

*М. О. ТУРТУБАЕВА<sup>1</sup>, Б. К. КАСЕНОВ<sup>2</sup>, Ш. К. АМЕРХАНОВА<sup>1</sup>,  
Р. Н. НИКОЛОВ<sup>3</sup>, Ш. Б. КАСЕНОВА<sup>2</sup>, Ж. И. САГИНТАЕВА<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан,

<sup>2</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан,

<sup>3</sup>Химико-технологический и металлургический университет, София, Болгария)

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОБАЛЬТО-МАНГАНИТОВ $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ И $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$

**Аннотация.** Методом керамической технологии из оксидов лантана, кобальта (II), марганца (III) и карбонатов стронция и бария синтезированы кобальто-манганиты  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  и  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$ . Методом РФА были установлены, что они все кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки:  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$   $a = 16,761 \pm 0,062 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4708,69 \pm 0,019 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{э.л.ч.}} = 787,78 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рентг.}} = 5,78 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{шикн.}} = 5,84 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$   $a = 16,650 \pm 0,026 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4609,11 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{э.л.ч.}} = 768,19 \pm 0,0 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рентг.}} = 5,63 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{шикн.}} = 5,56 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$ . Приведены данные ИК-спектроскопического исследования кобальто-манганитов.

**Ключевые слова:** синтез, кобальто-манганиты, рентгенографическое исследование, параметры решеток, ИК-спектроскопия.

**Тірек сөздер:** синтез, кобальто-манганиттер, рентгенографиялық зерттеу, тор көрсеткіштері, ИК-спектроскопия.

**Keywords:** synthesis, cobalt-manganites, X-Ray, lattice parameters, IR-spectroscopy.

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости в купратах и вскоре после этого колоссального магнето-сопротивления в манганитах вызвало необычайный интерес к слоистым оксидам переходных металлов. Среди слоистых оксидов кобальтаты выделяются особым разнообразием свойств и сложностью фазовых диаграмм, включающих области с различными структурным, зарядовым, орбитальным и спиновым порядками.

Редкоземельные кобальтиты отличаются наличием нестехиометрии по кислороду, приводящее к тому, что ион кобальта может иметь не только различные спиновые состояния при фиксированной валентности, но и различную валентность, что еще более усложняет изучение данных соединений. В настоящее время уже надежно установлено, что в  $\text{LaCoO}_3$  при нулевой температуре реализуется низкоспиновое немагнитное основное состояние ионов кобальта [1].

Целью данной работы является синтез и исследование рентгенографических характеристик кобальто-манганитов состава  $\text{LaMg}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}\text{-Mg, Ca}$ ).

Керамические образцы конечного состава  $\text{LaMg}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}\text{-Mg, Ca}$ ) были изготовлены по стандартной твердофазной технологии. Исходные вещества: порошки  $\text{La}_2\text{O}_3$  (марки «ос.ч»),  $\text{CoO}$  («х.ч»), карбонаты щелочноземельных металлов –  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  («х.ч») смешивали в стехиометрическом соотношении. Подготовленные образцы перетирались в агатовой ступке, помещались в алундовые тигли и выдерживались в печи «SNOL» при температурах 400 °С ( $\tau \approx 12$  часов), при температуре 600 °С ( $\tau \approx 10$  часов), 800 °С ( $\tau \approx 14$  часов), 1000 °С ( $\tau \approx 8$  часов), 1200 °С ( $\tau \approx 10$  часов) с перемешиваниями и перетираниями. Для получения устойчивых при низкой температуре равновесных фаз проводили отжиг при 400 °С в течение 20 часов.

Образование равновесного состава синтезируемого соединения контролировалось методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2.0. Пикнометрическую плотность кобальто-манганитов определяли по методике [3]. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол.

Рентгенограммы синтезированных кобальто-манганитов индицировали аналитическим методом [2]. Результаты индицирования представлены в таблице 1. Параметры решеток синтезированных соединений представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Индицирование рентгенограмм кобальто-манганитов  $\text{LaMg}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}\text{-Mg, Ca}$ )

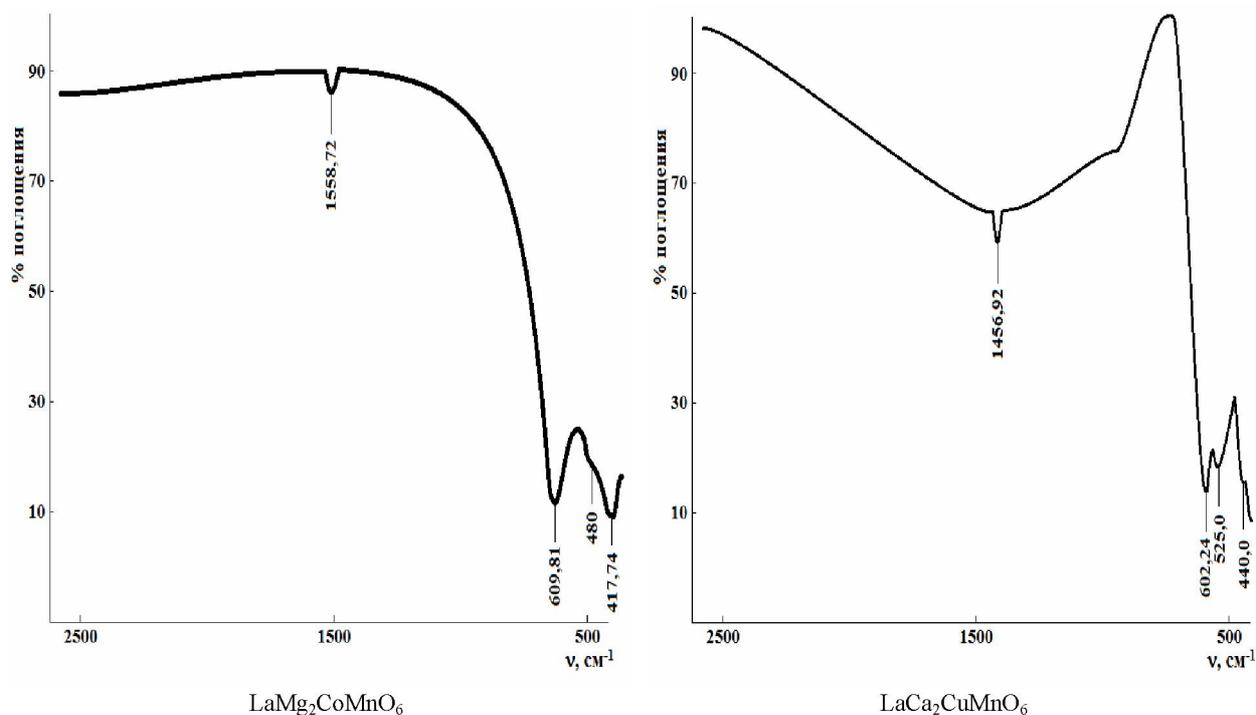
$JJO$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{теор.}}$
$\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$				
17	3,848	675,3	331	675,3
100	2,729	1343	611	1351
8	2,486	1618	631	1635
7	2,421	1706	444	1706
20	2,231	2009	544	2026
25	2,098	2272	800	2275
35	1,932	2679	555	2666
7	1,727	3353	763	3341
25	1,580	4006	870	4016
14	1,487	4523	880	4549
13	1,370	5328	10.5.5.	5331
14	1,228	6631	995	6646
$\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$				
6	3,820	685,3	331	685,3
7	2,770	1303	442	1298
100	2,702	1370	611	1371
9	2,623	1454	620	1443
6	2,384	1760	700	1767
17	2,201	2064	722	2056
36	1,910	2741	662	2741
30	1,559	4114	774	4112
14	1,351	5479	10.6.4.	5482

Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений  $10^4/d^2$ , рентгеновских и пикнометрических плотностей [3] показывают корректность результатов индицирования. Установлено, что соединения кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки:  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ :  $a=16,761\pm 0,062\text{Å}$ ,  $V^0=4708,69\pm 0,019\text{Å}^3$ ,  $Z=6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=787,78\pm 0,03\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=5,78\text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=5,84\pm 0,10\text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$ :  $a=16,650\pm 0,026\text{Å}$ ,  $V^0=4609,11\pm 0,06\text{Å}^3$ ,  $Z=6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=768,19\pm 0,01\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=5,63\text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=5,56\pm 0,10\text{ г/см}^3$ .

Таблица 2 – Рентгенографические характеристики кобальто-манганитов  $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}-\text{Mg, Ca}$ )

Соединения	Параметры решетки, Å	Z	$V^0, \text{Å}^3$	$V^0_{\text{эл.яч.}}, \text{Å}^3$	Плотность, $\text{г/см}^3$	
					$\rho_{\text{рент.}}$	$\rho_{\text{пикн.}}$
$\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$	$16,761 \pm 0,062$	6	$4708,69 \pm 0,19$	$784,78 \pm 0,03$	5,78	$5,84 \pm 0,10$
$\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$	$16,650 \pm 0,026$	6	$4609,11 \pm 0,06$	$768,19 \pm 0,01$	5,63	$5,56 \pm 0,10$

На ИК-спектрометре «AVATAR – 360» были сняты инфракрасные спектры для синтезированных кобальто-манганитов. В процессе расшифровки руководствовались монографией [4]. У  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  полосы поглощения при  $417,74$  и  $480 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к деформационным колебаниям  $\delta(\text{Mg} - \text{O})$ ,  $\delta(\text{La} - \text{O})$ ,  $\delta(\text{Co} - \text{O})$ ,  $\delta(\text{Mn} - \text{O})$ , полосу поглощения при  $609,81 \text{ см}^{-1}$  вероятно относится к колебанию  $\nu_i(\text{MnO}_6)$  гармонической частоте  $W_e \text{ CoO}$ , а  $1558,72 \text{ см}^{-1}$  – к изменению симметрии группы  $\text{MnO}_3$ . Полосы поглощения у  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$  при  $440,0$  и  $525 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к деформационным колебаниям  $\delta(\text{Ca} - \text{O})$ ,  $\delta(\text{La} - \text{O})$ ,  $\delta(\text{Co} - \text{O})$ ,  $\delta(\text{Mn} - \text{O})$ , полосу поглощения при  $602,24 \text{ см}^{-1}$  к колебанию  $\nu_i(\text{MnO}_6)$ , гармонической частоте  $W_e \text{ CoO}$ , а  $1456,92 \text{ см}^{-1}$  – к изменению симметрии группы  $\text{MnO}_3$ . Ниже на рисунке приведены спектроскопические линии исследуемого соединения.



ИК-спектры кобальто-манганитов

Таким образом, впервые методом керамической технологии из оксидов  $\text{La}$  (III),  $\text{Co}$  (II),  $\text{Mn}$  (III), карбонатов магния и кальция синтезированы новые кобальто-манганиты состава  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}-\text{Mg, Ca}$ ). Определены тип сингонии, параметры элементарных ячеек, рентгеновские, пикнометрические плотности:  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$   $a=16,761 \pm 0,062 \text{ Å}$ ,  $V^0=4708,69 \pm 0,019 \text{ Å}^3$ ,  $Z=6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 787,78 \pm 0,03 \text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=5,78$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=5,84 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$   $a=16,650 \pm 0,026 \text{ Å}$ ,  $V^0=4609,11 \pm 0,06 \text{ Å}^3$ ,  $Z=6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=768,19 \pm 0,01 \text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=5,63$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=5,56 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$ . Методом ИК-спектроскопии изучены валентные и деформационные колебания связей и групп.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ishida K., Ihara Y., Maeno Y., Takada K et al. Unconventional superconductivity a La nearly ferromagnetic spin fluctuations in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  // Journal of the physical society of Japan. – 2003. – Vol. 72. – P. 3041-3044.
- 2 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазный анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 232 с.

- 3 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.  
4 Накамото К. ИК-спектры и КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

#### REFERENCES

- 1 Ishida K., Ihara Y., Maeno Y., Takada K et al. Unconventional superconductivity and La nearly ferromagnetic spin fluctuations in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Journal of the physical society of Japan. 2003. Vol. 72. P. 3041-3044.  
2 Kovba L.M., Trunov V.K. Rentgenofaznyj analiz. M.: Izd-vo MGU, 1969. 232 s.  
3 Kivilis S.S. Tehnika izmerenij plotnosti zhidkostej i tverdyh tel. M.: Standartgiz, 1959. 191 s.  
4 Nakamoto K. IK-spektry i KR neorganicheskih i koordinacionnyh soedinenij. M.: Mir, 1991. 536 s.

#### Резюме

*М. О. Туртубаева<sup>1</sup>, Б. Қ. Қасенов<sup>2</sup>, Ш. К. Әмірханова<sup>1</sup>, Р. Н. Николов<sup>3</sup>,  
Ш. Б. Қасенова<sup>2</sup>, Ж. И. Сағынтаева<sup>1</sup>*

- <sup>1</sup>Е. А. Букетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан,  
<sup>2</sup>Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан,  
<sup>3</sup>Химиялық технологиялық және металлургиялық университеті, София, Болгария)

#### LaMg<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub> ЖӘНЕ LaCa<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub> КОБАЛЬТ-МАНГАНИТТЕРДІҢ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ЖӘНЕ СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Керамикалық технология әдісімен лантан, кобальт (II), марганец (III) тотықтары және магний мен кальцийдің карбонаттарынан  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  және  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$  құрамды жаңа кобальт-манганиттер синтезделініп алынды. РФА әдісі арқылы олар келесі тор көрсеткіштерімен кубтық сингонияда кристалданатындығы белгілі болды:  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  -  $a=16,761\pm 0,062 \text{ \AA}$ ,  $V^0=4708,69\pm 0,019 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=6$ ,  $V_{\text{эл.үл.}}^0=787,78\pm 0,03 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=5,78 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=5,84\pm 0,10 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$  -  $a=16,650\pm 0,026 \text{ \AA}$ ,  $V^0=4609,11\pm 0,06 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=6$ ,  $V_{\text{эл.үл.}}^0=768,19\pm 0,0 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=5,63 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=5,56\pm 0,10 \text{ г/см}^3$ . Кобальт-манганиттердің ИК-спектроскопиялық зерттеулер мәліметтері келтірілген.

**Тірек сөздер:** синтез, кобальт-манганиттер, рентгенографиялық зерттеу, тор көрсеткіштері, ИК-спектроскопия.

#### Summary

*M. O. Turtubaeva<sup>1</sup>, B. K. Kasenov<sup>2</sup>, Sh. K. Amerkhanova<sup>1</sup>, R. N. Nicolov<sup>3</sup>,  
Sh. B. Kasenova<sup>2</sup>, Zh. I. Sagintaeva<sup>1</sup>*

- <sup>1</sup> Karaganda state university of E. A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan,  
<sup>2</sup> Chemical-metallurgical institute. J. Abisheva, Karaganda, Kazakhstan,  
<sup>3</sup> Chemistry-technological and metallurgical university, Sofia, Bulgaria)

#### X-RAY AND SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS OF COBALT-MANGANITES $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ AND $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$

New compounds  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  and  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$  of cobalt-manganites are synthesized by the methods of ceramic technology from oxides of lanthanum (III), cobalt (II), manganese (III) and carbonates of alkaline-earth metals Mg and Ca. By XRD were established that they are crystallized in the cubic system with following lattice parameters:  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  -  $a=16,761\pm 0,062 \text{ \AA}$ ,  $V^0=4708,69\pm 0,019 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=6$ ,  $V_{\text{el.cell}}^0=787,78\pm 0,03 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{rent.}}=5,78 \text{ g/sm}^3$ ,  $\rho_{\text{pikn.}}=5,84\pm 0,10 \text{ g/sm}^3$ ;  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$  -  $a=16,650\pm 0,026 \text{ \AA}$ ,  $V^0=4609,11\pm 0,06 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=6$ ,  $V_{\text{el.cell}}^0=768,19\pm 0,0 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{rent.}}=5,63 \text{ g/sm}^3$ ,  $\rho_{\text{pikn.}}=5,56\pm 0,10 \text{ g/sm}^3$ . There are senses of IR – spectroscopy research of cobalt-manganites.

**Keywords:** synthesis, cobalt-manganites, X-Ray, lattice parameters, IR-spectroscopy.

Поступила 01.04.2014г.