

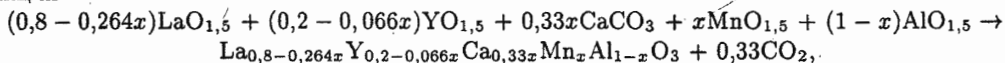
Н. В. Чежина, А. В. Пригаро, Э. В. Бодрицкая

## СИНТЕЗ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(La_{0,8}Y_{0,2})_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ В $La_{0,8}Y_{0,2}AlO_3$

«Гигантская магниторезистивность», проявляемая манганитами лантана, допированными атомами двухвалентных элементов, представляет собой кооперативное явление, связанное с обменными взаимодействиями между атомами марганца в различных валентных состояниях. Изучение магнитного разбавления в системах  $La_{0,67}(Ca, Sr, Ba)_{0,33}MnO_3 - LaAlO_3$  [1–3] показало, что состояние атомов марганца и характер обменных взаимодействий в пределах малых агрегатов существенно зависит от природы диамагнитных атомов, образующих структуру перовскита. Для выяснения влияния диамагнитных атомов на свойства магниторезисторов интересно было бы заменить, хотя бы частично, лантан на другой трехвалентный элемент, например иттрий, имеющий меньший радиус, чем лантан, и, следовательно, сильнее поляризующий электроны атомов кислорода. Подобные эксперименты проводились в работе [4]. Интерес к этой проблеме связан с возможностью изменения свойств путем варьирования состава магниторезисторов. Введение того или иного замещающего катиона в структуру оказывает влияние на геометрию, что особенно ярко отражается в изменении магнитных свойств. Ранее были синтезированы и исследованы твердые растворы  $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$  в  $LaAlO_3$  и измерена их магнитная восприимчивость [1]. Вместе с этим оказалось, что системы с атомами кальция, замещенными на стронций и барий, обладают совершенно особыми свойствами.

В настоящей работе мы попытались проследить характер изменения свойств в системе  $x(La_{0,8}Y_{0,2})_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3 - (1-x)La_{0,8}Y_{0,2}AlO_3$  ( $0,01 \leq x \leq 0,1$ ) и сравнить с уже имеющимися в литературе результатами для твердых растворов  $La_{1-0,33x}Ca_{0,33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$  [1]. Известно, что для каждой системы методика синтеза индивидуальна, и далеко не любой метод позволяет сохранить необходимую стехиометрию. Поэтому основными целями работы были разработка методики синтеза и измерение магнитной восприимчивости твердых растворов. Чтобы осуществить поставленную задачу, были предприняты попытки получения твердых растворов двумя различными способами: керамическим и золь-гельным, наиболее подходящим оказался последний. Попытка синтезировать растворитель  $La_{0,8}Y_{0,2}AlO_3$  керамическим методом не увенчалась успехом. Это, очевидно, связано с низкой стабильностью  $YAlO_3$ , который получается лишь при очень высоких температурах. Тогда была разработана методика золь-гельного синтеза твердых растворов. В ее основу положен метод получения цитратного геля с этиленгликолем, предложенный в [5].

Для синтеза использовались оксиды или карбонаты (в случае кальция) соответствующих металлов. Исходные вещества, взятые в соотношениях, отвечающих уравнению твердофазной реакции



где  $x = 0,01-0,1$ , растворялись в азотной кислоте (1:1) при постоянном нагревании. Образовавшийся раствор дважды разбавлялся дистиллированной водой и упаривался с целью понижения кислотности, что контролировалось с помощью лакмусовой индикаторной бумаги. После упаривания в раствор добавлялись лимонная кислота и этиленгликоль в количествах, рассчитанных по формуле

$$\nu = \sum n_i \nu_i,$$

где  $n_i$  – заряд катиона  $i$ -го металла, устойчивого в водном растворе;  $\nu_i$  – число молей  $i$ -го металла, рассчитанное с учетом данных о количествах исходных реагентов. Суммирование ведется по  $k$ , т.е. по числу металлов, входящих в состав сложного оксида.

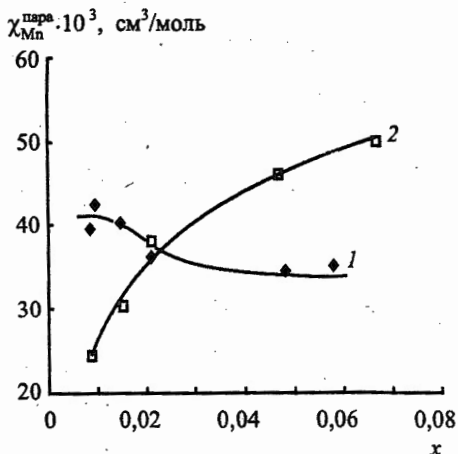


Рис. 1. Зависимость  $\chi_{Mn}^{para}$  от состава изученных твердых растворов при температуре 100 К.

1 -  $La_{0,8-0,264x}Y_{0,2-0,066x}Ca_{0,33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ ;  
 2 -  $La_{1-0,33x}Ca_{0,33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ .

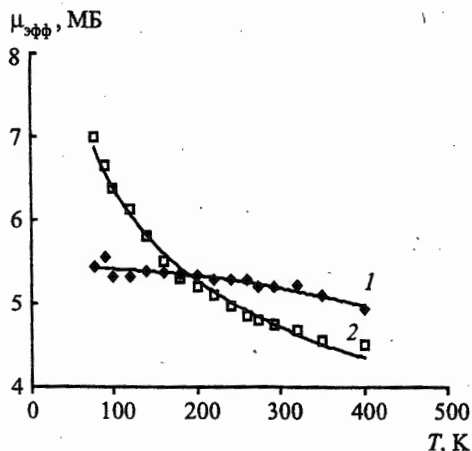


Рис. 2. Зависимость  $\mu_{эфф}$  от температуры для полученных твердых растворов.

1 -  $La_{0,8-0,264x}Y_{0,2-0,066x}Ca_{0,33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$  ( $x = 0,0579$ );  
 2 -  $La_{1-0,33x}Ca_{0,33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$  ( $x = 0,0668$ ).

Раствор нагревался на песчаной бане до превращения его в цитратный гель, который после охлаждения помещался в муфельную печь, где проводилось его термическое разложение. Температура повышалась со скоростью 4 °С/мин от 100 до 800 °С. Полученная высокодисперсная система растиралась до состояния однородного порошка, из которого с помощью пресс-формы из органического стекла готовились таблетки и прокаливались при температуре 1500 °С в течение 50 ч. Рентгенофазовый анализ показал, что в данных условиях удается получить однофазный растворитель  $La_{0,8}Y_{0,2}AlO_3$ , не содержащий никаких примесей, и твердые растворы  $La_{0,8-0,264x}Y_{0,2-0,066x}Ca_{0,33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ .

Содержание марганца в полученных образцах определялось методом атомной абсорбции, как описано в [2]. Магнитная восприимчивость препаратов измерялась по методу Фарадея на установке с чувствительностью  $1 \cdot 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/г в температурном интервале 77–400 К. По результатам измерения магнитной восприимчивости были построены температурные и концентрационные зависимости магнитных характеристик растворов.

На рис. 1 представлены зависимости парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости для твердых растворов  $La_{0,8-0,264x}Y_{0,2-0,066x}Ca_{0,33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$  ( $x = 0,0085$ ; 0,0096; 0,0147; 0,021; 0,0579; 0,061) и  $La_{1-0,33x}Ca_{0,33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ . Из них следует, что замена части атомов лантана на иттрий существенно сказывается на магнитных характеристиках твердых растворов. Так, концентрационные зависимости парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, рассчитанной на 1 моль атомов марганца, характеризуются наличием максимума при  $x \sim 0,02$ . Рост парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости свидетельствует об образовании кластеров с ферромагнитным обменом. Дальнейшее же понижение  $\chi_{Mn}^{para}$  говорит о том, что образуются более крупные агрегаты с антиферромагнитным взаимодействием. Интересно сравнить зависимость  $\mu_{эфф}$  от температуры для твердых растворов, содержащих и не содержащих иттрия. Из рис. 2 видно, что величина  $\mu_{эфф}$  в иттрийсодержащих системах снижается с ростом температуры существенно меньше, т.е. в отличие от лантан-кальциевой системы зависимость  $\mu_{эфф}$  от температуры практически пропадает при введении иттрия в позиции лантана.

## Summary

*Chezhina N. V., Prigaro A. V., Bodritskaya E. V.* Synthesis and magnetic susceptibility of  $(La_{0,8}Y_{0,2})_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$  solid solutions in  $La_{0,8}Y_{0,2}AlO_3$ .

The influence of yttrium introduction into magnetoresisting  $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$  was studied by magnetic dilution method. Magnetic susceptibility data on the  $(La_{0,8}Y_{0,2})_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3 - La_{0,8}Y_{0,2}AlO_3$  solid solution showed that the introduction of yttrium hampers the ferroantiferromagnetic transition in magnetoresistors.

## Литература

1. *Чежина Н. В., Михайлова М. В., Осипова А. С.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 9. С. 1431–1434.
2. *Чежина Н. В., Кузьмич М. В., Дробышев А. И.* // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 2002. Вып. 3 (№ 13). С. 125–127.
3. *Чежина Н. В., Кузьмич М. В.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 5. С. 871–872.
4. *Слободин В. В., Васильев В. Г., Носов А. П.* // Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42, № 10. С. 1602–1604.
5. *Wattiax A., Park J. C., Grenier J. C.* // Comptes Rend. Acad. Sci. (Paris). 1990. Vol. 31. P. 97–99.

Статья поступила в редакцию 30 марта 2004 г.

Е. В. Грибанова, Э. А. Анциферова, И. А. Бушенкова

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ УГЛА СМАЧИВАНИЯ ОТ pH РАСТВОРА ДЛЯ $Al_2O_3$

Настоящее исследование выполнено в рамках проводимого на кафедре коллоидной химии химического факультета СПбГУ изучения закономерностей взаимодействия растворов электролитов, в особенности потенциалопределяющих ионов с поверхностью различных твердых тел.

В данной работе опыты по зависимости угла смачивания от pH раствора проводились на пластинах лейкосапфира, полученных от Петродворцового часового завода. Углы смачивания измерялись методом микрофотографирования сидячей капли, описанным в [1]. Поскольку предварительная обработка поверхности твердого тела может оказать сильное влияние на ее свойства, опыты по смачиванию  $Al_2O_3$  производились при различных способах обработки. Для того чтобы уменьшить модифицирование поверхности активными химическими агентами, мы отказались от обработки концентрированными кислотами, в том числе и хромовой смесью, и щелочами. Для очистки поверхности от возможных органических загрязнений использовался гексан, далее проводилась легкая щелочная обработка 2%-ным раствором соды. Затем пластины  $Al_2O_3$  пропаривались в течение 2 ч над кипящей бидистиллированной водой, после чего на 1–2 мин погружались в  $10^{-2}$  н. раствор  $HNO_3$ , многократно промывались бидистиллятом и снова пропаривались (40 мин). Пластины сушили в вакуумном эксикаторе при температуре 90 °С под водоструйным насосом. После окончания сушки в эксикаторе выпускался воздух, пропущенный для очистки и увлажнения через активированный уголь и дистиллированную воду. Такая обработка поверхности в дальнейшем будет называться «мягкой». Другая серия опытов с  $Al_2O_3$  проводилась при более жесткой обработке поверхности. Ее отличие от мягкого способа состояло в том, что пластины не пропаривались, а кипятились в течение 2 ч в бидистилляте и выдерживались в растворе соды и азотной кислоты 20 и 5–6 мин соответственно.

Прежде чем приступить к основным опытам, была проведена проверка влияния времени приведения пластин после обработки и высушивания в равновесие с парами воды на угол смачивания. Для этого свежеработанные пластины переносились в кювету для измерений и выдерживались до опыта (до нанесения капель воды) различное время. Результаты этих опытов показали, что величина угла смачивания зависит от времени формирования адсорбционной пленки воды на поверхности  $Al_2O_3$ , увеличение которого приводит к значительному его возрастанию. Так, на свежеработанной пластине (сразу после окончания сушки) угол смачивания составлял приблизительно 55°, затем в течение 20–25 мин увеличивался до 64–65°, после чего оставался практически постоянным. Очевидно, именно за это время завершается процесс формирования равновесной при данном давлении паров адсорбционной пленки воды на поверхности  $Al_2O_3$ . Увеличение угла смачивания при этом связано, по-видимому, с уменьшением энтропии при образовании структуры пленки и соответствующим снижением величины удельной свободной энергии границы твердое тело–газ  $\sigma_{SA}$ .

Эти данные согласуются в общем с результатами [2] о зависимости кинетики смачивания от предыстории формирования адсорбционной пленки воды на поверхности стекла. В этой работе было обнаружено, что наименьшее значение статического угла смачивания (наибольшая величина  $\cos \theta$ ) наблюдалось для свежеработанной адсорбционной пленки воды (после разрыва смачивающей). По мере роста времени формирования пленки величина  $\cos \theta$  уменьшалась (угол смачивания становился несколько больше). При этом выявилось и соответствующее понижение энтропии активации смачивания (повышение по абсолютной величине). Аналогичная закономерность была обнаружена Найдичем с сотрудниками [3] при исследовании