

УДК 546.714-383

СИНТЕЗ МАНГАНИТА СОСТАВА $\text{Nd}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОЙ И МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТОК

С.В. Хороненкова*, А.Е. Чеканова, Е.А. Еремина

*(кафедра неорганической химии; e-mail: chor@chemist.com,
eremina@inorg.chem.msu.ru)*

Манганит состава $\text{Nd}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ получен при помощи механохимической обработки и последующего отжига из оксидов и карбонатов соответствующих металлов, а также из смеси нитратов, предварительно подвергнутой кратковременному микроволновому воздействию. Проведено сравнение с синтезом конечной фазы стандартным твердофазным методом и путем изотермического отжига образца с микроволновой предысторией соответственно. Показано, что использование СВЧ-обработки и помола в планетарной мельнице позволяет уменьшить продолжительность и температуру синтеза.

В настоящее время перовскитоподобные материалы состава $\text{R}_x\text{M}_{1-x}\text{MnO}_3$ (R – редкоземельный, M – щелочноземельный металлы) представляют большой теоретический и практический интерес. Эти соединения семейства манганитов, обладающие эффектом гигантского магнетосопротивления, широко востребованы в прикладной науке благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам [1–4]. Существует много методов синтеза подобных веществ, однако наиболее часто используемые из них имеют ряд недостатков. Стандартный керамический метод требует обеспечения высоких температур синтеза, гомогенизации промежуточных продуктов и длительного времени отжига. Для криохимического метода, не всегда доступного технически, требуется тщательное приготовление растворов.

Существующее положение приводит к необходимости создания новых, более эффективных методик синтеза. В последнее время все больший интерес вызывает механохимический метод получения подобных веществ, лишенный ряда недостатков методов-предшественников и сохраняющий некоторые их достоинства [5–9]. Этот способ позволяет уменьшить время и температуру синтеза продукта путем помола смеси исходных порошков оксидов в высокоэнергетической шаровой мельнице или в вибромельнице при комнатной температуре [7–9]. В литературе также имеются данные об использовании микроволновой

обработки, позволяющей на несколько порядков увеличить скорость реакций в твердой фазе, для синтеза соединений состава $\text{R}_{0,7}\text{M}_{0,3}\text{MnO}_3$ [10–11].

Известно, что физико-химические характеристики манганитов $\text{R}_x\text{M}_{1-x}\text{MnO}_3$, определяющиеся величиной x , оптимальны при $x = 0,7$ [12, 13]. Поскольку возник интерес исследователей к проблеме барийсодержащих манганитов [13–16], в работе был опробован метод синтеза соединения $\text{Nd}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ (NBМ₃) с использованием как микроволновой, так и механической обработки.

Методика эксперимента

Для получения образца I была проведена предварительная микроволновая обработка стехиометрической смеси водных растворов нитратов $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”) и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (“ч.д.а.”) с использованием печи “Samsung M1712R” (подводимая мощность 700 Вт, максимальная выходная мощность 850 Вт, частота излучения 2,45 ГГц).

Взвешивание проводили на аналитических весах “Sartorius” (точность до 0,0001 г). Для предотвращения плавления нитрата марганца ($T_{\text{пл}} = 25,8^\circ\text{C}$) в процессе взвешивания соль предварительно выдерживали в морозильной камере бытового холодильника. Навески нитратов в небольших объемах воды нагревали до полного растворения кристаллогидратов. Микроволновую обработку водного раствора нитратов проводили на протяжении приблизительно

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.

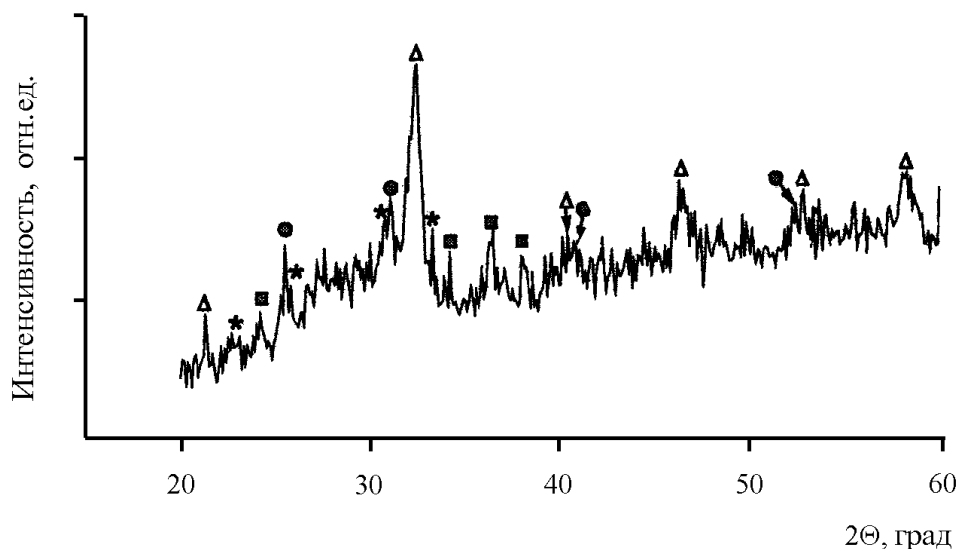


Рис. 1. Рентгенограмма смеси, подвергнутой кратковременному действию СВЧ-излучения. Фазы: Δ – NBm_3 , * – NdMnO_3 , \bullet – BaMnO_3 , \blacksquare – MnO_2

1 мин до закипания раствора и затем 2–3 мин до прекращения выделения NO_2 .

В качестве образца II была использована смесь Nd_2O_3 , Mn_2O_3 и BaCO_3 . Оксид неодима получали разложением нитрата $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в следующем температурном режиме: нагревание при 600°C на газовой горелке для удаления воды и NO_2 , затем нагревание при температуре 750°C в печи в течение 24 ч. Однофазность Nd_2O_3 была подтверждена методом РФА.

Образец I подвергли механической обработке с использованием вибрмельницы шейкерного типа SPEX с агатовым барабаном и шарами (диаметр шаров 10 мм, среднее ускорение 7–8 g) в течение 0,25; 1; 2 и 3 ч (серия I). Аналогичным способом при обработке проб образца II в течение 1; 3; 5; 7 и 10 ч была получена серия II. Также был проведен отжиг образца I при 900°C в течение 2, 4, 6, 8 и 24 ч, при 1030°C – в течение 2,4 и 24 ч. На заключительном этапе эксперимента образцы серий I и II были перетерты под слоем ацетона и изотермически отожжены при температуре 900°C в течение 1 и 2 ч. В результате были получены образцы серии I' и II' соответственно.

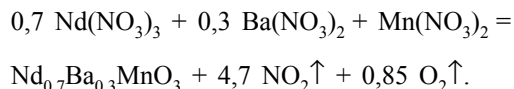
Для изучения кислородной стехиометрии образцов применяли метод йодометрического титрования. Выделившийся после растворения навески в концентрированной соляной кислоте в токе аргона Cl_2 пропускали через основную и контрольную склянки, содер-

жащие 10%-й раствор иодида калия. Образовавшийся йод титровали с крахмалом раствором тиосульфата натрия с концентрацией 0,05 моль/л.

Пробы образцов были изучены методами рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение) и растровой электронной микроскопии JEM-2000 FXII (ускоряющее напряжение на катоде LaB_6 200 кВ, увеличение в 10 000 раз). Катионный состав образцов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа "JEOL JSM-840A" (ускоряющее напряжение 20 кВ).

Обсуждение результатов

При обработке раствора нитратов в СВЧ-печи наблюдали бурное кипение смеси из-за выделения газа по реакции:



После прекращения выделения газа в чашке образовалось черное пористое вещество, обладающее металлическим блеском (образец I), на поверхности которого наблюдались яркие вспышки пламени. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что образец I представляет собой смесь плохо закристаллизованных фаз (рис. 1); среди них помимо синтезируемой фазы NBm_3 присутствуют фазы MnO_2 , BaMnO_3 и NdMnO_3 .

Для улучшения кристаллизации была проведена механохимическая обработка в течение 15 мин; 1; 2

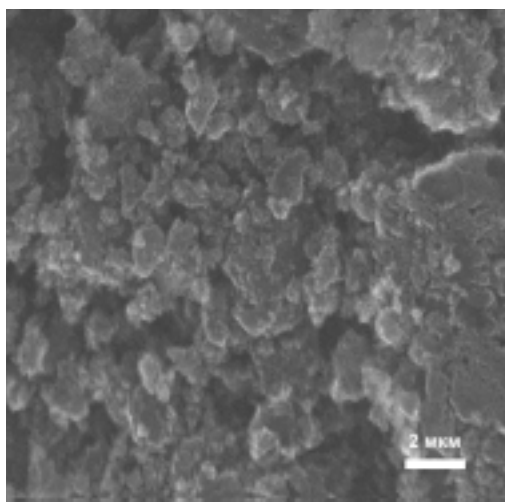


Рис. 2. Микрофотография смеси, подвергнутой кратковременному микроволновому воздействию (увеличение 10000 раз)

и 3 ч, а затем отжиг при 800–900°C (1 и 2 ч). В качестве стандарта сравнения использовали пробу образца I, подвергнутому отжигу в течение 2; 4; 6; 8 и 24 ч при температуре 900°C и в течение 2; 4 и 24 ч при 1030°C. Согласно литературным данным [11], последний режим является достаточным для получения чистого однофазного манганита из образца с микроволновой предысторией.

Анализ микрофотографий образца I показал, что после микроволнового воздействия вещество имеет пористую и рыхлую структуру (рис. 2).

Изучение рентгенограмм образцов серии I показало, что одной механохимической обработки для получения чистой фазы недостаточно, однако было четко видно уширение пиков на рентгенограммах при увеличении времени помола, что согласуется с утверждением об уменьшении размеров агрегатов при механическом воздействии.

Последующий отжиг в течение 1 ч при температурах 800 и 900°C, а также при 800°C в течение 2 ч не позволил получить чистую фазу. По мере увеличения температуры и времени отжига происходило возрастание доли фазы NbM_3 , сокращение доли примесных фаз, рост интенсивностей рефлексов, а также их сужение, т.е. увеличение размеров агрегатов. Чистую фазу удалось получить при отжиге образца после двухчасового помола при 900°C в течение 2 ч (рис. 3). После 1 ч механохимической обработки наблюдали присутствие некоторого количества фазы $NdMnO_3$, а также небольшую аморфизацию вещества.

В условиях отсутствия обработки в планетарной мельнице чистый однофазный образец был получен лишь после 2 ч отжига при 1030°C, отжиг при

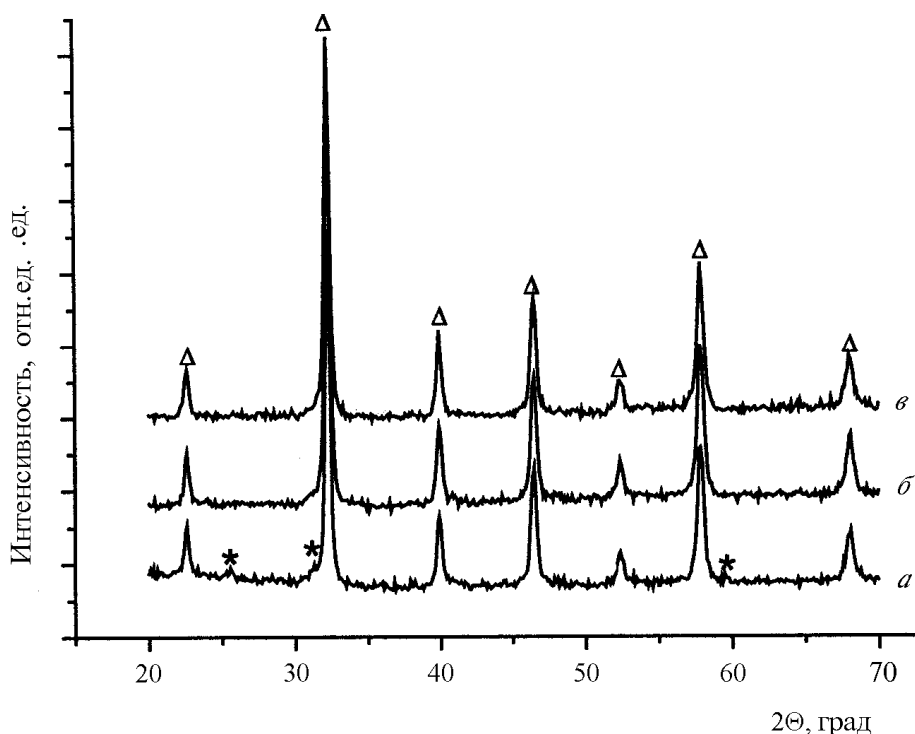


Рис. 3. РФА образцов с микроволновой предысторией, отожженных при 900°C в течение 2 ч, после механохимической обработки (ч): а – 1, б – 2, в – 3 (Δ – NbM_3 , * – $NdMnO_3$)

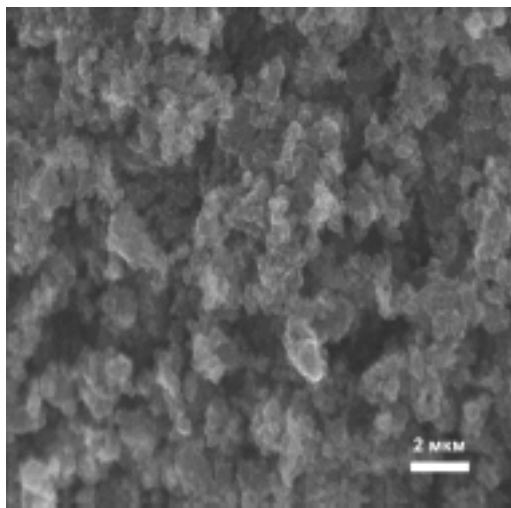


Рис. 4. Микрофотография образца, подвергнутого микроволновой обработке и отожженного при 1030°C в течение 24 ч

900°C даже в течение суток не позволил избавиться от примесей. При дальнейшем спекании при 1030°C (24 ч) образец не претерпевает изменений, что свидетельствует о некоторой термической стабильности.

Анализ микрофотографий образцов с микроволновой предысторией позволил установить, что после проведения спекания наблюдается улучшение

микроструктуры образца (рис. 4).

Как было выяснено при анализе рентгенограмм, механохимическая обработка смеси Nd_2O_3 , Mn_2O_3 и BaCO_3 (образец II) привела к появлению пиков конечной фазы наряду с фазами, аналогичными для образца с микроволновой предысторией. Однако в данном случае режим синтеза однофазного соединения таков: 5 ч механохимической обработки с последующим изотермическим отжигом при 900°C в течение 2 ч (рис. 5).

Как было показано ранее [15], синтез чистой фазы NBM_3 из оксидов марганца, неодима и карбоната бария возможен в случае отжига в таблетках при температуре 1400°C в течение 12 ч после двухчасового разложения исходной смеси при 900°C [13].

Расчет параметров элементарных ячеек показал, что все синтезированные манганиты имеют структуру неискаженного перовскита с $a = 3,908 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Найденное с использованием данных йодометрического титрования содержание кислорода не зависит от метода синтеза, является стехиометрическим в пределах ошибки и составляет $2,99 \pm 0,02$.

Для анализа катионного состава были использованы однофазные образцы с микроволновой предысторией (кратковременная обработка). Образец, подвергнутый механохимической обработке (2 ч) и

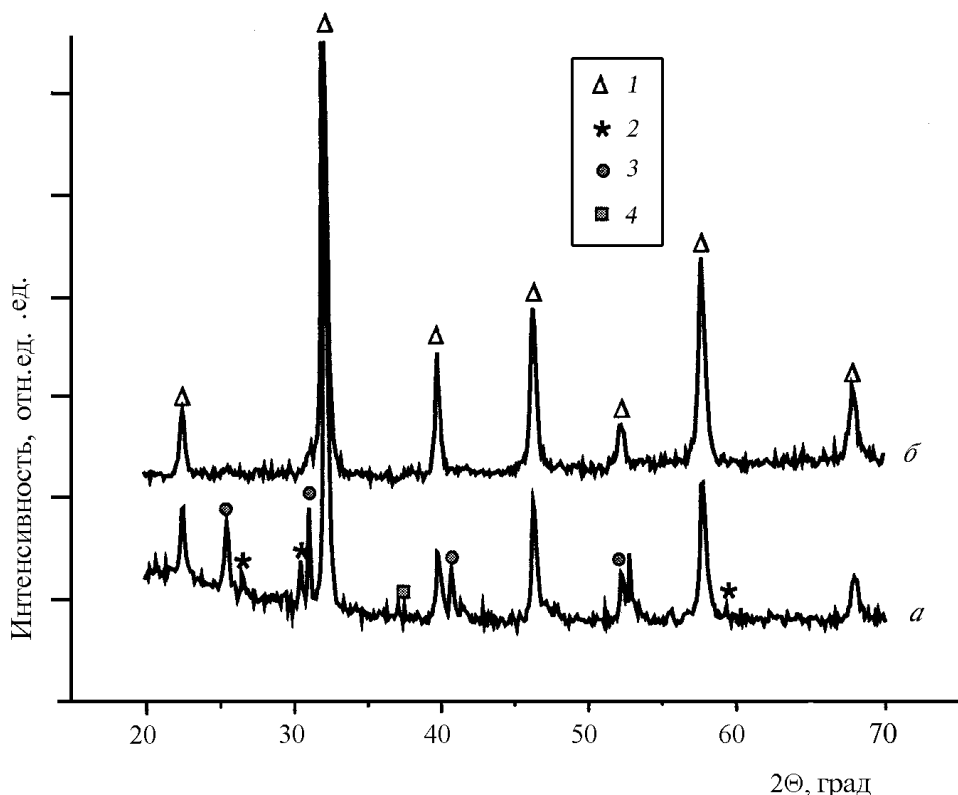


Рис. 5. РФА образцов, отожженных при 900°C в течение 2 ч, после *a* – 2, *b* – 5 ч помолы: 1 – NBM_3 , 2 – NdMnO_3 , 3 – BaMnO_3 , 4 – MnO_2

отжигу (2 ч, 900°C), имел среднее соотношение катионов Nd : Ba : Mn = 0,700 : 0,307 : 0,987. Образец, подвергнутый изотермическому отжигу после СВЧ-обработки до получения чистой фазы (2 ч, 1030°C), имеет следующий катионный состав: Nd:Ba:Mn = 0,7:0,313:0,972, т.е., учитывая погрешность проведенных измерений, равную 6,3%, можно сделать вывод о том, что катионный состав соединения близок к стехиометрическому.

Таким образом, установлено, что проведение механохимической обработки “сырой” смеси оксидов

и карбонатов перед отжигом позволяет существенно оптимизировать условия стандартного керамического синтеза. Аналогичным образом при проведении предварительной микроволновой обработки в СВЧ-печи можно значительно сократить время и температуру получения конечной чистой фазы. Показано также, что оптимальной в данных условиях для синтеза манганита состава $\text{Nd}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ является последовательность из кратковременной микроволновой, механохимической (2 ч), а затем термической (2 ч, 900°C) обработок.

Авторы выражают свою признательность Ф.М. Спиридонову за помощь в проведении рентгеновских исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Searle C.W., Wong S.T. // Can. J. Phys. 1970. **48**. P. 2023.
2. Heremans J.J., Carris M., Watts S. et al. // J. Appl. Phys. 1997. **81**. P. 4967.
3. Asmitsu A., Morimoto Y., Jomioka Y. et al. // Nature. 1995. **373**. P. 407.
4. Raveau B., Martin C., Maignan A. // J. Alloys Comp. 1998. **275–277**. P. 461.
5. Jin Z., Tang W., Zhang J., Du Y. // J. Magn. Magn. Mater. 1998. **187**. P. 237.
6. Zhang Q., Saito F. // J. Alloys Comp. 2000. **297**. P. 99.
7. Muroi M., Street R., Cormick P.J. // J. Solid State Chem. 2000. **152**. P. 503.
8. Zhang Q., Nakagawa T., Saito F. // J. Alloys Comp. 2000. **308**. P. 121.
9. Isupova L.A., Tsubylya S.V., Kryukova G.N. et al. // Solid State Ionics. 2001. **141**. P. 417.
10. Liu Y.-F., Liu X.-Q., Meng G.-U. // Mat. Letters. 2001. **48**. P. 176.
11. Sahu R.K., Rao M.L., Manoharan S.S. // J. Mater. Sc. 2001. **36**. P. 4099.
12. Лундин Д.А., Еремина Е.А., Олейников Н.Н., Кецко В.А. // Ж. неорг. матер. 2001. **9**. С. 1139.
13. Maignan A., Martin C., Hervieu M. et al. // Solid State Comm. 1998. **107**. P. 363.
14. Troyanchuk I.O., Szymczak H., Trukhanov S.V. et al. // J. Phys.: Cond. Matter. 1999. **11**. P. 8707.
15. Eremina E.A., Lundin D.A., Ketzko V.A., Oleynikov N.N. // Proc. of 6-th Intern. Workshop High-temp. supercond. and Novel Inorg. Mater. engineering. 24–30.06.2001. M., St. Petersburg, P. 33.
16. Troyanchuk I.O., Szymczak H., Trukhanov S.V. et al. // J. Phys.: Cond. Matter. 2003. **10**. P. 1783.

Поступила в редакцию 30.09.03

SYNTHESIS OF THE MANGANITE $\text{Nd}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ USING MICROWAVE AND MECHANOCHEMICAL TREATMENT

S.V. Khoronenkova, A.E. Chekanova, E.A. Eremina

(Division of Inorganic Chemistry)

Manganite $\text{Nd}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ was obtained from the mixture of the corresponding nitrates after short-term microwave processing and from the mixture of Nd_2O_3 , Mn_2O_3 and BaCO_3 by mechanochemical treatment and following isothermal annealing. The comparison of the procedures, described above, with the isothermal annealing of a sample with microwave prehistory and standard solid state method respectively was done. It was shown that the microwave processing allows to decrease the time and the temperature of synthesis of a single phase materials.