

УДК 541.49:546.562

МНОГОЯДЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ (Y ИЛИ Ln, Ba, Cu)-СОДЕРЖАЩИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ КАК ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВТСП ОКСИДОВ $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

© 1993 г. И. В. Хорошун, Н. М. Самусь, М. В. Гандзий, В. И. Цапков,
Е. В. Каряев, Г. А. Кнюссе

Молдавский государственный университет
Институт прикладной физики АН Молдовы

Поступила в редакцию 10.08.92 г.

Синтезированы многоядерные гетерометаллические (Y или Ln, Ba, Cu)-содержащие ацетилацетонаты, имеющие стехиометрию по катионам $\text{Cu} : \text{Ba} : \text{Ln} = 3 : 2 : 1$. Комплексы представляют собой индивидуальные соединения и образуют изоструктурный ряд при $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$. Дифрактограммы порошков проиндифицированы в рамках тетрагональной сингонии с параметрами субъединицы $a_{\text{суб}} = 11.48$, $c_{\text{суб}} = 9.37$ Å. На основании данных магнетохимии, ИК и ЭПР спектров сделаны выводы о многоядерном строении комплексов, содержащих обменно-связанные ионы меди(II), ацетилацетонат-ионы, выполняющие роль бидентатных хелатирующих лигандов, и мостиковые алкоксигруппы. Все исследованные соединения характеризуются идентичным ходом термических превращений в интервале 20 - 500°C. Методом РДА исследован фазовый состав продуктов пиролиза комплексов на различных стадиях нагревания до 1000°C; показано, что конечными веществами являются практически однофазные тройные оксиды со структурой типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Для ряда технологий изготовления изделий из ВТСП-материалов (массивные детали, толстоповерхностные покрытия, токонесущие провода и ленты) одной из актуальных проблем является разработка методов получения однофазных, химически гомогенных порошков ВТСП соединений.

Упрощение известной, обладающей рядом недостатков "керамической технологии" получения ВТСП порошков высокой степени гомогенности из смеси оксидов, карбонатов или простых солей соответствующих металлов [1, 2] достигается при использовании методов препаративной химии. Следует отметить совместное осаждение из растворов оксалатов [3], цитратов [4], карбоксилатов [5] соответствующих металлов, упаривание растворов нитратов [6], криохимический метод [7], проведение предварительного полимерного синтеза [8], введение в порошки пластификаторов [9], применение алкоксотехнологии [10], зольгель-методов [11], использование смеси хелатных металлоорганических соединений [12].

Определенный интерес для совершенствования технологии синтеза порошков ВТСП представляет использование полиядерных гетерометаллических координационных соединений, содержащих в составе кристаллической решетки атомы соответствующих металлов в заданном стехиометрическом соотношении. Нами разработан метод синтеза группы многоядерных гетерометаллических (иттрий или лантаноид, барий, медь)-содержащих ацетилацетонатов общей

брутто-формулы $\text{Cu}_3\text{Ba}_2\text{LnC}_{34}\text{H}_{63}\text{O}_{19}$, где $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$.

Методика синтеза. Соединения получали при нагревании ($t = 60^\circ\text{C}$) метанольного раствора, содержащего эквивалентное количество нитратов меди(II), иттрия или соответствующего редкоземельного элемента, гидроксида бария и ацетилацетона, при $\text{pH} \sim 8$, создаваемого с помощью пиперидина. Реакционную смесь нагревали и перемешивали до начала выделения из раствора однородного мелкокристаллического продукта сиреневого цвета, который отфильтровывали, промывали метанолом, эфиром, сушили в вакуум-эксикаторе над силикагелем.

В табл. 1 приведены выходы, результаты элементного и термогравиметрического анализов синтезированных соединений. Во всех комплексах реализуется атомное соотношение $\text{Cu} : \text{Ba} : \text{Ln} \approx 3 : 2 : 1$. Вещества практически не растворимы в спиртах, хлороформе, ацетоне, ацетонитриле, дихлорэтане; мало растворимы в диметилформамиде, диметилсульфоксиде; водой разрушаются. Рентгенодифракционный анализ (РДА) проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор).

Магнитную восприимчивость измеряли по методу Гуи в интервале 298 - 106 К (калибровка по $\text{Co}[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$). Диамагнитные поправки были учтены согласно [13]. Эффективные магнитные моменты определяли по формуле $\mu_{\text{эф}} = (8\chi_{\text{м}}T)^{1/2}$.

Таблица 1. Данные элементного химического и термогравиметрического анализов соединений

Соединение (брутто-формула)	Выход, %	Содержание (най- дено/вычислено), %			Атомное отношение Cu : Ba : Ln	$t_{экз}$, °C			Убыль массы, %	
		Cu	Ba	Ln		начало	максимум	окончание	найдено	вычислено
Cu ₃ Ba ₂ YbC ₃₄ H ₆₃ O ₁₉	92	14.26	20.48	6.52	3.06:2.03:1.0	170	245	405	42.8	43.8
		14.34	20.66	6.69						
Cu ₃ Ba ₂ LaC ₃₄ H ₆₃ O ₁₉	90	13.78	19.75	9.90	3.04:2.02:1.0	160	260	415	42.0	42.3
		13.82	19.91	10.07						
Cu ₃ Ba ₂ NdC ₃₄ H ₆₃ O ₁₉	94	13.80	19.57	10.20	3.06:2.01:1.0	155	245	410	41.5	42.1
		13.76	19.84	10.42						
Cu ₃ Ba ₂ SmC ₃₄ H ₆₃ O ₁₉	96	13.60	19.57	10.69	3.01:2.00:1.0	160	245	430	42.0	41.9
		13.70	19.75	10.81						
Cu ₃ Ba ₂ GdC ₃₄ H ₆₃ O ₁₉	95	13.58	19.47	11.20	3.01:2.00:1.0	150	245	430	41.5	41.7
		13.64	19.65	11.22						
Cu ₃ Ba ₂ TbC ₃₄ H ₆₃ O ₁₉	93	13.60	19.47	11.22	3.04:2.01:1.0	150	240	410	42.0	41.6
		13.62	19.63	11.37						
Cu ₃ Ba ₂ DyC ₃₄ H ₆₃ O ₁₉	87	13.56	19.41	11.40	3.04:2.01:1.0	155	240	430	42.0	41.5
		13.59	19.58	11.58						
Cu ₃ Ba ₂ HoC ₃₄ H ₆₃ O ₁₉	90	13.41	19.28	11.55	3.01:2.01:1.0	150	235	435	41.0	41.5
		13.56	19.54	11.73						
Cu ₃ Ba ₂ YbC ₃₄ H ₆₃ O ₁₉	88	13.46	19.36	12.10	3.03:2.02:1.0	150	230	420	41.0	41.2
		13.48	19.43	12.24						

ИК спектры получали на спектрометре Perkin-Elmer-577 в интервале 4000 - 250 см⁻¹. Образцы готовили с использованием методики растирания исследуемого порошка в вазелиновом масле. Дифрактограммы снимали на дериватографе ЭД-102 в атмосфере воздуха в интервале температур 20 - 500°C при скорости изменения температуры 2.5 град/мин и в интервале 20 - 1000°C при скорости 5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Визуальное микроскопическое исследование показало, что порошки синтезированных соединений отличаются фазовой однородностью и состоят из кристаллитов в форме тонких призм размерами не более 0.01 × 0.01 × 0.03 мм. Малые размеры кристаллитов комплексов, а также неуверенная пока успехом попытка вырастить монокристаллы данных соединений не позволили провести их полный рентгеноструктурный анализ. Для установления индивидуальности состава и исследования особенностей строения многоядерных ацетилацетонатов были использованы в совокупности методы РДА, ИК, ЭПР спектроскопии, магнетохимии и термогравиметрии.

Рентгенограммы комплексов с относительным содержанием атомов Cu : Ba : Ln = 3 : 2 : 1 идентичны, изменение природы катиона Ln³⁺ вызывает лишь небольшие различия в интенсивнос-

Таблица 2. Индексирование дифрактограммы комплекса Cu₃Ba₂YbC₃₄H₆₃O₁₉

hkl	$I_{взм}$, %	$d_{взм}$, Å	$d_{выч}$, Å	hkl	$I_{взм}$, %	$d_{взм}$, Å	$d_{выч}$, Å
100	1	11.334	11.470	501	8	2.230	2.228
110	91	7.795	8.111	440	21	2.025	2.028
101	74	7.551	7.256	530	4	1.966	1.967
200	21	5.677	5.736	522	3	1.937	1.939
210	20	5.158	5.130	600	6	1.914	1.912
002	100	4.695	4.682	610	5	1.886	1.886
211	3	4.506	4.500	442	26	1.861	1.861
102	2	4.332	4.334	620	23	1.813	1.814
220	38	4.055	4.055	540	5	1.791	1.791
310	23	3.616	3.627	622	3	1.694	1.691
212	6	3.460	3.459	006	16	1.560	1.561
311	22	3.355	3.383	642	3	1.505	1.506
320	4	3.198	3.181	604	4	1.481	1.481
003	4	3.116	3.121	800	14	1.432	1.434
113	8	2.952	2.961	802	21	1.370	1.371
400	40	2.867	2.868	660	12	1.352	1.352
312	5	2.778	2.782				
331	6	2.512	2.597				
421	9	2.477	2.474				
402	92	2.445	2.445				
332	56	2.340	2.341				

Непронцицированы:

22	3.314
15	3.263
17	1.654

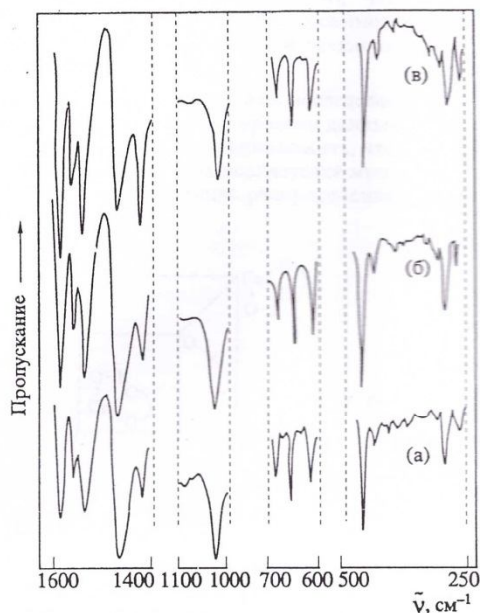


Рис. 1. ИК спектры $\text{Cu}_3\text{Ba}_2\text{LnC}_{34}\text{H}_{63}\text{O}_{19}$ при $\text{Ln} = \text{Sm}$ (а), Dy (б), Ho (в).

тях рефлексов, что свидетельствует об изоструктурности исследуемых соединений в ряду $\text{Ln} = \text{Y}$, La , Nd , Sm , Gd , Tb , Dy , Ho , Yb . На дифрактограммах выделяется ряд отражений с высокой интенсивностью, имеются также рефлексы с интенсивностями, незначительно превышающими фон. Группа интенсивных рефлексов была проиндексирована в рамках тетрагональной сингонии с параметрами субъединицы $a_{\text{суб}} = 11.48$, $c_{\text{суб}} = 9.37$ Å (табл. 2), причем значения этих параметров практически не зависят от природы лантаноида. Вычисленные значения плотности синтезированных комплексов находятся в интервале от 1.79 ($\text{Ln} = \text{Y}$) до 1.90 г/см³ ($\text{Ln} = \text{Yb}$). Измеренная для $\text{Cu}_3\text{Ba}_2\text{Yb} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{63}\text{O}_{19}$ пикнометрическим методом (в CCl_4) плотность оказалась равной 1.94 г/см³. Удовлетворительная сходимость полученных результатов служит подтверждением правильности выбранной симметрии и размеров субъединицы исследуемых соединений.

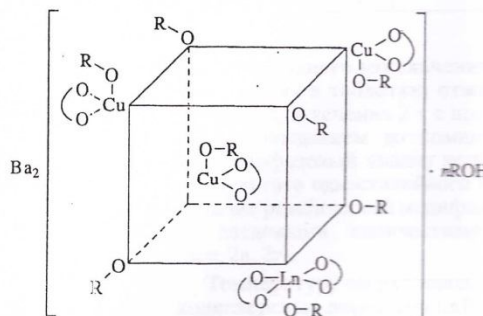
Вывод об изоструктурности гетероядерных (Cu , Ba , Ln)-ацетилацетонатов согласуется с данными их ИК спектров, имеющих сходный вид (рис. 1). Наличие полос поглощения в областях 1580, 1560 - 1430 и 460 - 300 см⁻¹, характеризующих валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{M}-\text{O})$ соответственно, свидетельствует, согласно [14], о том, что в исследуемых гетероядерных комплексах ацетилацетон выступает как биден-

татный хелатирующий лиганд и образует с ионами металлов шестичленные металлоциклы. В спектрах всех соединений присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1030 - 1025 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{O})$ алкоксогруппы. Согласно [15 - 17], такое положение полосы указывает на то, что алкоксогруппа в изученных ацетилацетонатах является мостиковой и связывает атомы металлов в многоядерное координационное соединение, наподобие известных гетероядерных комплексов, тетрамерное строение которых подтверждено рентгеноструктурным анализом [18, 19]. Не исключена также возможность участия координированных ацетилацетонат-ионов в образовании не только хелатных, но и мостиковых связей [20]. Об этом свидетельствует присутствие в ИК спектрах интенсивной полосы 1580 см⁻¹. Обращает на себя внимание также тот факт, что полосы в области 700-600 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями $\text{Ln}-\text{O}$, практически не претерпевают изменений в зависимости от природы Ln , например: 685, 650, 610 см⁻¹ (Sm), 680, 650, 630 см⁻¹ (Dy), 690, 655, 620 см⁻¹ (Ho). Полученные результаты находятся в соответствии с данными для безводных ацетилацетонатов Ln , приведенными в [21], и свидетельствуют об отсутствии чувствительности полос валентных колебаний $\text{Ln}-\text{O}$ к изменению природы металла.

Проведенное магнетохимическое исследование синтезированных комплексов при комнатной температуре показало (табл. 3), что указанные соединения являются парамагнитными. Экспериментальные значения эффективных магнитных моментов ($\mu_{\text{эф}}$) в расчете на молекулу для (Cu , Ba , Y)- и (Cu , Ba , La)-содержащих соединений несколько повышены по отношению к теоретической величине 3.00 М.Б. для чистоспинового значения системы, содержащей три изолированных парамагнитных иона Cu^{2+} ($S = 1/2$) и диамагнитный ион Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Y}$, La). Несколько повышенные значения магнитных моментов при комнатной температуре, как известно [22, 23], наблюдаются в трехъядерных хелатных комплексах меди(II), в которых центральный ион имеет сильно искаженное, отличающееся от плоскостного строение. Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости свидетельствует о наличии обменного взаимодействия между ионами Cu^{2+} в комплексе. Эксперимент показал, что магнитная восприимчивость ($\chi_{\text{M}}^{\text{эксп}} \times 10^6$) $\text{Cu}_3\text{Ba}_2\text{LaC}_{34}\text{H}_{63}\text{O}_{19}$ при понижении температуры монотонно возрастает от 5196.8 ($T = 298$ К) до 8556.8 см³/моль ($T = 106$ К), при этом $\mu_{\text{эф}}$ уменьшается от 3.21 до 2.60 М.Б. ЭПР спектроскопическое исследование установило, что для всех изученных комплексов (табл. 3) спектры имеют подобный вид, состоят из одиночного синглета с $g_{\text{эф}} \approx 2.1$ в области 297 - 312 мТл,

ширина которого практически не зависит от температуры. Из литературы известно [24], что спектр такого вида характерен для низкссимметричных ионов меди(II), находящихся в обменно-связанном состоянии.

Все вышеприведенные результаты исследования и сопоставление их с литературными данными [19, 25, 26] дают основание предположить, что в синтезированных комплексах реализуется многоядерное строение и следующее распределение химических связей:



Продукты пиролиза многоядерных гетерометаллических комплексов. Термогравиметрический анализ выявил для всех изученных соединений практически одинаковый ход термических превращений (табл. 1). На дериватограммах комплексов в интервале температур 150 - 430°C наблюдается экзотермический эффект с убылью массы ~ 41 - 43%, что соответствует сгоранию органической части молекулы комплекса. Фазовый состав продуктов пиролиза (400°C) всех гетероядерных (Cu, Ba, Ln)-содержащих ацетилацетонатов по данным РДА соответствует смеси CuO, Ln₂O₃ и BaCO₃ (рис. 2а, 2б). Элементный химический анализ смесей свидетельствует о сохранении стехиометрии Cu : Ba : Ln ≈ 3 : 2 : 1.

Найдено, %: Cu 23.44; Ba 33.67; Gd 19.21; атомное отношение Cu : Ba : Gd = 3.01 : 2.00 : 1.00.

Для смеси 3CuO + 2BaCO₃ + 1/2Gd₂O₃ вычислено, %: Cu 23.41; Ba 33.74; Gd 19.27.

Найдено, %: Cu 23.27; Ba 33.40; Dy 19.72; атомное отношение Cu : Ba : Dy = 3.02 : 2.01 : 1.00.

Для смеси 3CuO + 2BaCO₃ + 1/2Dy₂O₃ вычислено, %: Cu 23.25; Ba 33.51; Dy 19.82.

На дифрактограммах продуктов низкотемпературного пиролиза дифракционные линии присутствующих фаз заметно размыты и, кроме того, имеются широкие области выраженного диффузного рассеяния. Данные особенности дифрактограмм объяснимы в предположении, что кристаллиты оксидов меди, лантаноида, а также карбоната бария имеют весьма малые (≤ 0.1 мкм) размеры (вследствие этого малы области когерентного рассеяния) и что значительная доля веществ находится в рентгеноаморфном состоянии.

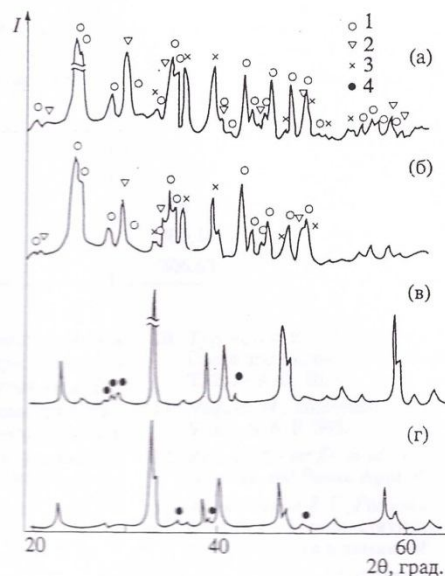


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов низкотемпературного (~400°C) пиролиза комплексов Cu₃Ba₂Y · C₃₄H₆₃O₁₉ (а) и Cu₃Ba₂DyC₃₄H₆₃O₁₉ (б) и полученных из них порошков DyBa₂Cu₃O₇₋₈ (в), LaBa₂Cu₃O₇₋₈ (г). Обозначения фаз: 1 - BaCO₃, 2 - Y₂O₃ (а) и Dy₂O₃ (б), 3 - CuO, 4 - примесные фазы BaCuO₂ и CuO (в, г).

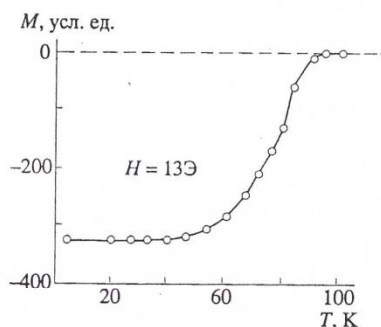


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности порошка DyBa₂Cu₃O₇₋₈, полученного термообработкой Cu₃Ba₂DyC₃₄H₆₃O₁₉.

Т.е. уже в процессе низкотемпературного пиролиза многоядерных гетерометаллических комплексов образуются, по-видимому, порошки соответствующих соединений высокой степени дисперсности.

Для получения ВТСП фазы 1-2-3 ромбической модификации вышеприготовленные порошкообразные продукты низкотемпературного (400°C) пиролиза комплексов (в нативном состоянии, без

Таблица 3. Результаты магнитных и ЭПР спектроскопических измерений

Соединение	$\mu_{\text{эф}}$ (на молекулу) М.Б. при 298 К,	293 К		120 К	
		H_0 , мТл	$g_{\text{эф}}$	H_0 , мТл	g
$\text{Cu}_3\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{H}_{63}\text{O}_{19}$	3.10	306.14	2.105	306.73	2.1
$\text{Cu}_3\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{H}_{63}\text{O}_{19}$	3.21	306.11	2.106	306.71	2.1
$\text{Cu}_3\text{Ba}_2\text{SmCu}_3\text{H}_{63}\text{O}_{19}$	3.28	306.18	2.105	306.80	2.1
$\text{Cu}_3\text{Ba}_2\text{GdCu}_3\text{H}_{63}\text{O}_{19}$	8.43	306.16	2.105	306.82	2.1
$\text{Cu}_3\text{Ba}_2\text{HoCu}_3\text{H}_{63}\text{O}_{19}$	9.92	306.63	2.102	306.61	2.1

дополнительного измельчения, перемешивания и прессования в таблетки) отжигали при температуре 920°C в течение 2 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Рентгенофазовый анализ порошков, полученных в результате одностадийного процесса, установил наличие ромбической модификации $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ со следовыми количествами BaCuO_2 и CuO (рис. 2в, 2г).

Температуру сверхпроводящего перехода мелкодисперсных порошков $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ определяли с помощью СКВИД-магнитометра. В качестве примера на рис. 3 показана температурная зависимость намагниченности в магнитном поле $H = 1.3$ мТл для порошка $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с началом сверхпроводящего перехода при $T_c = 94$ К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Можяев А.П., Першин В.И., Шабатин В.Т. и др. // Ж. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 4. С. 504.
2. Баринов С.М., Шевченко В.Я. // Ж. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1990. Т. 35. № 6. С. 708.
3. Авдеев В.В., Жариков О.В., Налимова В.А. и др. // Ж. эксперим. и теорет. физики. 1987. Т. 92. № 4. С. 1423.
4. Chu C.T., Dunn B.J. // J. Amer. Ceram. Soc. 1987. V. 70. N. 12. P. 375.
5. Кауль А.Р. // Ж. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 4. С. 492.
6. Kadas T.T. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. P. 1622.
7. Jonson S.M. // Adv. Ceram. Mater. 1987. V. 2. N. 38. P. 337.
8. Савостьянов В.С., Жорин В.А., Джардималиева Г.И. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 2. С. 378.
9. Остроушко А.А., Журавлева Л.И., Портнова С.М., Красилов Ю.И. // Ж. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 1. С. 3.
10. Туревская Е.П., Козлова Н.И., Турова Н.Я. Сверхпроводимость: физика, химия, техника. Т. 2. № 9. С. 30.
11. Nagano M., Greenblatt M. // Solid State Comm. V. 67. N. 6. P. 595.
12. Beltran-Porter D. et al. // Eur. Workshop on Ferromagn. and Poten. Appl. Italy, 1987. P. 317.
13. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в тохию. Метод статистической магнитной приемчивости в химии. М.: Наука, 1980. С.
14. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М. 1966. С. 411.
15. Andrew J.E., Blake A.B. // Dalton Trans. 1973. P. 1102.
16. Andrew J.E., Blake A.B., Fraser L.R. // Dalton 1976. N. 6. P. 477.
17. Аблов А.В., Симонов Ю.А., Матузенко Г.С. Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 6. С. 1335.
18. Яблоков Ю.В., Симонов Ю.А., Ямпольская и др. // Ж. неорганической химии. 1980. Т. 25. № 9.
19. Sauer N.N., Garcia E., Salazar K.V. et al. // J. Chem. Soc. 1990. V. 112. N. 4. P. 1524.
20. Przystal I.R., Bos W.J., Liss I.B. // J. Inorg. Nucl. 1971. V. 33. N. 3. P. 679.
21. Мартыненко Л.И. // Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов / Под ред. на В.И. М.: Наука, 1978. С. 35.
22. Harris C.M., Sinn E. // J. Inorg. Nucl. Chem. V. 30. N. 10. P. 2723.
23. Gruber S.J., Harris C.M., Sinn E. // J. Inorg. Chem. 1968. V. 30. N. 7. P. 1805.
24. Куявская Б.Я., Гэрбэлэу Н.В., Вексельман Ж. неорганической химии. 1982. Т. 27. № 4. С. 968.
25. Benelli C., Caneschi H., Gatteschi D. et al. // Chem. 1990. V. 29. N. 4. P. 1750.
26. Ямпольская М.А., Матузенко Г.С., Гэрбэлэу и др. // Ж. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 5.