

УДК 539.26+544.451+546.442:65:771:56

*Б.К. КАСЕНОВ\*, Ш.Б. КАСЕНОВА\*, Ж.И. САГИНТАЕВА\*,  
Е.Е. КУАНЫШБЕКОВ\*, М.М. ДОСПАЕВ\*, А.А. СЕЙСЕНОВА\*,  
С.Д. СМАГУЛОВА\*, М.О. ТУРТУБАЕВА\*\**

(\* - Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, г. Караганда;  
\*\* - Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда)

## **СИНТЕЗ НОВЫХ НАНОСТУКТУРИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ КУПРАТО-МАНГАНИТОВ $NdM^{II}_2 CuMnO_6$ ( $M^{II}$ - Sr, Ba) И ИХ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

### **Аннотация**

Методом керамической технологии из оксидов неодима, меди (II), марганца (III) и карбонатов щелочноземельных металлов синтезированы купрато-манганиты состава  $NdM^{II}_2 CuMnO_6$  ( $M^{II}$ -Sr, Ba). Измельчением их на вибрационный мельнице MM301 (Retsch, Германия) получены их наночастицы, размеры которых определены с помощью электронного микроскопа TESCAN. Индицированием их рентгенограмм установлено, что они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки:  $NdSr_2CuMnO_6$ - $a=14,584\pm0,037\text{\AA}$ ,  $V^0=3101,92\pm0,11\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=775,48\text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=4,34$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=4,29\pm0,05\text{ г/см}^3$ ;  $NdBa_2CuMnO_6$ - $a=15,566\pm0,047\text{ \AA}^3$ ,  $V^0=3771,65\pm0,14\text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=924,91\text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=4,77$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=4,72\pm0,06\text{ г/см}^3$ . Проведено ИК - спектроскопическое исследование купрато-манганитов.

**Ключевые слова:** синтез, рентгенография, купрат-манганит, наноструктура, сингония, спектроскопия.

**Тірек сөздер:** синтез, рентгенография, купрат-манганит, нанокұрылым, сингония, спектроскопия.

**Keywords:** synthesis, retgenografiya, kuprat-manganite, nanostructure, singoniya, spectroscopy.

Соединения на основе купратов и манганитов редкоземельных элементов, легированные щелочноземельными металлами, обладают такими уникальными свойствами, как сверхпроводимостью и колоссальным магнитным сопротивлением [1-3]. Перспективными также, на наш взгляд, является получение наноструктурированных частиц соединений, в состав которых входят как купраты, так и манганиты редкоземельных и щелочноземельных металлов.

На основании вышеизложенного, целью данной работы является синтез, рентгенографическое и спектроскопическое исследование наноструктурированных частиц купрато-манганитов неодима и щелочноземельных металлов состава  $NdM^{II}_2 CuMnO_6$  ( $M^{II}$  – Sr, Ba).

Исходными веществами для синтеза купрато-манганитов состава  $NdM^{II}_2 CuMnO_6$  служили оксиды неодима (III) квалификации «ос.ч.», марганца (III), меди (II) и карбонаты щелочноземельных металлов марки

«ч.д.а.». Предварительно обезвоженные при  $400^0\text{C}$  стехиометрические количества исходных веществ тщательно перемешивались, перетирались в агатовой ступке. Затем они в алундовых тиглях в печи «SNOL» отжигались сначала при  $800^0\text{C}$ , затем при  $1200^0\text{C}$  в течение 20 часов. Перед каждым повышением температуры при  $800^0\text{C}$ ,  $1000^0\text{C}$  и  $1200^0\text{C}$  смеси охлаждались, перемешивались и тщательно перетирались. Низкотемпературный отжиг составов проводили при температуре  $400^0\text{C}$  также в течение 20 часов.

Наноструктурированные частицы купрато-манганитов получали путем измельчения их на вибрационной мельнице MM301 (Retsch, Германия) аналогично [4]. Размеры наночастиц определены на электронном микроскопе TESCAN. На рис. 1 приведены электронные микрофотографии наночастиц исследуемых купрато-манганитов.

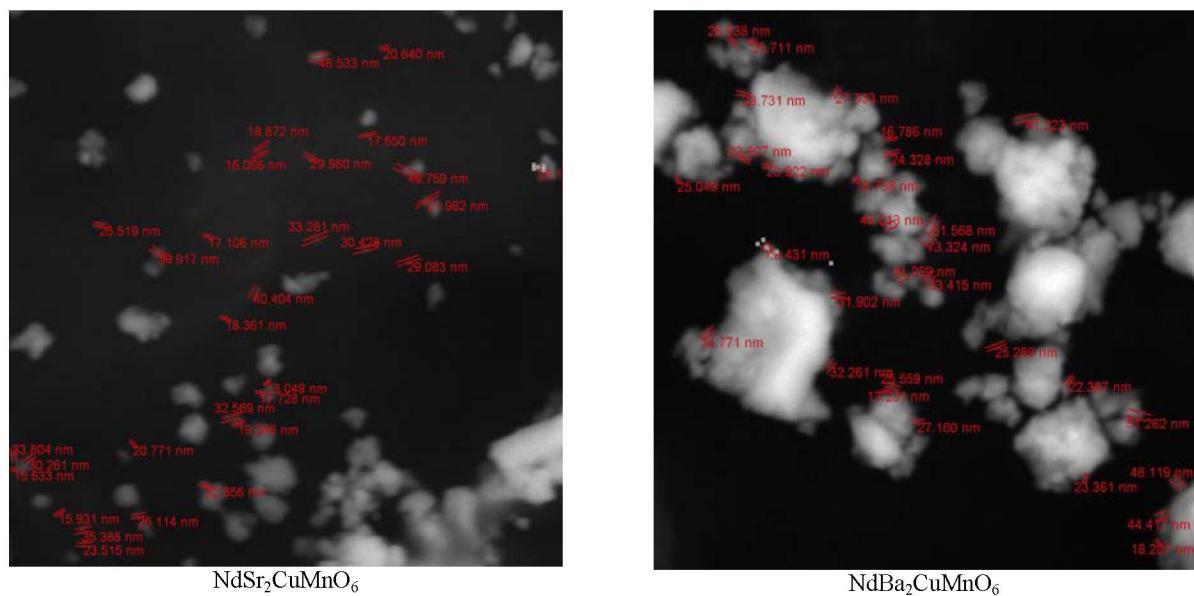


Рисунок 1 – Электронные микрофотографии

Данные рис. 1 показывают, что полученные купрато-мanganиты характеризуются следующими размерами наночастиц:  $\text{NdSr}_2\text{CuMnO}_6$  – 29,980; 18,872; 16,066; 33,281; 30,428; 29,083; 21,962; 17,650; 45,759; 17,106; 25,519; 39,917; 15,931; 23,515; 35,388; 20,771; 18,361; 40,404; 17,728; 13,049; 32,569; 19,286; 26,114; 32,656; 46,533; 20,640; 15,633; 30,261; 33,804; 29,195;  $\text{NdBa}_2\text{CuMnO}_6$  – 33,415; 41,269; 73,324; 51,568; 18,738; 16,786; 24,328; 41,223; 25,289; 25,559; 13,231; 23,361; 22,387; 51,262; 44,417; 18,207; 48,119; 28,731; 25,711; 25,049; 34,771; 32,261; 46,013; 26,638; 23,922; 27,333; 31,902; 27,160; 23,927; 49,431 нм.

Рентгенографическое исследование наноразмерных частиц соединений проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 (CuK $\alpha$  - излучение, Ni – фильтр, U=30кВ, J=10mA, скорость вращения счетчика 2 об/мин, диапазон шкалы 1000 имп/с,  $t=5$ с,  $2\theta = 10-90^\circ$ ). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100 балльной шкале. Пикнometрическую плотность соединений определяли согласно [5]. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол.

Рентгенограммы наноразмерных частиц купрато-мanganитов индицировали аналитическим методом [6]. Результаты индицирования представлены в табл. 1 и по их данным установлено, что все исследуемые соединения кристаллизуются в кубической сингонии и параметры их решеток приведены в табл. 2.

Таблица 1 - Индицирование рентгенограмм наноструктурированных частиц купрато-мanganитов  $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ - Sr, Ba)

$J/J_0$	$d, \text{\AA}$	$10^4/d^2_{\text{эксп}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
$\text{NdSr}_2\text{CuMnO}_6$				
9	3,6489	751,1	400	751,1
100	2,8180	1259	511;333	1268
77	2,6948	1377	520	1361
37	2,1007	2266	444	2253
45	2,0419	2398	711	2394
15	2,0026	2494	720	2488
18	1,9224	2706	730	2723
20	1,9066	2751	731	2770
35	1,8942	2787	731	2770
12	1,6569	3643	752	3661
18	1,6217	3802	900	3802
42	1,5704	4055	921	4037
12	1,4042	5072	666	5070
11	1,3503	5485	10.4.1.	5492

Продолжение таблицы 1

$J/J_0$	$d, \text{\AA}$	$10^4/d^2_{\text{эксп}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{выч}}$
9	1,2131	6795	10.6.3.	6807
12	1,2083	6849	11.5.0.	6854
$\text{NdBa}_2\text{CuMnO}_6$				
14	3,8909	660,5	400	660,5
45	3,3078	913,9	332;422	908,2
48	3,1149	1031	500	1032
100	2,8997	1189	520	1197
90	2,7493	1323	440	1321
34	2,2538	1969	444	1981
17	2,2269	217	700	2023
41	2,1668	2130	640	2147
48	2,1478	2168	64	2147
21	2,0346	2416	553	2435
21	1,9385	2661	800	2642
14	1,8347	2971	660	2972
34	1,7279	3349	900	3344
17	1,7131	3407	911	3426
21	1,6019	3897	932	3881
28	1,5799	4006	940	4004

Таблица 2 - Рентгенографические характеристики наноструктурированных частиц купрато-мanganитов  $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}\text{- Sr, Ba}$ )

Соединения	Параметры решетки, $\text{\AA}$	$Z$	$V^0, \text{\AA}^3$	$V^0_{\text{зл.яч}}, \text{\AA}^3$	Плотность $\text{г}/\text{см}^3$	
					$\rho_{\text{рент.}}$	$\rho_{\text{прак.}}$
$\text{NdSr}_2\text{CuMnO}_6$	$14,584 \pm 0,037$	4	$3101,92 \pm 0,11$	775,48	4,34	$4,29 \pm 0,05$
$\text{NdBa}_2\text{CuMnO}_6$	$15,566 \pm 0,047$	4	$3771,65 \pm 0,14$	924,91	4,77	$4,72 \pm 0,06$

ИК-спектры купрато-мanganитов сняты на спектрометре «AVATAR-360».

Ниже приводим результаты ИК-спектроскопического исследования купрато-мanganитов.

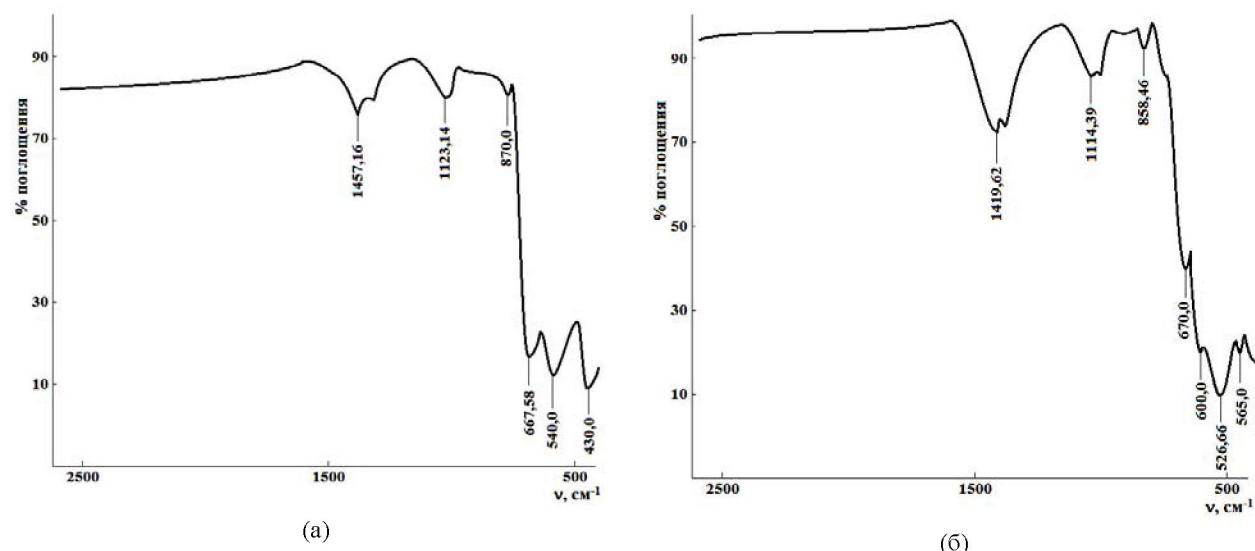


Рисунок 2 - ИК-спектры  $\text{NdSr}_2\text{CuMnO}_6$  (а),  $\text{NdBa}_2\text{CuMnO}_6$  (б).

**NdSr<sub>2</sub>CuMnO<sub>6</sub>.** Полосу поглощения при 430,0 и 540,0 см<sup>-1</sup> можно отнести к деформационным колебаниям δ (Sr-O), δ (Nd-O), δ (Cu-O), δ (Mn-O), полосу поглощения при 667,58 см<sup>-1</sup> – к колебанию ν<sub>1</sub>(MnO<sub>6</sub>), гармонической частоте  $\omega_c$  CuO, 870,0 см<sup>-1</sup> - к гармонической частоте группы  $\omega_c$  MnO, 1123,14 см<sup>-1</sup> к изменению симметрии группы CuO<sub>3</sub>, 1457,16 см<sup>-1</sup> - к изменению симметрии группы MnO<sub>3</sub>.

**NdBa<sub>2</sub>CuMnO<sub>6</sub>.** Полосы поглощения при 465,0 и 526,66 см<sup>-1</sup> можно отнести к деформационным колебаниям δ (Ba-O), δ (Nd-O), δ (Cu-O), δ (Mn-O), полосу поглощения при 600,0 и 670,0 см<sup>-1</sup> – к колебанию ν<sub>1</sub>(MnO<sub>6</sub>), гармонической частоте  $\omega_c$  CuO, 858,46 см<sup>-1</sup> - к гармонической частоте группы  $\omega_c$  MnO, 1114,39 см<sup>-1</sup> к изменению симметрии группы CuO<sub>3</sub>, а 1419,62 см<sup>-1</sup> - к изменению симметрии группы MnO<sub>3</sub>.

При расшифровке ИК-спектров купрато-манганитов руководствовались монографией [7].

Резюмируя вышеизложенное, можно заключить, что впервые получены наноразмерные частицы купрато - манганитов NdM<sub>2</sub><sup>II</sup>CuMnO<sub>6</sub> (M<sup>II</sup>- Sr, Ba) методом рентгенографии определены типы их сингонии, параметры решетки, а также проведено их ИК-спектроскопическое исследование.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Итоги науки и техники. // Химия твердого тела. Т.6.М.: ВИНИТИ, 1988. 144с.
- 2 Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А.// Успехи химии. 2000. Т.69. № 1. С.1.
- 3 Муковский Я.М. // Журн. Рос.хим. общества им. Д.И. Менделеева. 2001. Т.45. №5-6. С.32.
- 4 Касенов Б.К., Даиренбеков С.Ж., Мустафин Е.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2013. Т.58. №5. С.646.
- 5 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191 с.
- 6 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазный анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. 232с.
- 7 Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Изд-во «Мир», 1991. 536 с.

## REFERENCES

- 1 Science and equipment results. Chemistry of a firm body. T.6. M.: VINITI, 1988, 144. (in Russ).
- 2 Tretjakov YU.D. Gudilin E.A. Successes of chemistry, 2000, 69, 1, 1. (in Russ).
- 3 Mukovsky Ya.M. // Zhurn. Ros.Khim. societies of D.I.Mendeleyev. 2001, 45, 5-6, 32. (in Russ).
- 4 Kasenov B. K. Davrenbekov S. Zh. Mustafin E.S. etc.Zhurn. not body. Chemistry, 2013, 58, 5, 646. (in Russ).
- 5 Kivilis S. S. Standartgiz, 1959. 191 pages. (in Russ).
- 6 Kovba L.M. Trunov V. K. Moscow State University publishing house, 1969. 232c. (in Russ).
- 7 Nakamoto K. Publishing house "World", 1991, 536. (in Russ).

## Резюме

Б.К. Касенов\*, Ш.Б. Касенова\*, Ж.И. Сагынтаева\*, Е.Е. Куанышбеков\*,  
М.М. Доспаев\*, А.А. Сейсенова\*, Д.Ы. Смагулова\*, М.О. Тұртебаева\*\*

(\* - Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ.)  
\*\* - Е.А. Бекетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ.)

**NdM<sub>2</sub><sup>II</sup>CuMnO<sub>6</sub> (M<sup>II</sup>- Sr, Ba) ЖАҢА НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ КУПРАТ-МАНГАНИТТЕР БӨЛШЕКТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ТҮРФЫДАН ЗЕРТТЕУ**

Керамикалық технология әдісімен неодим, мыс (II), марганец (III) тотықтары және сілтілі-жер металдар карбонаттарынан NdM<sub>2</sub><sup>II</sup>CuMnO<sub>6</sub> (M<sup>II</sup> - Sr, Ba) құрамды купрат-манганиттер синтезделініп алынды. MM301 (Retsch, Германия) вибрациялық дірменінде үгіту арқылы олардың нанобөлшектері алынып, TESCAN электронды микроскоп көмегімен олардың өлшемдері анықталды. Рентгенограммаларын индициреуде олар тор көрсеткіштері тәмендегідей кубтық сингонияда кристалданады: NdSr<sub>2</sub>CuMnO<sub>6</sub>- $a=14,584\pm0,037\text{ \AA}$ ,  $V^0=3101,92\pm0,11\text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{\text{пл.}\chi\chi}^0=775,48\text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=4,34$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=4,29\pm0,05\text{ г/cm}^3$ ; NdBa<sub>2</sub>CuMnO<sub>6</sub>- $a=15,566\pm0,047\text{ \AA}^3$ ,  $V^0=3771,65\pm0,14\text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{\text{пл.}\chi\chi}^0=924,91\text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=4,77$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=4,72\pm0,06\text{ г/cm}^3$ . Купрат-манганиттерге ИК-спектроскопиялық зерттеулер жүргізілді.

**Тірек сөздер:** синтез, рентгенография, купрат-манганит, наноқұрылым, сингония, спектроскопия.

### **Summary**

*B.K. Kassenov\*, Sh.B. Kassenova\*, Zh.I. Sagintaeva\*, E.E. Kuanyshbekov\*,  
M.M. Dospaev\*, A.A. Seysenova\*, D.I. Smagulova\*, M.O. Turtubaeva\*\**

(\* - Chemical and metallurgical institute of Zh.Abishev, Karaganda  
\*\* - The Karaganda state university of E.A.Buketova, Karaganda)

### **SYNTHESIS OF PARTICLES OF KUPRATO-MANGANITO OF $NdM^{II}_2 CuMnO_6$ ( $M^{II}$ - Sr, Ba) NEW NANOSTUKTURIROVANNYKH ( $M^{II}$ -Sr, Ba) AND THEIR RADIOGRAPHIC RESEARCH**

The method of ceramic technology from oxides of neodymium, copper (II), manganese (III) and carbonates of shchelochnozemelny metals synthesized kuprato-manganites of structure of  $NdM^{II}CuMnO_6$  ( $M^{II}$  - Sr, Ba). On vibration to MM301 mill (Retsch, Germany) are received by their crushing of their nanoparticle which sizes are determined by an electronic microscope of TESCAN. By Inditsirovany of their roentgenograms it is established that they crystallize in a cubic singoniya with the following parameters of a lattice:  $NdSr_2CuMnO_6$ - $a=14,584\pm0,037\text{\AA}$ ,  $V^0=3101,92\pm0,11\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{el. cell.}^0=775,48 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{rad.}=4,34$ ,  $\rho_{pikn.}=4,29\pm0,05 \text{ g/cm}^3$ ;  $NdBa_2CuMnO_6$ - $a=15,566\pm0,047 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0=3771,65\pm0,14 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{el. cell.}^0=924,91 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{rad.}=4,77$ .  $\rho_{pikn.}=4,72\pm0,06 \text{ g/cm}^3$ . IR – spectroscopic research of kuprato-manganites is carried out.

**Keywords:** Synthesis, retgenografiya, kuprat-manganite, nanostructure, singoniya, spectroscopy.