

*Ш.Б. КАСЕНОВА, Ж.И. САГИНТАЕВА, Б.К. КАСЕНОВ,*

*Е.Е. КУАНЫШБЕКОВ, А.А. СЕЙСЕНОВА, Д.И. СМАГУЛОВА*

(«Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева» г. Караганда)

## **РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КУПРАТО-МАНГАНИТОВ $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ и $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$**

### **Аннотация**

Методом керамической технологии из оксидов лантана, меди (II), марганца (III) и карбонатов стронция и бария синтезированы купрато-манганиты  $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$  и  $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$ . На вибрационной мельнице получены их наноструктурированные частицы, размеры которых определены на электронном микроскопе. Методом РФА было установлено, что они все кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки:  $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$  –  $a = 15,275 \pm 0,049 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 3564,05 \pm 0,27 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 891,01 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 4,31$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 4,25 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$  –  $a = 15,589 \pm 0,029 \text{ \AA}$ ,  $Z=4$ ,  $V^0=3788,39 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 947,10 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 4,74$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 4,70 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$ . Приведены данные ИК- спектроскопического исследования купрато-манганитов.

**Ключевые слова:** наноструктура, РФА, купрато-манганиты  $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr}$ , Ba).

**Кілт сөздер:** нанокұрылым, РФА,  $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr}$ , Ba) купратты-манганиттері.

**Key words:** nanostructure, X-ray analysis, cuprate- manganites  $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr}$ , Ba).

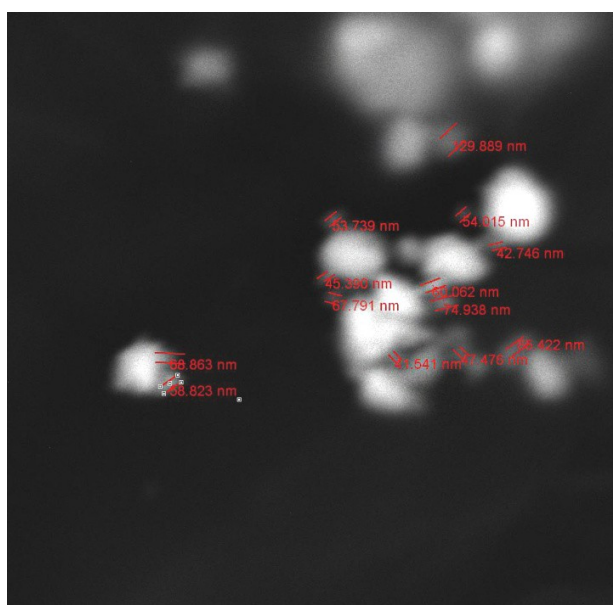
Интерес к манганитам во многом обусловлен их необыкновенными магнитными свойствами и эффектом колоссального магнитного сопротивления.

Сверхпроводящие купраты редкоземельных элементов и бария обладают широким спектром практически важных свойств, предопределяющих их использование для магнитной левитации и экранирования в датчиках магнитных полей, в энергосберегающих и экологически чистых технологиях, в микроэлектронике и устройствах ограничения предельно допустимых токов промышленной энергетики. Присущий РЗЭ-бариевым купратам комплекс уникальных физико-химических

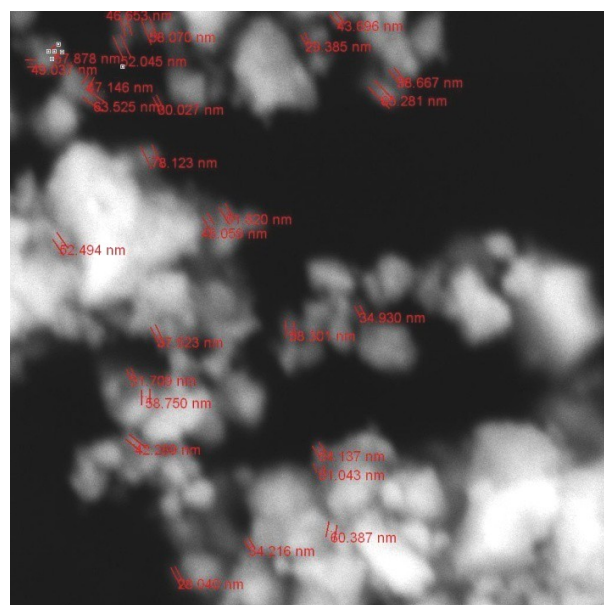
характеристик предопределяет их высокую фундаментальную значимость как особого класса неорганических соединений.

Из стехиометрических количеств оксидов лантана (марки «ос.ч»), меди (II), марганца(III), карбонатов щелочноземельных металлов квалификации «ч.д.а.» синтезировали купрато-манганитов состава  $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$  и  $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$ . Предварительно прокаленные стехиометрические количества вышеуказанных веществ тщательно перемешивались и перетирались в агатовой ступке и были перенесены в алундовые тигли. Отжиг провели в печи «SNOL» при 800-1200 °С в течение 20 часов. Перед каждым повышением при 800 °С, 1000 °С и 1200 °С смеси охлаждались, тщательно перемешивались и перетирались. Для получения равновесных фаз проводили низкотемпературный отжиг при 400 °С в течение 20 ч.

Наноразмерные частицы купрато-манганитов получали измельчением их на вибрационной мельнице MM301 (Retsch, Германия). Размеры частиц определяли на электронном микроскопе TESCAN, позволяющем определять размеры частиц до 3нм. Электронные микрофотографии наночастиц полученных купрато-манганитов представлены на рис. 1. Исследуемые купрато-манганиты характеризуются следующими размерами наночастиц:  $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$  – 53,739; 74,938; 60,062; 42,746; 54,015; 45,390; 67,791; 47,476; 65,422; 41,541; 129,889; 68,863; 58,823 нм;  $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$  – 58,070; 30,027; 52,045; 46,653; 63,525; 78,123; 51,820; 46,059; 37,523; 31,709; 58,750; 42,289; 28,040; 54,137; 61,043; 60,387; 34,216; 34,930; 58,301; 38,667; 65,281; 43,696; 29,385; 52,494; 47,146; 49,037; 57,878 нм.



$\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$



$\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$

Рисунок 1 – Электронные микрофотографии купрато-манганитов

Рентгенофазовый анализ наноразмерных частиц купрато-манганитов проводили на дифрактометре ДРОН – 2,0 (CuK $\alpha$  – излучение, Ni – фильтр, U=30кВ, J=10мА, скорость вращения счетчика 2 об/мин, диапазон шкалы 1000имп/с,  $\tau = 5с$ ,  $2\theta=10^0-90^0$ ). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100-балльной шкале. Пикнометрическую плотность соединений определяли по методике [1]. В качестве индифферентной жидкости был выбран толуол. Рентгенограммы наноразмерных частиц купрато-манганитов индицировали аналитическим методом [2] (табл.1).

Таблица 1 – Индицирование рентгенограмм наноразмерных частиц купрато-манганитов

$J/J_0$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксн.}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
1	2	3	4	5
LaSr <sub>2</sub> CuMnO <sub>6</sub>				
7	3,6489	751,1	411	772,1
32	3,0287	1090	500;430	1072
45	2,8357	1244	520	1244
66	2,7676	1306	521	1287
100	2,7109	1361	440	1373
9	2,6046	1474	530	1458
6	2,3639	1790	541	1802
14	2,2094	2049	444	2059
13	2,1180	2229	640	2231
31	2,0433	2395	642	2399
25	1,8942	2787	740	2788
29	1,5763	4025	932	4032
10	1,5548	4137	940	4161
6	1,4147	4997	10.4.0.	4976
7	1,3811	5243	11.1.0.	5233
8	1,2539	6360	12.2.0.	6349
8	1,2141	6784	11.6.1.	6778

LaBa <sub>2</sub> CuMnO <sub>6</sub>				
10	3,6742	740,8	411	740,8
100	2,8919	1196	520	1194
48	2,7438	1328	440	1317
47	2,7150	1357	441	1358
<i>Продолжение таблицы 1</i>				
1	2	3	4	5
16	2,2094	2049	550	2058
30	2,1519	2160	640	2140
25	2,0945	2279	642	2305
16	1,9385	2661	810	2675
22	1,9161	2724	811	2716
21	1,7107	3417	911	3416
11	1,6614	3623	664	3622
29	1,5945	3933	844	3951
11	1,4410	4816	10.4.1.	4815
7	1,4102	5029	11.1.0.	5021

На основании индцирования установлено, что все наноструктурированные купрато-манганиты кристаллизуются в кубической сингонии, параметры решеток которых представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Рентгенографические характеристики наноразмерных купрато-манганитов LaM<sup>II</sup><sub>2</sub>CuMnO<sub>6</sub> (M<sup>II</sup>-Sr, Ba)

Соединения	Параметры решетки, Å	Z	V <sup>0</sup> , Å <sup>3</sup>	V <sup>0</sup> эл.яч., Å <sup>3</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	
	a				ρ <sub>рент.</sub>	ρ <sub>тикн.</sub>
LaSr <sub>2</sub> CuMnO <sub>6</sub>	15,275±0,049	4	3564,05±0,27	891,01±0,07	4,31	4,25±0,05

LaBa <sub>2</sub> CuMnO <sub>6</sub>	15,589±0,029	4	3788,39±0,09	947,10±0,02	4,74	4,70±0,05
--------------------------------------	--------------	---	--------------	-------------	------	-----------

ИК – спектры исследуемых соединений были сняты на ИК – спектрометре «AVATAR-360».

Далее приводим данные ИК- спектроскопического исследования купрато-манганитов (рис.2).

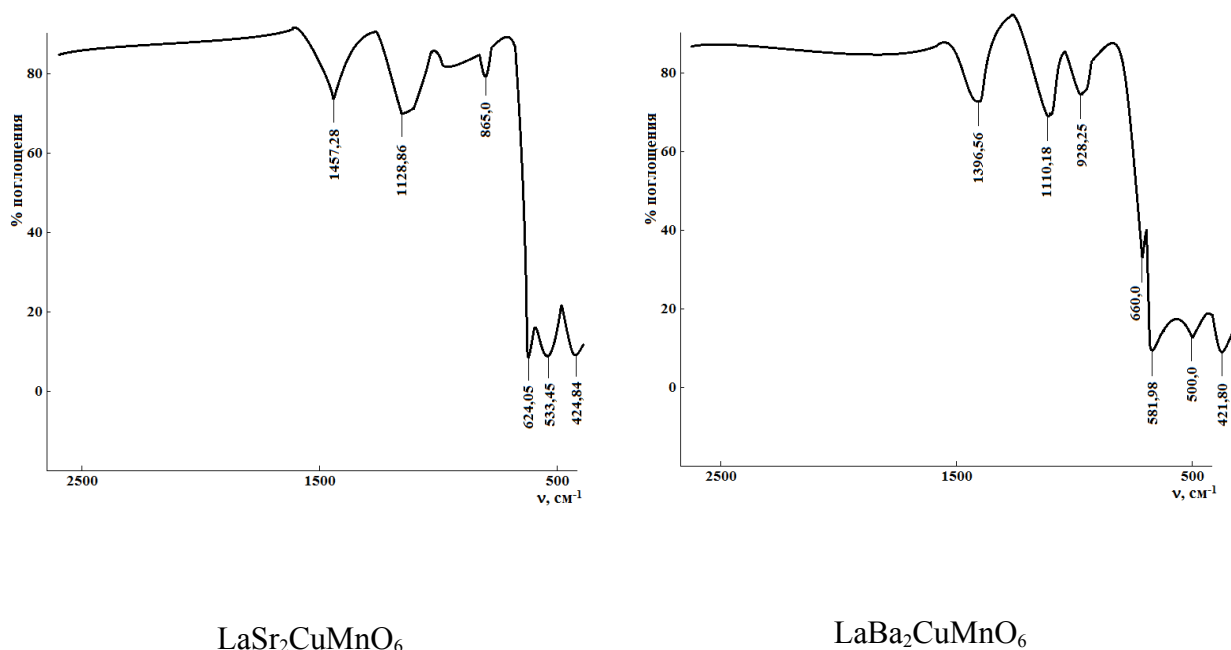


Рисунок 2 – ИК-спектры купрато-манганитов

LaSr<sub>2</sub>CuMnO<sub>6</sub>. Полосы поглощения при 424.64 и 533.45см<sup>-1</sup> можно отнести к колебаниям δ (Sr-O), δ (La-O), δ (Cu-O), δ (Mn-O), полосу поглощения при 624.05см<sup>-1</sup> – к колебанию ν<sub>1</sub>(MnO<sub>6</sub>), гармонической частоте W<sub>e</sub>CuO, полосу поглощения при 865см<sup>-1</sup> к гармонической частоте группы W<sub>e</sub>MnO, полосу поглощения при 1128.86см<sup>-1</sup> – к изменению симметрии группы CuO<sub>3</sub>, а 1457.28 см<sup>-1</sup> – к изменению симметрии группы MnO<sub>3</sub>.

LaBa<sub>2</sub>CuMnO<sub>6</sub>. Полосы поглощения при 421.80; 500,0 и 581,98 см<sup>-1</sup> можно отнести к колебаниям δ (Ba-O), δ (La-O), δ (Cu-O), δ (Mn-O), полосу поглощения при 660,0 см<sup>-1</sup> – к колебанию ν<sub>1</sub>(MnO<sub>6</sub>), гармонической частоте W<sub>e</sub>CuO, 928,25 см<sup>-1</sup>, к гармонической частоте группы W<sub>e</sub>MnO, полосу поглощения при 1110,18 см<sup>-1</sup> – к изменению симметрии группы CuO<sub>3</sub>, а 1396,56 см<sup>-1</sup> – к изменению симметрии группы MnO<sub>3</sub>.

Интерпретация ИК – спектров исследуемых соединений проведена согласно [3].

Таким образом, впервые синтезированы наноструктурированные частицы купрато-манганитов  $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr}, \text{Ba}$ ), определены размеры их наночастиц и методом рентгенографии установлены типы их сингонии и параметры решеток, а также проведено ИК – спектроскопическое исследование.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Кивилис С.С.* Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191с.
- 2 *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. 232с.
- 3 *Накамото К.* ИК спектры и спектры РК неорганических и координационных соединений. М.: Изд-во «Мир», 1991. 536с.

## REFERENCES

- 1 Kivilis S.S. Tehnika izmerenij plotnosti zhidkostej i tverdyh tel. M.: Standartgiz, 1959. 191s.
- 2 Kovba L.M., Trunov V.K. Rentgenofazovyj analiz. M.: Izd-vo MGU, 1969. 232s.
- 3 Nakamoto K. IK spektry i spektry RK neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij. M.: Izd-va, «Mir», 1991. 536s.

## Резюме

*Ш.Б. Қасенова, Ж.И. Сағынтаева, Б.Қ. Қасенов,*

*Е.Е. Қуанышбеков, А.А. Сейсенова, Д.И. Смағұлова*

(Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургиялық институты, Қарағанды қ.)

## ЖАҢА НАНОӨЛШЕМДІ БӨЛШЕКТЕР $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ ЖӘНЕ $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$ КУПРАТО- МАНГАНИТТЕРДІҢ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ЖӘНЕ СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ

Керамикалық технология әдісімен лантан, мыс (II), марганец (III) тотықтары мен стронций және барий карбонаттарынан  $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$  және  $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$ . купрато-манганиттері синтезделініп алынды. Вибрациялық диірменді қолдана отырып, олардың

наноқұрылымды бөлшектері алынып, электронды микроскопта олардың өлшемдері анықталды. Рентгенфазалық талдау әдісі арқылы олардың тор көр-сеткіштері келесідей кубтық сингонияда кристалданатыны анықталды:  $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$  –  $a = 15,275 \pm 0,049 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 3564,05 \pm 0,27 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.үя.}} = 891,01 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 4,31$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 4,25 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$  –  $a = 15,589 \pm 0,029 \text{ \AA}$ ,  $Z=4$ ,  $V^0=3788,39 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.үя.}} = 947,10 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 4,74$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 4,70 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$ . Купрато-манганиттердің ИҚ- спектроскопиялық зерттеулер мәліметтері келтірілген.

**Кілт сөздер:** наноқұрылым, РФА,  $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ –Sr, Ba) купратты-манганиттері.

## Summary

*Sh.B. Kasenova, Zh.I. Sagintaeva, B.K. Kasenov,*

*E.E. Kuanishbekov, A.A. Seysenova, D.I. Smagulova*

(Chemistry-metallurgical institute it. Z.Abisheva » Karaganda)

## X-RAY DIFFRACTION AND SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS OF THE NEW NANORAZMERNYHCHASTITS CUPRATE AND MANGANITE $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ AND $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$

Technology using ceramic oxides of lanthanum, copper (II), manganese (III) and strontium carbonate and barium cuprate synthesized and manganites  $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$  and  $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$ . On receipt of their vibratory mill nanostructured particles whose dimensions are determined by an electron microscope. By XRD were established that they crystallize in the cubic system with the following lattice parameters:  $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$  -  $a = 15,275 \pm 0,049 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 3564,05 \pm 0,27 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{el.yach.}} = 891,01 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{rent.}} = 4.31$ ,  $\rho_{\text{pikn.}} = 4,25 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ ;  $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$  -  $a = 15,589 \pm 0,029 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 3788,39 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{el.yach.}} = 947,10 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{rent.}} = 4.74$ ,  $\rho_{\text{pikn.}} = 4,70 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ . The data of IR spectroscopic studies of the cuprate-manganite.

**Key words:** nanostructure, X-ray analysis, cuprate- manganites  $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  –Sr, Ba).

*Поступила 17.05.2013 г.*