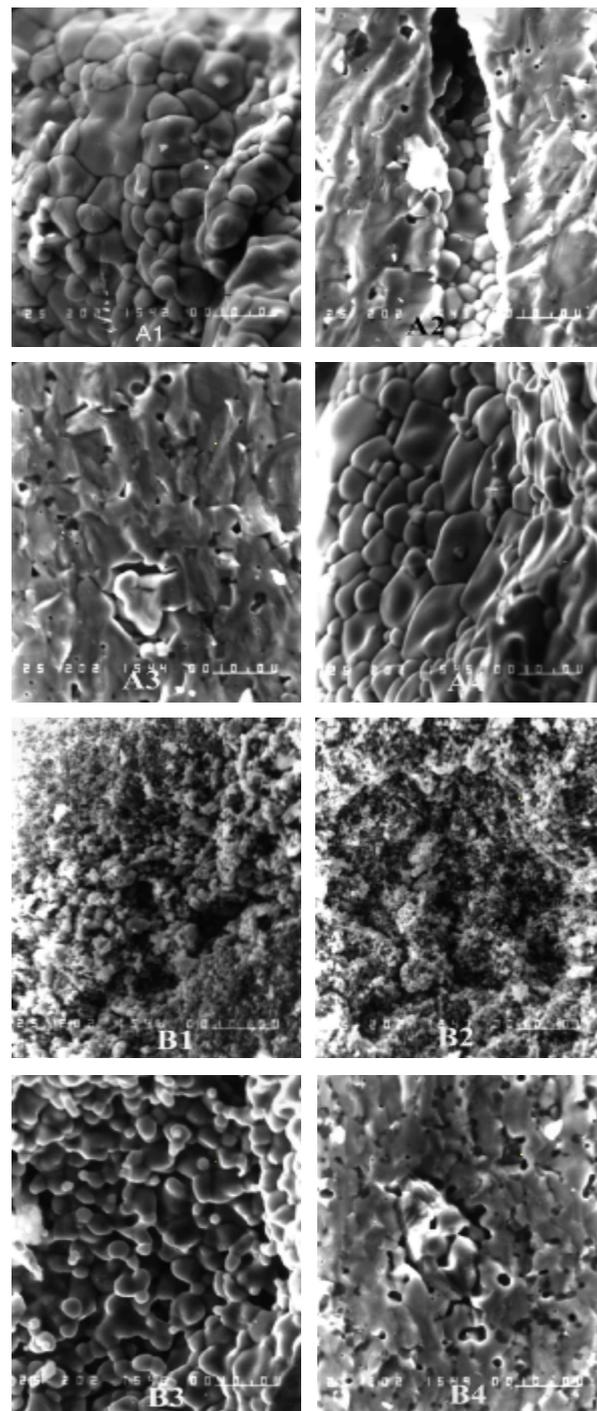


Рис. 3. Микрофотографии образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , полученных разными способами: A1—A4 — механическое смешивание; B1—B4 — химическое осаждение компонентов.

становительной среды в объеме шихты, обусловленной термическим разложением исходного оксалата лантана согласно уравнению [11]:



На рис. 3 приведены микрофотографии образцов, полученных при указанных выше условиях (табл. 1). При карбонатном способе (образцы В1, В2) микроструктура мелкозернистая и однородная ( $D=0.1\text{--}0.15\ \mu\text{м}$ ), при карбонатно-гидроксидном (образец В3)  $D$  изменяется от 0.15 до 0.7  $\mu\text{м}$ , при оксалатном (образец В4) — микроструктура крупноблочная с размытыми границами зерен. Микроструктура последнего визуально похожа на микроструктуру образцов, полученных с использованием механического смешивания компонентов (образцы А2 и А3). Из анализа микроструктур образцов А1—А4 следует, что увеличение продолжительности предварительного обжига способствует формированию однородной микроструктуры (образцы А2, А3), увеличение же времени спекания приводит к усилению процессов рекристаллизации и появлению очень больших зерен и неоднородной микроструктуры с  $D=0.2\text{--}2\ \mu\text{м}$  (образец А4). На рис. 4 и 5 показаны температурные зависимости электро- (а) и магнитосопротивления (б) образцов серий А и В соответственно (см. табл. 1). Из рис. 4 следует, что продолжительная термообработка в два этапа с промежуточным перетирированием способствует сдвигу температуры, при которой достигается максимальное значение удельного сопротивления ( $\rho$ ) на 40 К ( $T_{\text{max}}=342\ \text{К}$ ), что очень важно для расширения рабочего диапазона температур при практическом применении манганитов. Дальнейшее увеличение времени как синтеза, так и

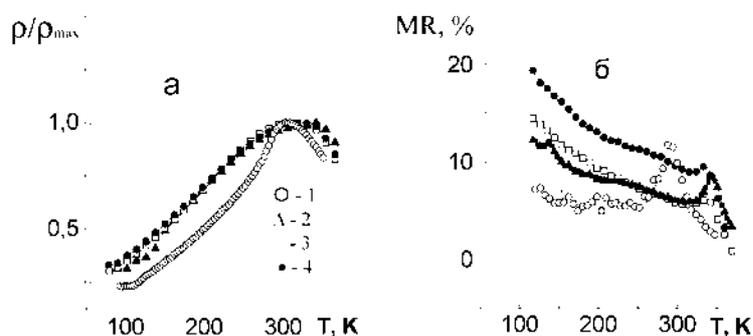


Рис. 4. Температурная зависимость нормированного электросопротивления (а) и магнитосопротивления (б) образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , полученных керамическим методом при разных условиях термообработки: 1 — А1; 2 — А2; 3 — А3; 4 — А4.

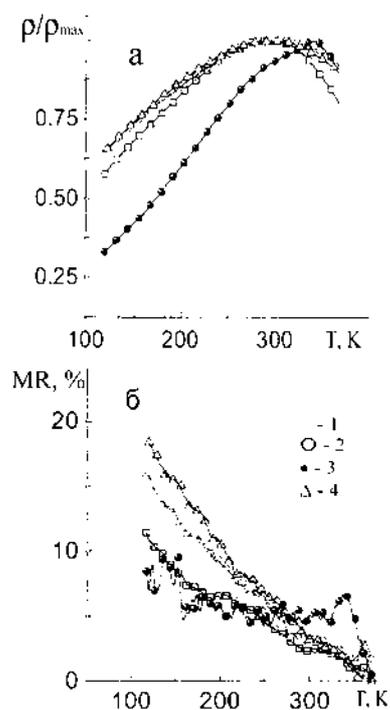


Рис. 5. Температурная зависимость нормированного электросопротивления (а) и магнитосопротивления (б) образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , полученных химическими методами: 1 — В1; 2 — В2; 3 — В3; 4 — В4.

спекания, на зависимость  $\rho\text{--}T$  и  $MR\text{--}T$  практически не влияет (рис. 4). Лучшие результаты получены на образце В3 (карбонатно-гидроксидный способ). Зависимости  $\rho/\rho_{\text{max}}\text{--}T$  и  $MR\text{--}T$  образцов В3 практически идентичны соответствующим зависимостям образцов серии А, полученных при оптимальных условиях термообработки (рис. 5). Учитывая более продолжительную термообработку (см. табл. 1) и сложность получения стехиометрических соединений при механическом смешивании компонентов, а также отсутствие нежелательной фазы  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , карбонатно-гидроксидный метод (образец В3) можно считать перспективным при синтезе магниторезистивных материалов на основе  $\text{LaMnO}_3$ . Кроме того, из практики получения керамических материалов известно, что даже незначительное изменение условий синтеза на отдельном этапе может вызвать их существенное изменение на последующих. В рамках же данной работы сравнение вариантов гомогенизации компонентов проведе-

но при одинаковых условиях спекания.

Таким образом, образование небольшого количества побочных фаз  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$  и  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  при термообработке химически осажденных компонентов лимитирует процесс образования однофазного перовскита. Степень окисления марганца в манганитах  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  практически не зависит от условий синтеза. Химическое осаждение компонентов также, как и длительная термообработка механически смешанных компонентов, способствует образованию однородной микроструктуры. Гидроксидно-карбонатный метод перспективен при синтезе сложных магниторезистивных материалов на основе  $\text{LaMnO}_3$ .

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено вплив умов синтезу на фазові перетворення, структурні особливості, микроструктуру та магніторезистивні властивості манганітів  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ . Визначено фазові співвідношення і послідовність твердофазних реакцій при синтезі стехіометричних манганітів ((La+Sr)/Mn=1) в залежності від умов гомогенізації компонентів (механічне змішування та хімічне осадження). Показано, що хімічне осадження компонентів також, як і довготривала термообробка їх механічної суміші, сприяє утворенню однофазної микроструктури.

**SUMMARY.** The effect of synthesis conditions on the phase transformations, structural features, microstructure and magnetoresistive properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев  
Институт магнетизма НАН Украины, Киев

Поступила 05.05.2004

УДК 535.37:541.49:546.65

**В.П. Антонович, С.Б. Мешкова, К.И. Турта, Д.Н. Продиус, В.М. Меракре, А.В. Кириак**

## **СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ $\text{Fe}_3\text{LnO}_2$ С АНИОНАМИ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ \***

В УФ-, видимой и ближней ИК-областях изучены спектры диффузного отражения твердых образцов и спектры поглощения водных растворов трихлорацетатов (ТХА) лантанидов (Ln) и железа (III), а также их четырехъядерных кластеров  $\text{Fe}_3\text{LnO}_2$ , включающих тетрагидрофуран (ТНФ). В аналогичных условиях рассмотрены спектры 4f-люминесценции лантанидов в этих соединениях. Установлено тушащее действие  $\text{Fe}(\text{III})$  на интенсивность люминесценции ионов европия (III), самария (III) и неодима (III).

\* Работа выполнена в рамках гранта INTAS-2000-00565.

© В.П. Антонович, С.Б. Мешкова, К.И. Турта, Д.Н. Продиус, В.М. Меракре, А.В. Кириак, 2005

manganites has been investigated. Phase ratios and sequence of solid-state reactions during the synthesis of stoichiometric manganites ((La+Sr)/Mn=1) for different conditions of components homogenization (mechanical mixing and chemical precipitation) have been determined. Chemical precipitation of components as well as prolonged heat treatment of mechanically mixed components has been shown to favor in the formation of homogeneous microstructure.

1. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Пашкова Е.В., и др. // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 2. -С. 212—222.
2. Черепанов В.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Екатеринбург, 2001.
3. Роде Е.И. Кислородные соединения марганца. -М.: Изд.-во АН СССР, 1952.
4. Лукин Е.С. Огнеупоры и техническая керамика. -1996. -№ 9. -С. 2—10.
5. Методика определения марганца двуокиси для химических источников тока. ТУ ГОСТ 25823-83.
6. Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Voronin V.I. // J. Solid State Chem. -1997. -**134**. -Р. 38—44.
7. Слободин Б.В., Васильев В.Г., Носов А.П. // Журн. неорган. химии. -1997. -**42**, № 10. -С. 1602—1604.
8. Majewski P., Eppe L., Aldinger F. // J. Amer. Cer. Soc. -2000. -**83**, № 6. -Р. 1513—1517.
9. Powder Diffraction File, 1997. - PDF-2, Database Sets. -Р. 1—47.
10. Zheng F., Pederson L.R. // J. Electrochem. Soc. -1999. -**146**, № 8. -Р. 2810—2816.
11. Комиссарова П.И., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты. -М.: Наука, 1984.