

*Б.К. КАСЕНОВ\*, Ш.Б. КАСЕНОВА, Ж.И. САГИНТАЕВА,  
Е.Е. КУАНЫШБЕКОВ, А.А. СЕЙСЕНОВА*

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, \*kasenov1946@mail.ru

## НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦЫ КУПРАТО-МАНГАНИТОВ $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$ ( $\text{M}^{\text{II}}\text{-Mg, Ca}$ ) И ИХ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Методом керамической технологии из оксидов неодима, меди (II), марганца (III) и карбонатов щелочноземельных металлов синтезированы купрато-манганиты состава  $\text{NdM}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}\text{-Mg, Ca}$ ). Измельчением их на вибрационный мельнице MM301 (Retsch, Германия) получены их наночастицы, размеры которых определены с помощью электронного микроскопа TESCAN (Чехия). Установлено, что полученные купрато-манганиты характеризуются следующими размерами наночастиц:  $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$  – 41; 65; 64; 30; 38; 47; 44; 18; 35,048; 69; 28; 37; 30; 38; 50; 51; 66; 43; 52; 53; 43 нм;  $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$  – 105; 66; 74; 146; 36; 77; 35; 26; 73; 128; 63; 58; 51; 30; 210; 64; 42; 51 нм. Индицированием рентгенограмм установлено, что они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки:  $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$  –  $a = 15,502 \pm 0,034 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 3725,32 \pm 0,10 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 620,89 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 5,87$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 5,80 \pm 0,07 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$  –  $a = 15,516 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 3735,42 \pm 0,12 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 935,86 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 3,81$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 3,77 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$ . Проведено ИК - спектроскопическое исследование купрато-манганитов. Результаты исследований представляют интерес для разработки технологии получения аналогичных соединений.

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

**Введение.** В последние годы изучение широкого круга материалов привело к обнаружению класса веществ, для которых фононная, электронная и спиновая подсистемы сильно связаны между собой. Следовательно, в таких материалах невозможно возбудить одну из подсистем, не возмущив при этом остальные. При этом сильное взаимодействие подсистем обеспечивает практически важные функциональные свойства таких материалов; в частности, сверхпроводимость высокотемпературных оксидных купратных сверхпроводников (ВТСП) и эффект колоссального магнитосопротивления манганитов редкоземельных металлов (РЗМ), допированных щелочноземельными металлами [1-4].

Получение высокотемпературных сверхпроводников с заданными характеристиками на основе купратов редкоземельных элементов до сих пор остается одной из актуальных проблем. Ранее нами были получены купрато-манганиты лантана [5]

Целью данной работы является синтез, рентгенографическое и спектроскопическое исследование наноструктурированных частиц купрато-манганитов неодима и щелочноземельных металлов состава  $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}\text{-Mg, Ca}$ ).

**Методы анализа.** Высокотемпературный отжиг исходных компонентов для получения купрато-манганитов проводили в печи «SNOL» (Литва).

Наноструктурированные частицы купрато-манганитов получали путем измельчения их на вибрационной мельнице MM301 (Retsch, Германия)

аналогично данным, приведенным в [6]. Наиболее оптимальное время измельчения для получения наночастиц составляло 40 минут. Размеры наночастиц определены на электронном микроскопе TESCAN (Чехия). На рисунке 1 приведены электронные микрофотографии наночастиц исследуемых купрато-манганитов.

Рентгенографическое исследование наноразмерных частиц соединений проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 (Россия) ( $\text{CuK}\alpha$  - излучение, Ni – фильтр,  $U=30\text{ кВ}$ ,  $J=10\text{ мА}$ , скорость вращения счетчика 2 об/мин, диапазон шкалы 1000 имп/с,  $\tau=5\text{ с}$ ,  $2\theta = 10-90^\circ$ ). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100 балльной шкале. Пикнометрическую плотность соединений определяли согласно [7]. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол.

ИК-спектры купрато-манганитов сняты на спектрометре «AVATAR-360» (США).

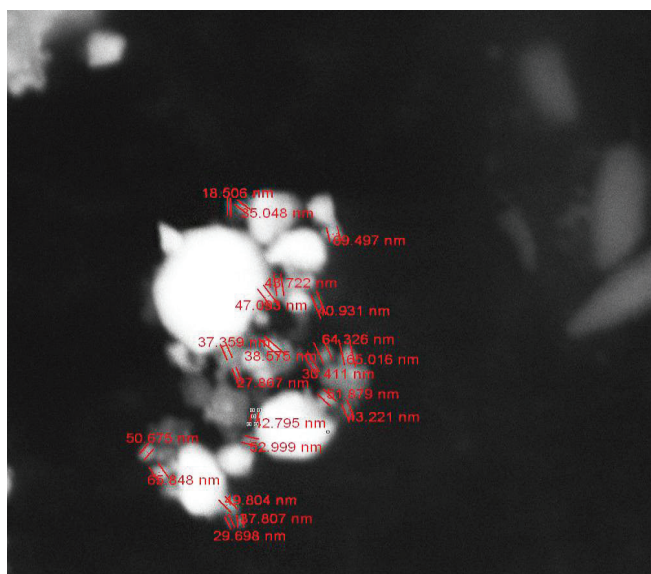
**Экспериментальная часть и обсуждение результатов.** Исходными веществами для синтеза купрато-манганитов состава  $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  служили оксиды неодима (III) квалификации «о.с.ч.», марганца (III), меди (II), и карбонаты щелочноземельных металлов марки «ч.д.а.». Предварительно обезвоженные при 400 °С стехиометрические количества исходных веществ тщательно перемешивались, перетирались в агатовой ступке. Затем они отжигались в алундовых тиглях в печи «SNOL» сначала при 800 °С, затем при 1200 °С в течение 20 часов.

Перед каждым повышением температуры при 800, 1000 и 1200 °С смеси охлаждались, перемешивались и тщательно перетирались. Низкотемпературный отжиг составов проводили при температуре 400 °С также в течение 20 часов.

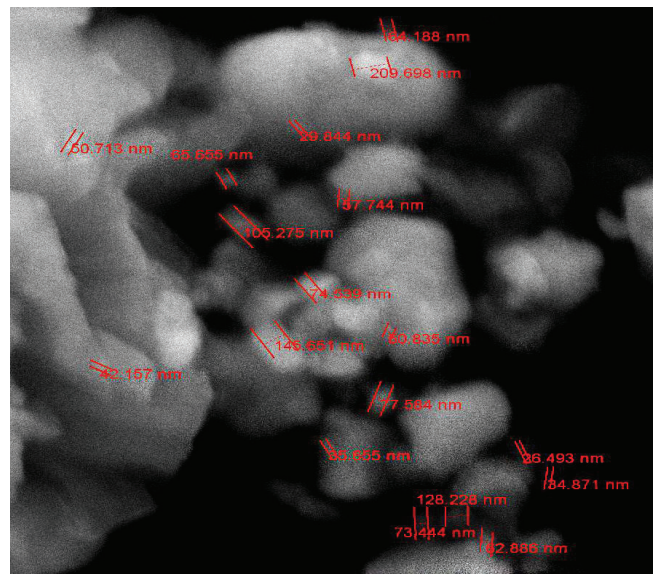
Данные рисунка 1 показывают, что полученные купрато-манганиты характеризуются следующими размерами наночастиц:  $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$  – 41; 65; 64; 30; 38; 47; 44; 18; 35,048; 69; 28; 37; 30; 38; 50; 51; 66; 43; 52; 53; 43 нм;  $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$  – 105;

66; 74; 146; 36; 77; 35; 26; 73; 128; 63; 58; 51; 30; 210; 64; 42; 51 нм.

Рентгенограммы наноразмерных частиц купрато-манганитов индицировали аналитическим методом [8]. Результаты индицирования представлены в таблице 1. По их данным установлено, что все исследуемые соединения кристаллизуются в кубической сингонии, параметры их решеток приведены в таблице 2.



а



б

а -  $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$ , б -  $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$

Рисунок 1 –Электронные микрофотографии наночастиц купрато-манганитов

Таблица 1 – Данные индицирования рентгенограмм наноструктурированных частиц купрато-манганитов  $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ -Mg, Ca)

$J/J_0$	$d, \text{\AA}$	$10^4/d^2_{\text{эксп}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
$\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$				
15	3,8766	665,4	400	665,4
9	3,4584	836,1	420	831,8
100	2,7245	1347	440	1331
14	2,5149	1581	611	1580
11	2,4423	1676	620	1664
11	2,4208	1706	621	1705
13	2,3292	1843	622	1830
17	2,2403	1992	444	1996
18	2,2225	2024	700	2038
20	2,2102	2047	700	2038
25	2,1023	2263	721	2246
27	1,9353	2670	800	2662
23	1,9224	2706	810	2703
11	1,8911	2796	733	2786
14	1,8759	2842	820	2828
11	1,7083	3427	910	3410

15	1,5854	3979	844	3992
28	1,5684	1065	941	4075
15	1,4908	4499	666	4491
10	1,4379	4837	10.4.0.	4824
17	1,3589	5415	11.3.0.	5406
7	1,3149	5784	11.3.3.	5781
9	1,2648	6251	10.5.5.	6238
6	1,2381	6524	12.3.2.	6529
10	1,2199	6720	990	6337
13	1,216	6763	991	6779
14	1,2121	6806	12.4.2.	6820
NdCa <sub>2</sub> CuMnO <sub>6</sub>				
6	3,8766	665,4	400	665,4
5	3,0016	1110	511	1123
18	2,8209	1257	521	1248
51	2,7634	1310	440	1331
100	2,7150	1357	441	1372
33	2,6553	1418	530	1414
15	2,5206	1574	611	1580
22	2,4050	1729	541	1746
16	2,3195	1859	630	1871
13	2,2287	2013	444	1996
15	1,9385	2661	800	2662
24	1,9192	2715	810	2703
21	1,9066	2751	811	2745
15	1,8819	2824	820	2828
16	1,7010	3456	911	3452
6	1,6391	3722	930	3745
8	1,6090	3863	852	3868
12	1,5763	4025	940	4034
25	1,5575	4122	755	4118
10	1,3578	5424	11.3.0.	5406
12	1,3506	5482	882	5489

**Таблица 2 -Рентгенографические характеристики наноструктурированных частиц купрато-манганитов NdM<sup>n</sup><sub>2</sub>CuMnO<sub>6</sub> (M<sup>n</sup>-Mg, Ca)**

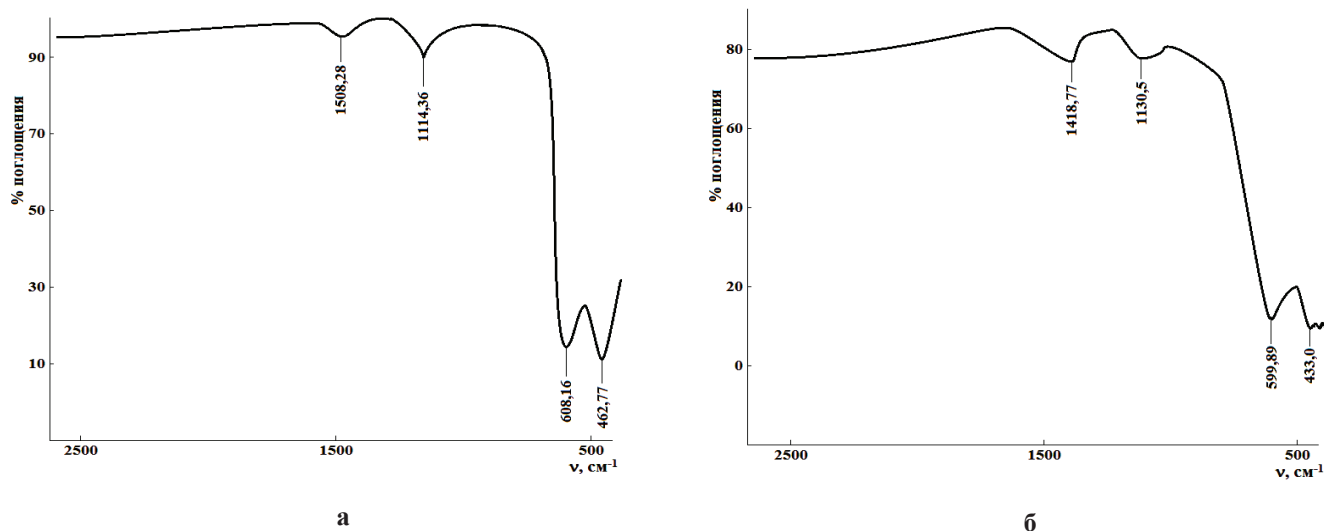
Соединения	Параметры решетки, Å	Z	V <sup>0</sup> , Å <sup>3</sup>	V <sup>0</sup> <sub>эл.яч.</sub> , Å <sup>3</sup>	Плотность г/см <sup>3</sup>	
					ρ <sub>рент.</sub>	ρ <sub>пик.</sub>
NdMg <sub>2</sub> CuMnO <sub>6</sub>	15,502±0,34	6	3725,32±0,10	620,89	5,87	5,80±0,07
NdCa <sub>2</sub> CuMnO <sub>6</sub>	15,516±0,040	4	3735,42±0,12	935,86	3,81	3,77±0,05

Следует отметить, что корректность индирования подтверждается удовлетворительным согласованием опытных и расчетных значений  $10^4/d^2$ , рентгеновских и пикнометрических плотностей. По аналогии с данными [9, 10] можно предположить, что синтезированные купрато-манганиты относятся

к пространственной группе перовскита  $Pm\bar{3}m$ .

С увеличением ионных радиусов от Mg<sup>2+</sup> к Ca<sup>2+</sup> наблюдается увеличение объемов элементарных ячеек купрато-манганитов.

Ниже приведены результаты ИК-спектроскопического исследования купрато-манганитов.

Рисунок 2 – ИК-спектры  $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$  (а),  $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$  (б)

В ИК-спектре  $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$  полосу поглощения при  $462,77 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к наложению деформационных колебаний  $\delta (\text{Mg-O})$ ,  $\delta (\text{Nd-O})$ ,  $\delta (\text{Cu-O})$ ,  $\delta (\text{Mn-O})$ ; полосу поглощения при  $608,16 \text{ см}^{-1}$  – к колебанию  $\nu_1(\text{MnO}_6)$ , гармонической частоте  $\omega_c \text{ CuO}$ ; полоса поглощения при  $1114,36 \text{ см}^{-1}$  обусловлена изменением симметрии группы  $\text{CuO}_3$ , а поглощение при  $1508,28 \text{ см}^{-1}$  – связано с изменением симметрии группы  $\text{MnO}_3$ .

В ИК-спектре  $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$  полосы поглощения при  $402,9$  и  $430,0 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к деформационным колебаниям  $\delta (\text{Ca-O})$ ,  $\delta (\text{Nd-O})$ ,  $\delta (\text{Cu-O})$ ,  $\delta (\text{Mn-O})$ ; полосу поглощения при  $599,89 \text{ см}^{-1}$  – к колебанию  $\nu_1(\text{MnO}_6)$ , гармонической частоте  $\omega_c \text{ CuO}$ ; полоса поглощения при  $1130,5 \text{ см}^{-1}$  обусловлена изменением симметрии группы  $\text{CuO}_3$ ; поглощение при  $1418,77 \text{ см}^{-1}$  – изменением симметрии группы  $\text{MnO}_3$ .

При расшифровке ИК-спектров купрато-манганитов руководствовались монографией [11].

Резюмируя вышеизложенное можно заключить, что впервые получены наноразмерные частицы купрато-манганитов  $\text{NdM}_2^{\text{II}}\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca}$ ) методом рентгенографии определены типы их сингонии, параметры решетки, а также проведено их ИК-спектроскопическое исследование.

**Выводы.** Полученные результаты служат основой для дальнейших исследований по определению перспективных физических и физико-химических свойств рассматриваемых купрато-манганитов, являются исходными данными для загрузки в банки данных по рентгенографическим, кристаллохимическим характеристикам веществ, а также могут использоваться для направленного синтеза аналогичных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бобович Я.С. Сверхпроводимость купратов – взгляд на некоторые спектроскопические и структурнохимические аспекты проблемы. // Успехи физических наук. – 1997. – Т.167, № 9. – С. 977-999.
- 2 Гинзбург В.Л. Сверхпроводимость и сверхтекучесть (что удалось и чего не удалось сделать). // Успехи физических наук. – 1997. – Т.167, № 4. – С. 429-454.
- 3 Пономарев Я.Г. Туннельная и андреевская спектроскопия высокотемпературных сверхпроводников. // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172, № 6. – С. 705-711.
- 4 Муковский Я.М. Получение и свойства материалов с колоссальным магнетосопротивлением. // Журнал Росс. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 2001. – Т.45. – № 5-6. – С.32.
- 5 Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смагулова Д.И. Рентгенография и спектроскопия новых наноструктурированных частиц купрато-манганитов  $\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6$  и  $\text{LaCa}_2\text{CuMnO}_6$  // Комплексное использование минерального сырья. – 2013. – № 2. – С. 62-67.
- 6 Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Абилядаева А.Ж., Ермагамбет Б.Т., Бектурганов Ж.С. Синтез и рентгенографическое исследование новых наноструктурированных манганито-ферритов  $\text{NdM}_{1,5}^{\text{II}}\text{MnFeO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 5. – С.646-649.
- 7 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.
- 8 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазный анализ. М.: МГУ, 1969. – 232 с.
- 9 Вест А. Химия твердого тела. Ч. 1. М.: Мир, 1988. – 588 с.



10 Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т., Адеkenов С.М., Касенова Ш.Б., Бектурганов Ж.С., Давренбеков С.Ж., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И., Исабаева М.А., Оралова А.Т., Жумадилов Е.К. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. Караганда: Tengri Ltd, 2012. – 317 с.

11 Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. – 536 с.

## REFERENCES

- 1 Bobovich Ya.S. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, **1997**, 167, 9, 977-999 (in Russ.).
- 2 Ginzburg V.L. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, **1997**, 167, 4, 429-454 (in Russ.).
- 3 Ponomarev Ya.G. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, **2002**, 172, 6, 705-711 (in Russ.).
- 4 Mukovskij Ya.M. *Zhurnal Ross. khim. obshchestva im. D.I. Mendeleeva*, **2001**, 45, 5-6, 32 (in Russ.).
- 5 Kasanova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kasenov B.K., Kuanyshbekov E.E., Sejsenova A.A., Smagulova D.I.

*Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*, **2013**, 2, 62-67 (in Russ.).

6 Kasenov B.K., Davrenbekov S.Zh., Mustafin E.S., Kasanova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Abil'daeva A.Zh., Ermagambet B.T., Bekturganov Zh.S. *Zhurnal neorgan. khimii*, **2013**, 58, 5, 646-649 (in Russ.).

7 Kivillis S.S. *Tekhnika izmerenij plotnosti zhidkostej i tverdykh tel*. M. Standartgiz, **1959**, 191 (in Russ.).

8 Kovba L.M., Trunov V.K. *Rentgenofaznyj analiz*. M. MGU, **1969**, 232 (in Russ.).

9 Vest A. *Khimiya tverdogo tela. Ch. 1*. M.: Mir, **1988**, 588 (in Russ.).

10 Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T., Adekenov S.M., Kasanova Sh.B., Bekturganov Zh.S., Davrenbekov S.Zh., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I., Isabaeva M.N., Oralova A.T., Zhumadilov E.K. *Dvojnye i trojnye manganity shelochnyh, shelochnozemel'nyh i redkozemel'nyh metallov. Karaganda: Tipografiya "Tengri Ltd"*, **2012**, 317 (in Russ.).

11 Nakamoto K. *IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenij*. M. Mir, **1991**, 536 (in Russ.).

## Түйіндеме

Керамикалық технология әдісімен неодим, мыс (II), марганец (III) тотықтары және сілтілі-жер металдар карбонаттарынан  $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  - Mg, Ca) құрамды купрат-манганиттер синтезделініп алынды. MM301 (Retsch, Германия) вибрациялық диірменінде үгіту арқылы олардың нанобөлшектері алынып, TESCAN (Чехия) электронды микроскоп көмегімен олардың өлшемдері анықталды. Алынған купрато-манганиттердің төмендегідей нано бөлшектері анықталды:  $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$  – 41; 65; 64; 30; 38; 47; 44; 18; 35,048; 69; 28; 37; 30; 38; 50; 51; 66; 43; 52; 53; 43 нм;  $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$  – 105; 66; 74; 146; 36; 77; 35; 26; 73; 128; 63; 58; 51; 30; 210; 64; 42; 51 нм. Рентгенограммаларын индицирлегенде олар кубтық сингонияда төмендегідей тор көрсеткіштері бойынша кристалданады:  $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$  –  $a = 15,502 \pm 0,034 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 3725,32 \pm 0,10 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=6$ ,  $V^0_{\text{эл.үя.}} = 620,89 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 5,87$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 5,80 \pm 0,07 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$  –  $a = 15,516 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 3735,42 \pm 0,12 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V^0_{\text{эл.үя.}} = 935,86 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 3,81$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 3,77 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$ . Купрат-манганиттер сонымен қатар ИҚ – спектроскопия әдісімен зерттелді. Алынған нәтижелердің ұқсас қосылыстарды алудың технологиясын жасауға маңызы бар.

**Түйін сөздер:** Синтез, рентгенография, купрато-манганит, нанокұрылым, сингония, ИК спектроскопия.

## Summary

Cuprate-manganites with composition  $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ -Mg, Ca) were synthesized from oxides of neodymium, copper (II), manganese (III) and alkaline earth metals carbonates by using ceramic technology. Their nano particles are obtained by grinding them on a vibrating mill MM301 (Retsch, Germany), the size of particles is determined using an electronic microscope TESCAN (Czech Republic). It is found that the resulting cuprate-manganite nano particles are characterized by the following dimensions:  $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$  – 41; 65; 64; 30; 38; 47; 44; 18; 35,048; 69; 28; 37; 30; 38; 50; 51; 66; 43; 52; 53; 43 nm;  $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$  – 105; 66; 74; 146; 36; 77; 35; 26; 73; 128; 63; 58; 51; 30; 210; 64; 42; 51 nm. By indicating their x-rays picture it was found that they crystallize in the cubic crystal system with the following lattice parameters:  $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$  –  $a = 15,502 \pm 0,034 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 3725,32 \pm 0,10 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=6$ ,  $V^0_{\text{elem.cell.}} = 620,89 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{rad.}} = 5,87$ ,  $\rho_{\text{pich.}} = 5,80 \pm 0,07 \text{ g/sm}^3$ ;  $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$  –  $a = 15,516 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 3735,42 \pm 0,12 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V^0_{\text{elem.cell.}} = 935,86 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{rad.}} = 3,81$ ,  $\rho_{\text{pich.}} = 3,77 \pm 0,05 \text{ g/sm}^3$ . IR - spectroscopic study of cuprate-manganites was carried out. Research results are of interest for the development of the technology of similar compounds.

**Keywords:** synthesis, radiography, cuprate-manganite, nanostructure, crystal system, IR spectroscopy.

Поступила 04.12.2013