

наряду со значением магнитного момента, свидетельствует о том, что данный комплекс имеет также тетраэдрическое строение.

Из представленных результатов следует, что основность органического лиганда является основным фактором, который определяет состав и строение синтезированных соединений. Так, если для относительно слабого основания — БТА — координационная сфера его комплекса включает две молекулы воды и четыре молекулы органического лиганда, а тетрафтороборат-ион является противоионом, то для БА, *t*-БА, ПП и Mg, которые имеют достаточно высокие значения  $pK_a$ , в координации принимают участие две молекулы органического лиганда и две тетрафтороборатные группы.

Таким образом, в ходе проведенного исследования синтезированы новые разнолигандные тетрафтороборатные комплексы кобальта (II) с азотсодержащими органическими основаниями. Установлены состав и строение синтезированных соединений. На основании детального анализа результатов ИК, электронной спектроскопии и измерений магнитной восприимчивости показана возможность участия тетрафтороборат-иона в координации. В целом проведенное исследование подтвердило сделанный ранее вывод об определяющей роли кислотно-основных характеристик органического лиганда как для состава тетрафтороборатных комплексов, так и для характера связывания тетрафтороборат-иона в них.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано комплексні тетрафтороборати кобальту (II) з нітрогенвмісними органічними ос-

новами, встановлено їх склад. На підставі результатів проведеного фізико-хімічного дослідження визначено центри координації органічних лігандів та характер зв'язування тетрафтороборат-йона, запропоновано будову одержаних комплексів.

**SUMMARY.** The synthesis of the tetrafluoroborate complexes of cobalt (II) with nitrogen organic bases was carried out, the stoichiometry of the synthesised compounds has been found. On the basis of physico-chemical investigation the coordination centers of organic ligands and the tetrafluoroborate-ion bond character were determined, the structure of the obtained complexes was proposed.

1. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 6. -С. 26—30.
2. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Щербакова Т.М. // Координац. химия. -2002. -**28**, № 2. -С. 140—143.
3. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Щербакова Т.М. // Журн. неорганической химии. -1993. -**38**, № 2. -С. 272—275.
4. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Кузьмин В.Е., Юданова И.В. // Координац. химия. -2004. -**30**, № 4. -С. 300—304.
5. Нейдинг Л. Магнетохимия комплексных соединений переходных металлов. -М.: Мир, 1970.
6. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. -1971. -**7**. -Р. 81—122.
7. Лукачина В.В. Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. -Киев: Наук. думка, 1988.
8. Гарновский А.Д., Осипов О.А., Кузнецова Л.И., Богданов Н.Н. // Успехи химии. -1973. -**42**, № 2. -С. 177—215.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
10. Foley J., Kenefick D., Phelan D. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1983. -№ 21. -Р. 2333—2338.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 10.02.2006

УДК 546.819'32

**С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.Г. Дзязько, В.А. Дрозд, С.А. Недилько**

### **ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА SrPbO<sub>3</sub>**

Методами рентгенофазового, термогравиметрического анализ, инфракрасной спектроскопии и электронной микроскопии исследована возможность получения SrPbO<sub>3</sub> с использованием золь-гель технологии. Изучено влияние разных гелеобразующих добавок на процесс синтеза и фазовый состав полученных образцов. Показано, что однофазный SrPbO<sub>3</sub> можно получить, применяя в качестве гелеобразующей добавки поливиниловый спирт.

Высокотемпературные сверхпроводящие материалы (ВТСП) находят все более широкое применение в технике и микроэлектронике. Исследование ВТСП проводится преимущественно в на-

© С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.Г. Дзязько, В.А. Дрозд, С.А. Недилько, 2007

правлениях поиска новых типов материалов и разработки методов улучшения физико-химических характеристик существующих материалов. Следует отметить, что надежной теории сверхпроводимости в настоящее время нет, а существующие микро-теории в большинстве случаев непригодны для прогнозирования новых сверхпроводящих соединений, а также расчетов их критических температур  $T_c$  [1]. Поэтому поиск новых оксидных сверхпроводников проводят с использованием эмпирических правил [2—4].

В последнее время внимание исследователей привлекают свинецсодержащие оксидные материалы, которые могут быть альтернативой медьсодержащим ВТСП. Интерес к этому классу соединений вызван сообщениями в научной литературе о сверхпроводящих свойствах в системах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  ( $T_c=12$  К) [5],  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$  ( $T_c=3.5$  К) [6], а также резистивных и магнитных явлениях в сложно-оксидных соединениях свинца, которые могут быть характерными для ВТСП (некоторые признаки комнатной сверхпроводимости в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_{1+\delta}$  [7],  $\text{Ag}_x\text{Pb}_6\text{CO}_{9+\beta}$  [8]).

Особый интерес представляют плюмбат стронция  $\text{SrPbO}_3$  и твердые растворы на его основе, поскольку он имеет орторомбически искаженную кристаллическую решетку типа перовскита [9], которая характерна для других известных сверхпроводящих плюмбатов [5, 6].

Исследован ряд производных плюмбата стронция с разными типами замещения. Частичное замещение Sr на K, Ca, Ba, La в  $\text{SrPbO}_3$  приводит к появлению полупроводниковой проводимости [10—12], в то же время при замещении Sr на La наблюдается металлическая проводимость в широком интервале замещений [13, 14]. Среди твердых растворов типа  $\text{SrPb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  изучены замещения атомов свинца на следующую группу атомов — Cu, Tl, Bi. В результате замещения свинца таллием не образуется гомогенная система [14], а замещение свинца на висмут приводит к полупроводниковому переходу и повышению начального сопротивления с увеличением степени замещения. Замещение свинца на медь в системах состава  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  происходит в пределах  $0 \leq x \leq 0.3$  и вызывает повышение сопротивления образцов при комнатных температурах с увеличением степени замещения [15].

Основным недостатком свинецсодержащих оксидных систем является довольно высокая летучесть оксида свинца при высоких температурах термообработки [5, 8, 16]. Поэтому важно синтезировать их при относительно низких температурах,

что, в частности, достигается при использовании золь-гель метода. Это позволяет предотвратить испарение оксида свинца и обеспечивает образование нанодисперсных частиц. Однако золь-гель метод не всегда позволяет получить однофазные образцы [16].

Поэтому целью данной работы было выяснение возможности синтеза однофазного  $\text{SrPbO}_3$  золь-гель методом в виде нанодисперсного порошка.

В качестве исходных компонентов использовали ацетаты стронция  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (ч.д.а.) и свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (ч.д.а.), гелеобразующих компонентов (L) — мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , лимонную кислоту  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}$ , поливиниловый спирт  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$  и этиленгликоль  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Вначале синтезировали прекурсоры металлов в виде органического геля, который применяли для получения оксидов с высокой степенью гомогенности. Для этого смесь исходных компонентов взвешивали в необходимом мольном соотношении, растворяли в разбавленной уксусной кислоте (0.1 М). К раствору прибавляли необходимое количество гелеобразующего компонента, масса которого рассчитывалась из соотношения  $L/M=2.5/1$ . Затем раствор нагревали до испарения растворителя и образования геля. Термообработку геля проводили на песчаной бане в графитовой чашке. Полученный таким образом золь использовался для твердофазного синтеза.

Термогравиметрические исследования прекурсоров осуществляли на дериватографе Q-1000 ОД-102, скорость нагрева составляла 10 град/мин.

Спектры ИК-поглощения снимали с образцов, спрессованных в таблетки с бромидом калия, в области  $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$  на спектрометре Specord M30. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки полученных соединений устанавливали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Размеры частиц порошков определяли по методике [17] с использованием данных рентгеновской дифракции образцов, а также с помощью сканирующего электронного микроскопа JСХА Superprobe 733 (JEOL, Япония).

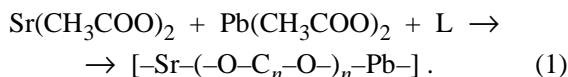
Синтез был проведен по схеме, показанной на рис. 1. Первые два этапа (приготовление смеси компонентов и растворение их в разбавленной уксусной кислоте) у всех исследуемых систем проходили одинаково. Рассмотрим, какие особенности имеют следующие этапы синтеза  $\text{SrPbO}_3$  при использовании разных гелеобразующих компонентов.

После добавления гелеобразующего компонента, в качестве которого использовали карба-



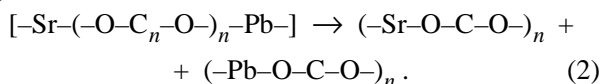
Рис 1. Схема золь-гель синтеза SrPbO<sub>3</sub>.

мид, визуально наблюдается выделение осадка, что свидетельствует о слабой связи металлов с аминогруппами. В остальных случаях образование осадков не наблюдалось. В интервале температур 20—200 °С происходит взаимодействие ацетатов металлов с гелеобразующим компонентом, что приводит к образованию полимерной цепи [18]:



На этапе испарения растворителя и деструкции геля в системе, в которой в качестве гелеобразующего компонента использовали лимонную кислоту, наблюдается расслоение геля, что свидетельствует о формировании отдельных комплексов свинца и стронция с лимонной кислотой, и образование геля за счет связей растворителя. В случае других гелеобразующих компонентов (поливиниловый спирт, этиленгликоль) наблюдается образование однородного вязкого геля.

Нагревание геля выше 200 °С приводит к испарению растворителя, а превращение геля в порошкообразное вещество свидетельствует о деструкции геля:

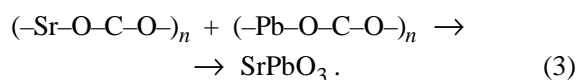


После высокотемпературной термообработки при 500 °С на спектрах инфракрасного поглощения (рис. 2) наблюдается один уширенный пик в области 1460 см<sup>-1</sup>, который отвечает валентным колебаниям (M-O-C-O-). Следует отметить, что уширение данного пика возникает вследствие наложения двух пиков колебаний (M-O-C-O-) от разных металлов (стронция и свинца),

которые имеют разную энергию связи. С увеличением температуры термообработки (700—830 °С) интенсивность пика уменьшается, что свидетельствует об удалении углеродных компонентов системы в виде оксидов углерода с образованием однофазного продукта, который наблюдается при этих температурах по данным рентгенофазового анализа (табл. 1).

В табл. 1 показаны результаты рентгенофазового анализа золь образцов SrPbO<sub>3</sub> после термообработки при разных температурах. При температуре 500 °С наблюдается наличие двух фаз — карбоната стронция (SrCO<sub>3</sub>) и смешанного оксида и карбоната свинца (PbO·PbCO<sub>3</sub>). Согласно данным термического анализа, в интервале температур 350—600 °С происходят потери массы образца, связанные с разложением органических составляющих геля. Термограммы образцов всех систем подобны приведенной для образца с лимонной кислотой в качестве гелеобразователя.

В соответствии с данными рентгенофазового анализа (табл. 1) образование сложного оксида SrPbO<sub>3</sub> проходит по уравнению (3) для всех систем и наблюдается при температуре 700 °С:



При 800 °С для образцов с этиленгликолем и поливиниловым спиртом согласно результатам рентгенофазового анализа образуется однофазное соединение, в то время как в образцах с карбамидом и лимонной кислотой присутствует небольшое количество примесей. При температуре выше 850 °С наблюдаемые потери массы вызваны час-

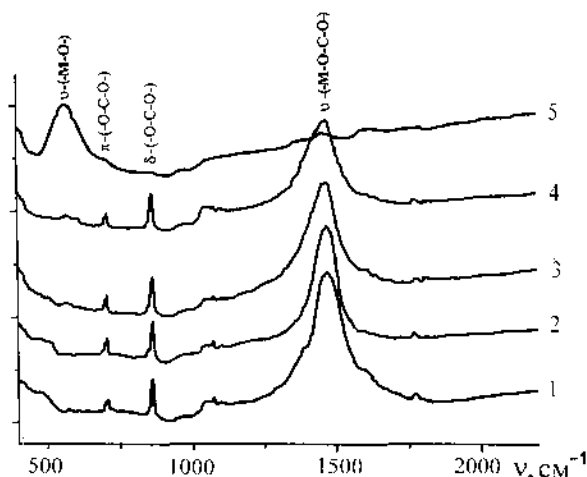


Рис 2. ИК-спектр поглощения золь образца SrPbO<sub>3</sub>, полученного с использованием поливинилового спирта: 1 — 500; 2 — 600; 3 — 700; 4 — 800; 5 — 830 °С.

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав смеси для получения  $\text{SrPbO}_3$  золь-гель методом при использовании гелеобразующих добавок после термообработки при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	Карбамид	Лимонная кислота	Этиленгликоль	Поливиниловый спирт
500	$\text{SrCO}_3, \text{PbO}\cdot\text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO}\cdot\text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO}\cdot\text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO}\cdot\text{PbCO}_3$
600	$\text{SrCO}_3, \text{PbO}\cdot\text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO}\cdot\text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO}\cdot\text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO}\cdot\text{PbCO}_3$
700	$\text{SrCO}_3, \text{PbO}\cdot\text{PbCO}_3, \text{SrPbO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO}\cdot\text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO}\cdot\text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO}\cdot\text{PbCO}_3, \text{SrPbO}_3$
800	$\text{SrPbO}_3, \text{PbO}$	$\text{SrPbO}_3, \text{PbO}$	$\text{SrPbO}_3$	$\text{SrPbO}_3$
830	$\text{SrPbO}_3, \text{PbO}$	$\text{SrPbO}_3, \text{PbO}$	$\text{SrPbO}_3$	$\text{SrPbO}_3$

Т а б л и ц а 2

Характеристики гелеобразующих добавок и порошков  $\text{SrPbO}_3$  (пр.гр. *Pnta*), полученных при использовании этих добавок

Параметры	Карбамид	Лимонная кислота	Этиленгликоль	Поливиниловый спирт
$a, \text{Å}$	5.9549(4)	5.9584(2)	5.9545(2)	5.95578(9)
$b, \text{Å}$	8.3238(5)	8.3283(2)	8.3266(3)	8.3257 (1)
$c, \text{Å}$	5.8578(3)	5.8598(2)	5.8597(2)	5.85807(8)
$V, \text{Å}^3$	290.36(3)	290.78(1)	290.53(2)	290.479(7)
$R_B, \%$	9.3	8.4	6.92	5.86
$R_f, \%$	9.2	9.2	8.76	6.74
$D, \text{нм}$	48	60	62	52

Примечание.  $R_B, R_f$  — факторы достоверности;  $D$  — размер поликристаллов.

тичным испарением оксида свинца (табл. 1), что препятствует получению однофазного образца  $\text{SrPbO}_3$  при использовании в качестве гелеобразующей добавки карбамида и лимонной кислоты.

Рентгенограммы однофазных образцов (рис. 3) использовали для уточнения параметров элементарной ячейки и координат атомов (методом полнопрофильного анализа), а также для оценки размеров частиц (табл. 2). Размеры частиц определяли также методом электронной микроскопии по микрофотографиям образцов (пример приведен на рис. 4). Следует отметить хорошее согласование результатов оценки размеров частиц, полученных с помощью рентгенографических и электронно-микроскопических исследований. Из них следует, что параметры элементарной ячейки близки к известным литературным данным [9], а размер частиц (табл. 2) зависит от типа гелеобра-

зующего компонента. Уменьшение размеров частиц происходит с уменьшением длины органической цепи и количества гидроксильных и карбоксильных групп в органической молекуле (табл. 2). Наименьшие размеры частиц имеют соединения, полученные с использованием в качестве гелеобразующего компонента карбамида. Это можно объяснить малыми размерами молекулы карбамида [18], комплексы с которым после деструкции образуют фрагменты небольшого размера.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что лучшими гелеобразующими компонентами при синтезе  $\text{SrPbO}_3$  являются соединения, которые образуют сильные связи с атомами металла и имеют малые размеры. Среди исследованных нами гелеобразующих компонентов наилучшим является поливиниловый спирт, позволяющий получать соединения с высокой степенью гомогенности. Показано, что с увеличением расстояния между металлами в органической матрице происходит рост размеров частиц. Наиболее сла-

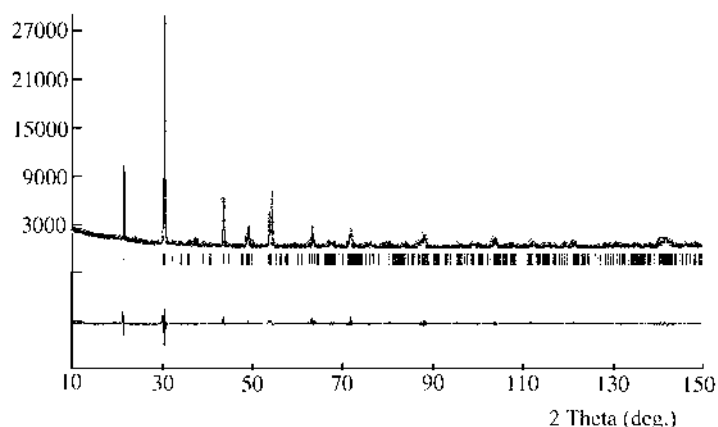


Рис. 3. Экспериментальная и расчетная рентгенограммы образца  $\text{SrPbO}_3$ , полученного с использованием поливинилового спирта как гелеобразующего компонента.

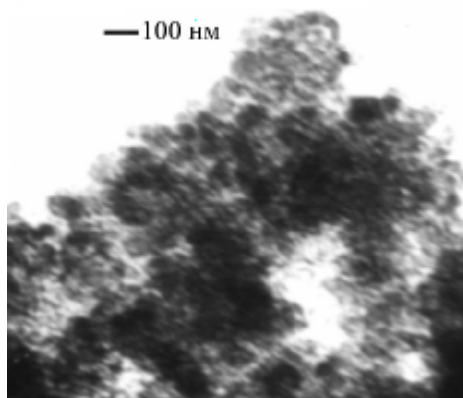


Рис. 4. Электронная микрофотография порошка  $\text{SrPbO}_3$ , полученного с использованием поливинилового спирта как гелеобразующего компонента.

бые связи образуют азотсодержащие органические молекулы (в частности, карбамид), поэтому использование их как гелеобразователей не дает возможности получить однофазные образцы.

**РЕЗЮМЕ.** Методами рентгенофазового, термогравиметричного аналізу, інфрачервоної спектроскопії та електронної мікроскопії досліджено можливість одержання  $\text{SrPbO}_3$  із застосуванням золь-гель технології. Вивчено вплив різних гелеутворюючих добавок на процес синтезу і фазовий склад одержаних зразків. Показано, що однофазний  $\text{SrPbO}_3$  можна одержати, використовуючи в якості гелеутворюючої добавки полівініловий спирт.

**SUMMARY.** The possibility in the obtainment of  $\text{SrPbO}_3$  via sol-gel technique has been studied by means of both X-ray diffraction and thermogravimetric analyses, and electron microscopy. The effect of various gel-forming additives on the sintering and the phase composition of studied samples has been examined. It has been

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев  
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

shown that a single-phase  $\text{SrPbO}_3$  can be obtained when using polyvinyl alcohol as a gel-forming agent.

1. Максимов Е.Г. // Успехи физ. наук. -2000. -**170**, № 10. -С. 1033—1061.
2. Larsson S. // Brazilian J. Phys. -2003. -**33**, № 4. -P. 744—749.
3. Pickett W.E. // Physica B. -2001. -**296**. -P.112—119.
4. Gladstone G., Jensen M.J. Schrieffer in Superconductivity / Ed. by R.Parks. -New York: Marcel Dekker, 1969. -P. 665.
5. Martens H.C.F., Fu W.T., Reedijk J.A. et al. // Phys. C. -1998. -**297**. -P. 149—152.
6. Fu W.T., Drost R.J. // Ibid. -1998. -**304**. -P. 51—54.
7. Djurek D., Medunic Z., Tonejc A., Paljevic M. // Croatica Chem. Acta. -1998. -**71**, № 1. -P. 81—86.
8. Djurek D., Medunic Z., Tonejc A., Paljevic M. // Phys. C. -2001. -**351**, № 1. -P. 78—81.
9. Fu W.T., Visser D., Ijdo D.J.W. // Solid State Commun. -2005. -**134**. -P. 647—652.
10. Drozd V.A., Gabovich A.M., Marek P., Nedilko S.A. et al. // J. Alloys Comp. -2002. -**346**. -P. 17—23.
11. Yamamoto A., Furumochi T., Tajima S. // Phys. C. -1999. -**328**. -P. 118—124.
12. Yamamoto A., Ono T., Tamura T., Tajima S. // Mater. Res. Bull. -1999. -**34**, № 12/13. -P. 1935—1942.
13. Drozd V.A., Gabovich M.A., Nedilko S.A. et al. // J. Alloys Comp. -2000. -**367**. -P. 246—250.
14. Jorda J.L., Lebbou K., Galez Ph., Abraham R. // Ibid. -1997. -**256**. -P. 34—39.
15. Kodenkandath T. // Mater. Chem. and Phys. -2000. -**62**. -P. 23—28.
16. Chia-Liang Sun, Hong-Wen Wang, Ming-Chu Chang et al. // Ibid. -2002. -**78**. -P. 507—511.
17. Ohsato H., Imaeda M., Takagi Y. et al. // Proceed. of the Eleventh IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics "ISAF XI". -Monterux, Switzerland, 1998. -Vol. 129. -P. 509—512.
18. Kakihana M. // J. Sol-Gel Science Technol. -1996. -**6**. -P. 755.

Поступила 05.01.2006

УДК 546.711:535.3

**А.В. Шамшурин, В.Ф. Шульгин, Н.П. Ефрюшина, З.Д. Клименко**

### **ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И СПЕКТРЫ ЭПР ИОНОВ $\text{Mn}^{4+}$ В МАТРИЦЕ $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ И $\text{Mg}_3\text{F}_2\text{GeO}_4$**

Методами термического и рентгенофазового анализов исследованы условия образования люминофоров на основе германата и фторгерманата магния. Изучены их оптические свойства и спектры ЭПР. Показано, что набор сигналов сверхтонкой структуры спектров ЭПР кристаллофосфоров  $\text{Mg}_3\text{F}_2\text{GeO}_4$ : Mn соответству-

© А.В. Шамшурин, В.Ф. Шульгин, Н.П. Ефрюшина, З.Д. Клименко, 2007