

Б. К. КАСЕНОВ, Е. С. МУСТАФИН, Ж. И. САГИНТАЕВА, М. А. АКУБАЕВА,  
Ж. К. ТУХМЕТОВА, Е. К. ЖУМАДИЛОВ, С. Ж. ДАВРЕНБЕКОВ, И. М. ОСКЕМБЕКОВ

## СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРИТОВ $\text{NdMeMnFeO}_5$ ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$ )

Твердофазным способом из оксидов неодима, железа, марганца и карбонатов лития, натрия синтезированы сложные ферриты состава  $\text{NdMeMnFeO}_5$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$ ). Рентгенографическим методом установлено, что образцы кристаллизуются в ромбической и тетрагональной сингониях. Определены параметры решетки и измерена плотность соединений:  $\text{NdLiMnFeO}_5$  (ромбич.) –  $a = 10,92$ ,  $b = 11,01$ ,  $c = 14,32 \text{ \AA}$ ,  $V^\circ = 1721,68 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 16$ ,  $V^\circ_{\text{эл.яч.}} = 107,6 \text{ \AA}^3$ ,  $c_{\text{рент.}} = 5,27 \text{ г/см}^3$ ,  $c_{\text{пикн.}} = 5,02 \pm 0,07 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{NdNaMnFeO}_5$  (тетрагон.) –  $a = 10,89$ ,  $c = 14,59 \text{ \AA}$ ,  $V^\circ = 1730,26 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 16$ ,  $V^\circ_{\text{эл.яч.}} = 108,14 \text{ \AA}^3$ ,  $c_{\text{рент.}} = 5,50 \text{ г/см}^3$ ,  $c_{\text{пикн.}} = 5,21 \pm 0,08 \text{ г/см}^3$ .

Ферриты являются чрезвычайно интересными объектами исследований, в которых своеобразно сочетаются магнитные и электрические свойства.

Надо отметить экологическую безопасность этих материалов в силу их большой термической устойчивости (температуры плавления и разложения выше 1500–1700 °С), не токсичности и нерастворимости в кислотах и воде.

Следует отметить, что добавка в состав ферритов редкоземельных элементов (РЗЭ) щелочных и щелочноземельных металлов заметно улучшает их физико-химические показатели. В этом направлении нами проведен ряд исследований [4–7]. Кроме того, в последнее время определенное внимание исследователей привлекают перовскитоподобные купраты типа  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  [8] и аналогичны ферриты  $\text{LaMe}^{\text{I}}\text{MnFeO}_5$  ( $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$ ) [9].

В связи с вышеуказанным целью работы является синтез ферритов состава  $\text{NdMeMnFeO}_5$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$ ) и их рентгенографическое исследование.

Синтез проводили по известной керамической технологии с использованием в качестве исходных веществ оксида неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  марки «ос.ч.», оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , карбонатов лития и натрия квалификации «ч.д.а.», взятых в стехиометрических количествах. Исходные вещества предварительно прокаливали в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 1 часа. Затем смеси тщательно перетирали в агатовой ступке и подвергали термообработке в алундовых тиглях. Отжиг проводили в муфельной печи «SNOL» в интервале температур 800–1200 °С с периодическим перемешиванием и перетиранием. Для получения устойчивых равновесных со-

стояний провели низкотемпературный отжиг при 400 °С в течение 20 часов.

Рентгенофазовый анализ полученных соединений проводили на дифрактометре ДРОН-2,0. Условия съемки:  $\text{CuK}\alpha$  – излучение, Ni – фильтр,  $U = 30 \text{ кВ}$ ,  $I = 10 \text{ мА}$ , скорость вращения счетчика 2 оборота в минуту, диапазон шкалы 1000 имп/с, постоянная времени  $\tau = 5 \text{ с}$ , интервал углов  $2\theta$  от 10 до 90°, интенсивность дифракционных максимумов 100 баллов. На рентгенограммах новых ферритов отсутствовали линии дифракционных максимумов исходных фаз.

При измерении пикнометрической плотности образцов по методике [10] в качестве индифферентной жидкости использовали толуол, так как он хорошо смачивает исследуемые вещества, химически инертен к ним и имеет малую зависимость плотности от температуры ( $\rho^{20} = 0,8659$ ,  $\rho^{25} = 0,8634 \text{ г/см}^3$ ). Для каждого образца проводили по 5 параллельных измерений в стеклянных пикнометрах объемом 1 мл с усреднением результатов.

Рентгенограммы порошков ферритов индифферировали методом гомологии (гомолог – искаженный структурный тип перовскита) [2]. В таблице приведены результаты индифферирования. Установлено, что  $\text{NdLiMnFeO}_5$  (I) кристаллизуется в ромбической, а  $\text{NdNaMnFeO}_5$  (II) – в тетрагональной сингониях со следующими параметрами кристаллической решетки: (I) –  $a = 10,92$ ,  $b = 11,01$ ,  $c = 14,32 \text{ \AA}$ ,  $V^\circ = 1721,68 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 16$ ,  $V^\circ_{\text{эл.яч.}} = 107,6 \text{ \AA}^3$ ,  $c_{\text{рент.}} = 5,27 \text{ г/см}^3$ ,  $c_{\text{пикн.}} = 5,02 \pm 0,07 \text{ г/см}^3$ ; (II) –  $a = 10,89$ ,  $c = 14,59 \text{ \AA}$ ,  $V^\circ = 1730,26 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 16$ ,  $V^\circ_{\text{эл.яч.}} = 108,14 \text{ \AA}^3$ ,  $c_{\text{рент.}} = 5,50 \text{ г/см}^3$ ,  $c_{\text{пикн.}} = 5,21 \pm 0,08 \text{ г/см}^3$ .

Индицирование рентгенограмм синтезированных фаз

$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
NdLiMnFeO <sub>5</sub>				
11	4,7368	445,7	003	435,5
14	3,8635	669,9	220	675,7
9	3,4512	839,6	310	837,5
25	2,7531	1319	040	1301
100	2,7278	1344	400	1342
7	2,5970	1483	411	1473
11	2,5048	1594	142	1600
11	2,2459	1983	305	1974
7	2,1410	2182	216, 510	2173, 2179
7	2,0399	2403	250	2399
6	2,0300	2427	244, 520	2437, 2427
27	1,9344	2672	440	2663
10	1,8807	2827	236, 350	2834, 2819
5	1,7278	3350	261, 620	3356, 3349
8	1,6994	3463	237, 541	3468, 3466
15	1,5912	3950	009	3950
32	1,5698	4058	427, 535	4061, 4059
13	1,3656	5362	800	5262
6	1,3581	5422	181	5417
14	1,2210	6708	467	6703
9	1,2161	6762	277	6770
NdNaMnFeO <sub>5</sub>				
69	5,6340	315,0	200	337,1
11	3,8557	672,7	220	674,3
4	3,4512	839,6	310	842,7
11	2,8186	1258	105	1259
10	2,7240	1348	400	1349
6	2,4996	1601	215	1596
100	2,4195	1708	332	1705
16	2,2256	2019	206	2029
7	2,0943	2280	325	2271
13	2,0235	2442	520	2444
39	1,9257	2697	440	2697
6	1,8699	2860	530	2866
5	1,7435	3290	505	3282
7	1,7233	3367	620	3371
6	1,6888	3506	541	3502
6	1,6888	3807	630, 009	3793, 3807
32	1,5723	4045	435	4041
6	1,4590	4698	0.0.10	4698
13	1,3616	5394	800	5394
15	1,2185	6735	840	6743

Результаты исследования показывают, что удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных значений обратного квадрата межплоскостного расстояния ( $10^4/d^2$ ), а также значений пикнометрической и рентгеновской

плотностей подтверждают достоверность полученных данных. На корректность результатов также указывает удовлетворительное совпадение опытных и расчетных значений объемов элементарной ячейки ферритов. При переходе от Li к Na наблюдается увеличение  $V^{\circ}_{\text{эл.яч.}}$  ферритов, что связано с возрастанием ионного радиуса в ряду щелочных металлов.

Таким образом, впервые твердофазным отжигом синтезированы ферриты NdLiMnFeO<sub>5</sub> и NdNaMnFeO<sub>5</sub>. Методом РФА установлено типы сингонии, параметры их кристаллической решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1967. 304 с.
2. Летюк Л.М. Химия и технология ферритов. Л.: Химия, 1983. 252 с.
3. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 256 с.
4. Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Едильбаева С.Т., Толоконников Е.Г. Синтез и калориметрия ферритов LaMeFe<sub>2</sub>O<sub>5,5</sub> (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49. №1. С. 107-111.
5. Мустафин Е.С., Толоконников Е.Г., Касенов Б.К., Едильбаева С.Т., Жумадилов Е.К. Синтез и электрофизические свойства соединений NdMFeO<sub>5</sub> (Me<sup>I</sup> – Li, Na, K, Cs) // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. №2. С. 241-245.
6. Сагинтаева Ж.И., Акишева Ж.Н., Касенова Ш.Б., Толоконников Е.Г., Мустафин Е.С., Касенов Б.К. Теплоемкость и термодинамические функции ферритов состава NdMeFeO<sub>5</sub> (Me<sup>I</sup> – Li, Na, K, Cs) // Теплофизика высоких температур. 2004. Т. 42. №3. С. 409-413.
7. Касенов Б.К., Толоконников Е.Г., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Сагинтаева Ж.И., Жумадилов Е.К. Синтез ферритов YbSrFe<sub>2</sub>O<sub>5,5</sub>, YbBaFe<sub>2</sub>O<sub>5,5</sub>, их рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51. №3. С. 416-422.
8. Клындюк А.И., Чиждова Е.А. Влияние дефицита катионов на структуру и свойства слоистого феррокупрата лантана-бария // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. №4. С. 579-584.
9. Мустафин Е.С., Касенов Б.К., Жаркешов О.И., Акубаева М.А. Синтез и рентгенографическое исследование тройных ферритов LaNaMnFeO<sub>5</sub> и LaKMnFeO<sub>5</sub> // Журнал неорганической химии. 2006. Т.51. №7. С. 1072-1072.
10. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191 с.
11. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1960. 232 с.

УДК 539.26+546.654:4/5; 713+549.51

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», г. Караганда Поступила 12.03.09г.