

Отчет по десятинедельному практикуму.

Синтез ферритов состава $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$

Выполнили студенты I курса

Постолит И.А.

Манойлов А.И.

Научные руководители

Брылев О.А.

Жиров А.И.

Григорьева А.В.

Трусов Л.А.

Содержание

Введение

Литературный обзор

Экспериментальная часть

Анализ полученных веществ с помощью РФА

Выводы

Благодарности

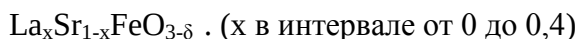
Список литературы

Введение

Десятидневный практикум представился нашему научному коллективу как чрезвычайно полезные и интересные занятия, которые одновременно обучали сразу нескольким важным вещам:

- Во-первых, в ходе практикума происходит получение незаменимого навыка работы с химическим оборудованием в лаборатории
- Во-вторых, практикум – это крошечная научная работа, в ходе которой приобретается опыт самостоятельного исследования малоизвестной для нас области химии
- В третьих, в ходе поставленной задачи происходит обучение такой методике исследования твёрдых тел, как рентгенофазовый анализ

В качестве объекта для исследования нами было выбран феррит следующего типа:



Указанные выше вещества были получены двумя различными методами:

1. Оксалатное осаждение
2. Золь-гель метод

Все полученные вещества были проанализированы с помощью рентгенофазового анализа и, в следствие, результаты РФА были обработаны нами.

Литературный обзор.

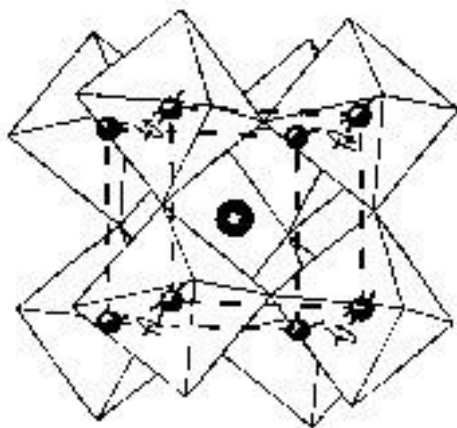
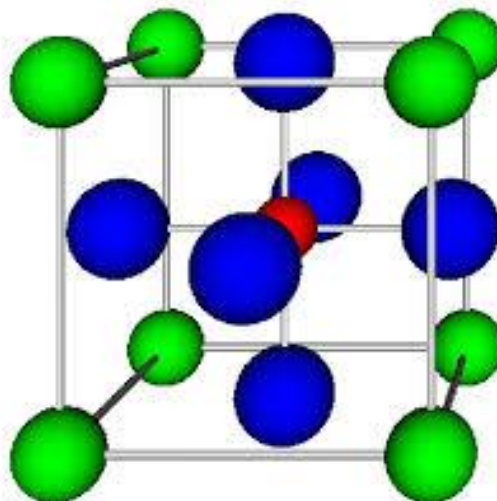
Все полученные вещества являются ферритами. Ферриты — химические соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов, обладающие особыми магнитными (ферромагнетики) свойствами, сочетающие высокую намагниченность и полупроводниковые или диэлектрические свойства, благодаря чему они получили широкое применение как магнитные материалы в радиотехнике, радиоэлектронике, вычислительной технике.

Все полученные нами ферриты являются твердыми растворами. Твёрдые растворы — фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решётке. Способность образовывать твёрдые растворы свойственна всем кристаллическим твёрдым телам. В большинстве случаев она ограничена узкими пределами концентраций. По существу, все кристаллические вещества, считающиеся чистыми, представляют собой твёрдые растворы с очень малым содержанием примесей.

Исследуемые соединения имеют кубическую или орторомбическую элементарную ячейку. Их строение похоже на перовскит. На рисунке ниже изображена элементарная

ячейка этих веществ.

Красным обозначен атом железа. Синим атомы кислорода. А зелёным – атомы лантана (или замещающего его стронция)



Экспериментальная часть.

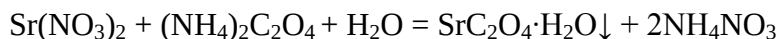
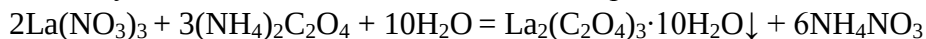
1. Оксалатное осаждение.

Суть метода заключается в достижении высокой степени смешения солей(оксалатов) и последующий их перевод в оксидные прекурсоры (также высокой степени смешения)

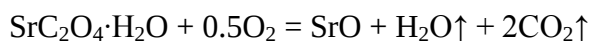
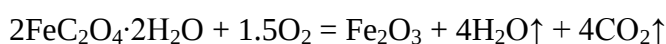
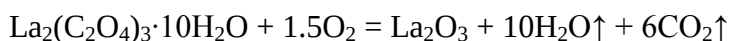
Методика:

Сначала проводим расчет необходимого количества оксалатов каждого из элементов: $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)$. После этого подсчитываем нужное количество веществ,

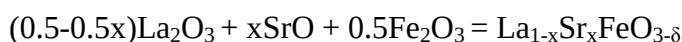
для получения вышеописанных оксидов по реакциям:



Мы получали оксалаты с помощью смешения насыщенных растворов исходных солей. Далее оксалаты подвергались фильтрованию на стеклянном фильтре и сушке при комнатной температуре. Просушенные оксалаты смешивались и перетирались в ступке для лучшей гомогенизации смеси. После производился двухстадийный отжиг. На первой стадии оксалаты разлагались при температуре приблизительно равной 500⁰С до соответствующих оксидов с выделением углекислого газа.



На второй стадии отжига смесь оксидов переходила в необходимые нам твёрдые растворы при температурах от 900 до 1200 градусов.



2. Золь-гель метод

Суть метода заключается в достижении высокой степени смешения катионов в растворе, контролируемом переводе раствора в полимерный гель, удалении полимерной матрицы с образованием оксидного прекурсора и сохранением высокой степени гомогенности.

Методика:

Подготавливались насыщенные растворы солей, включающих необходимые катионы. После растворы смешивались и подвергались действию избытка (примерно четырёхкратный избыток, считая, что кислота 4-х основная) лимонной кислоты. Далее раствор выпаривался, в ходе чего получался полимерный гель, изображённый на рисунке. Данный гель мы подвергли пиролизу, получив оксидный прекурсор с высокой степенью гомогенизации. Далее прекурсор был подвергнут отжигу, как и в оксалатном методе

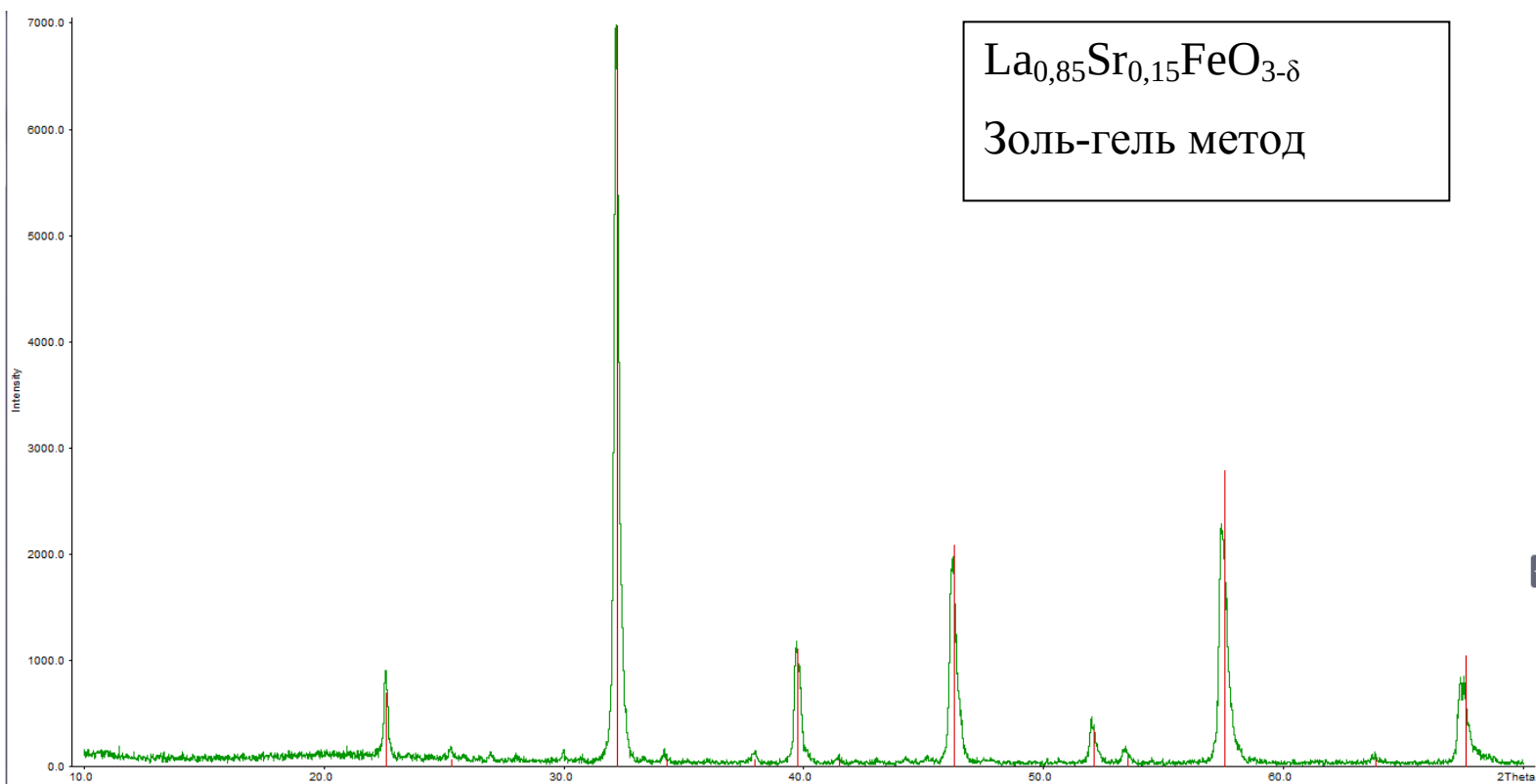


Результаты анализа (в том числе РФА) полученных веществ

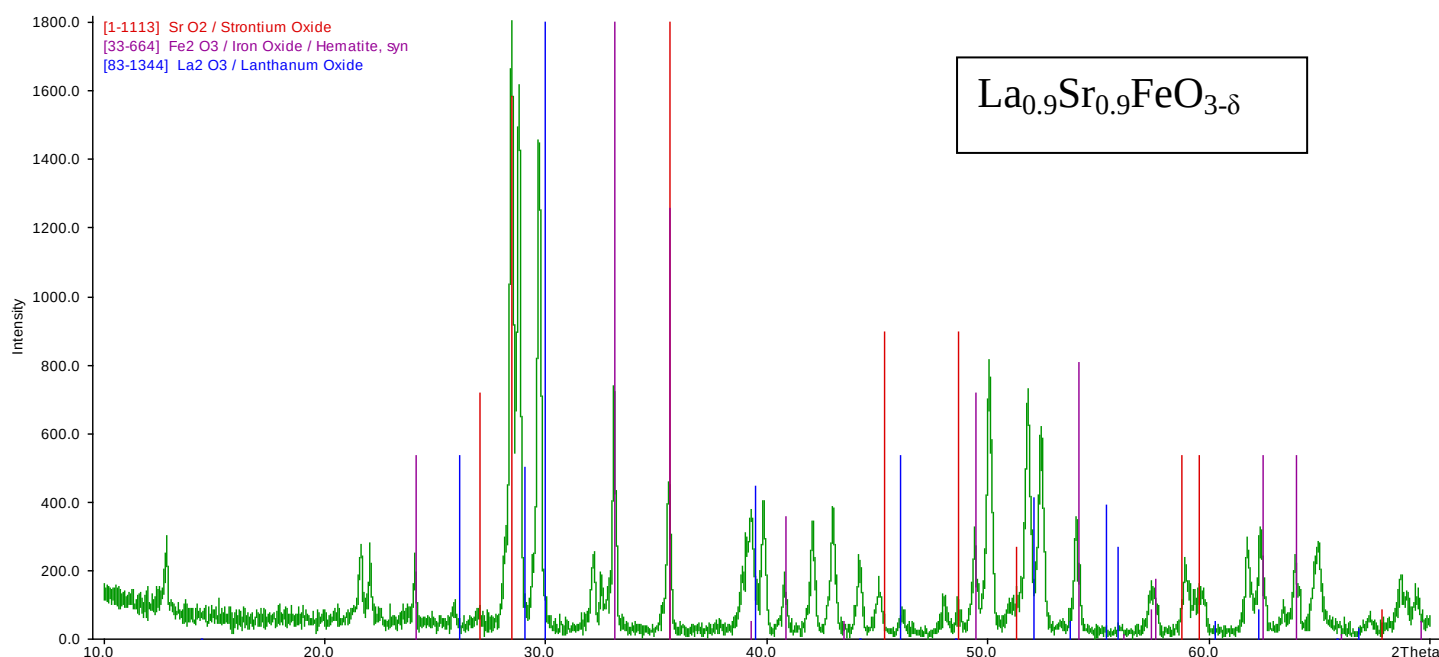


На вид LaFeO_3 - порошок оранжевого цвета. При замещении даже небольшого количества атомов лантана на стронций цвет вещества переходит в серый, а затем в чёрный.

Убедиться в том, что мы получили именно требуемые вещества, а так же определить возможные примеси и рассчитать параметры решёток можно с помощью рентгенофазового анализа.



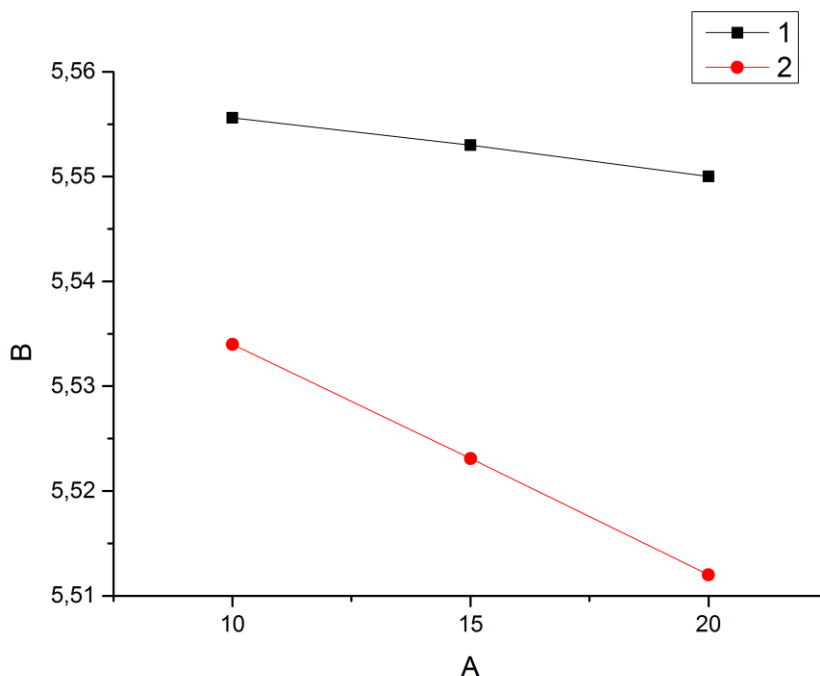
На вышеуказанном рисунке можно увидеть, что все пики, полученные на полученной рентгенограмме, описываются теоретически рассчитанной моделью, взятой из картотеки программы WinXPOW. Данная рентгенограмма была снята с образца $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ полученного по методу Печини. Все наши рентгенограммы снятые с образцов, полученных золь-гель методом, абсолютно совпадают с картотечными значениями. Но (!) пробуя заместить более чем четверть начальных атомов лантана на стронций, в веществах появлялись примеси, видимые глазу и рентгенофазовому анализу. Метод оксалатного осаждения приводит менее эффективен для класса наших соединений, так как даже при пяти- или десятипроцентного замещения лантана, на рентгенограммах видны примеси (карбонат стронция, сульфат стронция, оксиды железа и другие). Из-за примесей рентгенограммы получились не очень красивыми и разборчивыми, но мы всё же поместим их в отчёт для его полноты. Наш коллектив выдвинул гипотезу, что оксалатный метод даёт такие плохие результаты, в виду недостаточной гомогенизации оксалатов с помощью обычного перетирания в ступке, возможно, можно улучшить данную методику, заменив фарфоровую ступку на агатовую и сухое перетирание на перетирание с ацетоном/спиртом. Также можно использовать прессование оксидного прекурсора для достижения наибольшей его гомогенизации. Рассчитав зависимость параметров решётки от степени замещения лантана, и построив соответствующий график, мы увидели, что на нашем примере выполняется закон Вегарда. То есть, изменение параметров элементарной ячейки линейно зависит от степени замещения (см. таблицу ниже)



Степень замещённости	a	b
10	5.5556	5.5340
15	5.5530	5.5231

20	5.5500	5.5120
----	--------	--------

На графике, по горизонтальной оси отложена степень замещённости, а по вертикальной – параметр решётки(1-a, 2-b)



Выводы.

В ходе десятидневного практикума мы достигли следующих результатов:

1. По результатам рентгенофазового анализа мы определили, что наиболее эффективным методом получения феррита $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ является золь-гель метод, поскольку получается чистое вещество, без примесей.
2. Мы выяснили, что при замещении более четверти атомов La на Sr, в смеси наблюдаются различные примеси.
3. Для твёрдых растворов типа $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ при x от 0 до 0.25 выполняется закон Вегарда.
4. Магнитные свойства полученных ферритов, к сожалению, не были нами исследованы, в виду нехватки временных ресурсов.

Благодарности.

Большое спасибо Брылеву О.А., Жирову А.И., Григорьевой А.В., Трусову Л.А. за помощь в наших исследованиях и полезные советы по ходу всей работы, сотрудникам практикума за предоставление необходимого оборудования и посуды, а также Морозовой Н.И. за ценные советы и предоставлении обширного количества методического материала.

Список использованной литературы.

1. А. Вест Химия твердого тела, т.1
2. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д.). Издательский центр «Академия», 2004.
3. Справочник химика. Т.3. М.: Химия, 1965.
4. The thermal decomposition of lanthanum oxalate (A.Glasner and M.Steinberg)
5. Отчеты по десятинедельному практикуму студентов I курса ФНМ предыдущих лет.