

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ  
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ  
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

### CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

**4 (64)**

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2018 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2018

Б. К. КАСЕНОВ<sup>1</sup>, Ш. Б. КАСЕНОВА<sup>1</sup>, Ж. И. САГИНТАЕВА<sup>1</sup>,  
Е. Е. КУАНЫШБЕКОВ<sup>1</sup>, М. О. ТУРТУБАЕВА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Республика Казахстан,

<sup>2</sup>Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова,  
Павлодар, Республика Казахстан

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОБАЛЬТО(НИКЕЛИТО)-КУПРАТО-МАНГАНИТОВ

**Аннотация.** Твердофазным взаимодействием в интервале 400-1200 °С из оксидов лантана (III), кобальта (II), никеля (II), меди (II), марганца (III) и карбоната бария синтезированы кобальто-купрато-манганит  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  и никелито-купрато-манганит  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$ , и измельчались до получения равновесных фаз наноразмерных (нанокластерных) частиц, кристаллизующихся в кубической сингонии, что установлено с помощью индицирования.

**Ключевые слова:** кобальто-купрато-манганит, никелито-купрато-манганит, синтез, наноразмерные частицы, рентгенография.

В настоящее время соединения, образующиеся из оксидов переходных (3d- и 4f-) и щелочноземельных элементов, спектр практического использования которых непрерывно расширяется, достаточно широко исследуются. Интерес ученых к подобным соединениям обусловлен полифункциональностью демонстрируемых свойств и гибкостью их составов. При этом сильное взаимодействие подсистем обеспечивает практически важные функциональные свойства таких материалов; в частности, сверхпроводимость высокотемпературных оксидных купратных сверхпроводников (ВТСП), эффекты колоссального магнитосопротивления и гигантского магнетосопротивления манганитов редкоземельных металлов (РЗМ), допированных оксидами щелочноземельных металлов. Кобальтиты редкоземельных элементов (в том числе кобальтиты лантана) имеют большие значения электропроводности [1-5].

Значительное внимание уделяется нанокристаллическим материалам, так как проявление веществом в нанокристаллическом состоянии особых свойств (магнитных, оптических и др.), не характерных для объемных материалов и обусловленных проявлением квантовых эффектов. Поэтому получение и исследование нанокристаллических материалов является важным этапом в создании материалов нового поколения [6].

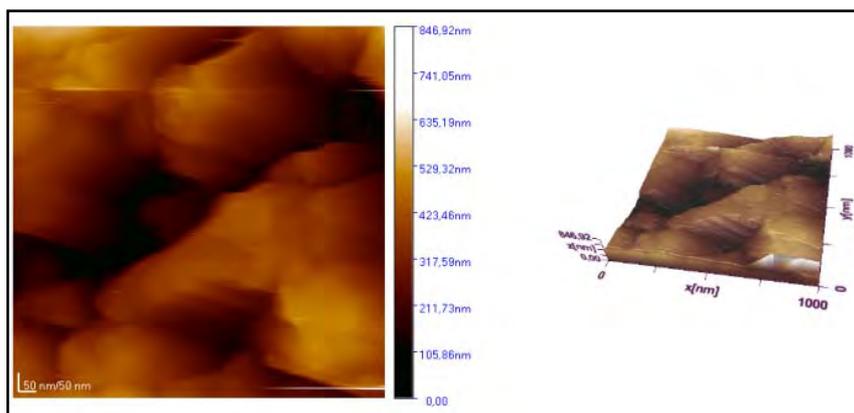
В работе приводятся результаты синтеза и рентгенографического исследования новых наноразмерных кобальто-купрато-манганита  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  и никелито-купрато-манганита  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$ .

Исходными реагентами для получения кобальто-купрато-манганита  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  и никелито-купрато-манганита  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$  служили

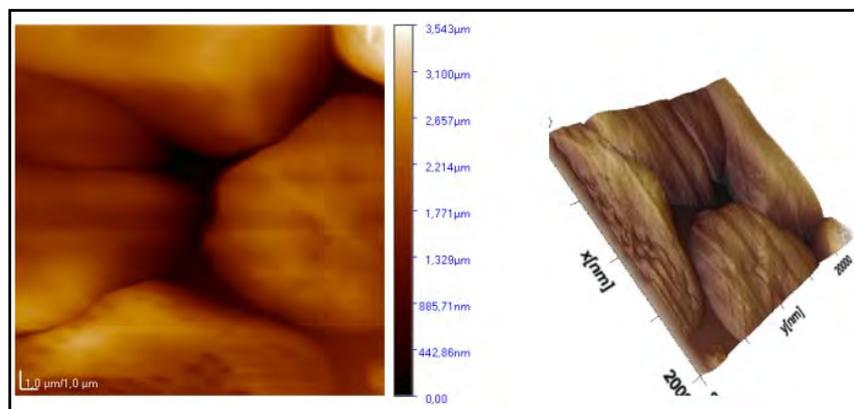
$\text{La}_2\text{O}_3$  (марки «ос.ч.»),  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  (квалификации «ч.д.а»). Смеси указанных веществ, рассчитанные на конечные составы соединений тщательно перемешивались, перетирались и отжигались в муфельной печи «SNOL» при 800-1200 °С в течение 20 ч. Перед каждым повышением температуры (800, 1000 и 1200 °С) смеси охлаждались, перемешивались и тщательно перетирались. Низкотемпературный отжиг проведен при 400 °С в течение 20 ч.

Измельчение частиц соединений проводили на вибрационной мельнице компании «Retsch» (Германия) марки «ММ301» с продолжительностью времени 40-60 мин.

Размеры частиц определены на атомно-силовом микроскопе (АСМ) JSPM-5400 Scanning Probe Microscope «JEOL» (Япония). Ниже на рисунке приведены результаты исследований на атомно-силовом микроскопе.



а)



б)

Фотографии  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  (а) и  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$  (б) на атомно-силовом микроскопе

Образование равновесного состава  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  и  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$  контролировалось методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2,0.

Условия съемки:  $\text{CuK}_\alpha$  - излучение,  $U = 30$  кВ,  $I = 10$  мА, скорость вращения – 1000 импульсов в секунду, постоянная времени  $\tau = 5$  с, интервал углов 2,0 от 10 до 90°.

Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100 бальной шкале. Индексирование рентгенограмм порошка исследуемых соединений проводили аналитическим методом [7].

По результатам индексирования рентгенограмм вычислены объемы элементарных ячеек, число формульных единиц и рентгеновские плотности полученных соединений. Ниже в таблице приведены результаты индексирования рентгенограмм.

Индексирование рентгенограмм  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  и  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$

$I/I^0$	$10^4/d^2_{\text{экс.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
$\text{LaBaCoCuMnO}_6$			
17	660,5	520	660,0
15	1217	720	1207
18	1244	721	1230
100	1320	730	1321
6	1567	742	1572
7	1858	910	1868
11	2114	852	2118
31	2652	10.4.0	2642
9	3310	12.1.0	3303
4	3607	11.6.1	3599
4	3755	10.8.1	3758
28	3975	13.2.1	3963
11	5305	15.2.2	5307
9	6631	17.1.1	6628
$\text{LaBaNiCuMnO}_6$			
15	660,8	511	660,8
20	936,9	611	930,0
21	1192	900	1199
100	1330	721	1322
7	1715	653	1713
19	1993	900	1982
11	2278	852	2276
33	2663	10.3.0	2668
14	3333	10.6.0	3329
30	3996	991	3989
4	4565	13.3.3	4577
4	4615	13.4.2	4626
12	6664	16.4.0	6657

Плотности соединений измеряли в стеклянных пикнометрах объемом 1 мл. В качестве индифферентной жидкости был выбран толуол, так как он хорошо смачивает исследуемые материалы и химически инертен по отношению к ним. Кроме того, следует отметить малую зависимость плотности толуола от температуры. Плотность каждого соединения измеряли 4-5 раз и результаты усреднялись. Методика и расчетные формулы заимствованы из [8].

Удовлетворительное согласие  $10^4/d^2_{\text{эксп.}}$  и  $10^4/d^2_{\text{расч.}}$  а также  $\rho_{\text{рент}}$  и  $\rho_{\text{пикн.}}$  в пределах погрешности эксперимента указывают на корректность результатов индицирования.

Индицирование рентгенограмм фаз и определение их плотностей определяли аналогично  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  – Mg, Ca, Sr, Ba) [9].

На основании индицирования установлено, что соединения кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решеток:  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  –  $a=14,81\pm 0,02$  Å;  $V^0=3248,57\pm 0,06$  Å<sup>3</sup>;  $Z=4$ ;  $V^0_{\text{эл.яч.}}=812,14\pm 0,02$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{рент.}}=4,64$  г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{пикн.}}=4,57\pm 0,01$  г/см<sup>3</sup> и  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$  –  $a=14,11\pm 0,02$  Å;  $V^0=2808,29\pm 0,06$  Å<sup>3</sup>;  $Z=4$ ;  $V^0_{\text{эл.яч.}}=702,07\pm 0,02$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{рент.}}=4,66$  г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{пикн.}}=4,58\pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, впервые методом керамической технологии синтезированы новые наноразмерные (нанокластерные) кобальто-купрато-манганита  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  и никелито-купрато-манганита  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$ . Установлено, что данные соединения кристаллизуются в кубической сингонии и определены параметры их кристаллических решеток.

*Работа выполнена согласно договора, заключенного между КН МОН РК и Химико-металлургическим институтом им. Ж. Абишева по грантам (ИРН: AP05131317, AP05131333).*

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bednordz J., Muller K.A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system // Z. Phys. V. Condensed Matter. 1986. Vol. 64, N 2. P. 189-193.
- [2] Никитин С.А. Гигантское магнетосопротивление // Соросовский образовательн. журн. – 2004. – Т. 8, № 2. – С. 92-98.
- [3] Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 3-40.
- [4] Муковский Я.М. Получение и свойства материалов с колоссальным магнетосопротивлением // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 2001. – Т. XLV, № 5-6. – С. 32-41.
- [5] Armstrong E.N., Duncan K.L., Wachsmann E.D. Effect of A and B-site Cations on Surface Exchange Coefficient for  $\text{ABO}_3$  Perovskite Materials // Rhys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15. P. 2298-2308.
- [6] Гусев А.Н. Методы получения наноразмерных материалов: Курс лекций. – Екатеринбург: УрГУ, 2007. – 79 с.
- [7] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. 2-е изд. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 256 с.
- [8] Кивилис С.С. Плотномеры. – М.: Энергия, 1980. – 281 с.
- [9] Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е., Ермагамбет Б.Т., Сейсенова А.А., Смагаулова Д.И. Синтез и рентгенографическое исследование наноструктурированных частиц купрато-манганитов  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  – Mg, Ca, Sr, Ba) // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 9. – С. 1243-1247.

## REFERENCES

- [1] Bednordz J., Muller K.A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system // Z. Phys. B. Condensed Matter. 1986. Vol. 64, N 2. P. 189-193.
- [2] Nikitin S.A. Gigantskoe magnetosoprotivlenie // Sorosovskii obrazovatel'n. zhurn. 2004. Vol. 8, N 2. P. 92-98.
- [3] Tretyakov Yu.D., Gudilin E.A. Himicheskie principy polucheniya metalloksidnykh sverhprovodnikov // Uspehi himii. 2000. Vol. 69, N 1. P. 3-40.
- [4] Mukovskii Ya.M. Poluchenie i svoistva materialov s kolossalnym magnetosoprotivleniem // Zhurn. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva. 2001. Vol. XLV, N 5-6. P. 32-41.
- [5] Armstrong E.N., Duncan K.L., Wachsmann E.D. Effect of A and B-site Cations on Surface Exchange Coefficient for  $ABO_3$  Perovskite Materials // Rhys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15. P. 2298-2308.
- [6] Gusev A.N. Metody polucheniya nanorazmernykh materialov: Kurs lektsii. Ekaterinburg: UrGU, 2007. 79 p.
- [7] Kovba L.M., Trunov V.K. Rentgenofazovyi analiz. 2-e izd. M.: Izd-vo MGU, 1976. 256 p.
- [8] Kivilis S.S. Plotnomye. M.: Energiya, 1980. 281 p.
- [9] Kasenova Sh.B., Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Kuanyshbekov E.E., Ermaganbet B.T., Seisenova A.A., Smagulova D.I. Synthesis and X-ray diffraction study of nanostructured particles of cuprate manganites  $LaM_2^{II}CuMnO_6$  ( $M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba$ ) // Russ. Journ. of Inorganic Chemistry. 2014. Vol. 59, N 9. P. 1010-1014.

## Резюме

*Б. Қ. Қасенов, Ш. Б. Қасенова, Ж. И. Сағынтаева,  
Е. Е. Қуанышбеков, М. О. Тұртұбаева*

НАНОӨЛШЕМДІ КОБАЛЬТ(НИКЕЛИТ)-КУПРАТ-МАНГАНИТЕР  
ЖӘНЕ ОЛАРДЫ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ТҮРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ

Қатты фазалы әрекеттесу тәсілімен 400-1200 °С аралықта лантан (III), кобальт (III), никель (II), мыс (II), марганец (III) тотықтары мен барий карбонатынан  $LaBaCoCuMnO_6$  кобальт-купрат-манганиты және  $LaBaNiCuMnO_6$  никелит-купрат-манганиты синтезделініп алынды. 400 °С-та алдын ала сусыздандырылған бастапқы затардың стехиометриялық өлшемдері ағат келіде мұқият араластырылып, үгітіліді. Одан әрі алунд тигельдерге салынып, 800 °С бастап 1200 °С дейін «SNOL» пеште қыздырылды. Әрбір температураны көтеру алдында қослыстар суытылып, араластырылып, мұқият үгітіліді. Төмен температурада тепе-тең фазалар алу үшін төмен температуралық қыздыру 400 °С жүргізілді. Алынған фазаларды Retsch (Германия) компаниясының «ММ301» маркалы вибрациялық диірменінде үгіту арқылы олардың наноөлшемді (нанокластерлік) бөлшектері алынды, «JSPM-5400» Scanning Probe Microscope «JEOL» (Япония) күшейтілген атомдық микроскопында олардың өлшемдері анықталды. Қосылыстардың тепе-тең құрамдарының түзілуі ДРОН – 2,0. дифрактометрінде жүргізілген ұнтақтық рентгенография әдісімен дәлелденді. Дифракциялық максимумдердің қарқындылықтары жүз балдық қадаммен бағаланды. Зерттеліп отырған қослыстар ұнтақтарының рентгенограммаларын индицирлеу аналитикалық әдіспен жүргізілді. Индицирлеу негізінде, алынған нанофазалардың тор көрсеткіштері келесідей кубтық сингонияда кристалданатыны анықталды:  $LaBaCoCuMnO_6 - a=14,81\pm 0,02 \text{ \AA}; V^0=3248,57\pm 0,06 \text{ \AA}^3; Z=4; V^0_{\text{эл.ұя.}}=812,14\pm 0,02 \text{ \AA}^3;$

$\rho_{\text{рент.}} = 4,64 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{пикн.}} = 4,57 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$  и  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$  -  $a = 14,11 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $V^0 = 2808,29 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $V_{\text{эл.ч.}}^0 = 702,07 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{рент.}} = 4,66 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{пикн.}} = 4,58 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ .

**Түйін сөздер:** кобальт-купрат-манганит, никелит-купрат-манганит, синтез, нанөөлшемді бөлшектер, рентгенография.

### Summary

*B. K. Kasenov, Sh. B. Kasenova, Zh. I. Sagintaeva,  
E. E. Kuanyshbekov, M. O. Turtubaeva*

#### NANOSIZE COBALT(NICKELITE) - CUPRATE-MANGANITES AND THEIR X-RAY STUDIES

The cobalt-cuprate-manganite  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  and the nickelito-cuprate-manganite  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$  were synthesized by solid-phase interaction in the range 400-1200 °C from the oxides of lanthanum (III), cobalt (II), nickel (II), copper (II), manganese (III) and barium carbonate. Pre-dewatered at 400 °C, stoichiometric amounts of the starting materials were thoroughly mixed, grinded in an agate mortar. Then they were annealed first in the alundum crucible in the "SNOL" furnace from 800 to 1200 °C. Before each increase in temperature, the mixture was cooled, mixed and thoroughly rubbed. To obtain low-temperature equilibrium phases, a low-temperature annealing was carried out at 400 °C. By grinding the obtained phases on a Retsch vibrating mill (Germany) of the mark "MM301", nanoscale (nanoclusters) particles were obtained whose dimensions were determined on an JSPM-5400 Scanning Probe Microscope "JEOL" Atomic Force Microscope (Japan). The formation of equilibrium compounds of compounds was confirmed by the method of powder X-ray diffraction, carried out on a DRON-2,0 diffractometer. The intensity of the diffraction maxima was estimated from one hundred point scale. The X-ray powder diffraction patterns of the test compounds were determined by an analytical method. On the basis of the indexing, it was established that the obtained nano-sized phases crystallize in a cubic system with the following lattice parameters:  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  -  $a = 14.81 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ;  $V^0 = 3248.57 \pm 0.06 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $V_{\text{el.cell.}}^0 = 812.14 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{X-ray}} = 4.64 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{пычн.}} = 4.57 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$  and  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$  -  $a = 14.11 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ;  $V^0 = 2808.29 \pm 0.06 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $V_{\text{el.cell.}}^0 = 702.07 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{X-ray}} = 4.66 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{пычн.}} = 4.58 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ .

**Key words:** cobalt-cuprate-manganite, nickelite-cuprate-manganite, synthesis, nano-sized particles, radiography.