Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті

ӘОЖ: 546.714.02.05 Қолжазба құқығында

ТУРСИНОВА ЖАНАР ИЛИЯСОВНА

Күрделі оксидті манганиттердің бағытталған синтезі, құрылысы және электрофизикалық қасиеттері

6D060600-Химия
Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындаған диссертация

Ғылыми кеңесшілері: химия
ғылымдарының докторы, профессор
Матаев Мұхаметқали Мұсағалиұлы

Кембридж университеті, Кавендиш
зертханасының директоры,
PhD доктор, профессор
Сидхарт Шанхер (Монту) Саксена

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2019

МАЗМҰНЫ

	НОРМАТИВТІ СІЛТЕМЕЛЕР	**4**
	ҚЫСҚАРТУЛАР ЖӘНЕ БЕЛГІЛЕР	**5**
1	**КІРІСПЕ**	**6**
2	**МАНГАНИТТЕРГЕ ЖҮРГІЗІЛГЕН ЗЕРТТЕУЛЕРГЕ ШОЛУ**	**12**
2.1	Күрделі манганиттер және оларға жалпы сипаттама	12
2.2	$BiMnO_3$ мульферроигының құрылысына жоғары қысым мен температураның әсері	13
2.3	$Pr_{0.6-x}Bi_xSr_{0.4}MnO_3$ манганитінің электрлік, магниттік және жылулық қасиеттері	17
2.4	$La_{0,7}Ca_{0,3-x}Sr_xMnO_3$ манганиттерін төрт әдіспен синтездеу нәтижелері және олардың магнит қасиеттеріне және салқындаудың салыстырмалы қуаттылығына әсер етуі	27
3	**ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ**	**39**
3.1	Бастапқы заттар және зерттеу әдістері	39
3.2	Күрделі висмутты диспрозий манганиттерін синтездеу әдістері	39
3.3	Рентген фазалық талдау әдісі	39
3.4	Күрделі висмутты диспрозий манганиттерінің тығыздықтарын анықтау	40
3.5	«Дискті центрифуга Disc Centrifuge™ фирмасының CPS» құрылғысымен қосылыстардың өлшемдерінің таралуын өлшеу	40
3.6	Күрделі висмутты диспрозий манганиттерін электронды микроскопия әдісі арқылы зерттеу	40
3.7	Күрделі висмутты диспрозий манганиттерінің беттік морфологиясын зерттеу	41
3.8	Термиялық анализ	41
3.9	Манганиттердің жылу сыйымдылығын анықтау әдістемесі	41
3.10	Күрделі оксидті висмутты манганиттің термодинамикалық қасиеттерін есептеу	43
3.11	Печини әдісімен алынған висмутты манганитттердің диэлектрлік өткізгіштігінің температураға тәуелділігін зерттеу	43
3.12	Көп компонентті висмутты манганиттің магниттелуінің температураға тәуелділігін зерттеу	43
4	**ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ**	**45**
4.1	Висмутты диспрозий манганиттерінің синтезі, құрылысы және физика-химиялық, магниттік қасиеттері	45
4.2	Висмутты диспрозий манганиттердің қатты денелі синтезі	45
4.3	Висмутты диспрозий манганиттерін золь-гель әдісімен синтездеу	46
4.4	Висмутты диспрозий манганиттерін цитратты - нитратты әдіс арқылы синтездеу	46
4.5	Висмутты диспрозий манганиттерін Печини әдісімен синтездеу	46
4.6	Висмутты диспрозий манганиттерінің рентгенографиялық зерттеулері	50

4.7 Күрделі висмутты диспрозий манганиттерінің тығыздықтарын есептеу 67
4.8 Манганит ұнтақтарының өлшемдерінің таралуын өлшеу 69
4.9 Күрделі висмутты диспрозий манганиттерін электронды микроскоп арқылы зерттеу мәліметтері 70
4.10 Күрделі висмутты диспрозий манганиттерінің беттік морфологиясын зерттеу нәтижелері 78
4.11 Термиялық талдау нәтижелері 81
4.12 Манганиттердің жылу сыйымдылығын анықтау 83
4.13 $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің термодинамикалық қасиеттерін есептеу 89
4.14 Күрделі оксидті висмутты манганитттердің диэлектрлік өткізгіштігінің температура мен жиілікке тәуелділігі 94
4.15 Висмутты манганитттердің магниттелуінің температураға тәуелділігін зерттеу 99
ҚОРЫТЫНДЫ 104
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ 106
ҚОСЫМША 117

НОРМАТИВТІ СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста келесі стандарттарға сілтемелер қолданылды:

ГОСТ 2211-65 стандарты бойынша пикнометрлік әдіспен маганиттердің тығыздықтары есептелді.

Құрылғылар және қондырғылар:

OHAUS Pioneer (PA) –аналитикалық таразысы (65 – 210г аралығында 0,1мг дискреттілігі);

ГОСТ Р. МЭК 61010-2-010-99 ГОСТ Р. 51350-99 – «SNOL» муфель пеші;

Miniflex 600 RIGAKU – РФА құрылғысы;

STA 449 F3 Jupiter – термиялық анализ құрылғысы;

CPS autogradient центрифугасы – коллоидты ерітінділердің өлшемін анықтайтын жылдам анализатор (Құрылғы 10 нм және 50 мкм аралығындағы бөлшектерді анықтай алады).

Ыдыстар және реактивтер:

ГОСТ 22524-77 – шыны пикнометрлер (сыйымдылығы 1 $см^3$);

ГОСТ 29228-91 (ИСО 835-2-81) – тамшылар (сыйымдылығы 1 және 2 $см^3$);

ГОСТ 25336 – сүзгілер;

ГОСТ 9117–73 – алунд тигельдері;

ТУ 25-07-11-0075 – агат келісі;

ГОСТ 12026-76 – зертханалық фильтр қағазы;

ГОСТ 6709 – дистилденген су;

ГОСТ 5789-78 – толуол;

ГОСТ 17299-78 – техникалық этилспирті;

Mn_2O_3; Dy_2O_3; Bi_2O_3, HNO_3, лимон қышқылы, глицерин, мочевина

БЕЛГІЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ҮМК	–	үлкен магнитті кедергі;
ФМ	–	ферромагнитті;
АФМ	–	антиферромагнитті;
CMR	–	үлкен магниторезистенттілігі бар манганиттер
PSMO	–	$Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ сериясы
T_{CO}	–	зарядтау температурасы
ҚАМ	–	қос алмасу механизмі
FC		салқындату өрісі
ZFC	–	нөлдік өрістегі салқындату
T_C	–	Кюри температурасы
МСЕ	–	магниттік калориялық әсер;
РФА	–	рентген фазалық талдау
λ	–	сәуленің толқын ұзындығы
n	–	сыну көрсеткіші
θ	–	рентген сәулелерінің шағылысу және түсу бұрышы
d	–	жазықтық арақашықтығы
СЭМ	–	сканерлеуші электронды микроскоп
ТГА/ДСК	–	Термогравиметриялық талдау, дифференциалды сканерлеу
m	–	үлгі массасы
dQ	–	материал температурасын көрсететін жылу мөлшері
t	–	уақыт
CuK_α	–	рентген сәулесі
hkl	–	Миллер индекстері
Int	–	интенсивтілік
ρ	–	заттың тығыздығы
Z	–	формуладағы бірлік саны
$V_{тор}$	–	элементар ұяшықтың көлемі
M_c	–	қосылыстың молекулярлы салмағы
nm	–	нанометр
μm	–	микрон;
ҚОЖЭ	–	қатты оксидті жылу элементтері
СЖЭ	–	сирек жер элементтері
ΔH^0_{298}	–	стандартты түзілу энтальпиясы
S^0_{298}	–	стандартты түзілу энтропиясы
$C^0_{P,298}$	–	стандартты жылусыйымдылық
C_p (T)	–	стандартты жылусыйымдылықтың температураға тәуелділігі
ΔG^0_{298}	–	стандартты Гиббс энергиясы
M (T)	–	магниттелудің температураға тәуелділігі
ε	–	диэлектрлік өткізгіштік relative permittivity
ε''_{dc}	–	диэлектрлік шығындардың үлесі

КІРІСПЕ

Зерттеу тақырыбының өзектілігі

Соңғы жылдары микроэлектрониканың қарқынды дамуына байланысты бөлме температурасында жұмыс жасайтын үлкен изотропты теріс магнитті қарама-қарсы жүйе құру міндеттері бүгінгі күннің өзекті мәселелерінің бірі болып табылады. Атап айтқанда, олар магнитті жазбаның бөлшектерін жасау үшін, ақпаратты сенімді сақтау үшін және т.б. қажет. Соңғы жылдары осы саладағы негізгі жұмыстар көп қабатты магнитті пленкалар мен түйіршіктелген поликристаллды жүйелерді құру бағытында жүргізілді.

Осыған байланысты, оларда байқалатын магнитосфералық әсерге және олардың перспективаларына байланысты $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R - La, Pr, Nd иондары және басқа да сирек жер элементтері, A - екі валентті Ca, Sr, Ba, Pb) перовскит типті сирек жер металдарының манганиттері практикалық қолданыста өте құнды болып табылады [1]. Манганиттер – бұл электрофизикалық, магниттік және құрылымдық қасиеттерінің өзіндік өзара байланысы бар қатты ерітінділер, оларды дайындау технологиясы мен химиялық құрамын, оның ішінде легирлеудің нәтижесінде өзгерте отырып реттеуге болады.

Перовскиттің тамаша құрылымы - барий титанатының кристалды текше торы. Дегенмен, барий титанатының кубты ұяшық торы тек Кюри температурасынан (120°C) жоғары температурада ғана сақталады. Кюри температурасынан төмен барий титанатының кубты ұяшығы бұрмаланады және тетрагональды болып, оның бір қабырғасы ұзарады және тетрагональды және полярлық оське айналады, басқа екі қабырға азаяды және тетрагоналды осьтерге айналады.

Полярлық осьтердің құрылымы мен бағытының өзгеруі (бірінші кезекте - 5^{o}C) диэлектрлік қасиеттердің температураға қатты тәуелділігіне себепші болады. Қатты ерітінділер пайда болған кезде, үш фазалық ауысулардың температурасы өзгереді және жұмыс температурасының аймағында барлық электрлік құрылғылардың тұрақтылығы көбеюі мүмкін. Жоғарыда аталғандардың барлығы да перовскит лантан манганитіне қатысты.

Магниттік жартылай өткізгіштердің қасиеттері, үлкен магнитті кедергіге (ҮМК) ие материалдар ретінде бұрыннан белгілі. Бірнеше жыл бұрын ҮМК мамандары магниттік жартылай өткізгіштерді еске түсірудің барлық әрекеттерін қабылдамады.

Магнитті жартылай өткізгіштердің ренессансы 1994 жылы С. Джиннің мақаласы жарияланғаннан кейін басталды. Бұл жұмыста манганит лантан кристалдарында алынған нәтижелері тек қана пленкаларда расталған. Бірақ бұл жұмыс уақытында пайда болды, ол көп қабатты пленкаларда қолдану мәселелері бар екенін растайды және сондықтан ҮМК-мен басқа физикалық жүйелерді іздеу қажет.

Шындығында, лантан манганиттердің кері санағы бірнеше ондаған жыл бұрын ғана басталды, олар жаппай зерттеу жұмыстарын бастады. Көп қабатты пленкаларды зерттеуге көп уақыт жұмсалды. Манганит пленкалардың қасиеттері оларды өндіру технологиясына айтарлықтай тәуелді екендігі белгілі болды.

Қазіргі кезеңде манганиттердің негізгі мәселесі - әлсіз өрістер саласында жоғары сезімталдықпен оңтайлы технологияларды іздестіру.

Физика тұрғысынан бұл үшін манганит пленкасын екі фазалы ферро-антиферромагнитті күйде пайдалану - орынды табылады. Мұндай тамшылар арасындағы туннельдік өтпелердің шынайылығы антиферромагниттік әлеуетті кедергі арқылы әлсіз магниттік өрістерде де өріспен күрт өсуі тиіс [2].

Соңғы уақытта магнитті-жартылай өткізгіштердің келешегі, ақырында, ғалымдарға түсінікт болды және магнитті-жартылай өткізгіш лантан манганиттерін және оларға ұқсас материалдарды жаппай зерттеу басталды, бұл әсіресе тәжірибелік қосымшалар үшін мәні зор.

Манганиттерді практикалық қолдану қажеттігіне байланысты, осы қосылыстарды алу технологиясын әзірлеу қажеттілігі туындады.

Материалдың қандай да бір қасиеттері мен ерекшеліктерін зерттеу кезінде шихтаны дайындаудың түрлі әдістері пайдаланылатынын, яғни үлгілерді дайындаудың бірыңғай жүйесі жоқ екенін атап өткен жөн. Бір сөзбен айтқанда, материалды алу технологиясы осы салада жүргізілетін ғылыми зерттеулерден айтарлықтай артта қалды.

Мультиферроиктерді құраушы компоненттер тұрғысынан екі топқа бөлуге болады: бірфазалы және композитті материалдар. Бір фазалы мультиферроиктер – бұл химиялық біртекті қосылыстар, олар кем дегенде үш түрдің яғни "ферро" деп аталатын екеуіне ие: ферромагнетизм, ферроэлектрлік, ферро серпімділік [3-5]. Оларға әдетте антиферромагнетиктер мен антиферроэлектриктер қосылады. Магнитоэлектрлік өзара әрекеттесу үлгінің поляризациясына (магниттілігіне) магнит (электр) өрісінің әсері ретінде сипатталады. Бұл бір фазалы мультиферроиктерде, сондай-ақ жанама түрде, мысалы, композиттік материалдардағы кернеу арқылы екі рет параметрі арасында тікелей жүзеге асырылуы мүмкін. Тек антиферромагниттік және ферроэлектрлік реттеу бар магнитоэлектрлік мультиферроиктерді қарастырумен шектелеміз. Композициялық магнитоэлектрлік мультиферроиктер физикалық түрде бөлінген магниттік және электрлік реттелген фазалардан тұрады және қатты күйдегі матрицада магнит пен пьезоэлектриктердің немесе магнитті және пьезоэлектрлік бөлшектердің қоспаларын эластикалық байланыстырады [6]. Магнитэлектрлік әсердің шамасы (магнитэлектрлік коэффициент - α) мультиферроиктерде ($1\cdot10^{-1}$-$1\cdot10^{0}$) $В\cdot см^{-1}\cdot Э^{-1}$ құрайды [7] және бір фазалы жүйелер үшін $\alpha < 1\cdot10^{-2} В\cdot см^{-1}\cdot Э^{-1}$ [8] шамасынан асып түседі. Дегенмен, кең интервалдағы жоғары ферромагнитті және сегнетоэлектрлік қасиеттерді біріктіретін оңтайлы магнитоэлектрлік материалды іздеу, мультиферроиктер негізіндегі құрылғылардың жұмысын түсіну өзекті міндеттер болып қала береді. Әлемнің көптеген зертханаларында мультиферроиктердің қасиеттерін зерттеумен және магниттік және ферроэлектрлік кіші жүйелер арасындағы күшті өзара әрекеттесуге жауапты механизмдерді анықтаумен айналысатын ғылыми ұжымдар бар. Мысалы, мультиферроиктер Мәскеу мемлекеттік университетінде бірнеше онжылдықтар бойы зерттелуде [9-11]. Қызықты нәтижелер АҚШ-тың Кензелман тобы бойынша [12], Оңтүстік Кореядан Пак [13], Подлесняк [14] және басқа топтардың серпімді және серпімсіз шашырауынан алынған.

Бүгінгі күні түсіндіруге арналған бірнеше механизмдер ұсынылды. Бір фазалық көпфункционалды поляризация әсерінен пайда болған магнит өрісі. Солардың бірі - спиральдық механизм, оған сәйкес электрлік поляризация шамасы толқынның өніміне пропорционалды магниттік құрылымның векторы және айналу жазықтығына перпендикуляр вектор магнитизациялау [15]. Осы механизмге сүйене отырып, $BiFeO_3$-те поляризация секірістерін және $RMnO_3$ орторомбты манганиттеріндегі электрлік поляризацияның 90° бұрышында айналауын сандық бағалауға болады [16]. Екінші жағынан, бұл механизм $CaMn_2O_7$ [17] мультиферроигында поляризацияның пайда болуын түсіндіру үшін қолайлы емес. Магнит және ферроэлектрлік кіші жүйелер арасындағы өзара байланыс үшін жауапты болатын басқа механизм – Дзялошинский – Морийдің антисимметриялық алмасуы. Механизм модульдік құрылымы бар мультиферроиктерді зерттеуге байланысты зерттеушілердің назарын аударды. Осы механизмнің негізінде спиннің ферроэлектрлік моментпен күшті байланысын түсіндіре алды.

Осы уақытқа дейінгі висмутты жүйелер бойынша орындалған жұмыстардың көптігіне қарамастан бастапқы қосылыстарды легирлеу, олардың функционалды сипаттамаларына симметрия құрылысының әсері сияқты сұрақтар бар. Висмутты қосылыстары бар электрохимиялық құрылғыларды жасау – оларды басқа материалдармен үйлестіруді талап етеді. Бірақ, бұл мәселе іс жүзінде қарапайым висмут үшін де шешілмеген.

Сондықтан, бұл диссертациялық жұмыста манганит негізіндегі висмутты қосылыстарға кешенді зерттеу жүргізілген.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты мен міндеттері

Жұмыстың мақсаты висмутпен легирленген диспрозийдің күрделі манганиттерін синтездеу әдістерін жасау және олардың құрылымы мен функционалдық қасиеттерін зерттеу, сондай-ақ алынған материалдарды синтездеу тәсіліне байланысты құрылым, магниттік және диэлектрлік қасиеттері арасында өзара байланыс орнату.

Осы мақсатқа жету үшін келесі **міндеттер** орындалды:

1) висмутпен легирленген диспрозийдің күрделі манганиттерін синтездеудің тиімді әдісін анықтау;

2) синтез технологиясының күрделі манганиттердің түзілу процесіне, құрылымына, беттік морфологиясына әсерін анықтау;

3) қабатты құрылымдардағы фазалық ауысуларды анықтау және беттік морфологиясын зерттеу, бөлшектердің өлшемін өлшеу;

4) манганиттердің меншікті жылусыйымдылығын анықтау және термодинамикалық функцияларын есептеу;

5) висмутты манганиттің магниттелуінің температураға тәуелділігін сипаттау;

6) тиімді әдіспен синтезделген манганиттің диэлектрлік өткізгіштігінің температура мен жиілікке тәуелділігін зерттеу.

Зерттеу нысаны ретінде бұрын зерттелмеген диспрозийдің күрделі перовскит тәрізді $Bi_xR_{1-x}MnO_3$ (0.1 – 0.8) манганиттері таңдап алынды.

Жұмыстың теориялық және практикалық маңызы

Диссертациялық жұмыс висмутпен легирленген диспрозий манганиттері негізіндегі қатты ерітінділерді алу үрдісін, олардың құрылысындағы ерекшелігін, тасылмалдаушы сипаттамаларын түсінуге өз үлесін қосады. Күрделі оксидтердің фаза түзу механизмі, құрылысының тұрақтылығы, материалдардың сәйкестігі мен ұяшықтардың электрохимиялық сипаттамалары бойынша алынған нәтижелер синтездеу, өңдеу және сапаны бақылау әдістерін жетілдіру, көлемді үлгілер мен манганит перовскиттерінің пленкаларын қолдануда мәлімет ретінде қолданыла алады және оксидті қосылыстардың физикалық химиясының химиялық құрам, құрылыс және заттың қасиеті арақатынасы аймағындағы теориялық ұғымын кеңейтеді. Термиялық анализ нәтижелері, манганит ұнтақтарының көлем шамалары, құрылыс параметрлерінің мәндері және басқа да өлшенген және есептелген шамалар мақалалар мен осы тақырыпқа сәйкес электрохимиялық құрылғылар үшін материал дайындауда шолу ретінде қолданыла алады. Жалпы манганиттер келесі жаңа салаларда перспективалы ретінде қарастырылуы мүмкін:

- магнит өрісінің датчиктерін жасау үшін;
- спинді (магнит өрісімен басқарылатын) транзисторды және ток тасымалдағыштардың күшті поляризация әсеріне негізделген басқа да құрылғыларды әзірлеу үшін;
- күшті магнитооптикалық әсерді қолдану арқылы магнитооптикалық түрлендіргіштерді жасау үшін.

Жұмыс нәтижелері магнит энергияға тәуелді жадыны құрастыру кезінде манганиттердің перовскиттерінің магнит қасиеттері мен электр өткізгіштігі бойынша оңтайлы таңдау жасауда пайдаланылуы мүмкін. Бұдан басқа, зерттеу нәтижелері заряд тасығыштардың спинге тәуелді заряд тасымалдауышы бар қандай да бір құрылғыларда, оның ішінде магниттік туннель құрылымдарында немесе орасан магниттік кедергіні пайдаланатын гетероқұрылымдарда перовскиттердің манганиттерін қолдануды жеңілдетеді.

Ғылыми – зерттеу жұмысы жүргізілген нысандар

Висмутпен легирленген диспрозийдің күрделі манганиттерінің синтезі, фазалық аттестациясы және құрылысын дәлелдеу рентгендік фазалық дифракциясы «Кешенді химия – биологиялық ғылыми – зерттеу ортылығында» (ҚазҰҚызПУ) жүргізілді. Үлгілердің жоғары температурадағы жағдайы термогравиметриялық талдау әдісі, сканерлеуші электронды микроскоппен зерттеу, манганиттердің беттік қабатын зерттеу мақсатында оптикалық микроскопта да талдау жұмыстары «Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертханада» (әл – Фараби атындағы ҚазҰУ) жүргізілді. Синтезделген қосылыстардың көлем шамалары седиментациялық әдіс бойынша анықтау «Радиоэлектроника және инженерлік физика» институтында (СФУ, Ресей) жүргізілді. Магниттелудің температураға тәуелділігі, кешенді диэлектрлік өткізгіштігінің температураға тәуелділігі және 500 Ое және 50 Ое магниттік өрістеріндегі магниттелудің температураға тәуелділігі М (Т) Л.В.Киренский атындағы физика институтында (СФУ, Ресей) зерттелді. Қосылыстардың магниттелуінің М магнит өрісіне Н тәуелділігі Кавендиш зертханасында

(Кембридж университеті, Ұлыбритания) зерттелді. Висмутты манганиттердің жылу сыйымдылықтары 1500ºС температураға дейін «Физика-химиялық зерттеулердің әдістері» инженерлік профиль зертханасындағы полимеризациялық және поликонденсациялық процестердің термодинамикасы мен термохимиясы зертханасында (Е.А.Бөкетов атындағы ҚарМУ, Қарағанды) зерттелді.

Диссертация тақырыбының ғылымның басым бағыттарымен байланысы

Диссертацияда жүргізілген зерттеу жұмыстары химия ғылымдарының докторы, профессор Мұхаметқали Мұсағалиұлы Матаевтың басшылығымен, келесідей ҚР БҒМ, Ғылым Комитетінің жобаларымен байланысты дайындалған:

1) ГФ4/38 «Көпфункционалды магниттік материалдардың жаңа буынын синтездеу және физика-химиялық зерттеу» 2015 – 2017 ж.ж.

2) AP05130165 «Мультиферроиктер класындағы жаңа кристалдық жүйелерді жасау және физикалық негіздері» 2018 – 2020 ж.ж.

Ғылыми жаңалығы:

1) алғаш рет $Bi_xR_{1-x}MnO_3$ (0.1 – 0.8) манганиттері 4 түрлі әдіспен (қатты фазалы әдіс, золь – гель әдісі, цитратты – нитратты әдіс, Печини әдісі) синтезделіп, тиімді жолы – Печини әдісінің сызбанұсқасы құрастырылды;

2) синтезделген күрделі оксидтерді идентификациялау және фазалық құрамын бақылау мақсатында рентген фазалық талдау жұмысы жүргізіліп, салыстырмалы түрде рентгенфазалық және пикнометрлік тығыздықтары есептелді және осы қосылыстардың қарапайым ұяшық параметрлері мен сингония типтері, құрылыстары анықталды;

3) электронды микроскоп арқылы зерттеу нәтижесінде допирлеу деңгейіне байланысты бөлшектердің мөлшерінің ұлғаюы және Печини әдісімен алынған манганиттердегі элементтердің үлесі $Bi_xR_{1-x}MnO_3$ (0.1 – 0.8) формуласына сәйкес келетіндігі анықталды;

4) термиялық талдау нәтижесі бойынша манганит құрылысындағы электрондардың орын ауысуының сәйкессіздігінен 400-600˚С аралығында экзотермиялық эффект байқалды;

5) манганиттердің кешенді диэлектрлік өткізгіштігінің температураға және жиілікке тәуелділігі зерттелді;

6) $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің термодинамикалық қасиеттеріне есептеу жүргізілді;

7) алғаш рет $Bi_xDy_{1-x}MnO_3$ (x=0.1; 0.4; 0.5) үшін 10, 100, 1000 кОе магнит өрісінде ZFC және FC режиміндеріндегі магниттелуінің температураға тәуелділіктері анықталды.

Диссертациялық жұмыстың негізгі материалдарын жариялау

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 13 ғылыми жұмыс баспадан шығарылды, оның ішінде халықаралық рецензияланатын мерзімдік журналда 1 мақала, БҒСБК ұсынған журналдарда 4 мақала, халықаралық және Отандық ғылыми-практикалық конференцияларда 7 мақала, 1 ҚР инновациялық патенті жарияланды.

Жұмыстың құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс 127 беттік басылған текстен тұрады. Диссертация жұмыс қысқартылған сөздер мен белгілемелер тізімінен, кіріспеден, 6 тараудан, жалпы қорытындыдан, 136 арнаулы әдебиеттер мен қосымшадан құралған. Жұмыста 76 сурет және 10 кесте берілген.

2 МАНГАНИТТЕРГЕ ЖҮРГІЗІЛГЕН ЗЕРТТЕУЛЕРГЕ ШОЛУ

2.1 Күрделі манганиттер және оларға жалпы сипаттама

Физика, химия, материалтану және жаңа функционалдық орта технологиясы саласындағы жетістіктер электрониканың, өлшеу техникасының, есте сақтау құрылғыларының дамуының іргелі базасын құрайды [18-21]. Соңғы жылдары қарапайым поликристалдардан қасиеттері бойынша айтарлықтай немесе принципті түрде ерекшеленетін нанокерамикалық материалдарды әзірлеуге ерекше көңіл бөлінеді [22, 23]. Ақпаратты және магнитті сенсорларды оқитын жаңа құрылғыларды құру перспективалары үлкен магнитті кедергіге (ҮМК) ие әртүрлі деңгейшелері бар лантан манганиті негізінде перовскит типтес материалдарды пайдалану мүмкіндіктерімен анықталады [24,25]. Аталған материалдар өте бай фазалық диаграммаға ие, бірнеше құрылымдық және магниттік фазалық ауысуларға ұшырайды [26-28]. Оның ішінде ұнтақ бөлшектері диаметрінің азаюымен магниттік кедергінің өзгеруі, субмикрокристалды және наноқұрылымды манганиттердегі магниттелу процестері іс жүзінде зерттелмеген [29].

Манганиттер синтезінің күрделі мәселелерінің бірі тығыз, берік және қатты үлгілерді алу болып табылады. Қарапайым керамикалық технология салыстырмалы тығыздыққа 0,8-ден жоғары қол жеткізуді қамтамасыз етпейді, себебі ультрадисперсті ұнтақтар үшін престеу кезінде тығыздықтың төмендігі тән [23-30]. Қарапайым күйдіру режимдері бастапқы ұсақ түйіршікті құрылымды сақтауға мүмкіндік бермейді. Қысым әсерінен күйдіру кезінде жоғары салыстырмалы тығыздығы мен субмикрокристалды құрылымы бар үлгілерді алуға болады [31-33]. Сонымен қатар, синтездеу кезіндегі жоғары температуралы деформация кристаллографиялық сипаттамаларға және оттегінің құрамына, әртүрлі ақаулардың пайда болуына, ферромагнитті, антиферромагнитті және парамагнитті аймақтарға фазалық қабаттасу жағдайларының пайда болуына әсер етеді [34, 35].

Жоғарыда баяндалғанды ескере отырып, синтез құрамы мен шарттарының ҮМК – нің белгілі бір жағдайларында ие перовскиттер тобының субмикристалды манганиттерінің құрылымы мен қасиеттеріне әсерін зерттеу, олардың сипаттарын басқару технологиясының физикалық негіздерін әзірлеу қазіргі уақытта өзекті міндеттер болып табылады, сонымен қатар айтарлықтай ғылыми қызығушылық тудырады және практикалық маңызы зор.

Перовскит тәрізді манганиттерді $RMnO_3$ (мұндағы R - сирек кездесетін элемент) зерттеуге деген ғылыми қызығушылық осы қосылыстарда кездесетін көптеген физикалық қасиеттермен байланысты: орасан зор магнеторезистік әсер, оқшаулағыш-металл ауысулары, құрылымдық және магниттік фазалық ауысулар, орбиталық және зарядтардың орналасуы [36].

$RMnO_3$ (R = Tb, Dy, Gd, Bi) перовскит тәрізді манганиттерде табылған бірегей және әлі күнге дейін аз зерттелген құбылыстардың бірі магнитоэлектрлік эффекттің дамуы болып табылады, онда магниттік реттің ферроэлектрикпен бірге кездесуі байқалады, ал тиісті тәртіп параметрлері арасындағы байланыс салыстырмалы түрде күшті болады [37-38]. Бұл электрлік өрістердің магниттік

қасиеттерін басқаруға және керісінше басқару мүмкіндігімен [39-40] электроника саласында жаңа типті құрылғыларды құруға, ақпаратты жазуға және сақтауға арналған көп компонентті қосылыстарға перспективті материалдар жасайды.

2.2 $BiMnO_3$ мульферроиктің құрылысына жоғары қысым мен температураның әсері

Манганиттердің – мультиферроиктердің арасында $BiMnO_3$ өте қарқынды зерттелген қосылыстардың бірі болып табылады. T<TFE = 500 K температурада висмут манганиті ферроэлектрлік қасиеттерін көрсетеді, ал оның кристалды құрылымында C2/c кеңістік тобы мен моноклиндік құрылымға (I моноклиндік фаза) ие болады. 500–750 K температуралық диапазонда C2/c кеңістігі бар екінші моноклиндік фаза бар, ол I фазадан қарапайым ұяшық параметрлерінің шамалы өзгеруімен ерекшеленеді [41-44].

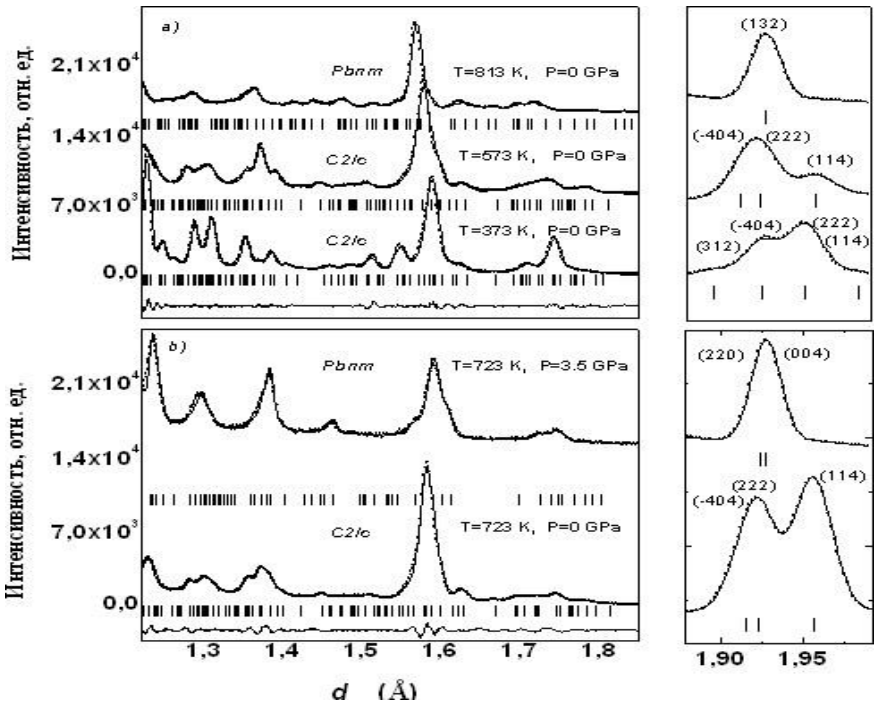
Кюри температурасында T_C = 100K болғанда $BiMnO_3$ ферромагниттік реттіліктің қалыптасуы [45] байқалады, бұл осы қосылыста магнитоэлектрлік әсердің дамуын анықтайды. Сегнетоэлектрлік күй электрлік бейтарап позициялардан иондық ыдырау нәтижесінде пайда болатын классикалық мультиферроиктардан [46] айырмашылығы, висмут манганитіндегі электр поляризациясы кеңістіктік кері симметрияның бұзылуынан пайда болады [47].

Температураның T_{MO} = 783 K [47, p.180402] немесе қысымның P > 8.5 ГПа [41, p.014402] дейін жоғарылауы Pbmn кеңістіктік тобы бар орторомбты құрылымға әкеледі. Бұл құрылымдық фазалық ауысу төменгі температура кезінде [41, p.014403] магниттік реттелуін өзгертуі мүмкін деп болжанады.

Жоғары қысым мен температураның әсерінен висмут манганитіндегі құрылымдық фазалық ауысу механизмдерін зерттеу, сондай-ақ оның әртүрлі фазаларының қысымын және температуралық сипаттамаларын алу үшін $BiMnO_3$ қосылысының кристалды құрылымы 0 - 3,5 ГПа қысым мен 300-873K температура диапазондарында зерттелген [48].

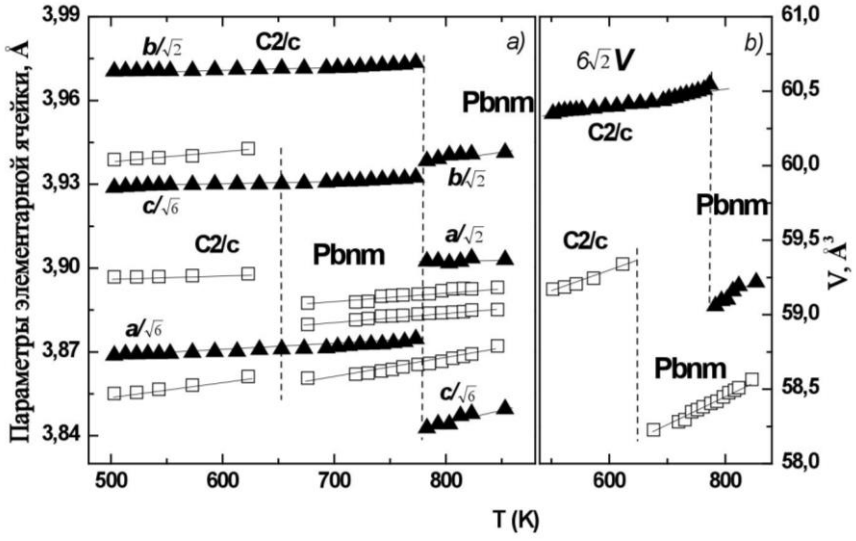
Дифракциялық спектрлер 300-500K температуралар диапазонында қалыпты қысымда C2/c симметриялы моноклинді кристалдық құрылымға сәйкес келеді [45, с.102].

T = 783 K температура кезінде висмут манганитінің рентгендік спектрлерінде елеулі өзгерістер байқалады, олар Pbnm кеңістіктік тобы бар орторомбты фазалық өтуге сәйкес келеді [48, с.102]. Бұл ауысу бұрын табылған [49] элементарлық ұяшық көлемінің күрт азаюымен сипатталады (2b – сурет).



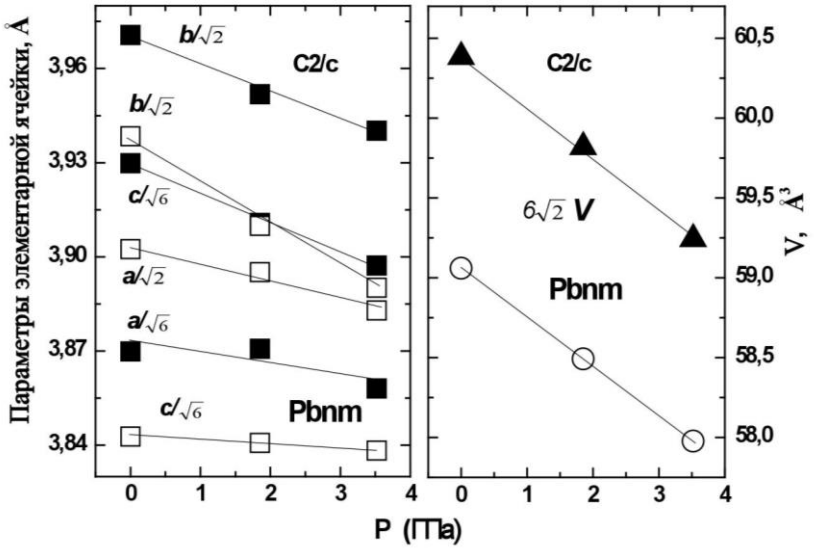
Қалыпты қысым мен температураларда T=373 K, 573 K және 813 K (a) және T=723 K және P = 0 ГПа және 3.5 ГПа (b) қысымдарында алынған.

Сурет 1 – $BiMnO_3$ энергодисперсті рентген дифракциялық спектрлерінің аймақтары. Эксперименталды нүктелер, есептелген профиль, салыстырмалы қисық (моноклиндік фаза үшін) және дифракциялық шыңдардың есептелген жағдайы көрсетілген



Сурет 2 – a) Қалыпты (жабық символдар) және жоғары қысымда (ашық символдар) висмут манганитінің моноклинді және орторомбты фазаларының элементар ұяшық параметрлерінің температуралық тәуелділігі. b) Қалыпты (жабық символдар) және жоғары қысымда (ашық символдар) висмут манганитінің моноклинді және орторомбты фазаларының элементар ұяшық көлемінің температуралық тәуелділігі

$BiMnO_3$ элементар ұяшық көлемінің қысымға тәуелділігі 3b суретте көрсетілген.

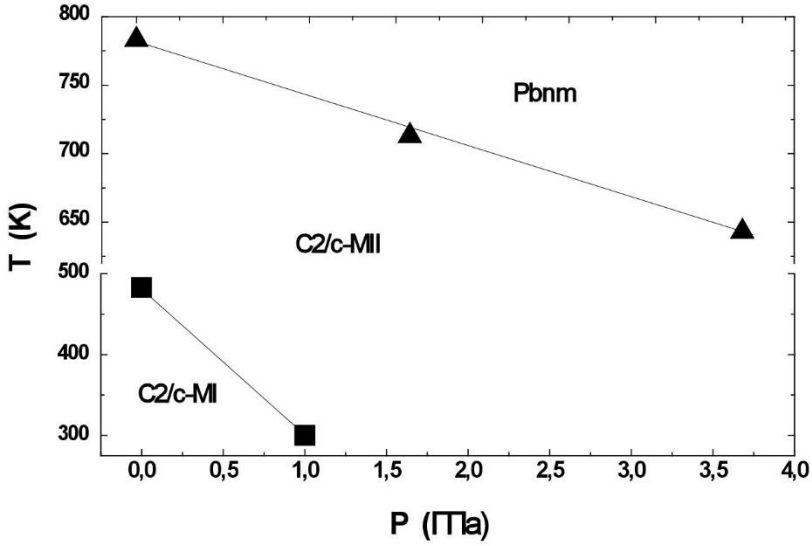


Сурет 3 – a) Висмут манганитінің моноклиндік фазасына (жабық символдар) және орторомбты фазасына (ашық символдар) арналған бөлме температурасындағы қысымға элементар ұяшық параметрлерінің тәуелділігі. Тұтас сызықтар-эксперименталды деректердің сызықтық аппроксимациясы. b) Висмут манганитінің моноклиндік фазасына (жабық символдар) және орторомбты фазасына (ашық символдар) арналған бөлме температурасындағы қысымнан элементарлық ұяшық көлемдерінің қысымға тәуелділігі. Тұтас сызықтар–Берч-Мурнаганның күй теңдеуімен эксперименталды деректерді аппроксимациялау

Висмут манганитінің моноклинді фазадан орторомбты фазаға өту температурасының қысымға тәуелділігі 4-суретте көрсетілген. Қысымның орташа есептелген коэффициенті dTc/dP=-39(1)K/ГПа. Ауысу температурасының қысымға тәуелділігінің жуықтауы бөлме температурасында орторомбты фазаға көшу P≈10 ГПа қысымымен жүретінін көрсетеді, ол бұрын алынған тәжірибелік мәнге өте сәйкес келеді [41, p.014403].

[48, c.103] жұмыста жоғары қысым моноклинді фазадан орторомбты фазаға dTc/dP=-39(1)K/ГПа коэффициентімен температураның айтарлықтай төмендеуіне әкелетіні анықталған. Нәтижелер жоғары қысым P~7ГПа мен T~850 K температурада висмут манганитінің басқа фазасының болуы мүмкін екендігін көрсетеді.

Марганецтің күрделі оксидтеріне және сирек жер металдарына деген қызығушылық олардың заряд және орбиталық реттеу, фазалардың электрондық бөлінуі және магниттік қарама-қайшылықтың алып әсері сияқты ерекше физикалық қасиеттеріне байланысты. Бұл қасиеттердің барлығы марганецтің электрондық сипаты ерекшеліктерінің, яғни оның тотығу дәрежесінің, сондай-ақ оттегінің болуы немесе болмауы салдарынан болады.



Сурет 4 – Висмут манганитінің *P* – *T* фазалық диаграммасы 0 – 3.5 ГПа қысым диапазонында және 300-800 К температураларда алынған эксперименталды деректер негізінде тұрақты. P~1 ГПа қысымы мен бөлме температурасында I моноклинді фазадан II моноклинді фазаға фазалық өту нүктесі [31] жұмыс мәліметтері бойынша құрылған. Тұтас сызық-эксперименталды деректердің сызықтық интерполяциясы

Мұндай қосылыстар синтезінің оңтайлы шарттарын іздеу және олардың негізінде материалдар сирек кездесетін металдар манганиттерінің термодинамикалық қасиеттерін білумен анықталады. Дегенмен, ең алдымен $RMnO_3$ және RMn_2O_5 түрлі термиялық тұрақтылығымен байланысты белгілі бір қиындықтар бар.

Мысалы, RMn_2O_5 салыстырмалы төмен температураларда ауада шашырайды (980-1100°C). Мұндай тепе-теңдіктер үшін $P(O_2)$ температуралық тәуелділіктерін анықтауды одан да төмен температураларда жүргізу керек, бұл динамикалық әдістермен алынған нәтижелерді (дифференциалды-термиялық талдау (ДТА) [50] және электрлік кедергінің өзгеруі бойынша фазалық ыдырау температурасын анықтау [51] сияқты) айтарлықтай төмендетуі мүмкін. Сонымен қатар, $RMnO_3$ қосылыстары 10^{-10} – 10^{15} атм дейінгі қысым кезінде де берілген температураларда тұрақты. Бұл қалпына келтіру газдарын олардың диссоциациясын зерттеу үшін пайдалануға мәжбүр етеді [52], бұл да жүйелі қателердің көзі болуы мүмкін. Бұл зерттеудің жаңа әдістерін іздеуді талап етеді. [41, p.014402] жұмысында авторлар диспрозий және иттрий манганиттердің термодинамикалық қасиеттері және фтор иондары негізіндегі қатты электролиттерді ЭДС әдісімен анықталған [53, 54]. Зерттелген манганиттер стандартты керамикалық әдіспен, 1000-1100°C кезінде 240 сағат ішінде үш сатылы күйдіру жолымен алынған. Есептелген $DyMn_2O_5$ ауадағы диссоциация температурасы (1160°C) [55] жұмысында көрсетілген температурамен тығыз сәйкес келеді. Δ мәндері t <850 ° C кезінде оң болады, ал $RMnO_3$ оттегі атмосферасында R_2O_3 және RMn_2O_5 түзіліп, тотығуы керек. Бұл температураны тәжірибелік түрде анықтауға тырысқан авторлардың [56] күш-жігерін ақтайды.

2.3 $Pr_{0.6-x}Bi_xSr_{0.4}MnO_3$ манганитінің электрлік, магниттік және жылулық қасиеттері

ҮМК ие манганиттер арасында $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ сериясы (PSMO) кеңінен зерттелді [57-62]. Олар температураға және құрамға байланысты бірінші және екінші ретті магниттік фазалық ауысуын көрсетеді [63]. x = 02 ≤ x ≤ 04 үшін материал екінші ретті магниттік фазалық ауысуды көрсетеді мұнда x = 0,5 үшін 260 К кезінде екінші ретті фазалық өту көрсетілген, одан кейін 140 К кезінде бірінші ретті фазалық өту керек [64]. PSMO серияларының арасында $Pr_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ бөлме температурасының (ТС) айналасындағы Кюридің ең үлкен температурасын көрсетеді [65]. Висмутпен легирленген манганиттердің сериясы электр және магниттік қасиеттерге, сондай-ақ жоғары зарядтау температурасына T_{CO} = 475К күшті әсер еткендіктен қосымша назар аудартты [66]. Висмуттың жоғары концентрациясы бірінші ретті және екінші ретті қоспаға фазалық ауысуды да әкеледі.

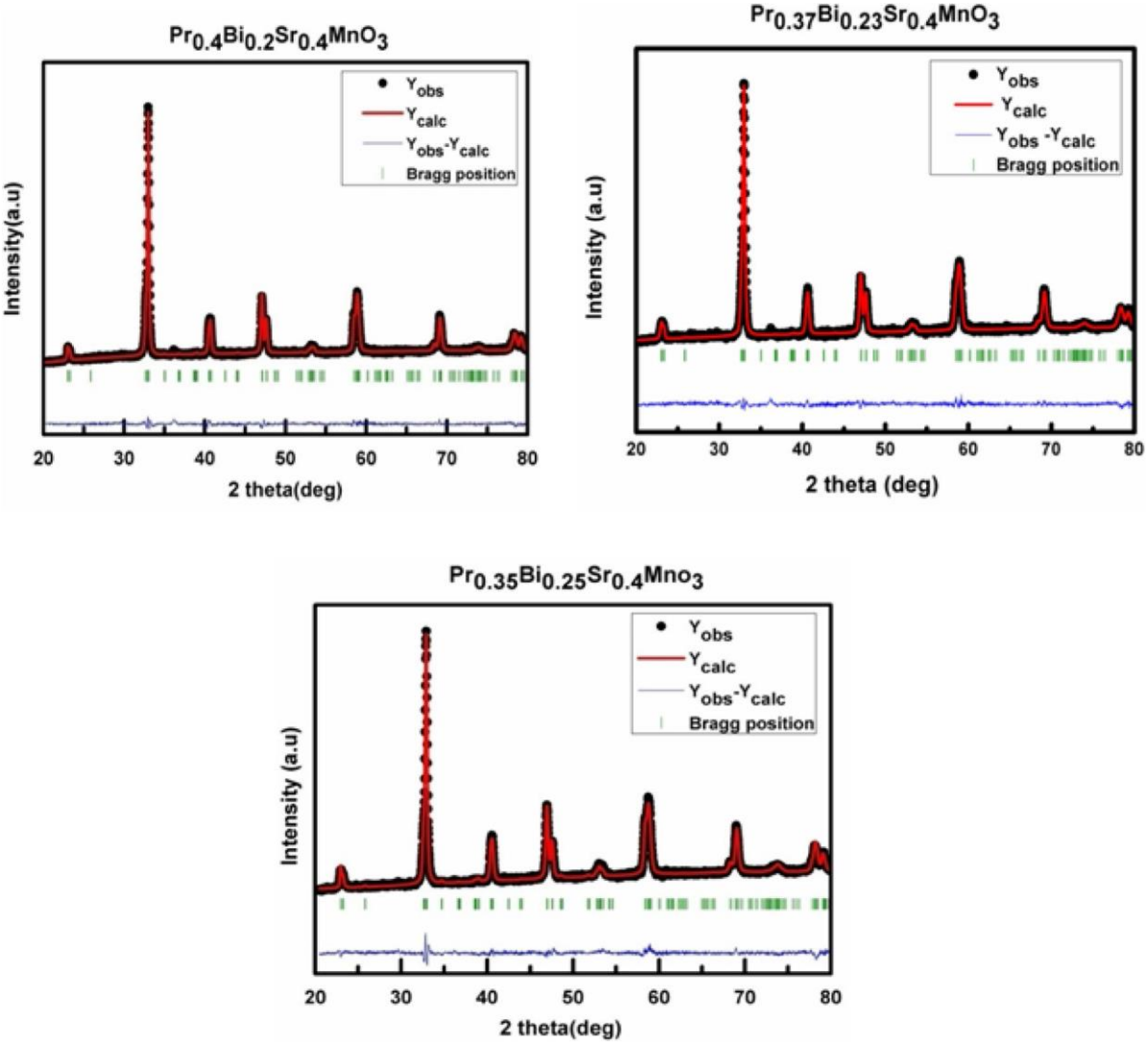
[67] әдебиет авторлары $Pr_{0.6-x}Bi_xSr_{0.4}MnO_3$ (x = 0.2, 0.23 және 0.25) поликристалды үлгілерін стандартты қатты фазалы реакция әдісімен синтездеген. $Pr_{0.6-x}Bi_xS_{r0.4}MnO_3$ (x = 0.2, 0.23, 0.25) рентгендік дифракциялық суреттері 5 – суретте келтірілген. Ритвельд әдісі бойынша $Pr_{0,6-x}Bi_xSr_{0,4}MnO_3$ (x = 0.2, 0.23, 0.25) құрамды үлгілердің рентгендік дифракциясының деректері Pnma кеңістіктік тобы бар орторомбты құрылымы бар бір фазалы үлгілердің барлығын көрсеткен. Ві мөлшерінің ұлғаюымен қарапайым ұяшықтардың көлемі де артады. Ві стехиометриясын растау үшін $Pr_{0.6-x}Bi_xS_{r0.4}MnO_3$ сериясына (x = 0.2, 0.23 және 0.25) индуктивті плазмооптикалық эмиссиялық спектроскопия (ICP-OES) әдісімен талдау жүргізілген. Нәтижесінде қосылыстардағы Ві-тің номиналды саны мен есептік саны бір-біріне сәйкес келетіні анықталған:

Үлгі	Номинал	Есептелген
$Pr_{0.4}Bi_{0.2}Sr_{0.4}MnO_3$	0.2	0.18
$Pr_{0.37}Bi_{0.23}Sr_{0.4}MnO_3$	0.23	0.215
$Pr_{0.35}Bi_{0.25}Sr_{0.4}MnO_3$	0.25	0.248

0 = kOe және 80 kOe өрісі кезінде $Pr_{0.6-x}Bi_xS_{r0.4}MnO_3$ (x = 0.2, 0.23 және 0.25) сериясы үшін салқындату және қыздыру температурамен салыстырғанда меншікті кедергінің көрінісі 6 – суретте көрсетілген.

x = 0.2 үшін нөлдік өрісте төмен температурада байқалатын өту оның табиғатын бірінші рет көрсететін гистерезиспен байланысты. 80 кОе магнит өрісі болған кезде меншікті кедергі азаяды және термиялық гистерезис байқалмайды. Гистерезистің болмауы магниттік өрісті қолданған кезде бірінші ретті өту табиғаты екінші ретке айналатынын көрсетеді.

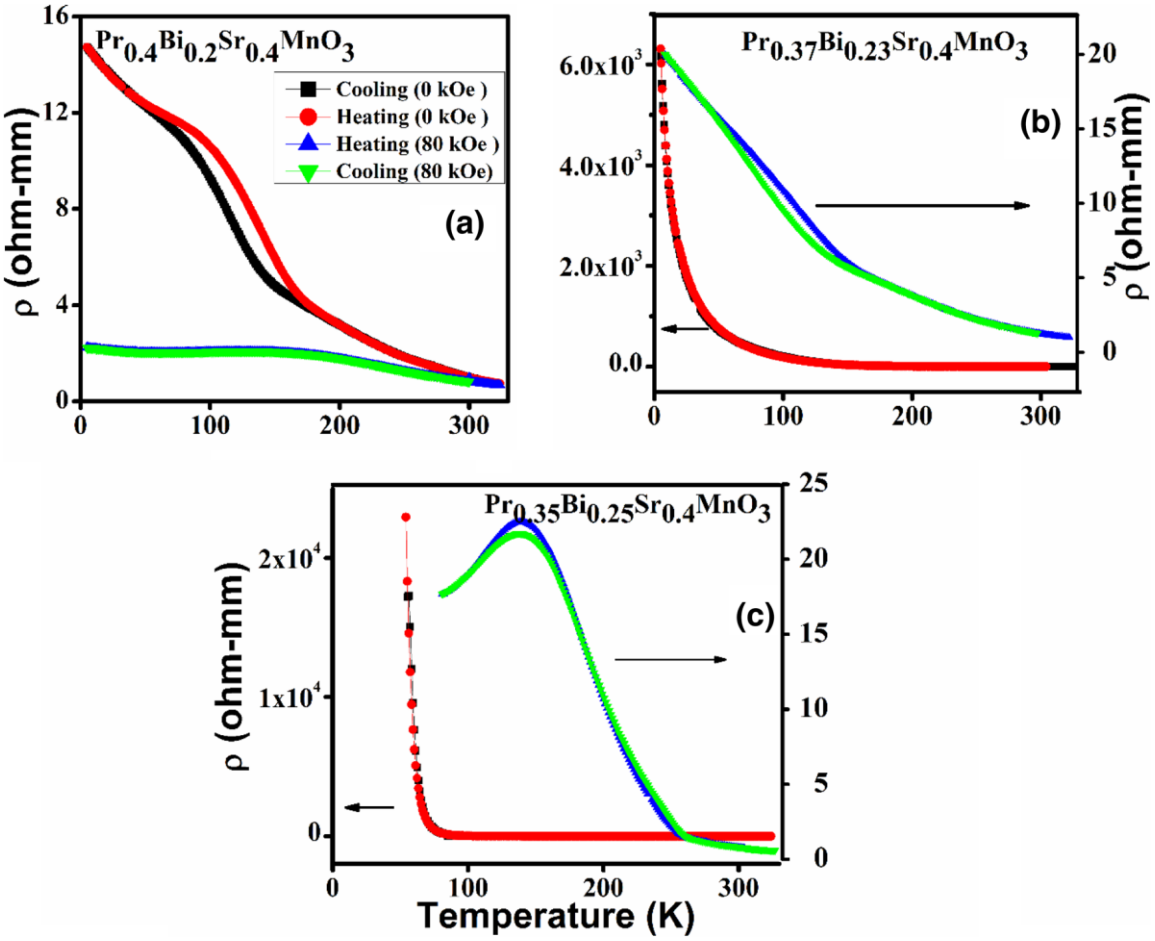
x = 0.23 және 0.25 болғанда қосылыстар барлық температуралық диапазонда нөлдік өрісті салқындату және қыздыруға арналған металл–оқшаулағышқа айтарлықтай өтпестен толық оқшаулауды көрсетеді. Меншікті кедергісінің шамасы Ві концентрациясының ұлғаюымен елеулі жоғарылауын көрсетеді. Мұндай сипатты Ві $6s^2$ жалғыз электронның белсенділігі атқаратынын түсіндіруге болады.



Сурет 5 – $Pr_{0.6-x}Bi_xSr_{0.4}MnO_3$ (x = 0.20, 0.23 және 0.25) құрамды манганиттердің XRD деректеріне арналған Rietveld әдісі арқылы нақтыланған құрылыс графиктері

Магнит өрісі 80 кОе болғанда, қыздыру және суыту кезінде резистивтілік x = 0.23 және 0.25 үшін термиялық гистерезисі бар жартылай өткізгіш табиғатқа ие. Гистерезестің болуы, металды изолятордың x = 0.23 үшін спиральды көшуінсіз магниттік өрісті қолданғаннан кейін де өзгеріссіз қалады дегенді білдіреді, мұнда x = 0.25 үшін 80 кОе өрісіне гистерезиспен 120К айналасында шыңы байқалады. Ол осы температураның айналасында гистерезисті көрсетеді, бұл бірінші ретті өту болуы мүмкін. Магнит өрісін қолдану төмен температураға зарядтау ретінің ауысуын және FM ретті үшін қолайлы. Төмен температураға байланысты зарядтау ретінің гистерезисі қайтадан пайда болады. x = 0.23 үшін металлдық изолятордың ауысуы байқалмайды, өйткені x = 0.25 құрамды үлгімен салыстырғанда зарядтау реті бұл құрам үшін тұрақты. Манганиттегі висмутты одан әрі легирлеу ферромагнетизмді қатты басады және зарядтау ретінің антиферромагнетизмінің күшеюіне әкеледі. Осылайша, толық оқшаулау сипат өрістің нөлдік резистивтілігінде байқалады. Бірақ магнит өрісі қосылған кезде, ол DE механизмін іске қосу арқылы ФМ – айналуларды тегістеуді күшейтеді.

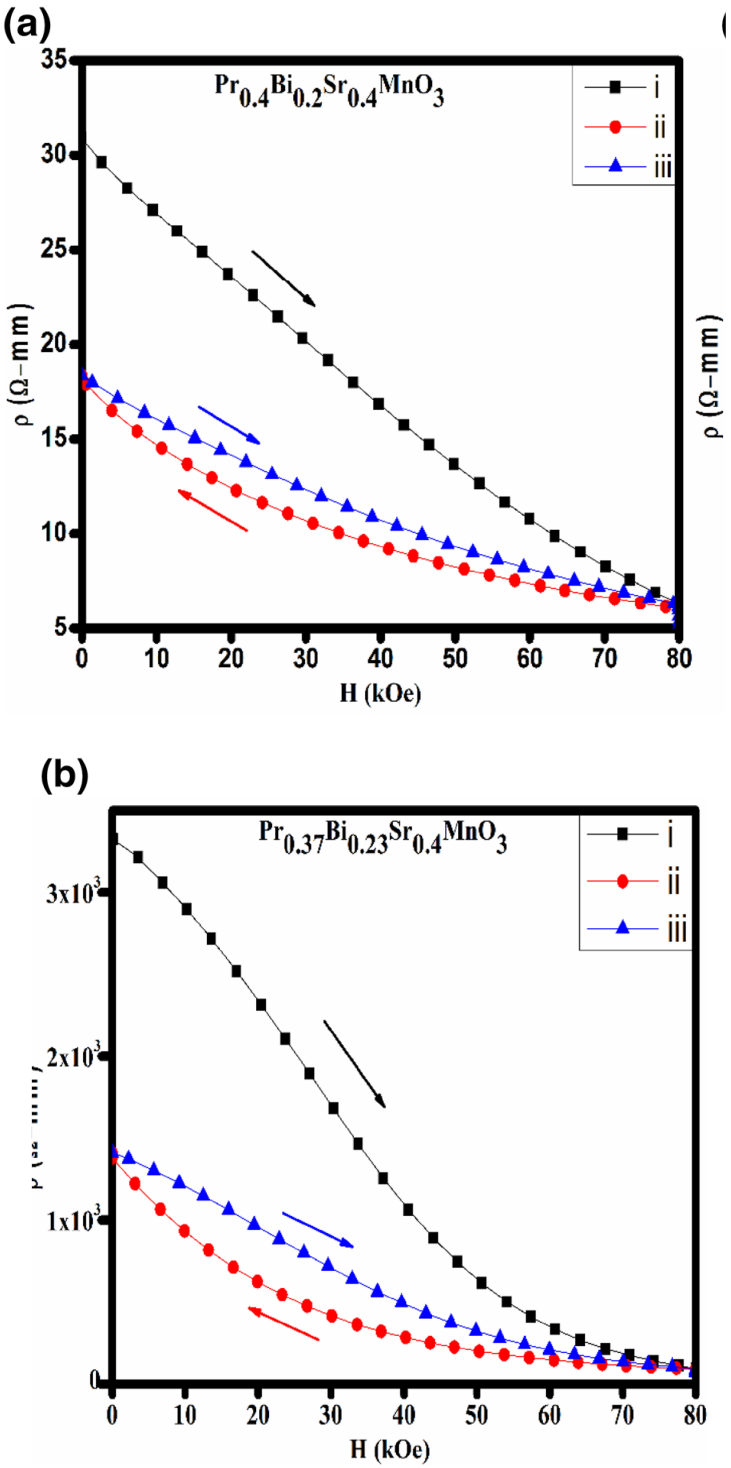
Осылайша, жүйе металл немесе жартылай өткізгіш күйге ауысады, нәтижесінде меншікті кедергісінің шамасы азаяды [68].



Сурет 6 – $Pr_{0.6-x}Bi_xS_{r0.4}MnO_3$ (x = 0.2, 0.23 және 0.25) салқындату және жылыту кезіндегі 0 kOe және 80 kOe магнит өрістеріндегі резистивтілік (ρ)–температура қисығы (T)

5 K кезінде түсірілген өріске тәуелді меншікті кедергінің өлшемдері 7 – суретте берілген. Бастапқыда үлгі нөлдік магнит өрісінде 5 K дейін салқындатылады, содан кейін магнит өрісі циклдық режимде өріс тәуелділігінің резистивтілігінің сипатын зерттеу үшін қолданылады, яғни 0 → 80 кОе, 80 кОе → 0 және 0 → 80 кОе. Магнит өрісінің жоғарылауымен (жол i: 0 → 80 кОе) меншікті кедергі біртіндеп төмендейді, бұл FMM өтуіне және зарядтау ретін балқытуға антиферромагниттік оқшаулау арқылы туындаған магнит өрісін көрсететін болады.

Бұл қисық сызықтың ферромагнитті металдық фазасы мен тұрақты AFI фазасысынан басталатындығын және магнит өрісіне байланысты процесс барысында ферромагнитті металдық фазасынан антиферромагниттік оқшаулау фазасына ауысатындығын көрсететіндігімен түсіндіріледі.

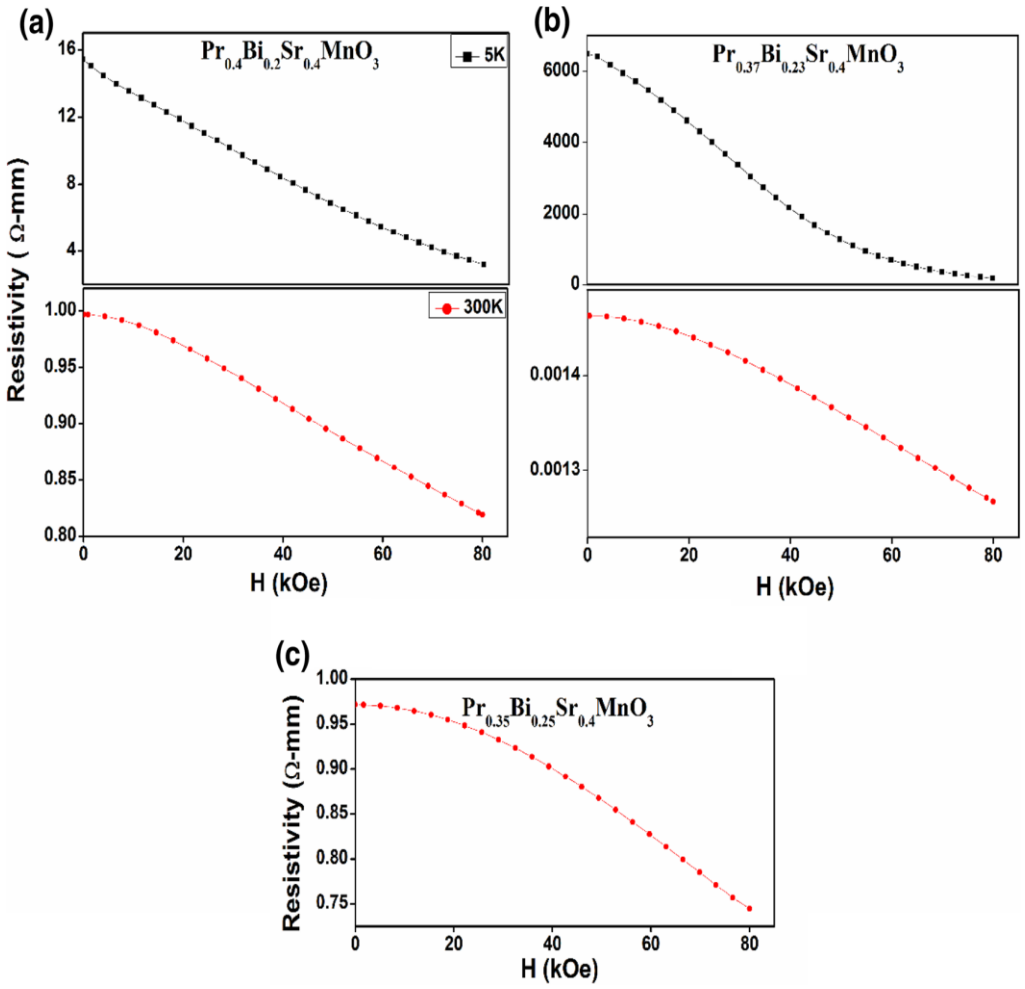


Сурет 7 – Магнит өрісіне (H) байланысты 0-ден 80 кОе, кОе 80-ден 0-ге дейін және 0-ден 80 кОе-ге дейінгі циклдардағы x = 0,2 және 0,23 б 5 К кезіндегі меншікті кедергі (ρ)

R – H ілмегінің өлшемдеріндегі ауытқушылық сипат $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [69] және Co алмастырған Mn_2Sb [70] қосылыстарында байқалған. Нөлдік өрістің резистивтілігінің аз мәні АФМ тұрақты фазасының FMM кинетикалық оқшауланған фазасымен қатар жүретіндігін көрсетеді [69, p.096005]. Берілген магнит өрісі бар және магнит өрісі нөлдік өрістің кедергісі арасындағы айырмашылық Bi құрамының ұлғаюымен өсуді көрсетеді. ФММ фазасының

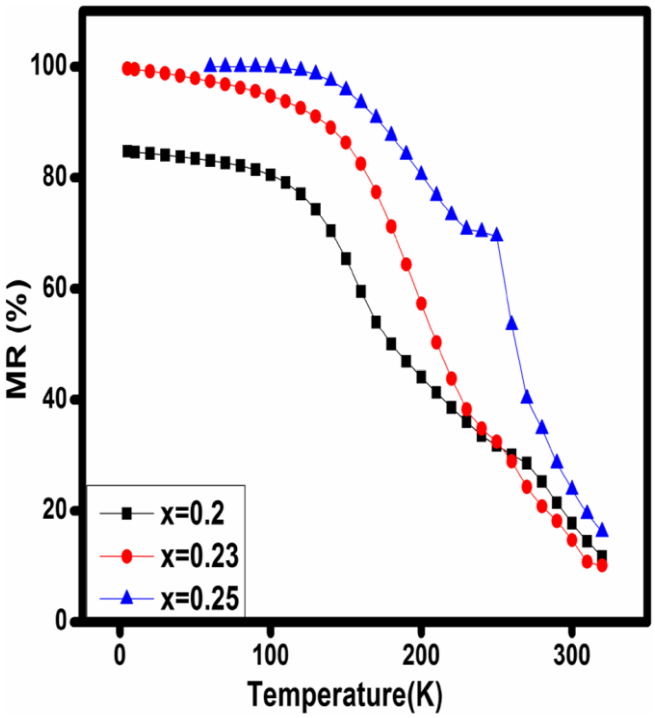
үлкен концентрациясы өрістің циклдік қозғалысы кезінде төмен температураға дейін кинетикалық түрде оқшауланатындығын көрсетеді [71, 72].

5 К және 300 К кезіндегі $Pr_{0.6-x}Bi_xSr_{0.4}MnO_3$ (x = 0.2 және 0.23) изотермиялық кедергісі және 0.2 = 0.25 үшін 300 К кезінде магнит өрісінің қисығы 8 – суретте көрсетілген. Барлық қосылыстарда магнит өрісінің ұлғаюына қарай меншікті кедергінің азаятындығы көрсетілген. Сондай-ақ магнит өрісін қолданғанға дейін және одан кейін нөлдік өрістің кедергісі арасындағы айырмашылық жоғары температурада азаяды.



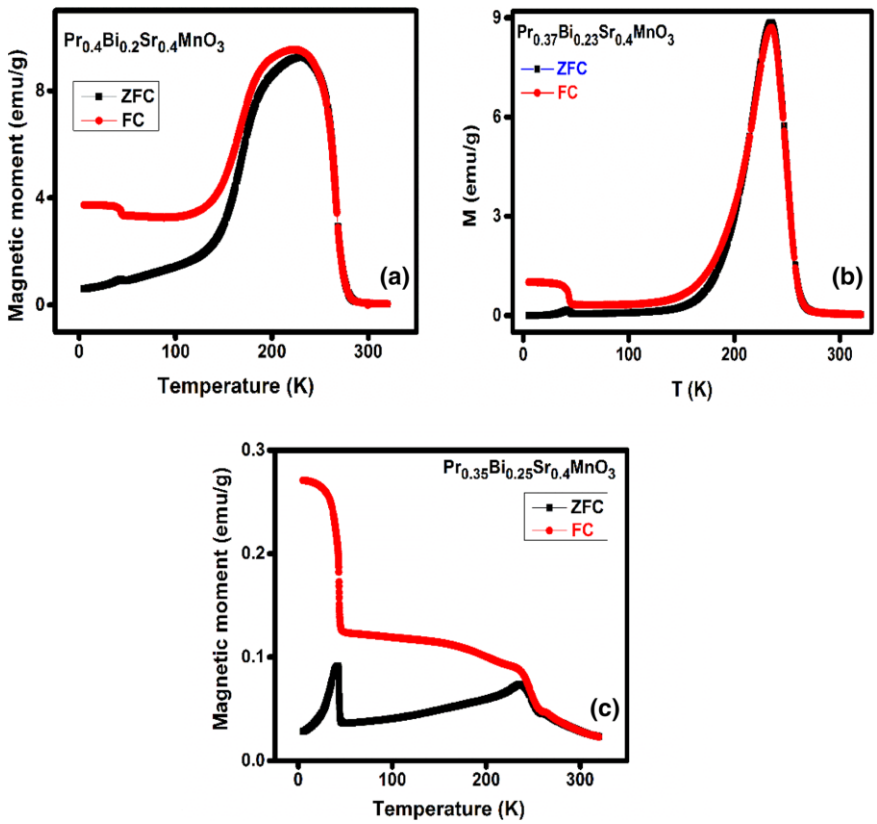
Сурет 8 – x = 0.2 және 0.23 үшін 5 К және 300 К кезінде, ал а x = 0.25 үшін 300 К кезіндегі $Pr_{0.6-x}Bi_xSr_{0.4}MnO_3$ қосылысының меншікті кедергісінің (ρ) магнит өрісіне (H) тәуелділігі

9 – суретте 80 кОе кезінде $Pr_{0.6-x}Bi_xSr_{0.4}MnO_3$ (0.2, 0.23 және 0.25) үшін температураға байланысты магниттік кедергі көрсетілген. Магниттік кедергі температураның төмендеуімен артады және оның жоғары мәні 10-нан 150 К-ге дейін температураның кең ауқымында сақталады. x = 0,2 үшін магниттік кедергінің ең көбі 80% құрайды, ол x = 0,23 және 0,25 бастап 100% -ға дейін артады. Сондай-ақ, магниттік кедергінің маңызы висмут концентрациясымен қозғалыстағы электронды оқшаулау нәтижесінде меншікті кедергінің ұлғаюына байланысты артуын көрсетеді.



Сурет 9 – 80 кОе кезінде магнитті кедергінің температураға (Т) тәуелділігі

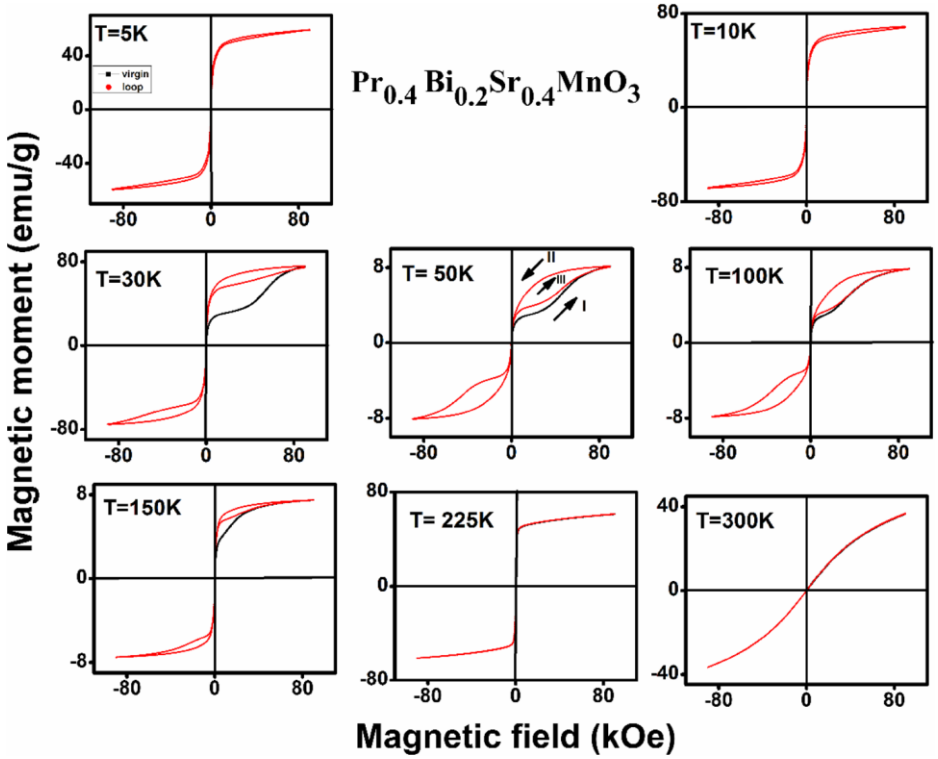
10 – суретте өрісті салқындату кезіндегі нөлдік өрісті салқындатудан кейін, 100 кОе қолданылатын өрісте $Pr_{0.6-x}Bi_xSr_{0.3}MnO_3$ (x = 0.2, 0.23 және 0.25) үшін магниттелудің температураға тәуелділіктері көрсетілген. Парамагнитті фазаның ферромагнитті фазаға өтуі T_C = 264 К жүреді және ол висмуттің көбеюімен азаяды. Айқын өту x = 0,23 және 0,25 кезінде 234 К және 235 К аймағында байқалады. Төменгі температура кезінде магниттіліктің өзгеруі бастапқы қосылыстарда да және висмутпен легирленген қосылыстарда да байқалады (төмен температура кезінде екі фазаның қатар болуына байланысты: Pnma кеңістіктік тобы бар орторомбты фаза және I2/a кеңістіктік тобы бар моноклинді) [73]. Pnma фазасынан I2/a фазасына тура фазалы ауысу бірінші ретті болуы тиіс [74]. Бұл ауысудан Т = 50 К кезінде нақты қайтымсыздық туындайды, бұл фазалардың бөлінуі нәтижесінде немесе фазалық аймақтардың қайта құрылуы нәтижесінде, немесе фаза FM фазасының нәтижесі болуы мүмкін, өйткені ол өздігінен қайтымсыз болмайды. Ал осы температурада реакция температурасы жоғарылағанда кедергісі артады. Бұл әсер антиферромагнитті аймақтың болуымен байланысты, негізінен оқшауланған, онда зарядтарды тасымалдау үнемі өзгеретін манганит спиндерімен қиындайды. Төмен температураларда 170 К белгісінде үлестік кедергінің күрт өсуі және 200 К жақын магниттіліктің тиісті азаюы байқалады (температура төмендеген кезде), бұл ФММ-ден АФМ фазасына тағы бір ауысудың туындағанын көрсетеді. ФММ фазасынан АФМ фазасына өту резистивтілік қисығынан көрініп тұрғандай, айтарлықтай термиялық гистерезиспен бірге жүреді, бұл ауысу бірінші ретті екенін көрсетеді.



Сурет 10 – $Pr_{0.6-x}Bi_xSr_{0.3}MnO_3$ (x = 0.2, 0.23 және 0.25) үшін магниттелудің температураға тәуелділігі

$Pr_{0,4}Bi_{0,2}Sr_{0,4}MnO_3$ үшін 0 kOe → 80 kOe → 0 kOe → − 80 kOe → 0 kOe → 80 kOe кеңістігіндегі магнит өрісі бар әртүрлі температурада изотермиялық магниттелуі (m) және магнит өрісі (H) 11 – суретте көрсетілген. Мұнда үлгілер нөлдік өріс жағдайында (0 → H_{max}) бөлме температурасынан M-H қисығын жазу алдында өлшеу температурасына дейін салқындатылған. Осыған ұқсас, қайтару қисығы M–H (H_{max} → 0), ол ФМ күйінен АФМ күйіне ауысуды көрсетеді. Графиктен көрініп тұрғандай, M – H гистерезис тұзағының ауданы 150-ден 30 К-ге дейін температураның төмендеуімен ұлғаяды, бұл ферромагнитті фазаның 150 К-нен төмен болуын көрсетеді. M - H (i) бастапқы қисықтары 5-150 К температурада (ii, iii) өрістерден кейінгі қисықтардың сыртында жатқаны атап өтіледі.

Нөлдік өріске жақындағанда гистерезис пайда болады. Төмен температураларда магниттелудің кенеттен артуы шамамен 20-40 kOe байқалады, бұл АФМ фазадан ФМ фазасына дейінгі қалдық фазасынан бірінші сатыдағы магниттік фазалық өтуді сипаттайды. Гистерезиспен бірге магниттелудің күрт ұлғаюы бірінші ретті магнитті фазалық өтуді көрсетеді [75]. Ол сондай-ақ кейбір қайтымсыз оқшаулауды бекіту және алып тастау әсерлерін білдіреді. Мұндай сипат LPCMO нанотүтікшелерінде де байқалады, олар біртекті емес ФМ – нано оксидтері деп аталады. Төмен температураларда M–H ілмегінің айқын ашылуы байқалады (сызықты емес FM сипат) және ол температураның жоғарылауына қарай (300 К кезінде) баяу жабылады (парамагнитті сызықтық сипат) [76].

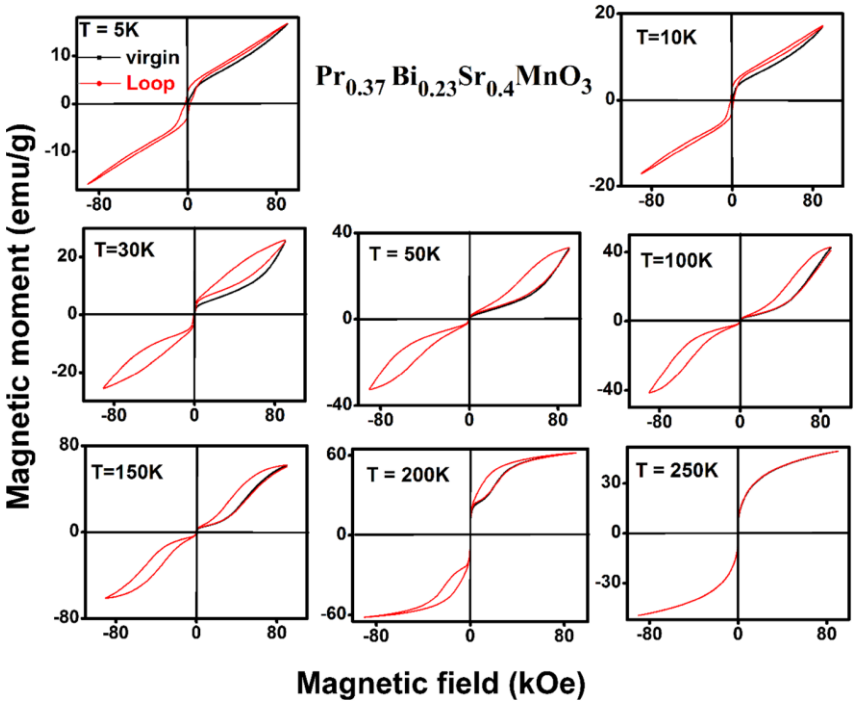


Сурет 11 – $Pr_{0,4}Bi_{0,2}Sr_{0,4}MnO_3$ үшін 0 kOe → 80 kOe → 0 kOe → − 80 kOe → 0 kOe → 80 kOe кеңістігіндегі магнит өрісі бар әртүрлі температурада изотермиялық магнитизация (m) және магнит өрісі (H)

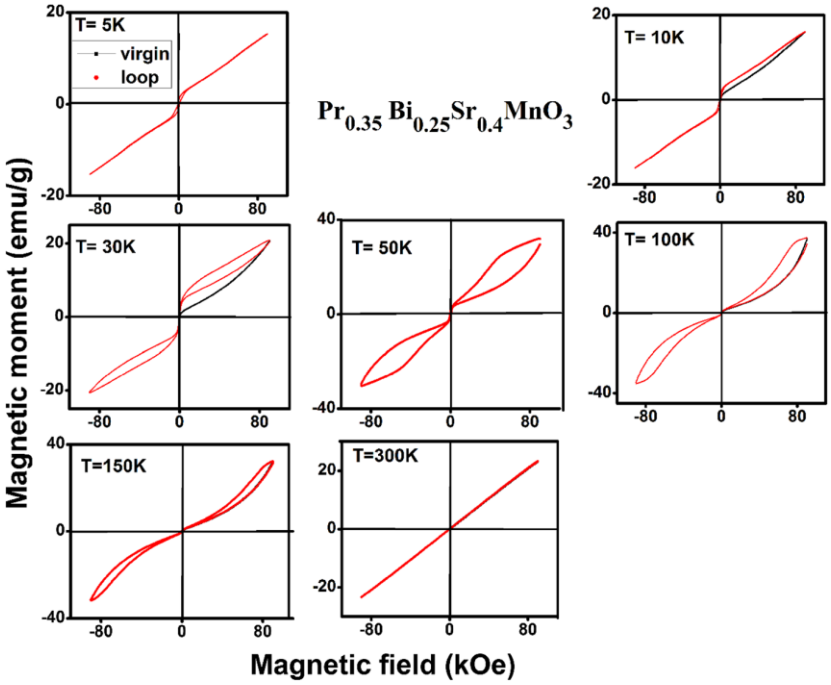
12 және 13 – суреттерде көрсетілгендей, төменгі температурадан (5 к, 10 К және 30 К) басқа x = 0,23 және 0,25 концентрациялары байқалады, мұнда бірінші қисық иілген қисық сыртында жатыр, ол көбінесе қатты ферромагнетиктерде байқалады. Ві неғұрлым жоғары концентрациялары өрістік ауысуды көрсете отырып, бастапқы (қалдық) сипатқа кері ауысуды көрсетпейді. x = 0.25 концентрациясы үшін, барлық температураларда, бастапқы сызықтан (i), магниттену сызықтық өрістен 80 kOe дейін артады. Осы тәжірибелерден x = 0.25 көп бөлігі фазаның АФМ қатыса алады, фазалық көшуде неғұрлым жоғары магнит өрісі болады деп қорытынды жасауға болады. x = 0,25 кезінде жасалған сызықтық қисық M-H 300 K кезінде байқалады, бұл АФМ сипатты білдіреді [64, p. 1107].

Барлық концентрацияларда изотермиялық қисық M – H төмен температура кезінде АФМ жағдайы өрістің ұлғаюымен ФМ күйіне ауысатынын көрсетеді, бірақ АФМ бастапқы күйі нөлден өрістің азаюында қалпына келтірілмейді. Кейінгі H – жоғарылайтын қисық сызық АФ – ға ауысудың фрагменттін көрсетпейді, бұл толықтай ФМ – нің толық күйде екенін көрсетеді. Сол сияқты, 3 a, b - суретте көрсетілгендей төмен температураларда магнит өрісімен салыстырғанда салыстырмалы кедергі x = 0,2 және 0,23 концентрациялары үшін бастапқы жоғары омдық мән өрістің нөлге дейін азаюында қалпына келтірілмейді, металл фазаның түзілуінен кейін тұрақтандырылуын бөлектейді [77]. Бұл магниттелу деректері сияқты және өріс циклі бар қосымша түрлендіру.

Барлық осы жағдайларда бастапқы қисықтар M – H немесе R – H өрісті ұлғайтудың келесі циклдерінде бақыланбайды.



Сурет 12 – $Pr_{0.37}Bi_{0.23}Sr_{0.4}MnO_3$ үшін 0 kOe → 80 kOe → 0 kOe → − 80 kOe → 0 kOe → 80 kOe кеңістігіндегі магнит өрісі бар әртүрлі температурада изотермиялық магнитизация (m) және магнит өрісі (H)



Сурет 13 – $Pr_{0.35}Bi_{0.25}Sr_{0.4}MnO_3$ үшін 0 kOe → 80 kOe → 0 kOe → − 80 kOe → 0 kOe → 80 kOe кеңістігіндегі магнит өрісі бар әртүрлі температурада изотермиялық магнитизация (m) және магнит өрісі (H)

$La(Ca,Sr)MnO_3$ манганиттері парамагнитен ферромагниттікке дейін (Кюри температурасы, T_C) өтпелі температура айналасында үлкен магнитокалориялық әсер сияқты кіші магнит және термиялық гистерезис сияқты физикалық қасиеттеріне байланысты магнитті салқындату үшін ең қолайлы материалдар болып саналады, сондай-ақ допирлеу арқылы Кюри температурасының оңай басқарылуына байланысты кең температура диапазоны бар [78-80]. Сонымен қатар, манганиттерде дайындық шығыны төмен, химиялық тұрақтылық (тотығусыз) және жоғары электр кедергісі бар [81-82].

Кюри температурасын реттеу мүмкіндігі, сондай-ақ бірнеше материалдардан регенераторды іс жүзінде жасау мүмкіндігін [83-84] магниттік тоңазытқыш құрылғыларда қолдану үшін маңызды манганит заттарын жасайды. Осыған байланысты манганиттердің магниттік және магнетокалорлық қасиеттеріне алу әдістерінің әсері туралы көптеген зерттеулер жүргізілді [85-89].

$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ қарағанда $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ магниттік калориялық әсері (MCE) жоғары, бірақ Кюри температурасы бөлме температурасынан төмен. Ca манганитін аз мөлшерде Sr допирлеу Кюри температурасын бөлме температурасына жақын мәндерге дейін көтереді. Бұл магниттік салқындату үшін өте маңызды, бірақ кіші магниттік калориялық әсері есебінен [90].

[91] зерттеу жұмысында La(Ca,Sr)MnO манганиттері төрт түрлі тәсілмен синтезделген:

1. Микротолқынды сәулелену көмегімен Печини золь-гель синтезі;
2. Печини золь-гель химиялық синтезі;
3. Планетарлық диірмен қатысында қатты денелі реакция әдісі;
4. Аттритор диірменімен қатты денелі реакция.

Олардың әрқайсысынан магнитокалориялық қасиеттерге әсер ететін өлшемдердің және химиялық құрамның басқа морфологиясы бар бөлшектер алынған.

[91, p.309] жұмыс авторлары әрбір синтез әдісі үшін Кюри температурасы бойынша 295 К дейін мүмкіндігінше жақын құралды таңдаған және синтездеу әдістері төменде сипатталған, алынған ең маңызды нәтижелер ұсынылған.

2.4 $La_{0,7}Ca_{0,3-x}Sr_xMnO_3$ манганиттерін төрт әдіспен синтездеу нәтижелері және олардың магнит қасиеттеріне және салқындаудың салыстырмалы қуаттылығына әсер етуі

Печини химиялық синтезі. Кальций нитраты ($Ca(NO_2)_{3.4}H_2O$) 99,0%, стронций нитраты ($Sr(NO_2)_3$) 99,0% және марганец нитраты ($Mn(NO_2)_{3.4}H_2O$), лантан нитраты ($La(NO_3)_{3.6}H_2O$)) 97.0% тұрақты магнитті араластырумен дистилденген суда ерітіледі; одан кейін лимон қышқылы мен этиленгликоль қосылып, ерітінді гель болып қалыптасқанға дейін 75°C температурасында сақталды. Нитраттар мен лимон қышқылының молярлық қатынасы 1:1. Алынған гель 10ºC/мин жылдамдықпен 250ºC дейін қыздырылған және осы температурада 14 сағат бойы ұсталған. Содан кейін екі термиялық өңдеу жүргізілді, біреуі 550ºC-та 3 сағат, ал екіншісі 1000ºC-та 10 сағат бойы. Алынған ұнтақтар 6 сағ бойы 1200 С күйдіріледі [92-92]. Бұдан басқа, осы әдіспен алынған ұнтақтар ұшқын плазмалық синтездеу жүйесінде (SPS) Fuji Dr. Sinter Lab Jr.

211Lx моделіне енгізілген. Қалыңдығы 28,5 мм болатын таблеткалар максималды қысым 14,7 kN және ең көп температура 750ºC 30 минут ішінде 650A токпен тығыздалды. SPS тығыздығы жоғары, кеуектілігі төмен және микроқұрылымның өлшемін өзгертпей іс жүзінде үлгілерді тығыздауды қамтамасыз етеді [94]. Бұрғылау процесі кәдімгі агломерация әдісімен салыстырғанда төмен температурада болады. Сынамалардың механикалық сынақтары жүргізілген жоқ, бірақ үлгілер магнитокалориялық материалдардың жұқа табақшаларын кесіп тастау үшін жеткілікті түрде ықшамдалған [91, p.310].

Микротолқынды сәулелену көмегімен Печини синтезі. Кальций нитраты ($Ca(NO_2)_{3.4}H_2O$) 99,0%, стронций нитраты ($Sr(NO_2)_3$) 99,0% және марганец нитраты ($Mn(NO_2)_{3.4}H_2O$), лантан нитраты ($La(NO_3)_{3.6}H_2O$)) 97.0% тұрақты магнитті араластырумен дистилденген суда ерітіледі; содан кейін ерітіндіні Anton Paar PRO (Anton Paar, Graz, Austria) көп толқынды СВЧ-жүйесінің құтысына ауыстырды, ал бақыланатын температурадағы реакцияның нұсқасы 1 сағат ішінде 250ºC деңгейінде орнатылды. Содан кейін реакция өнімін 2ºC/мин қыздыру жылдамдығымен қыздырады және 110ºC кезінде 1 сағат бойы ұстайды, содан кейін 30ºC/мин қыздыру жылдамдығымен қыздырады және 800ºC/3 сағ бойы ұстайды [96].

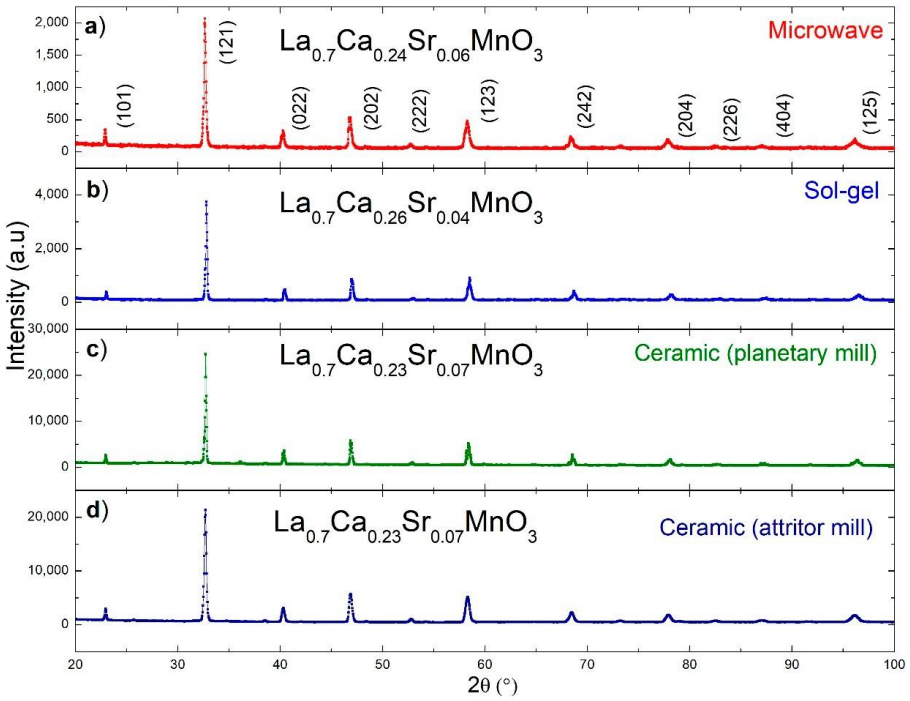
Планетарлық диірмен қатысында қатты денелі реакция әдісі. Номиналды композициялар келесі жоғары тазалығы бар оксид пен карбонатты ұнтақтардан дайындалған: Al_2O_3 (99.99%), Mn_2O_3 (99%), $SrCO_3$ (99.9%) және $CaCO_3$ (99.99%). Бұл материалдар агат келісінде араластырылып, содан кейін екі сатылы жылу өңдеу процесінде араластырылған: Frost PULVERISETTE 7 планеталық диірменде (Fritch, Idar-Oberstein, Германия) жылу өңдеу арасындағы аралық фрезерлы түрде, тиісінше, 750ºC 15 сағатта және 18 сағатта 950ºC. Соңында, ұнтақтар 13 сағаттан 24 сағатқа дейін қыздырылады және агломерленген болады [95].

Аттритор диірменімен қатты денелі реакция. Бұл материалдар біріктіріліп, байланыс процесінің потенциалдануының DM-01 диірменіндегі 300 RPM-ке 1 сағат ішінде изопропанолға түсірілді. Кептіруден кейін ұнтақтар 18 сағ ішінде 800ºC температурада кальциленген, екінші фрезерлеу бірдей жағдайда орындалды. Кептіруден кейін ұнтақтар 1100ºC температурасында 24 сағат бойы агломерленген.

Бөлме температурасында рентгендік дифракция үлгілері 20-дан 100-ге дейінгі бұрыштық интервалда Cu-Kα сәулеленуімен X′Pert PRO (PANalytical, Almelo, Netherlands) құрылғысында өлшенген. Беттік морфологиясы және бөлшектердің мөлшер үлгілері JSM-7401F JEOL (JEOL, Tokio, Жапония) үлгісіндегі электрондық микроскопия әдісімен зерттелген. Кванттық конструкцияның физикалық қасиеттерін өлшеу жүйесінде магниттік өлшемдер жүргізілген (Quantum Design, San Diego, CA, USA). 70 Oe тұрақты магнит өрісі бар термомагнит қисықтары 200-350 K температура диапазонында 1 к/мин қызу жылдамдығымен өлшенген. Изотермиялық магнитизация қисығы 250-340 K температура диапазонында 5 T дейін қолданылатын магниттік өрістермен өлшенді, барлық сипаттамалары бірдей жағдайларда орындалған. MATLAB бағдарламасы (MathWorks, Natick, MA, USA) магниттік өзгерістерді және

изотермиялық магнитизациялау қисықтардың Arroth графиктеріндегі өзгерістерді есептеу үшін жасалған.

14 – суретте әртүрлі әдіс бойынша (1A, 1B, 1C және 1D) алынған манганиттердің $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO$ рентгендік дифракция үлгілері көрсетілген. Дифракциялық шыңдары PDF: 01-071-5292 кристаллографиялық сипаттамасында индексирленген, Pnma кеңістік тобы мен орторомбты жүйесіне сәйкес. Барлық жағдайларда манганиттің таза фазасы алынған.

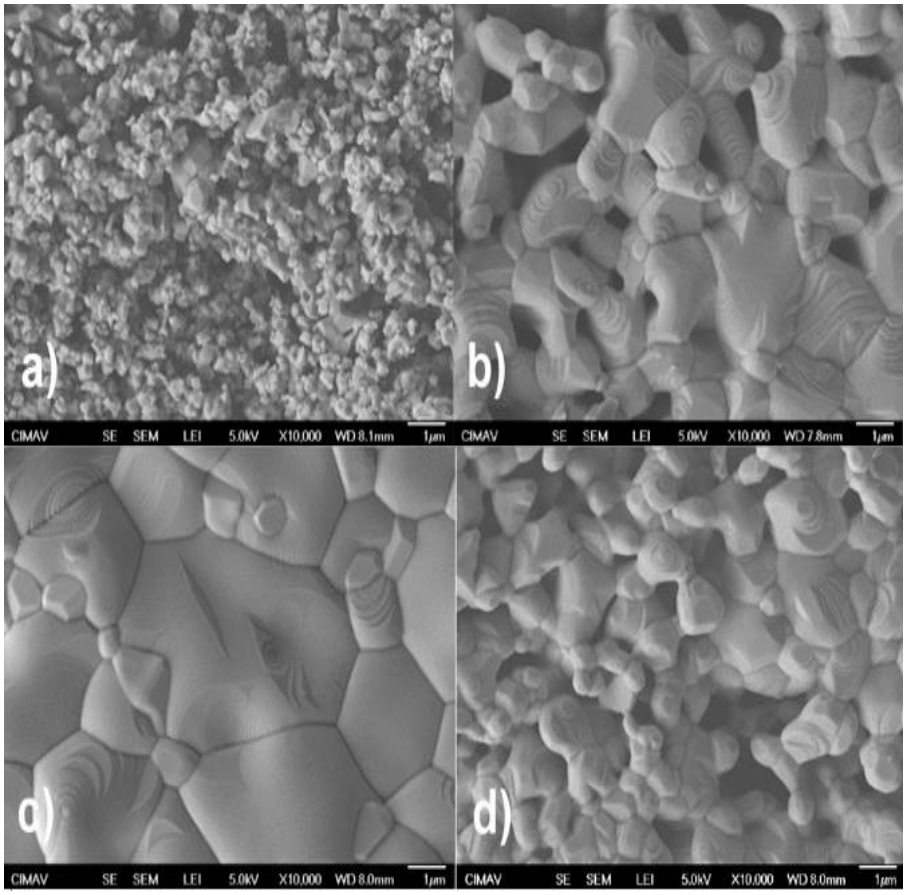


(a) Микротолқынды сәулелену көмегімен Печини золь-гель синтезі; (b) Печини золь-гель химиялық синтезі; (c) Планетарлық диірмен қатысында қатты денелі реакция әдісі; және (d) Аттритор диірменімен қатты денелі реакция.
Сурет 14 – Әртүрлі тәсілдермен алынған манганиттік үлгілердің ұнтақтық рентгендік дифракциясы

15 – суретте (a) Микротолқынды сәулелену көмегімен Печин золь-гель синтезі; (b) Печини золь-гель химиялық синтезі; (c) Планетарлық диірмен қатысында қатты денелі реакция әдісі; және (d) Аттритор диірменімен қатты денелі реакция әдістері арқылы алынған манганиттердің сканерден тұратын электронды микроскопия арқылы беттік морфологиясы көрсетілген [91, p.310]

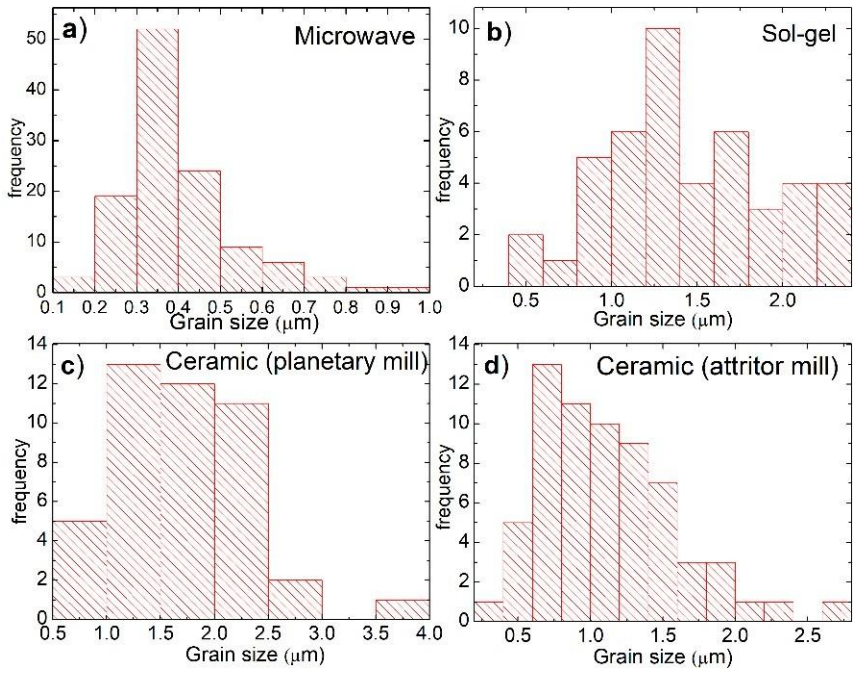
15a – сурет агломерленген бөлшектері сияқты кейбір қырлары бар тұрақты емес пішінді бөлшектерді көрсетеді. Дебей-Шеррер әдісімен рентгендік дифракция әдісімен анықталған орташа кристалит мөлшері 26 nm, ал СЭМ әдісімен анықталған орташа бөлшек өлшемі 0,4 μm болған. 15b, d – суретте Печини золь-гель химиялық синтезі және Аттритор диірменімен қатты денелі реакция арқылы алынған манганит бөлшектерінің орташа мөлшері 1,44 μm және 1,12 μm болатын түйіршіктелген морфология көрсетілген. 15c – суретте орташа мөлшері 1,68 μm болатын түйіршіктер шекарасымен шектелген түйіршіктелген морфологиясы көрсетілген. 15 b,d – суреттерінде, сондай-ақ кейбір

кристалдардың бетінде булану және конденсация процесімен түзілген параллель және тең жойылған жолақтар түріндегі шығыңқы жерлер (кристалдар бу фазасынан өскен жағдайда) көрсетілген [97-98]. Химиялық әдістерді өндіру манганитінің тар гранулометриялық құрамы бар, ал қатты фазалық реакция әдістерін өндіру манганиті 16-суретте көрсетілгендей кең гранулометриялық құрамы бар.



(a) Микротолқынды сәулелену көмегімен Печини золь-гель синтезі; (b) Печини золь-гель химиялық синтезі; (c) Планетарлық диірмен қатысында қатты денелі реакция әдісі; және (d) Аттритор диірменімен қатты денелі реакция.
Сурет 15 – Әр түрлі жолмен алынған манганиттердің СЭМ түсірілген суреттері

16 – суретте әр түрлі әдіс арқылы алынған манганит бөлшектерінің таралуының сандық гистограммасы көрсетілген [91, p.310].



(a) Микротолқынды сәулелену көмегімен Печини золь-гель синтезі; (b) Печини золь-гель химиялық синтезі; (c) Планетарлық диірмен қатысында қатты денелі реакция әдісі; және (d) Аттритор диірменімен қатты денелі реакция.

Сурет 16 – Әр түрлі әдіспен алынған манганиттердің байқалған СЭМ-бейнелері бойынша бөлшектердің орташа өлшемдегі гистограммалары

Барлық синтездеу әдістері бойынша алынған бөлшектердің орташа мөлшерін жинақтау 1 – кестеде көрсетілген.

Кесте 1 – Әр түрлі әдістермен дайындалған манганиттер бөлшектерінің орташа мөлшері

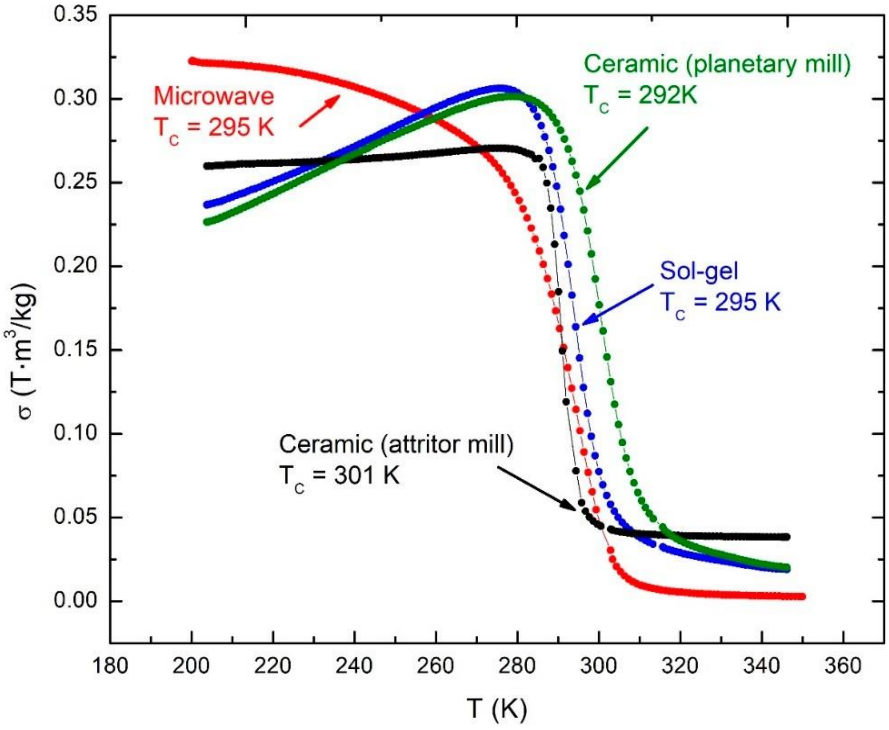
Алу әдісі	Бөлшектің орташа мөлшері (μm)	Стандартты ауытқу (μm)
Микротолқынды	0.40	0.13
Золь-гель	1.44	0.47
Керамикалық (планетарлық диірмен)	1.68	0.60
Керамикалық (Аттритор диірмені)	1.12	0.47

Әр түрлі әдіспен алынған манганиттердің (a) Микротолқынды сәулелену көмегімен Печини золь-гель синтезі; (b) Печини золь-гель химиялық синтезі; (c) Планетарлық диірмен қатысында қатты денелі реакция әдісі; және (d) Аттритор диірменімен қатты денелі реакция үлгілеріне арналған термомагнит қисықтары 17 – суретте көрсетілген. Кюри температуралары dσ/dT туындысының көмегімен қисықтардың иілу нүктесінен анықталды [91, p.311].

Печини золь-гель әдісінің термомагнитті қисықтары және планетарлық немесе үдетуші диірменді пайдалана отырып қатты реакциялар олардың

сипаттамаларында ауытқушылықты көрсетеді, өйткені температураның жоғарылауымен магниттілік алдымен артады, содан кейін магниттілік әрқашан температураның жоғарылауымен төмендейді. Бұл құбылыс PPMS жоғары өткізгіш катушкасында басылған магниттік өрістерге байланысты. Бұл мәселе үлгі алдымен магнит өрісінсіз салқындағанда туындайды. Шын мәнінде, кейбір магниттік өріс өлшеу отынмен жасалған кезде қоса берілген магнит өрісіне қарама-қарсы бағытта жоғары өткізгіш катушкада жұтылуы мүмкін. Бұл магниттік өріс 7.0 mT магнит өрісіне қарама-қарсы бағытта салқындату кезінде үлгіні сырғытуды тегістейді, ол өлшеуге арналған.

Магнитті анизотропия және ферромагнитті материалдардың коэрцитивті күші температураның төмендеуі кезінде артады, тұрақты магниттік өріс 7.0 mT төмен температурада қолданылады, ол қолданылған сәтте магниттілікті теңестіру үшін жеткілікті қарқынды емес, және жеткілікті магниттік анизотропиядан кейін және коэрцитивті күш температураның ұлғаюымен азаяды шағын өрісті, соңында магниттілікті теңестіреді. Бұл шағын магнит өрісі жоғары өткізгіш катушкамен сіңірілген магниттік өрісті арнайы төмен магниттік өрісті алып тастауға болады, бірақ жүйеде бұл опция жоқ. Кейде бұл магнит өрісінің амплитудасын азайту циклдерінің кезектесуі процедурасын орындап, өте өткізгіш катушкамен басылған шағын магнит өрісі.



Сурет 17 – Әртүрлі тәсілдермен алынған лантан-кальций-стронций манганиттерінің термомагниттік қисықтары. Бұл қисықтар 7.0 mT қолданбалы магнит өрісі өлшенді

Сондай-ақ, термомагниттік қисықтарды өлшеу үшін магнит өрісін 7,0 mT артық қолданғанда осы ауытқуды болдырмауға мүмкіндік беретін салыстырмалы үлкен төмен температуралы анизотропты өріс пен коэрцитивтілікті еңсеруге болады, бірақ бұл жағдайда үлгінің бастапқы магниттік жағдайы өзгереді. Алайда, бұл құбылыс төмен температураларда жүреді және Кюри температурасына жақын магниттіліктің тез өзгеруімен жабылмайды, бұл бізді қызықтырады. Бұл аномалия микротолқынды золь-гель әдісі арқылы алынған манганиттер үшін байқалмайды, ол нанометр өлшемінің кристалдарын шығарады, ол Шеррердің рентген дифракциясы әдісімен анықталады [91, p.310].

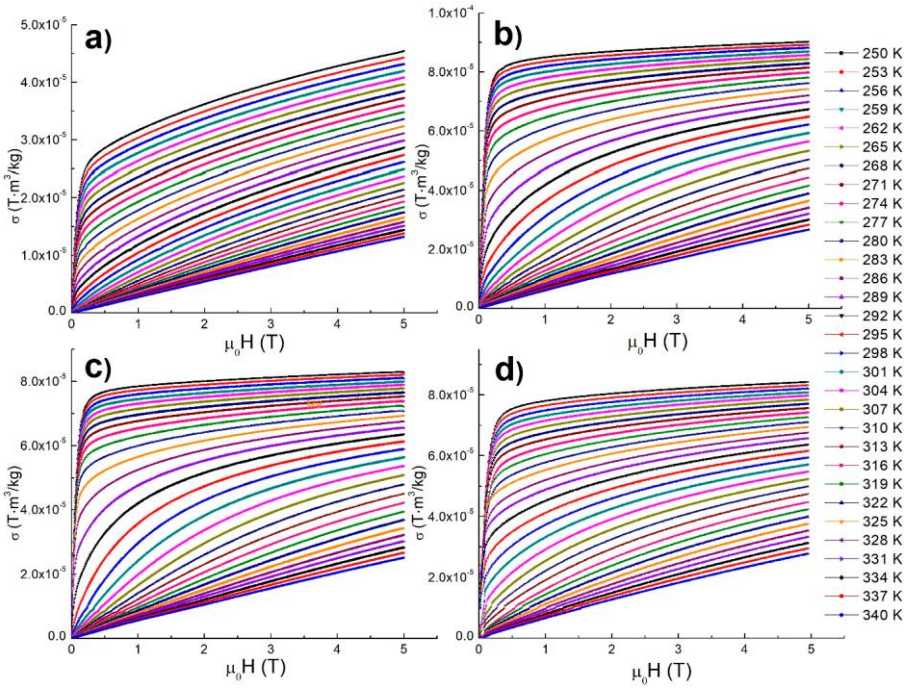
Әртүрлі әдіспен алынған манганиттердегі магнетокалорлық әсер изотермиялық жағдайлардағы магниттік энтропия ретінде өлшенген изотермиялық магнитизация қисықтарын қолданып, температура дискретті жиынтығы үшін қолданбалы магнит өрісінің функциясы ретінде анықталды. MATLAB бағдарламасы магниттік өрістердің 1, 2, 3, 4 және 5 Т өзгерістері бар температураның функциясы ретінде магниттік энтропиядағы өзгерісті сандық есептеу үшін жасалды. Бұл бағдарлама Arrot графиктерін есептейді. MATLAB бағдарламасы келесі теңдеуді пайдаланады:

$$\Delta S_M = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) \partial H \qquad (1)$$

Ол тек қайтымды термодинамикалық процестер үшін қатаң түрде әділ болатын ΔS_M магнит энтропиясының өзгеруі үшін термодинамикалық теңдеу. Бұл теңдеу магниттік гистерезиспен байланысты қайтымсыз процестерді ескермейді. Екінші ретті магниттік ауысуларға қарағанда, бірінші ретті магнитоқұрылымдық ауысулар үшін қайтымсыз процестер анағұрлым көрсетілген [91, p.311].

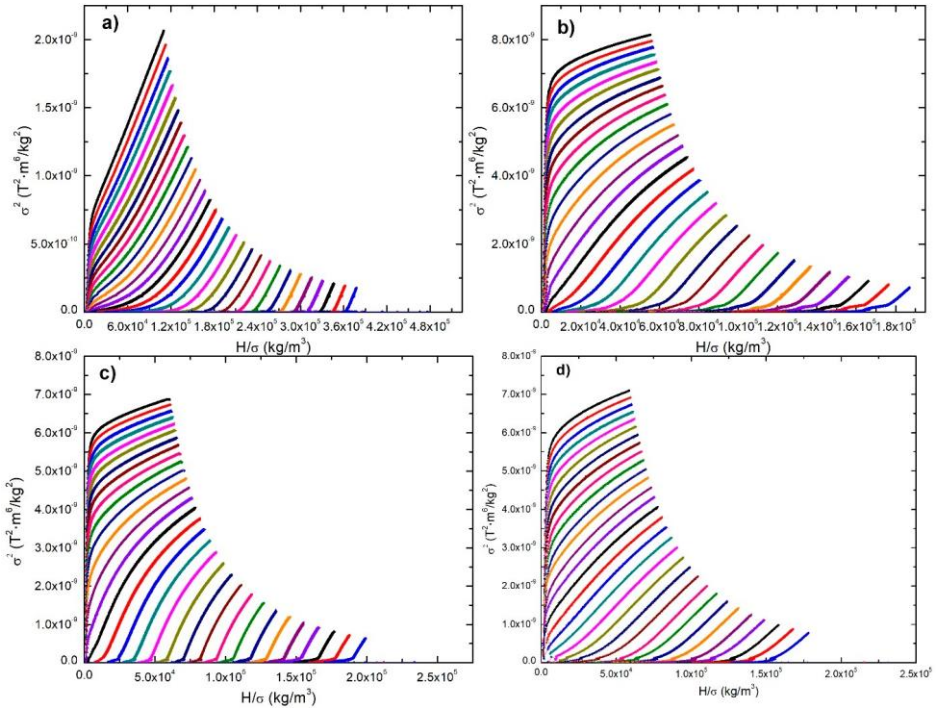
18 – суретте 5 Т-ға дейінгі магнит өрісінің функциясы ретінде, СВЧ золь-гель, Печини золь-гель әдістерімен алынған La-Ca-Sr манганиттері үшін 250 К-нен 340 К-ге дейінгі температура диапазонында, планетарлық фрезерлеу арқылы қатты фазалық реакцияны және фрезерлеу арқылы қатты фазалық реакцияны изотермиялық магниттеулерді көрсетеді.

Магниттіліктің изотермиялық қисықтарында Кюри температурасынан төмен ферромагнитті сипат анық байқалады, онда магниттілік салыстырмалы шағын тіркелген магниттік өрістерде тез өседі және кейіннен магниттілік жоғары тіркелген магниттік өрістер үшін қанығу үрдісі бар. Алайда, ең көп тіркелген магнит өрісінде 5 Тл үлгілер әлі толық қанығуға жетпейді, және бұл әсер оның кристалдарының нанометриялық мөлшері есебінен микротолқынды золь-гель әдісімен синтезделген манганиттер үшін анағұрлым байқалады, бұл бөлшектер беттік анизотропия жасайды. Екінші жағынан, Кюри температурасынан жоғары изотермиялық магниттілік қисығы үшін магниттік өрісі бар сызықтық парамагнитті сипат байқалады. Кюри температурасының айналасында изотермиялық магниттілік қисықтары осы саладағы температурамен магниттіліктің тез өзгеруінен анағұрлым бөлінген.



Сурет 18 – (a) Микротолқынды сәулелену көмегімен Печини золь-гель синтезі; (b) Печини золь-гель химиялық синтезі; (c) Планетарлық диірмен қатысында қатты денелі реакция әдісі; және (d) Аттритор диірменімен қатты денелі реакция арқылы алынған манганиттер үшін әртүрлі температураларда өлшенген, қоса берілген магниттік өріске қарсы магниттеу

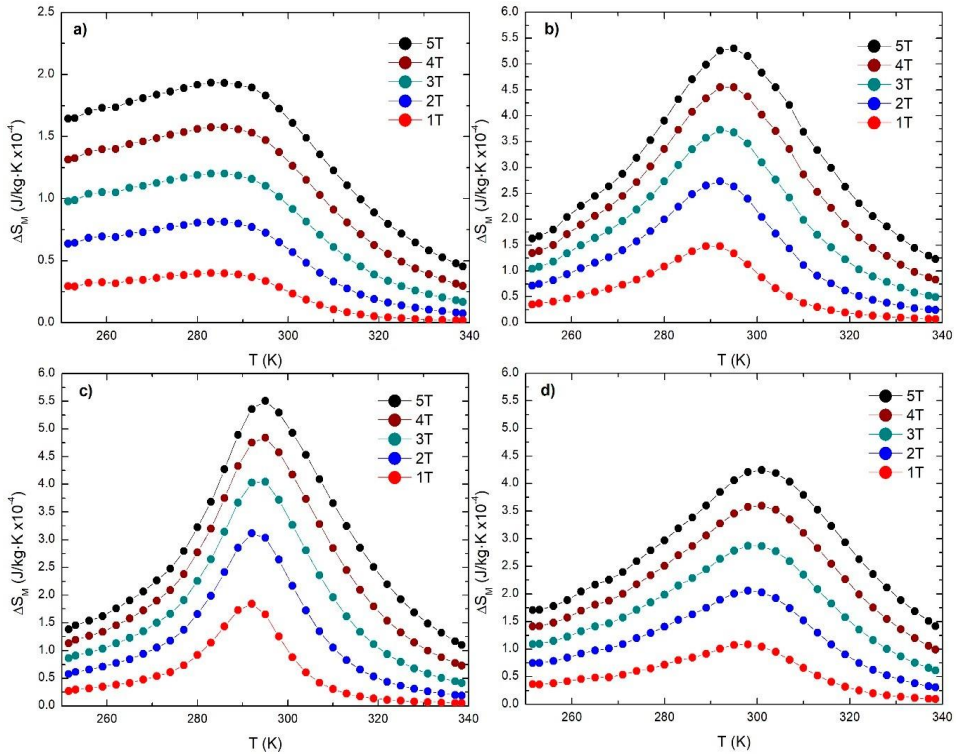
19 – суретте Arrot аймақтары көрсетілген. Arrot аймақтары σ^2 қарсы h/σ, мұнда σ - меншікті магниттелуі в (T^2m^6/kg^2), ал H - магнит өрісінің қарқындылығы в (кг/$м^3$). Кюри температурасын Арро учаскесінің басы арқылы өтетін Арро қисығының көмегімен анықтауға болады. Осылайша, Кюри температурасы 280 к, к 292, 292 к, а 301 К СВЧ золь-гель, Печини золь-гель, планетарлы диірменімен қатты фазалық реакция және Attritor диірменімен қатты фазалық реакция көмегімен алынған манганиттері үшін анықталды. Сонымен қатар, Arrot аймақтарын және Банерджи критерийлерін бірлесіп пайдалану өту тәртібін анықтауға мүмкіндік береді. Банерджи өлшемі бойынша, егер Arrot қисықтарының баурайлары оң болса, екінші ретті магниттік өту, ал егер Arrot баурайлары теріс қисықтар болса, бірінші ретті магниттік өту. 15 – суреттегі Arrot графигінен барлық жағдайларда магниттік ауысудың екінші тәртібі бар, себебі қисықтың көлбеуі оң [91, p.311].



Сурет 19 – (a) Микротолқынды сәулелену көмегімен Печини золь-гель синтезі; (b) Печини золь-гель химиялық синтезі; (c) Планетарлық диірмен қатысында қатты денелі реакция әдісі; және (d) Аттритор диірменімен қатты денелі реакция арқылы алынған манганиттер үшін Арроттың қисықтары (σ2 қарсы H/σ)

20 – суретте әр түрлі әдіспен алынған манганиттердің магнит энтропиясының қисықтары көрсетілген. Ең жоғары магнитті энтропия өзгерістер СВЧ золь-гель, Печини золь-гель, планетарлы диірменімен қатты фазалық реакция және диірменнің сарқылуына қатты фазалық реакция арқылы алынған манганиттер үшін 286 К, 295 К, 295 К және 301K температура кезінде орын алады, тиісінше Кюри температурасына жақын орналасқан (12 – сурет) термомагниттік қисықтардан анықталады. Максималды мән (ΔS_M) берілген магнит өрісінің ұлғаюына қарай артады. (С) макс. мәндер: 1.9, 5.3, 5.5 және 4.2×10^{-4} J/kgK СВЧ золь-гель, Печини золь-гель көмегімен алынған манганиттері үшін, планетарлық диірмен мен қатты фазалық реакция және тиісінше, магниттік өріс үшін 5 Т ауысымды атап өтуге болады.

Шыңның толық ені $\Delta=S_M$ шыңның (FWHM) биіктігінің жартысына өлшенген шыңның ені ретінде анықталады. Бұл жағдайда термомагниттік қисықта магниттіліктің төмендеуі температура бойынша кеңінен таралады және $(\Delta S_M)_{max}$ нақты айқындалмаған, әсіресе төменгі температуралы жағында. Мұндай сипат Кюри температурасының кристаллит өлшеміне тәуелділігінің пайда болуымен байланысты, кристаллит мөлшері шамамен он нанометрді құрайды. Бұл жүйе жақсы монодисперсті болмаса, онда Кюри температурасын бөлу және соның салдарынан максимумдарды тегістеу болады [91, p.311].



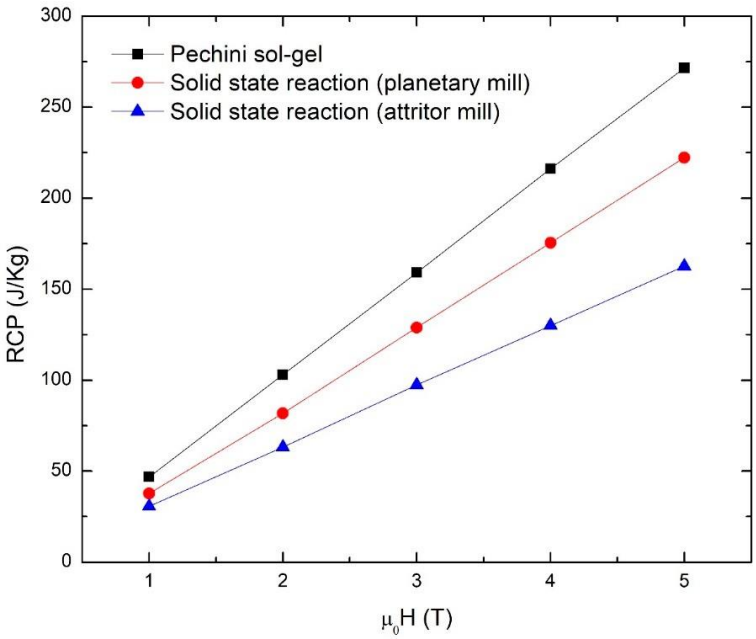
Сурет 20 – (a) Микротолқынды сәулелену көмегімен Печини золь-гель синтезі; (b) Печини золь-гель химиялық синтезі; (c) Планетарлық диірмен қатысында қатты денелі реакция әдісі; және (d) Аттритор диірменімен қатты денелі реакция арқылы алынған манганиттер үшін 10 kOe-ден 50 kOe-ге дейінгі өрістегі ΔS_M (T) қисықтары

21 – суретте берілген магнит өрісіне байланысты салыстырмалы салқындату қуаты (RCP) көрсетілген. RCP $(\Delta S_M)max$ (δT_{FWHM}) туындысы ретінде анықталады, мұнда (δT_{FWHM}) - FWHM сәйкес температура диапазоны [80, p.063924].

$$RCP = (\Delta S_M)_{max} \delta T_{FWHM} \quad (2)$$

RCP ішінде берілген магниттік калориялық материалдың толық салқындату энергиясын өлшеу (J/kg). 17-суретте көрсетілгендей, ең жоғары RCP мәні Печин золь-гель, планетарлық диірмен, қатты фазалық реакция, Аттритор диірмені әдістерімен алынған манганитіне сәйкес келеді. Микротолқынды золь-гель әдісімен синтезделген манганиттің RCP анықталуы мүмкін емес, өйткені толық ені $(\Delta S_M)_{max}$ жартысында анықталуы мүмкін емес [91, p.312].

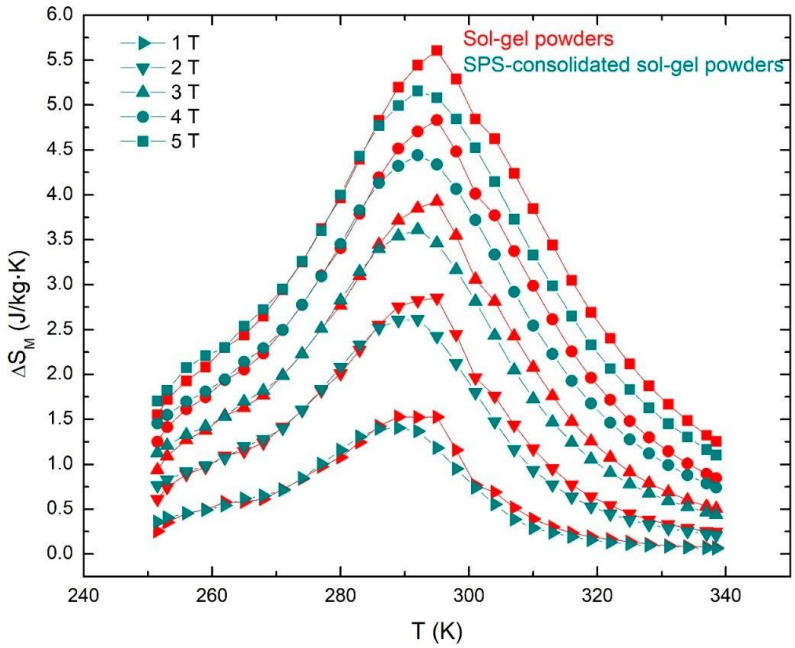
RCP мәндері манганиттің химиялық құрамына, өлшеміне және бөлшектерінің өлшемдеріне байланысты. Өлшемі мен үлестірілуі өндіріс тәсіліне байланысты. Қатты фазалық реакция арқылы манганиттер Печини золь-гель әдісімен алынған манганиттеріне ұқсас бөлшектердің мөлшері бар, ал ΔS_M қисықтары ең аз $(\Delta S_M)_{max}$ RCP-дан төмен мән болып табылатын мән байқалады.



Сурет 21 – Манганиттердің магниттік өрісінің өзгеруіне байланысты салыстырмалы салқындату қуаты (RCP)

22 – суретте Печини золь-гель әдісімен синтезделген манганиттердің ұнтақтары мен SPS-шоғырландырылған таблеткалардың магниттік бойындағы икемділігі салыстырылады.

$(\Delta S_M)_{max}$ мәндері $5{,}3\times10^{-4}$ J/kgK және $5{,}16\times10^{-4}$ J/kgK ұнтақтар мен SPS-біріктірілген таблеткалар үшін, тиісінше, магниттік өрісті өзгерту үшін алынды. Одан да маңызды болып табылады, бұл өте жақсы механикалық қасиеттері алмас дискімен кесу арқылы магнитті регенератор үшін манганит пластиналарын өндіруге мүмкіндік беретін SPS шоғырландыру арқылы алынған [91, p.312].



Сурет 22 – Золь-гель ұнтағы және агломерациялық ұшқандық плазма (SPS) үшін - 10 кОЕ-ге дейін 50 кОэ дейін қолданылатын ΔSM (T) қисықтары

Төрт түрлі әдістермен алынған $La(Ca,Sr)MnO_3$ манганиттері орторомбты кристалдық жүйеде кристалданады және барлық жағдайларда таза манганит фазасы алынған. Химиялық әдістердің көмегімен алынған СЭМ микросурет нәтижесі бойынша қатты фазалық реакция әдісінің көмегімен алынған манганиттің тар гранулометриялық құрам бар. Микротолқынды сәулелену көмегімен Печини золь-гель синтезі, планетарлық диірмен қатысында қатты денелі реакция әдістермен алынған манганиттердің Кюри температурасы ~295 К құрады, ал Аттритор диірменімен алынған манганит үшін-301 К; осылайша бөлшектер өлшемі мен Кюри температурасы арасында корреляция табылған жоқ. Барлық сынамалар екінші ретті FM-PM фазалық өтуге сәйкес Аррот аймақтарында оң көлбеу берді. 5 Т магнит өрісінің өзгеруі үшін $(\Delta S_M)_{max}$ мәндері 1,9, 5,3, 5,5 және $4,2\times10^{-4}$ J/kgK, микротолқынды золь-гель, Печини золь-гель, планетарлы диірменімен қатты денелі реакция және тиісінше Аттритор диірменімен қатты денелі реакция көмегімен алынған манганит үшін құрайды. Магнитті және магниткалориялық қасиеттердің ең жақсы нәтижелері, Печини золь-гель әдісімен синтезделген үлгілері және қатты денелі реакция әдістерімен (планетарлық диірменімен қатты денелі реакция) алынды. SPS әдісі ол белсенді магниттік регенеративті рефрижерацияда қолдану үшін біріктірілген қатты денелерді жасау мүмкін екенін көрсеткен [91, p.313].

3 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

3.1 Бастапқы заттар және зерттеу әдістері

Перовксит типтес жаңа күрделі висмутты манганиттерді синтездеудің тиімді жолын іздестіру мақсатында 4 түрлі әдіс қолданылды. Әр түрлі әдістермен алынған жаңа күрделі висмутты манганиттердің құрамын анықтау мақсатында рентгендік фазалық зерттеу жүргізілді. Синтезделген күрделі оксидтерді идентификациялау және фазалық құрамын бақылау РФА әдісі арқылы жүргізілді. Золь – гель, цитратты – нитратты, Печини әдістері арқылы алынған күрделі висмутты манганиттерге сандық және сапалық талдау жүргізу мақсатында көп функционалды сканерлеуші электронды микроскобында зерттеу жүргізілді. Сонымен қатар Золь – гель, цитратты – нитратты, Печини әдістері арқылы синтезделген жаңа висмутты манганиттердің беттік қабатын зерттеу мақсатында оптикалық микроскопта да талдау жұмыстары жүргізілді. Висмутты манганиттердің термиялық тұрақтылығын анықтау мақсатында ТГА/ДСК талдамасы жасалды. Золь – гель, цитратты – нитратты, Печини әдістері арқылы алынған висмутты манганиттердің жылу сыйымдылықтары 1500ºС температураға дейін есептелді. Әр түрлі жиіліктерде Печини әдісімен синтезделген висмутты манганиттердің кешенді диэлектрлік өткізгіштігінің температураға тәуелділігі зерттелді. Сондай-ақ, Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0,5}Dy_{0,5}MnO_3$ манганитінің 500 Ое және 50 Ое магниттік өрістеріндегі магниттелудің температураға тәуелділігіне M (T) зерттеу жұмыс жүргізілді.

3.2 Күрделі висмутты диспрозий манганиттерін синтездеу әдістері

$Bi_xDy_{1-x}MnO_3$ (x = 0.1 - 0.8) қосылыстарын синтездеу үшін салыстырмалы түрде төмендегі әдістер қолданылды [99]:

1) қатты фазалы әдіс;
2) золь – гель әдісі;
3) цитратты – нитратты әдіс;
4) Печини әдісі.

Бастапқы заттар ретінде Bi_2O_3, Dy_2O_3, Mn_2O_3 («х.т.») маркалы оксидтер және дистилденген су, лимон қышқылы қолданылды. Ал гель түзуші агенттер ретінде золь – гель әдісінде үш атомды спирт глицерин, цитратты – нитратты әдісте концентрлі азот қышқылы, ал Печини әдісінде мочевина қолданылды. Стехиометриялық есеппен алынған бастапқы заттар ең жоғарғы дәлдікпен аналитикалық таразыда өлшеніп, араластырылып, агат келісінде ұнтақталып, алунд тигеліне салынды.

3.3 Рентген фазалық талдау әдісі

Рентген фазалық талдау Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университетінде CuKα-сәулесін пайдалау арқылы (U = 30 кВ, J = 10 мА, айналу жылдамдығы секундына 1000 импульс, уақыт тұрақтысы = 5 сек., 2θ бұрыштар интервалы 5 пен 900 аралығында болатын) фильтрмен сүзілген Miniflex 600 RIGAKU құрылғысында жүргізілді. Рентгенографиялық әдістің көмегімен әр түрлі әдістермен алынған жаңа күрделі висмутты манганиттердің кристалдық

тор сингониялары, ұяшық параметрлері, пикнометрлік және рентгенографиялық тығыздықтары салыстырмалы түрде зерттелді.

Жазықтықтар арақашықтығы Вульф-Брэгг теңдеуі бойынша есептелінді:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \qquad (3)$$

мұндағы λ – сәуленің толқын ұзындығы 1,5418 А;
n – сыну көрсеткіші;
θ – рентген сәулелерінің шағылысу және түсу бұрышы;
d – жазықтық арақашықтығы.

Сызықтардың қарқындылығы, ықтималдық сызығы бойыншы 100 баллды шкаламен есептеледі. Есептеулер PDXL/2 бағдараламын қолдану арқылы жүргізілді.

3.4 Күрделі висмутты диспрозий манганиттерінің тығыздықтарын анықтау

Синтезделініп алынған қоспалардың тәжірибелік тығыздықтары пикнометр әдісі бойынша анықталды. Индифферентті сұйықтық ретінде толуол таңдалып алынды. Себебі, ол зерттеліп отырған қосылыстарға химиялық инертті және оның тығыздығы температураға байланысты мүлдем аз өзгереді. 1 мл көлемді пикнометр және аналитикалық таразы пайдаланылды (0,0001 г дәлдікпен).

3.5 «Дискті центрифуга Disc Centrifuge™ фирмасының CPS» құрылғысымен қосылыстардың өлшемдерінің таралуын өлшеу

CPS дискті центрифугасында қатты фазалы әдіспен алынған висмутты манганиттердің бөлшектерінің өлшемі анықталды.

CPS дискті центрифугасы 0,01 мен 40 мкм аралығында бөлшектердің өлшемін анықтауға мүмкіншілік береді. Центрифуга жүйесі 0,02 мен 30 мкм аралығындағы бөлшектердің өлшемін өлшеуде тиімді. Анализатор бөлшектердің өлшем бойынша таралуын сұйықтыққа толы айналмалы оптикалық диск арқылы өлшейді. Тұнбаға түсу ішкі ортаның тығыздық градиентімен тұрақталады, зерттеу нәтижесінің дұрыстығы әр өлшеудің алдында қолданылатын калибрлеуші стандарттың өлшемімен қамтамасыз етіледі. Әр өлшеудегі бөлшектердің концентрациясы үздіксіз өлшеу арқылы анықталады.

Сезімтал центрифугалық шөгінділердің бөлшектердің өлшемін зерттейтін анализатор бөлшектің 10 нм-ден 50 мкм-ге дейінгі кез-келген түрін өлшейді.

3.6 Күрделі висмутты диспрозий манганиттерін электронды микроскопия әдісі арқылы зерттеу

Золь – гель, цитратты – нитратты, Печини әдістері арқылы алынған висмутты манганиттерінің JEOL JED-2300 маркадағы сканерлеуші электронды микроскоп арқылы сынаманың бір нүктесі ауданының құрамын сандық және сапалық талдау жүргізілді.

Керамиканың беткі қабатының морфологиясын зерттеу үшін электрлік

дифракцияның суреті жарықтаушы электрондық микроскопында алынды. Электрондық микроскопта зерттеу жүргізу үшін үлгілер агат ұнтақтағышында буталон астында үгіліп, аморфтық тесікті қабықпен жабылған мыс торына жағылды. Сурет модельдерін түзу бағдарламалық қамтамасыз етуді қолдану арқылы жүргізілді.

3.7 Күрделі висмутты диспрозий манганиттерінің беттік морфологиясын зерттеу

Золь – гель, цитратты – нитратты әдістері арқылы алынған висмутты манганиттерінің беттік қабаты Leica DM6000M металлография және материалтануға арналған автоматтандырылған оптикалық микроскобында зерттелген. Бұл микроскоп бірде-бір мәселені шешусіз қалдырмайды. Шағылыстырылған жарықта және шағылысқан / берілетін жарықта ғана жұмыс істейтін қызметтері бар.

Жарықтандыру 100 Вт галогендік лампалармен жүзеге асырылады, сыртқы блокқа біріктірілген бір тұрақтандырылған электрмен қамтамасыз етіледі. Жіберілген / шағылыстырылған жарықпен ауыстыру, берілген жарықтың осі жағдайында, жарықтандыру параметрлерін автоматты түрде реттеуі бар бір түймені басу арқылы жүзеге асырылады.

Шағылыстырылған жарықтандырылған өріс және диафрагмалар диафрагмалары мен моторлы кодталған револьвердің 4 осі бойынша біріктірілген.

3.8 Термиялық анализ

Золь – гель, цитратты – нитратты, Печини әдістері арқылы алынған висмутты манганиттерінің термиялық тұрақтылығын анықтау дифференциалды сканирлеуші STA 409/PC/PG NETZSCH калориметрінде азотты атмосферада жүргізілді. Ваккум тереңдігі – 1Па, азоттың тазалығы - 99,995%, O_2-нің құрамы 0,05%.

Дифференциалды сканирлеуші калориметр көмегімен 298-1000 К аралығындағы қосылыстардың термиялық қасиеттері зерттелді. Қосылыстардың термиялық сипаттамалары бойынша бөлінуі құрылыстық жүйемен толықтай сәйкес келеді.

3.9 Манганиттердің жылу сыйымдылығын анықтау әдістемесі

Синтезделген күрделі манганиттердің LabSys Evo дериватографында 1500^0C температураға дейін өлшенді. LabSys Evo - ең жақсы сезімталдыққа ие және DTA/DSC/TG талдау дәлдігі жоғары заманауи дериватограф.

Жылу сыйымдылықты c_p, Дж·г$^{-1}$·К$^{-1}$ келесі формула арқылы есептейді:

$$c_p = m^{-1}C_p = m^{-1}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p, \quad (4)$$

Мұнда m – үлгі массасы, г;

C_p – жылу сыйымдылық, Дж·г$^{-1}$·К$^{-1}$;

dQ – материал температурасын dT, K көрсететін Дж, жылу мөлшері.

Төменгі индекс изобаралық үрдісті көрсетеді.

Бұл теңдеу қосылыстардың бірінші ретті фазалық ауысуға ұшырамайтын температуралық диапазонына арналған.

(dQ/dT) шамасын қыздыру жылдамдығы (dQ/dT), $К \cdot с^{-1}$ мен жылу ағыны (dQ/dT) арқылы белгілеп, келесі теңдеу арқылы есептейді:

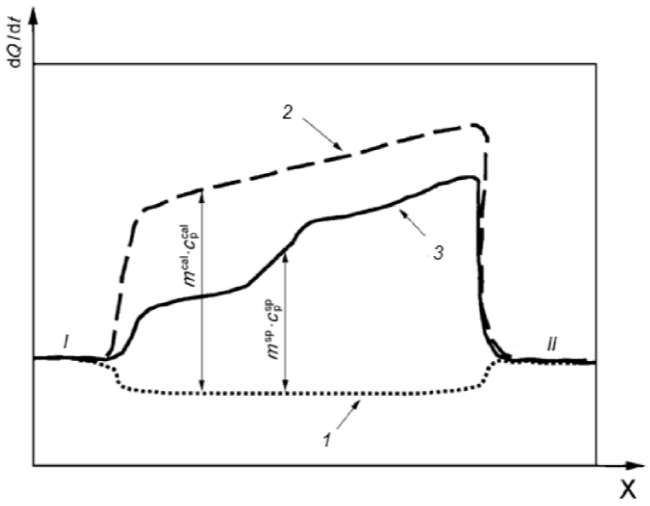
$$\left(\frac{dQ}{dT}\right) = \left(\frac{dT}{dt}\right)^{-1} \cdot \left(\frac{dQ}{dt}\right), \quad (5)$$

мұнда t – уақыт, с.

Фазалық ауысу кезінде жылу сыйымдылықта жұтылу пайда болады. Жылудың бір бөлігі жоғары энергиялы заттың түзілуіне жұмсалады және температураның ұлғаюына пайдаланылмайды. Сондықтан, осы әдіс арқылы меншікті жылусыйымдылықты анықтау фазалық ауысу аймағынан тыс іске асырылады.

Әрбір сынақ қыздыру жылдамдығы бірдей үш сынақтан тұрады (23 – сурет):

- бос тәжірибе (бос тигельдер);
- калибрлеуші тәжірибе (тигельдегі калибрлеуші зат және бос тигель);
- үлгімен тәжірибе (тигельдегі үлгі жіне бос тигель).



X — температура *T* или время *t*; *1* — холостой опыт; *2* — калибровочный опыт; *3* — опыт с образцом;
I — изотермическая базовая линия при начальной температуре T_s;
II — изотермическая базовая линия при конечной температуре T_f

Сурет 23 – Меншікті жылу сыйымдылықты өлшеу үшін ДСК қисықтарының сызанұсқалық суреті

Сатылап сканерлеу әдісі. Сатылап сканерлеу әдісінде сканерлеуші температура диапазонын бірнеше интервалдарға бөледі және әрбір интервал үшін жоғарыдағы үш сынақты іске асырады. Жылу ағынының қисығын интегралдау арқылы осы интервалды жұмсалған толық жылуды ΔQ алады. Толық жылудың ΔQ температура интервалының шамасына ΔT қатынасы меншікті жылу сыйымдылыққа пропорционалды (I теңдеу):

$$m^{sp} \cdot c_p^{sp} \infty \left(\frac{\Delta Q^{\text{үлгімен тәжірибе}}}{\Delta T}\right)_p - \left(\frac{\Delta Q^{\text{бос тәжірибе}}}{\Delta \text{T}}\right)_\text{p}, \quad (6)$$

$$m^{sp} \cdot c_p^{cal} \infty \left(\frac{\Delta Q^{\text{калибрлеуші тәжәрибе}}}{\Delta T}\right)_p - \left(\frac{\Delta Q^{\text{бос тәжірибе}}}{\Delta T}\right)_p \quad (7)$$

мұндағы жоғары индекстер: sp – үлгі, cal – калибрлеуші зат.

3.10 Күрделі оксидті әдісімен алынған висмутты манганиттің термодинамикалық қасиеттерін есептеу

Бейорганикалық заттардың термодинамикалық қасиеттерін тәжірибе жүзінде анықтау үшін қымбат, күрделі құрал – жабдықтар қажет және көптеген қиын тәжірибелер жүргізу керек. Тәжірибе жүзінде заттардың тұрақсыздығына, агрессивтілігіне, бағалы заттардың қажеттігі сияқты тағы басқа да қиыншылықтар кездеседі.

Сондықтан, бейорганикалық заттардың термодинамикалық қасиеттерін анықтауда көптеген есептеулерді қолдану тиімді. Есептеу әдістері мен тәжірибелік әдістердің айырмашылығы өте аз. Қазіргі кезде термохимиялық және термодинамикалық тұрақтыларды есептеу үшін әртүрлі әдістер берілген. Тиімді әдіспен синтезделген манганиттердің термодинамикалық қасиеттерін жартылай эмпирикалық [100] әдістермен есептелді.

3.11 Печини әдісімен алынған висмутты манганитттердің диэлектрлік өткізгіштігінің температураға тәуелділігін зерттеу

Диэлектрлік сезімталдықты өлшеу 20 Гц – 2 МГц жиілік диапазонында жұмыс істейтін “Agilent E4980A” диэлькометриялық құрылғысымен жүргізілді. Құрылғы бірнеше жиіліктегі көрсеткіштерді бір уақытта алуға мүмкіндік береді. Жиіліктерді жинау өлшеу алдында жүргізіледі. PPMS-9 өлшеу кешені осы шамалардың өзгеру жылдамдығының жоғары біртектілігі бар температура мен магнит өрісін реттеуді қамтамасыз етеді.

Нәтижелер файлға алты бағанға уақыт (секундта), температура (кельвинада), магниттік өріс (эрстедта), жиілік (герцта), электр сыйымдылығы (Фарада) және шығын тангенсі (өлшемсіз) жазылады.

Әр түрлі жиіліктерде алынған екі үлгінің кешенді диэлектрлік өткізгіштігінің $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ ($Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$, $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ температуралық тәуелділігі конденсаторлы әдіс арқылы зерттелді.

3.12 Көп компонентті висмутты манганиттің магниттелуінің температураға тәуелділігін зерттеу

Қатты денелердің және наноқұрылымдарының магниттік қасиеттерін зерттеуге арналған MPMS-XL қондырғысында магниттік қасиеттеріне зерттеу жүргізілді. Осы қондырғы үшін өлшеудің температуралық диапазоны 1.9-ден 400 К-ге дейін құрайды. Қосымша Жоғары температуралы ендірмені пайдалана отырып, бұл диапазонды 800 К дейін кеңейтуге болады. Қондырғы электр

қасиеттерін өлшеуге, оптикалық өлшеулерді жүргізуге және үлгінің айналуына арналған қосымша ендірмелер жиынтығымен жабдықталған. $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ қосылысының 4К температурадағы магниттелуіне зерттеу жүргізілді. Сонымен қатар 500 Ое және 50 Ое магнит өрістеріндегі магниттелудің температураға тәуелділігі зерттелді. 10К температурада өлшенген $Bi_xDy_{1-x}MnO_3$ (x = 0,1 және 0,4) қосылысының магниттелуінің М магнит өрісіне Н тәуелділігі зерттелді. Қисықтар SQUID магнитометрінің көмегімен әлсіз магниттік өрістерде алынды.

4 ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

4.1 Висмутты диспрозий манганиттерінің синтезі, құрылысы және физика-химиялық, магниттік қасиеттері

Бұл тарауда қатты фазалы және золь – гель әдістері арқылы висмутты диспрозий манганиттерін синтездеу жолы, алынған қосылыстарды рентгендік фазалық талдау, калориметрия, электрондық микроскоп, оптикалық микроскоп, термиялық анализ сияқты алдыңғы қатарлы физика-химиялық әдістерінің нәтижелері қарастырылады. Сонымен қатар, термиялық анализ нәтижелері арқылы, күрделі аралас оксидтердің синтездеу жағдайы Тамман шартына сәйкесті анықталып, жаңа висмутты диспрозий манганиттерінің қосылыстары синтезделді, олардың кристалдық тор симметриясы, элементар ұяшықтарының параметрлері анықталған және калориметриялық әдіспен жылу сыйымдылықтары мен термодинамикалық функциялары есептелінді. Синтезделген жаңа құрамды материалдардың жылусыйымдылығының температураға тәуелділігі зерттелген. Седиментациялық әдіс бойынша висмутты диспрозий манганиттері ұнтақтарының көлем шамалары зерттелді. Электронды микроскоп әдісімен қосылыстардың микродифракциялық көріністері, иондардың орналасу жағдайлары қарастырылған, сонымен қатар, оптикалық микроскоп құрылғысында қосылыстардың беттік қабатының морфологиясы анықталды.

4.2 Висмутты диспрозий манганиттердің қатты денелі синтезі

Висмутты диспрозий манганиттерін қатты денелі әдіспен синтездеу бастапқы заттар қоспасының келесі реакциялар бойынша әрекеттесуі арқылы іске асырылды:

$$xBi_2O_3 + 1\text{-}xDy_2O_3 + Mn_2O_3 = 2Bi_x\,Dy_{1-x}MnO_3 \qquad (8)$$

Бастапқы заттар ретінде висмут (III) және марганец (III) оксидтерінің анализ үшін таза маркасымен, диспрозий оксидінің химиялық таза маркасы қолданылды [86, p.062415]. Стехиометриялық есептелінген үлгілерді ең жоғарғы дәлдікпен аналитикалық таразыда өлшеніп, араластырылып, агат келісінде ұнтақталып, бастапқы раективтерді планетарлы шарлы диірменде механикалық белсенділендіріп, алунд тигеліне салынды. Ары қарай синтездеу жағдайы Тамман шарты бойынша, реактивтердің балқу температурасына жеткізбей (600-1100˚С), фазалар бірдей күйде болатын жағдайда муфель пешінде күйдірілді. Күйдірілген үлгілер пештің суу режимінде салқындатылды.

1) $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ Қоспаны агат келісінде үгітіп, шарлы планетарлы диірменде механикалық белсенділендіріп, агат келісіне салып, муфель пешінде 6 саты бойынша күйдіреді: I саты – 600^0С, II - саты – 700^0С, III - саты 800^0С, IV - саты 900^0С, V - саты 1000^0С, VI - саты 1100^0С, жалпы күйдіру уақыты 39 сағат [101].

2) $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ Қоспаны агат келісінде үгітіп, шарлы планетарлы диірменде механикалық белсенділендіріп, агат келісіне салып, муфель пешінде

4 саты бойынша күйдіреді: I саты – 600^0C, II - саты – 700^0C, III - саты 800^0C, IV - саты 900^0C, V - саты 1000^0C, VI - саты 1100^0C жалпы күйдіру уақыты 33 сағат [102, 103].

Әр сатының арасында агат келісінде үгітілді және пештің суу режимінде суытылып отырды. Түзілген қосылыстың құрамы РФА әдісімен анықталды.

4.3 Висмутты диспрозий манганиттерін золь-гель әдісімен синтездеу

Бұл синтез әдісінде де металл оксидтері де қолданылды. Оксидтердің қажетті мөлшері дистилденген суда ерітілді. Алынған ерітіндіге гель құраушы агенттер ретінде лимон қышқылы мен глицерин (2:3) қосылды. Содан кейін алынған ерітіндіні 80°C температурада электр пешінде артық суды булау және тұтқыр гельді алу үшін тұрақты араластыра отырып электр плитасында қыздырдық. Гель 250°C кезінде кептірілді және қажетті ұнтақ алу үшін 10 сағат ішінде 500°C кезінде қыздырылды. Ұнтақтар гомогенді қоспаны алу үшін агат келісінде ұсақталған. Содан кейін олар 19 сағат ішінде 600-1000°C температурасында тигеліне салынып, муфель пешінде күйдірілді. Әр сатының арасында агат келісінде үгітілді және пештің суу режимінде суытылып отырды. Түзілген қосылыстың құрамы РФА әдісімен анықталды. Осылайша золь-гель әдісімен висмутты-манганиттер синтезделді (24 – сурет) [104].

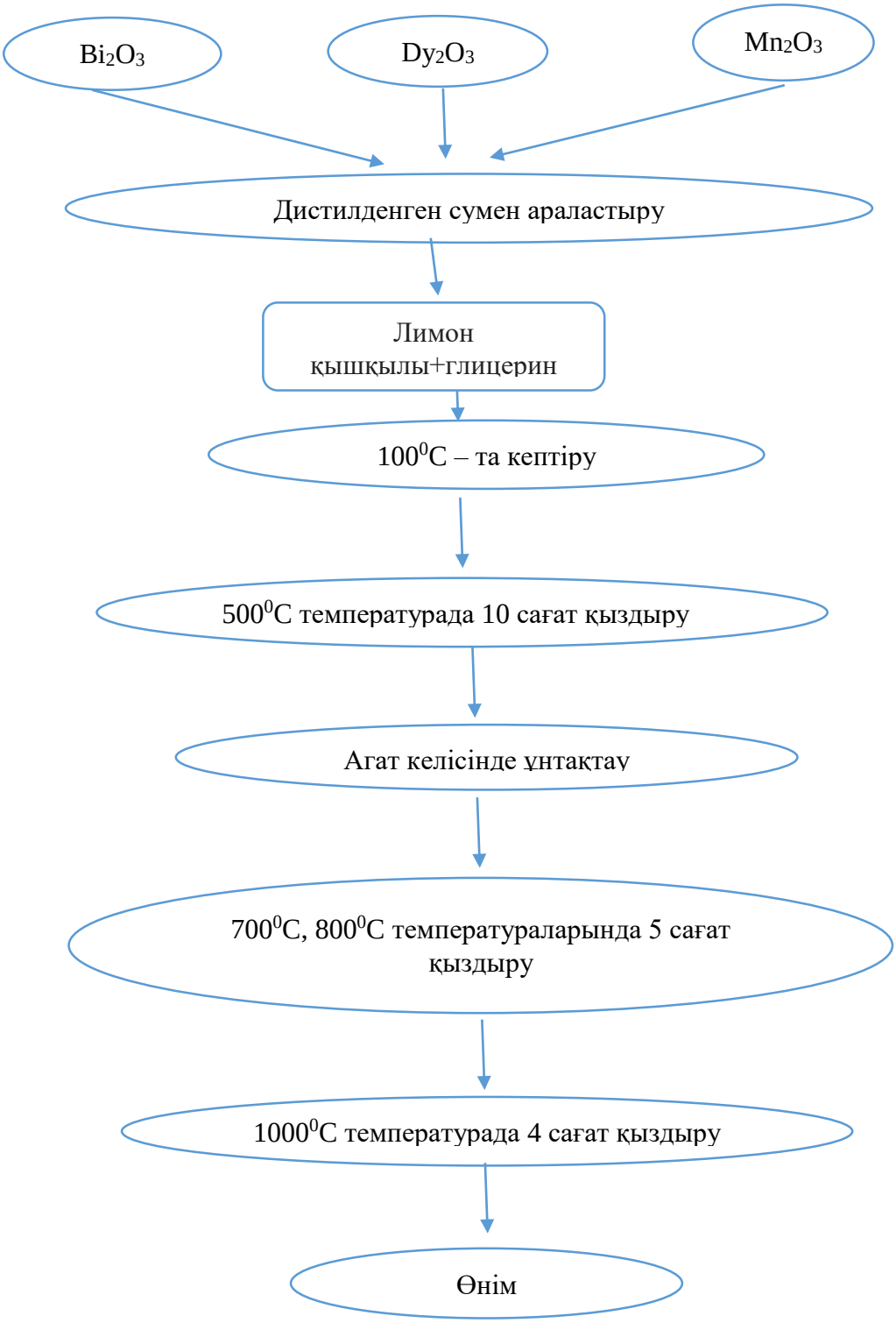
4.4 Висмутты диспрозий манганиттерін цитратты - нитратты әдіс арқылы синтездеу

Золь - гель әдісі сияқты оксидтердің қоспасы дистилденген суда ерітілді. Алынған ерітіндіге еріткіш ретінде азот қышқылы қосылды. Реакциялық орта ретінде лимон қышқылын оксидтермен 1:2 қатынасындағы мөлшері қолданылды. Осылайша, HNO_3 ерітіндісінің жеткілікті көлемі қосылыстардың pH деңгейін 7 дейін ұлғайту үшін қосылды. Содан кейін алынған ерітіндіні 80°C температурада электр пешінде артық суды булау және тұтқыр гельді алу үшін тұрақты араластыра отырып электр плитасында қыздырдық. Ұнтақ алу үшін 10 сағат ішінде 500°C кезінде қыздырылды. Қоспада бастапқы оксидтердің болуы 700-800 ° C температурасында сақталады. Бұл ретте температураның өсуімен марганец үлгінің құрамында тотығу дәрежесі әртүрлі оксидтер қоспасы түрінде бола отырып, белсенді қалпына келтіріледі. Висмут оксиді 800-900°C кезінде диспрозий манганиті негізіндегі қатты ерітіндінің құрылымына кіреді, 900°C дейін диспрозий оксиді немесе гидроксид түрінде қалады, осыдан кейін реакцияға түседі. Прекурсорларды түпкілікті жылумен өңдеу муфельді пеште 21 сағат бойы әр түрлі температурада (900, 1000°C) өткізілді. Жаңа фазаның пайда болуы 1000°C температурада аяқталады (25 – сурет) [105].

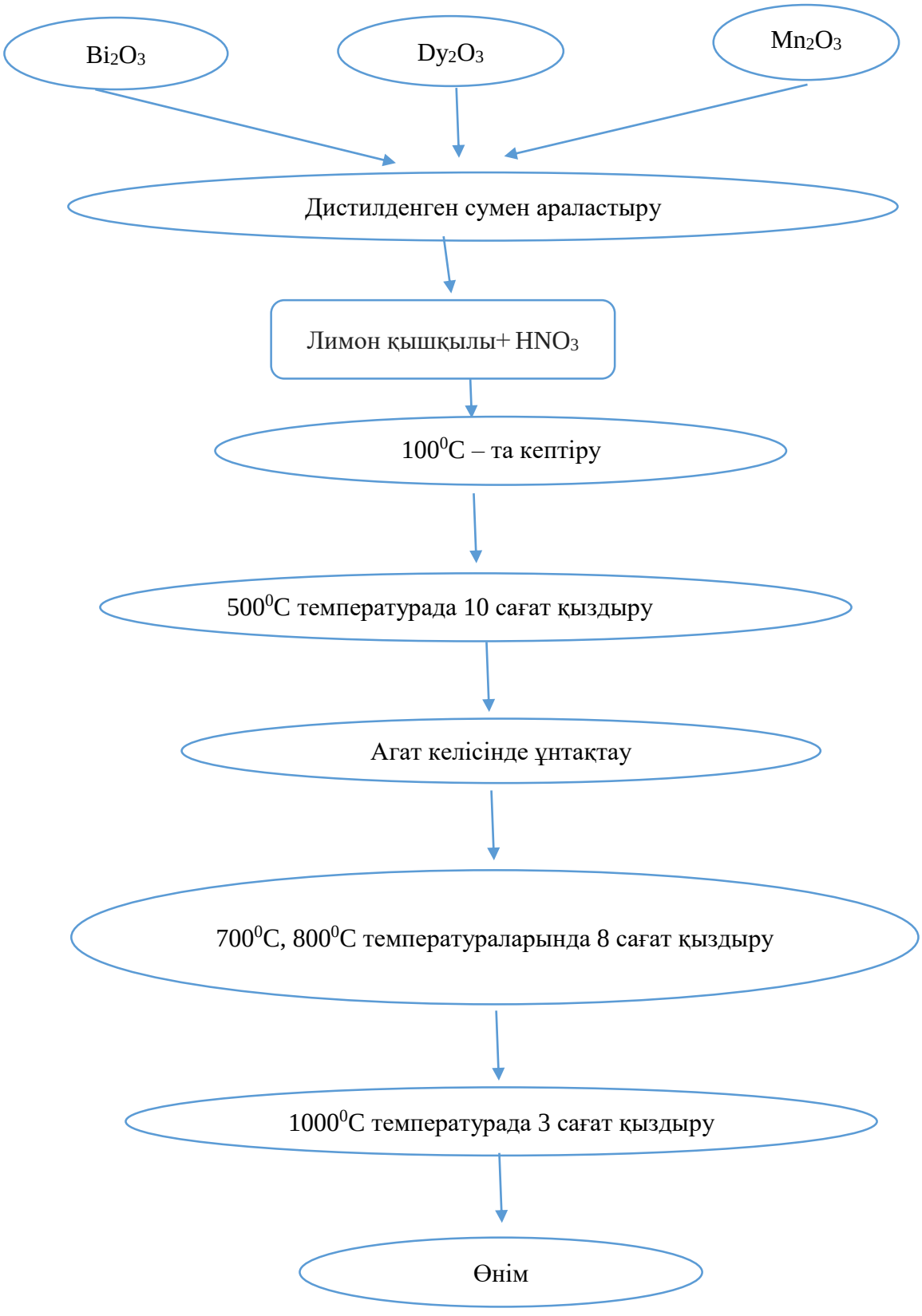
4.5 Висмутты диспрозий манганиттерін Печини әдісімен синтездеу

Бастапқы заттар ретінде Dy_2O_3 (99,9%) Bi_2O_3 (99,9%) Mn_2O_3 (99,9%) падаланылды, оксидтердің қажетті мөлшері жеке-жеке азот қышқылында ерітілді. Содан кейін оксидтердің ерітіндісіне мочевинаның қажетті мөлшері қосылды. Содан кейін ерітіндіні 100°C температураға дейін электр пешінде кептірілген гельдің пайда болуымен кептіруге берді. Алынған кептірілген гель

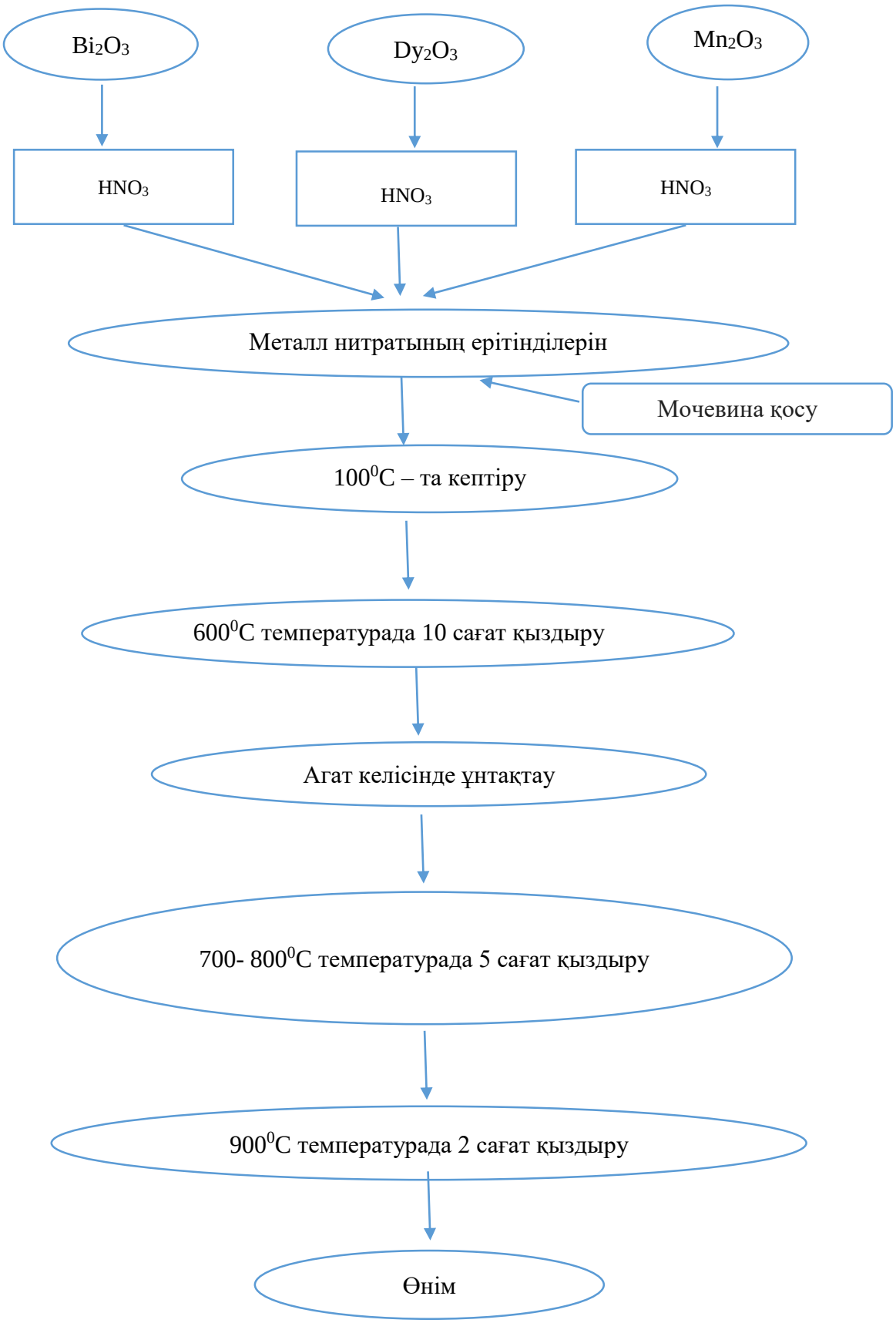
10 сағат ішінде 600°С температурада, ал 700-800°С температурада 5 сағат ішінде қара ұнтақты ала отырып, муфельді пеште күйдірілді. Соңында, алынған ұнтақ 800-900°С 2 сағат ішінде муфель пешінде қыздырылды (26 – сурет) [106, 107].



Сурет 24 – Золь-гель әдісінің сызбанұсқасы



Сурет 25 – Цитратты - нитратты әдісінің сызбанұсқасы



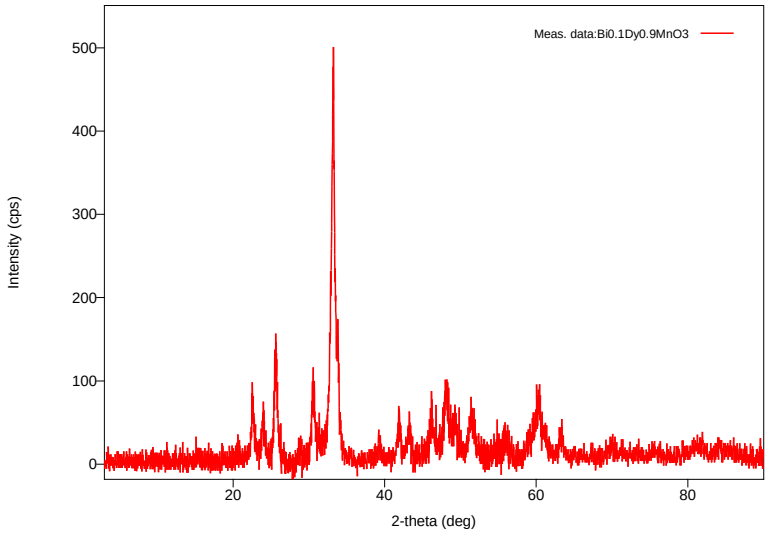
Сурет 26 – Печини әдісінің сызбанұсқасы [108]

4.6 Висмутты диспрозий манганиттерінің рентгенографиялық зерттеулері

Синтезделініп алынған құрамдары біртекті қосылыстар Miniflex 600/ Rigaku (Қазмемқызпу) аппаратында: U=30кВ, Ni – фильтр, I=10 мА, айналу жылдамдығы секундына 1000 жиілік, уақыт тұрақтылығы τ=50сек., бұрыш аралығы 2θ, 10^0-тан 90^0-қа дейін болатын, CuK_α - сәулесі арқылы рентгенофазалық анализ әдісімен анықталды [109-111].

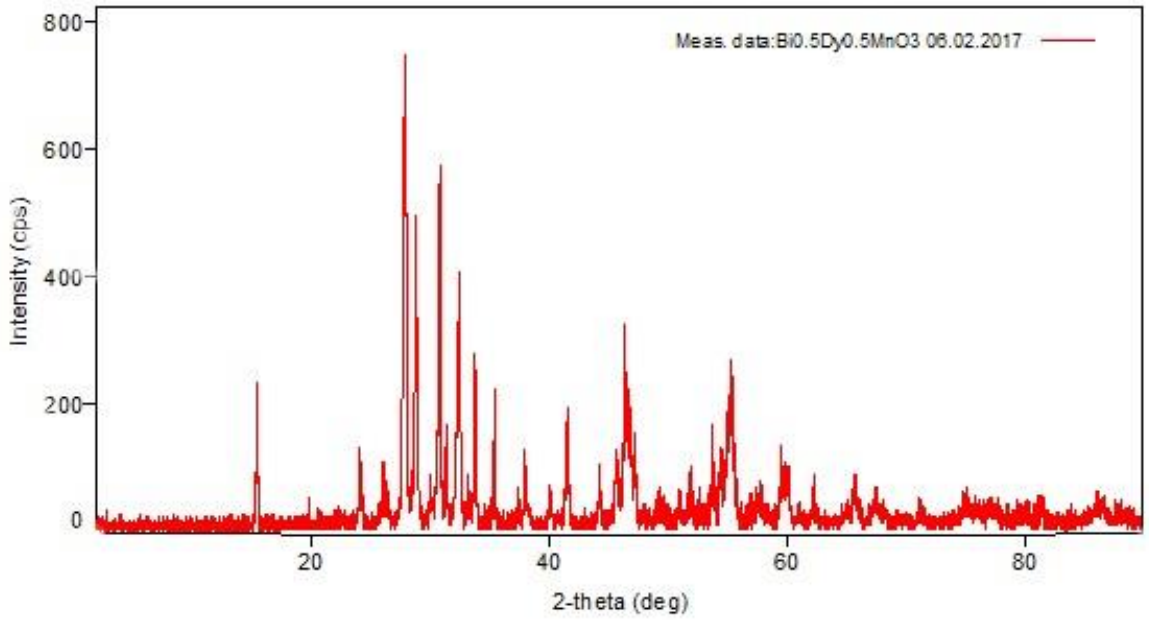
Индицирлеу нәтижелерінің дұрыстылығы тәжірибелік және есептеу жұмыстары арқылы алынған $10^4/d^2$ шамаларының бір-біріне сәйкес келуі арқылы, сонымен қоса рентгендік және пикнометрлік тығыздықтарының сай келулері арқылы тексерілді. Пикнометрлік тығыздықтары [112, 113] жұмыста келтірілген әдіс арқылы өлшенді. Әрбір синтезделген висмутты диспрозий манганиттерінің тығыздықтары жеке-жеке 4-5 рет өлшеніп, орта мәні шығарылды. Күрделі висмутты диспрозий манганиттерін рентгендік индицирлеу нәтижелері 2 – 13 қосымшада берілген.

Висмутты диспрозий манганиттерін рентгенографиялық бақылау барысында алғашқы бірінші сатысынан кейінгі түсірілген рентгенограммадан үлгілердің аморфты күйде екендігі, кристалдану процесі басталмағандығын, қатты фазалы реакцияның жүрмегендігін байқадық. Бірінші түсірілген рентгенограммадан кейін бастапқы компоненттердің процесінің аяқталуының және үлгі аморфты күйден, кристалдану процесіне өту үшін қатты фазалы реакцияның жүруін және синтез уақытын ұзарту қажеттігін байқатты. Екінші және үшінші сатыда, яғни 700-900°С аралығында синтезделген күрделі ферриттердің рентгендік бақылау барысында біздің кейбір үлгілеріміз аморфты күйдің төмендегенін, кристалдану процесінің толығымен жүру кезеңінде екендігі, қатты фазалы реакцияның жүру кинетикасы төмен екенін байқатты. Сонымен қатар, төменде көрсетілген (27 – 38 суреттер) рентгенограммадан үлгілердің аморфты күйден толығымен поликристалды күйге ауысқанын, дербес фазаның толығымен түзілгені дәлелденді.

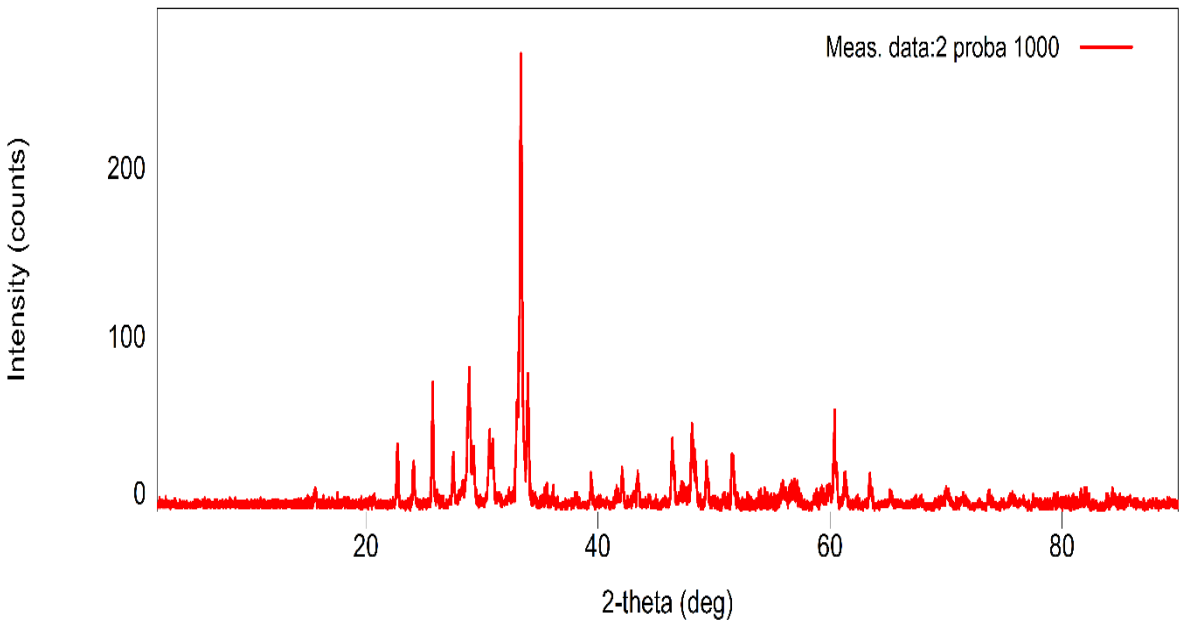


Сурет 27 – Қатты фазалы әдіс арылы синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің дифрактограммасы

А қосымшасында қатты фазалы әдіспен синтезделген $Bi_{1-x}Dy_xMnO_3$ (x = 0.9, 0.5) манганиттерінің тәжірибе жүзінде және есептеу жұмыстары арқылы алынған $10^4/d^2$ шамаларының өзара сәйкес келетінін көруге болады. Бұл индицирлеу нәтижелерінің негізінде жаңа синтезделініп алынған күрделі манганиттердің сингония түрлері және элементарлы ұяшықтардың параметрлері (2 – кесте) анықталды.

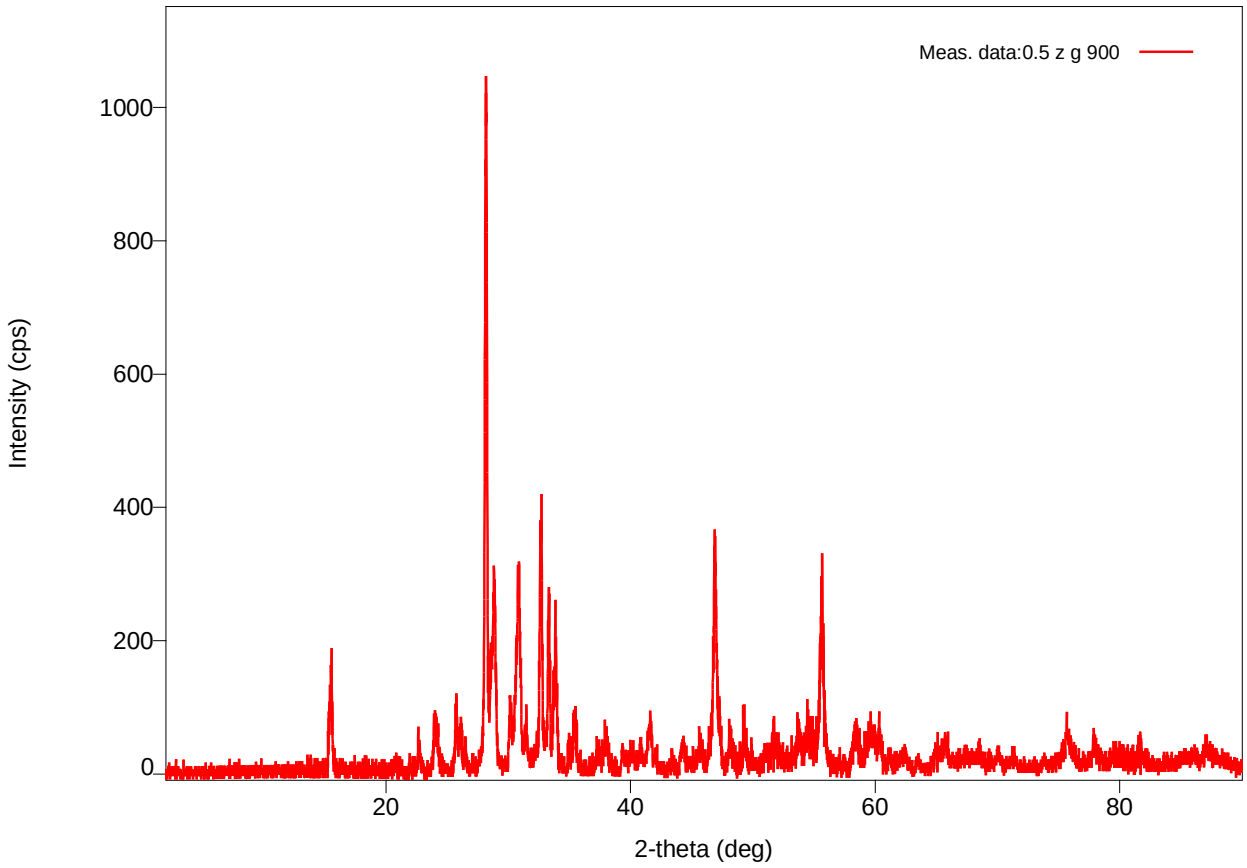


Сурет 28 – Қатты фазалы әдіс арылы синтезделген $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ манганитінің дифрактограммасы [114]



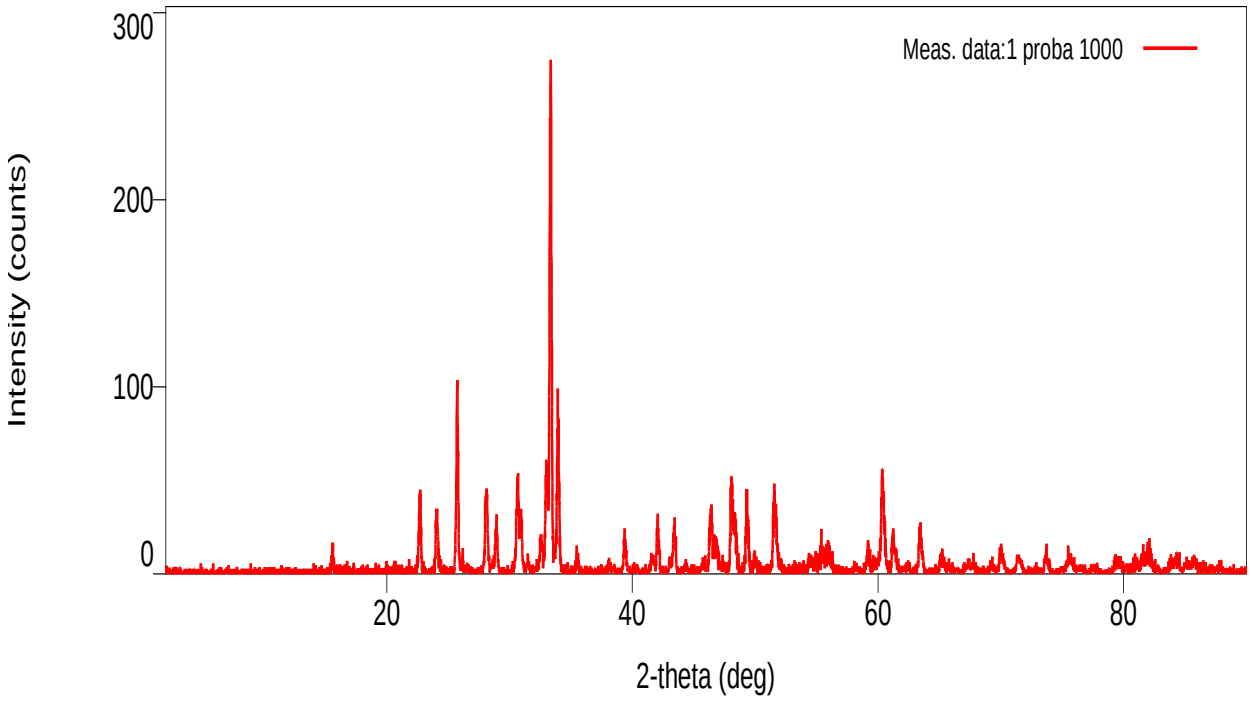
Сурет 29 – Золь – гель әдісі арылы синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің дифрактограммасы

Ә қосымшасында золь - гель әдісімен синтезделген $Bi_xDy_{1-x}MnO_3$ (x = 0.1, 0.5) манганиттерінің тәжірибе жүзінде және есептеу жұмыстары арқылы алынған $10^4/d^2$ шамаларының өзара сәйкес келетінін көруге болады. Золь - гель әдісімен синтезделген манганиттердің рентгенограммаларын индицирлеудің нәтижелері бойынша орторомбты құрылымы бар екенін көрсетеді. Бұл индицирлеу нәтижелерінің негізінде жаңа синтезделініп алынған күрделі манганиттердің сингония түрлері және элементарлы ұяшықтардың параметрлері 3 – кестеде көрсетілген.

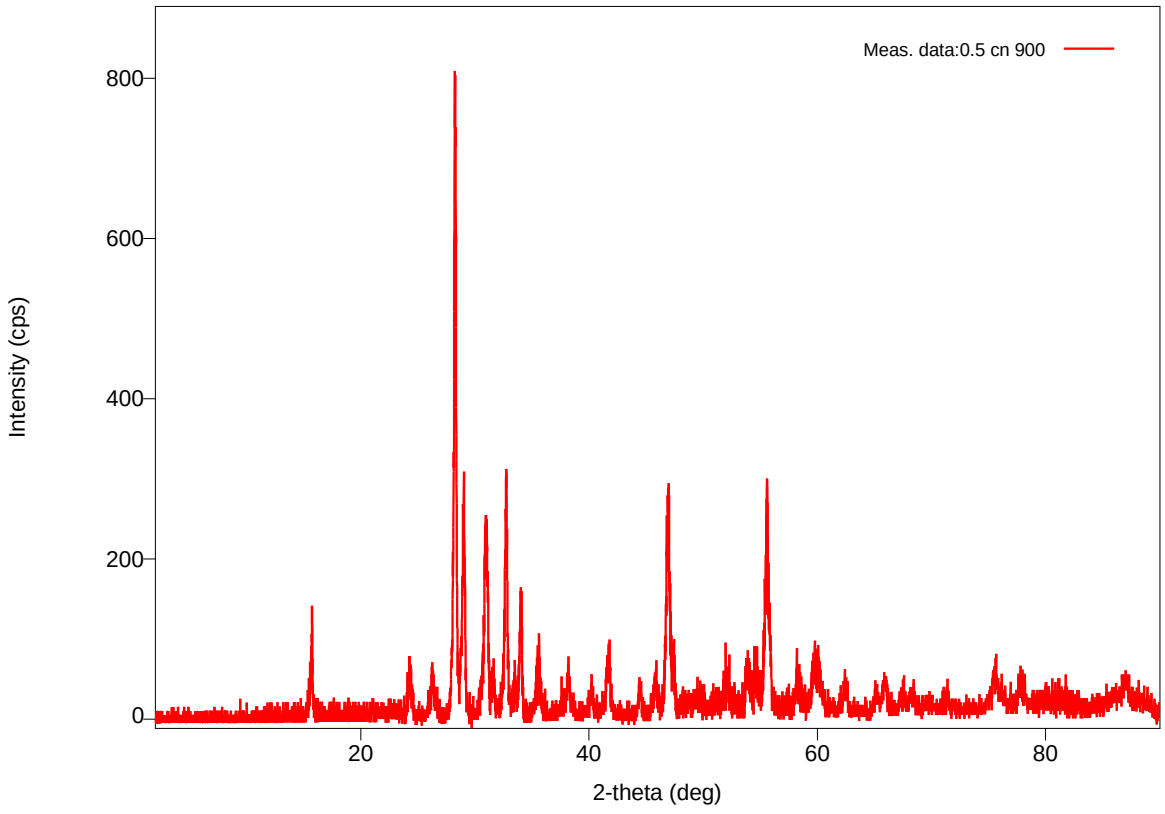


Сурет 30 – Золь – гель әдісі арқылы синтезделген $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ манганитінің дифрактограммасы

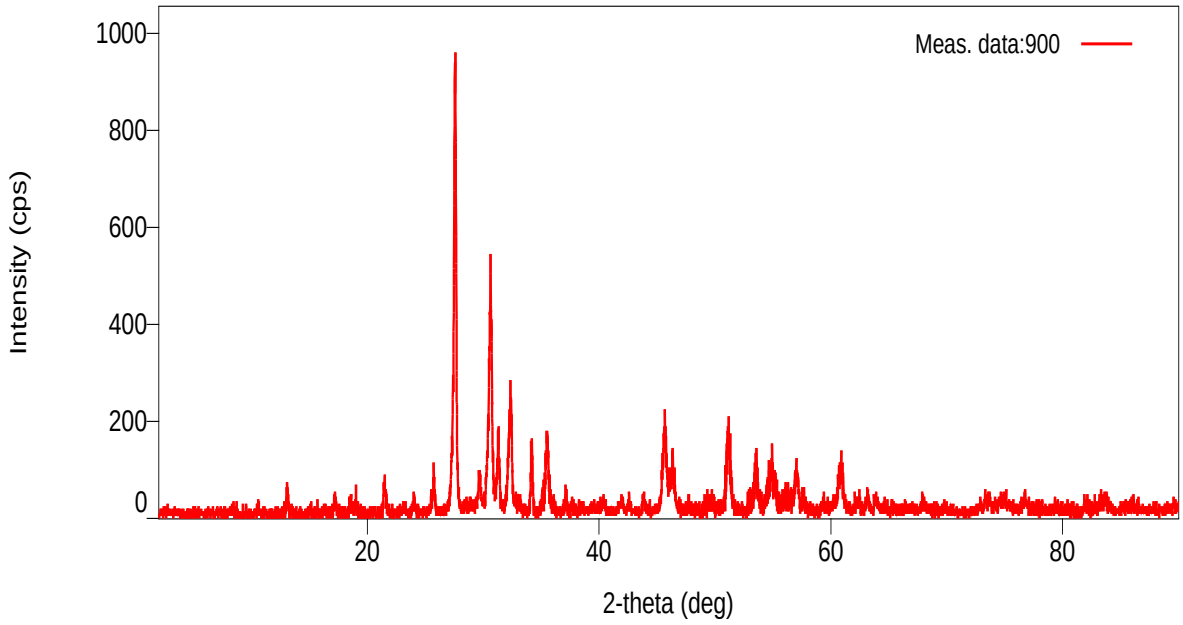
Б қосымшасында цитратты - нитратты әдіспен синтезделген $Bi_xDy_{1-x}MnO_3$ (x = 0.1, 0.5) манганиттерінің тәжірибе жүзінде және есептеу жұмыстары арқылы алынған $10^4/d^2$ шамаларының өзара сәйкес келетінін көруге болады. Цитратты - нитратты әдіспен синтезделген манганиттердің рентгенограммаларын индицирлеудің нәтижелері бойынша орторомбты құрылымы бар екенін көрсетеді [115]. Бұл индицирлеу нәтижелерінің негізінде жаңа синтезделініп алынған күрделі манганиттердің сингония түрлері және элементарлы ұяшықтардың параметрлері 4 – кестеде көрсетілген.



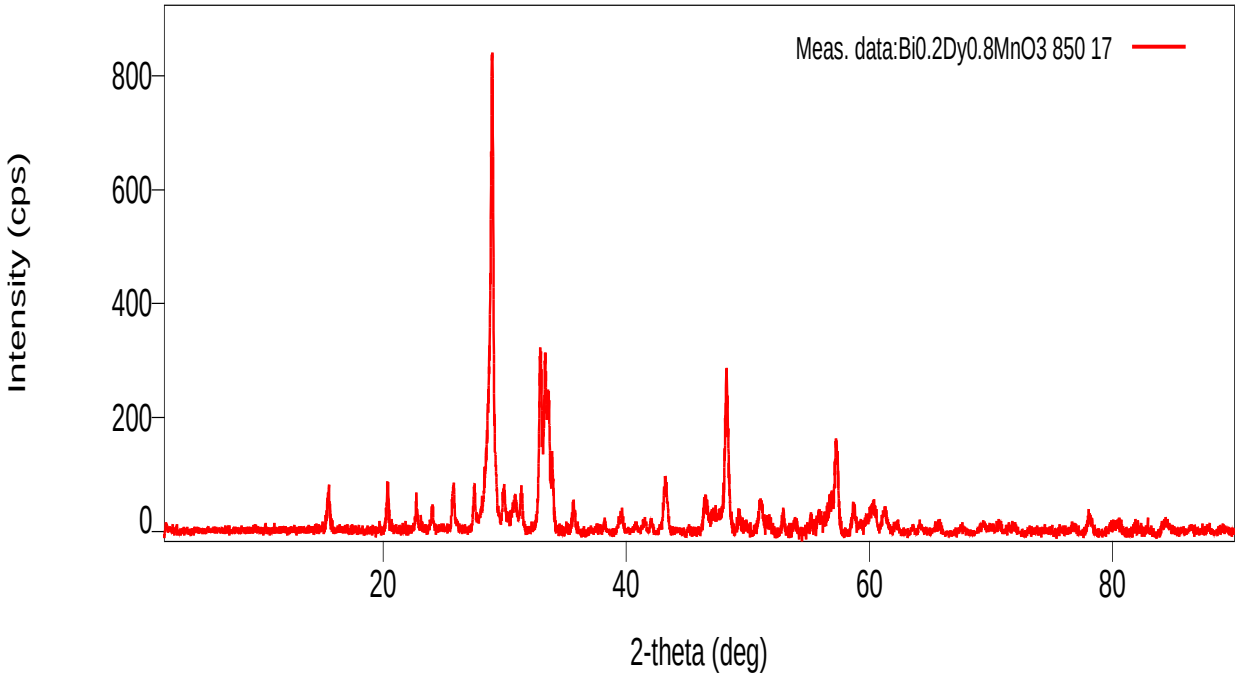
Сурет 31 – Цитратты - нитратты әдіс арқылы синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің дифрактограммасы



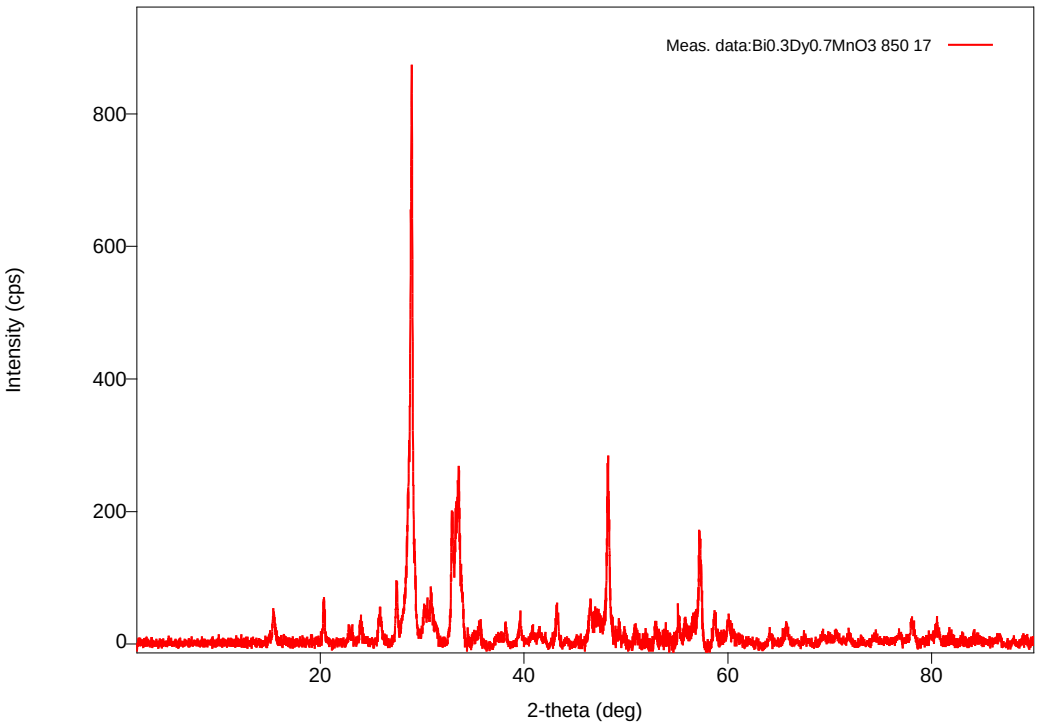
Сурет 32 – Цитратты - нитратты әдіс арқылы синтезделген $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ манганитінің дифрактограммасы



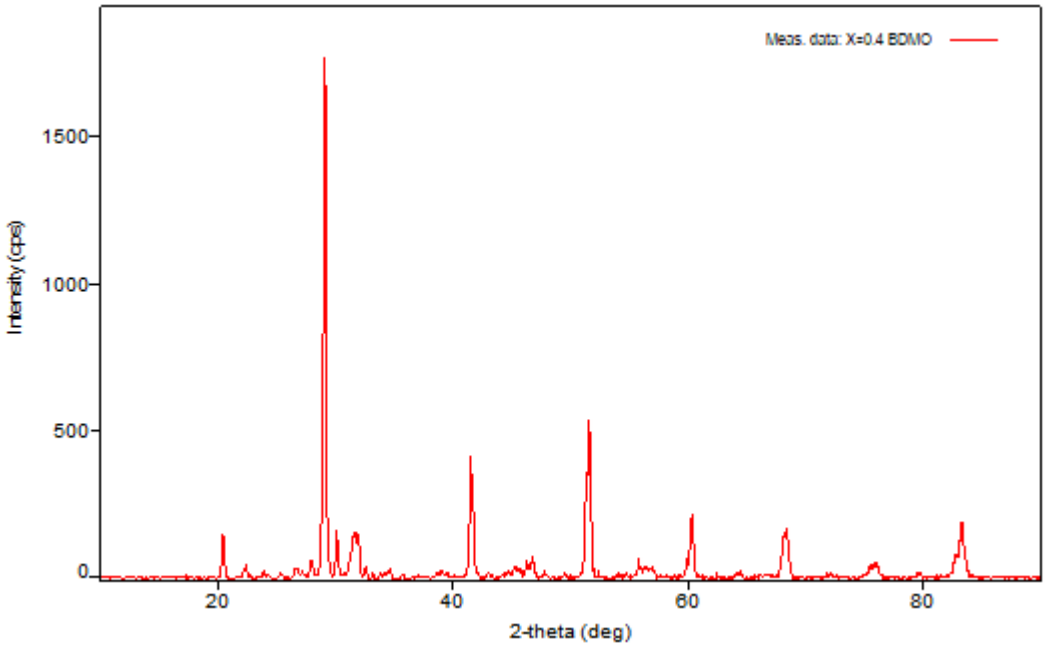
Сурет 33 – Печини әдісі арқылы синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің дифрактограммасы



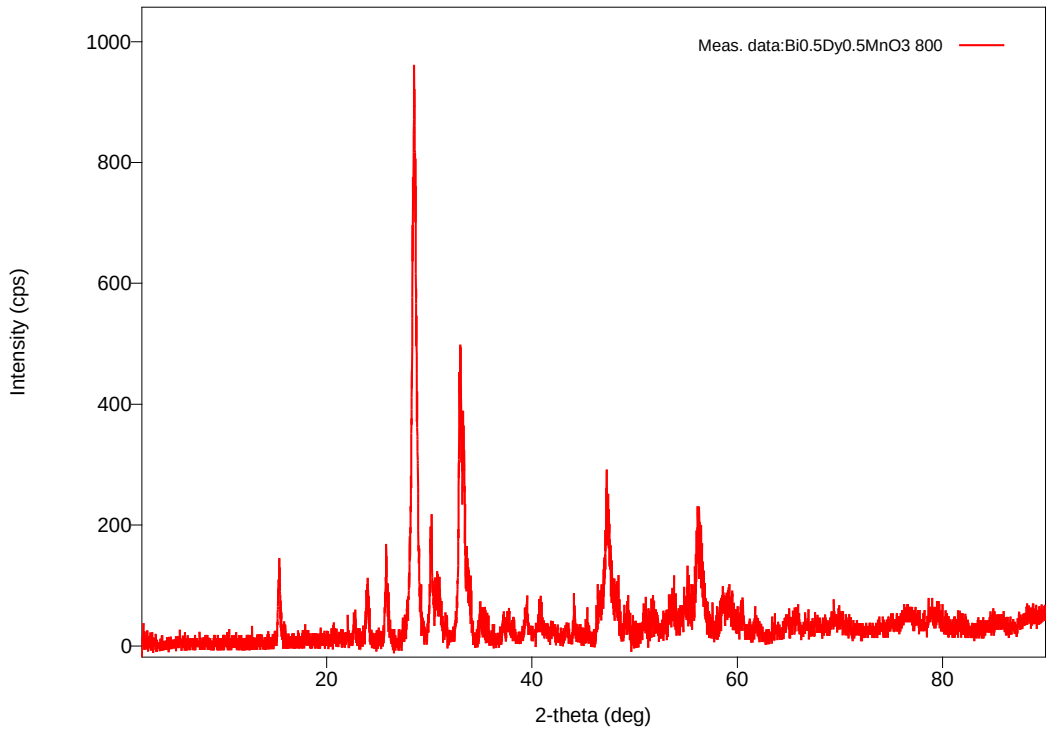
Сурет 34 – Печини әдісі арқылы синтезделген $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің дифрактограммасы



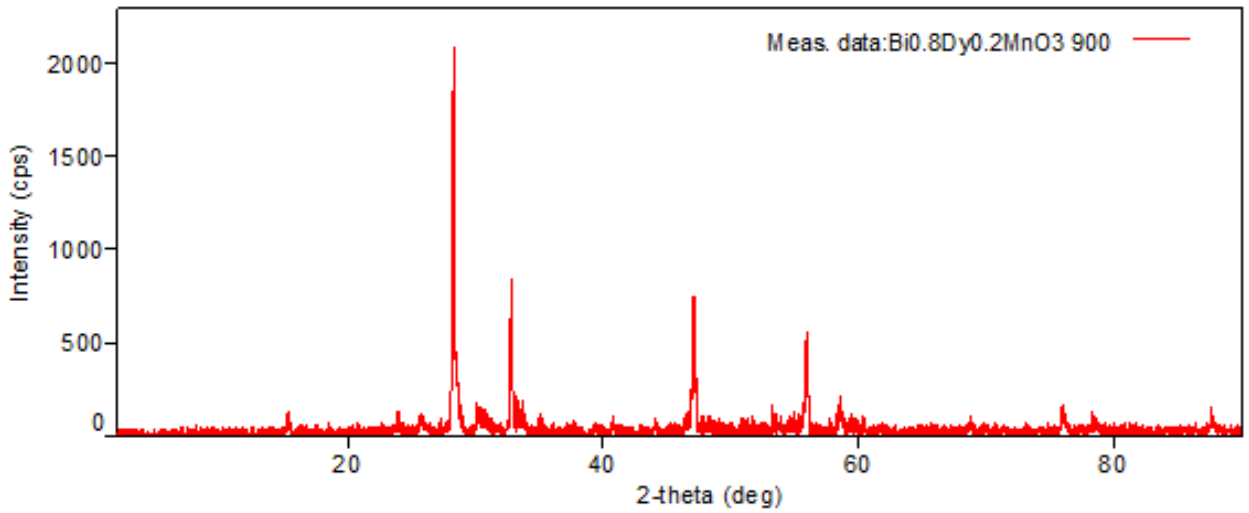
Сурет 35 – Печини әдісі арқылы синтезделген $Bi_{0.3}Dy_{0.7}MnO_3$ манганитінің дифрактограммасы



Сурет 36 – Печини әдісі арқылы синтезделген $Bi_{0.4}Dy_{0.6}MnO_3$ манганитінің дифрактограммасы



Сурет 37 – Печини әдісі арқылы синтезделген $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ манганитінің дифрактограммасы



Сурет 38 – Печини әдісі арқылы синтезделген $Bi_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ манганитінің дифрактограммасы

В қосымшасында Печини әдісімен синтезделген висмутты диспрозий манганиттерінің тәжірибе жүзінде және есептеу жұмыстары арқылы алынған $10^4/d^2$ шамаларының өзара сәйкес келетінін көруге болады. Бұл индицирлеу нәтижелерінің зерттеліп отырған Печини әдісімен синтезделген манганиттердің x =1, 2 болғанда орторомбты сингонияда кристалданатынын, x =3 болғанда тетрагональді сингонияда кристалданатынын, x =8 болғанда кубты сингонияда кристалданатынын, ал формуладағы бірлік санының сингонияға сәйкес

өзгеріп отыратындығы анықталды. Висмут үлесінің көбеюімен манганит сингониясының өзгеруі әдебиеттік мәліметтерге сәйкес келеді. Нәтиженің дәлдігі рентгендік және пикнометрлік тығыздықтардың жуық мәндегі сәйкестігі дәлелдейді. Заттардың эксперименталь тығыздықтары пикнометр әдісі бойынша толуолда анықталды, нәтижесі 5 – кестеде келтірілген [102, p.1315].

4.7 Күрделі висмутты диспрозий манганиттерінің тығыздықтарын есептеу

Синтезделген манганиттердің рентген фазалық зерттеу әдісі арқылы анықталған тығыздықтарының дұрыстығын тексеру мақсатында салыстырмалы түрде пикнометрлік әдісті қолдандық. Пикнометрлік әдістің жүру барысы:

- бос пикнометрдің массасы өлшенді (M_o),
- пикнометр дистилденген сумен қосқандағы массасы өлшенді (M_1),
- пикнометрлік сұйықпен (толуолмен) қосқандағы массасы өлшенді (M_2),
- пикнометр зерттелетін затпен қосқандағы массасы өлшенді (M_3),
- зерттелетін заттың үстіне пикнометрлік сұйық құйылып өлшенді (M_4).

Содан кейін заттың тығыздығы мына формуламен анықталды:

$$\rho = \frac{M_3 - M_\circ}{\frac{M_1 - M_2}{\rho_1} - \frac{M_4 - M_3}{\rho_2}} \qquad (10)$$

мұндағы: ρ_1 -20°С температурадағы судың тығыздығы (0,9983г/см^3)
ρ_2- пикнометрдегі сұйықтың тығыздығы.

Пикнометрлік сұйықтың тығыздығы келесі формуламен анықталады:

$$\rho_2 = \frac{M_2 - M_o}{M_1 - M_o} \cdot \rho_1 \qquad (11)$$

Рентгендік тығыздықты дайын формула бойынша алынған рентгенографиялық мәліметтерді қолданып есептедік:

$$\rho_{рент} = \frac{1.66 \cdot M_c \cdot Z}{V_{тор}} \qquad (12)$$

мұндағы: Z – формуладағы бірлік саны
$V_{тор}$ – элементар ұяшықтың көлемі
M_c – қосылыстың молекулярлы салмағы.

2 – 5 кестелерде әр түрлі әдіспен синтезделген манганиттердің сингония түрлері және элементарлы ұяшықтардың параметрлерімен қатар салыстырмалы тығыздықтары келтірілген. Қосылыстардың *a* параметрлері бастапқы δ-Bi_2O_3

кристалдық ұяшық параметрлерімен сәйкес келеді, *c* параметрлерінің мәні~13Å сығылуы висмут катиондарының иондық радиустарының кеңеюімен байланысты.

Кесте 2 – Қатты фазалы әдіспен синтезделген манганиттердің сингония түрлері және элементарлы ұяшықтардың параметрлері

№	Қосылыс	Сингония түрі	a	в	c	$V_{эл.ұ.}$, Å^3	Z	$\rho_{рент.}$ г/см^3	$\rho_{пикн.}$ г/см^3
1	$Bi_{0,1}Dy_{0,9}MnO_3$	Орторомбты	5.27	5.84	7.37	351.63	4	7.74	7.72
2	$Bi_{0,5}Dy_{0,5}MnO_3$	Орторомбты	7.29	8.55	5.68	354.90	4	6.59	6.57

3 – кестеде золь – гель әдісімен синтезделген манганиттердің сингония түрлері және элементарлы ұяшықтардың параметрлерімен қатар салыстырмалы тығыздықтары келтірілген.

Кесте 3 – Золь - гель әдісімен синтезделген манганиттердің сингония түрлері және элементарлы ұяшықтардың параметрлері

№	Қосылыс	Сингония түрі	a	в	c	$V_{эл.ұ.}$, Å^3	Z	$\rho_{рент.}$ г/см^3	$\rho_{пикн.}$ г/см^3
1	$Bi_{0,1}Dy_{0,9}MnO_3$	Орторомбты	5.27	5.83	7.38	227.26	4	7.76	7.75
2	$Bi_{0,5}Dy_{0,5}MnO_3$	Орторомбты	7.29	8.48	5.72	354.229	4	7.4	7.8

Кесте 4 – Цитратты – нитратты әдіспен синтезделген манганиттердің сингония түрлері және элементарлы ұяшықтардың параметрлері

№	Қосылыс	Сингония түрі	a	в	c	$V_{эл.ұ.}$, Å^3	Z	$\rho_{рент.}$ г/см^3	$\rho_{пикн.}$ г/см^3
1	$Bi_{0,1}Dy_{0,9}MnO_3$	Орторомбты	5.83	5.27	7.38	227.38	4	7.758	7.76
2	$Bi_{0,5}Dy_{0,5}MnO_3$	Орторомбты	7.44	8.50	5.73	363.11	4	7.29	7.3

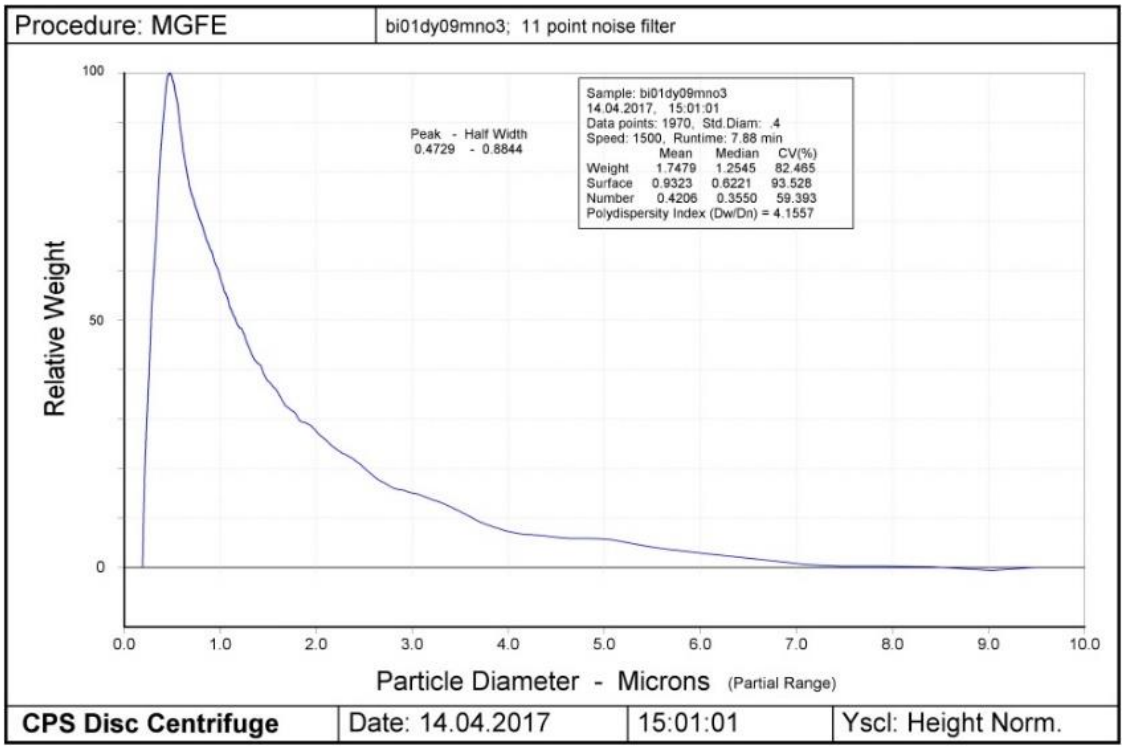
Кесте 5 – Печини әдісімен синтезделген манганиттердің сингония түрлері және элементарлы ұяшықтардың параметрлері

№	Қосылыс	Сингония түрі	a	в	c	$V_{эл.ұ.}$, Å^3	Z	$\rho_{рент.}$ г/см^3	$\rho_{пикн.}$ г/см^3
1	$Bi_{0,1}Dy_{0,9}MnO_3$	Орторомбты	7.54	8.52	5.78	372.09	2	7.12	7.6
2	$Bi_{0,2}Dy_{0,8}MnO_3$	Орторомбты	5.80	7.39	5.27	232.2	4	7.76	7.8
3	$Bi_{0,3}Dy_{0,7}MnO_3$	Тетрагональ	7.72	7.72	5.63	336.60	1	8.99	8.8
4	$Bi_{0,4}Dy_{0,6}MnO_3$	Орторомбты	7.53	6.43	6.17	299.52	2	6.75	7.16
5	$Bi_{0,5}Dy_{0,5}MnO_3$	Орторомбты	7.54	8.52	5.76	370.71	4	7.146	7.69
6	$Bi_{0,8}Dy_{0,2}MnO_3$	Кубты	5.47	5.47	5.47	164.23	1	8.64	8.63

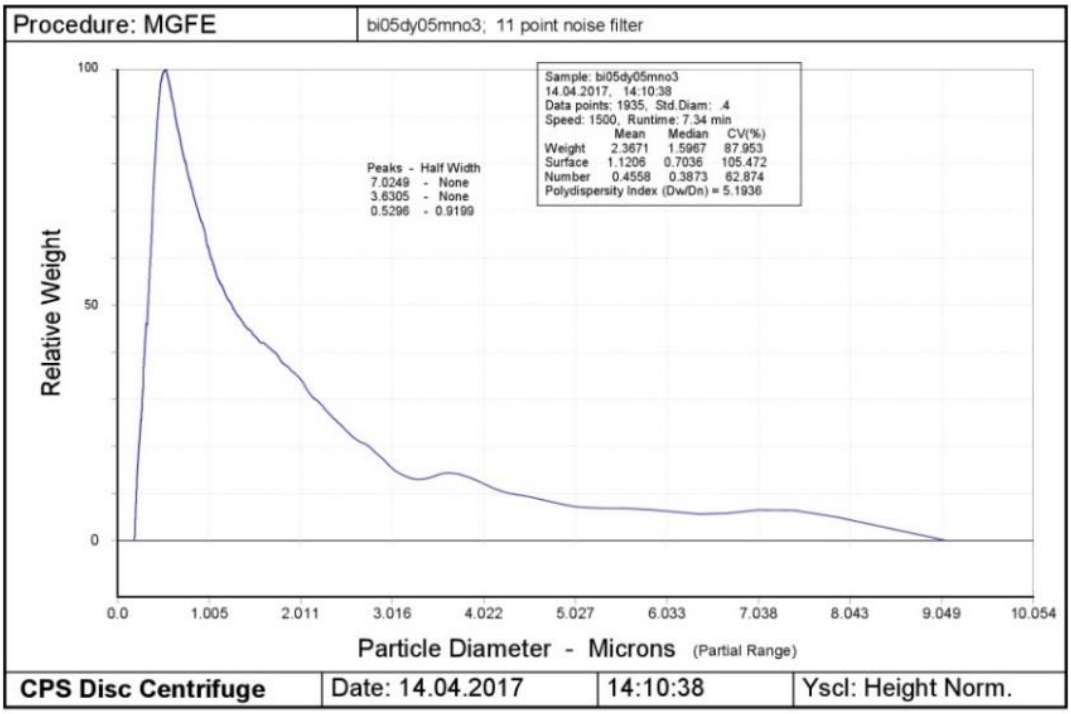
Синтезделген маганиттердің рентген фазалық зерттеу әдісі мен пикнометрлік әдістері арқылы анықталған тығыздықтарының сәйкес келуі зерттеу нәтижелерінің дұрыстығын дәлелдейді.

4.8 Манганит ұнтақтарының өлшемдерінің таралуын өлшеу

Маганиттердің дұрыс абсолютті өлшемін анықтау үшін CPS disc centrifuge құрылғысы қолданылды. Бұл әдіс бөлшектердің сыртқы келбеті өлшенген мәндерін және әдеби тығыздықтарды қажет етпейді. Бұл әдістің принципі бөлшектердің тығыздығы есептеу үшін сызықтық регрессиялық талдау пайдалана тұтқырлығы түрлі және тығыздығы сұйықтықтарға өзгертілген бөлшектердің жылдамдығы седиментация болып табылады. Бұл дискілі центрифуга оңай өлшенетін параметрлерінің шағын жиынды пайдаланып, кем дегенде екі өлшемдері бар бөлшектердің тығыздығын тез анықтауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, модельдің дұрыстығы тығыздығы белгілі бөлшектерін пайдалана отырып есептеледі. Седиментациялық әдіс бойынша манганит ұнтақтарының көлем шамалары зерттелді. Зерттеу нәтижесі бойынша маганиттердің өлшемі 0,4729 – 0,5296 микрон аралығында байқалатыны (57 – 57 сурет) анықталды (6 – кесте).



Сурет 57 – Қатты фазады әдіспен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің бөлшектерінің өлшем бойынша таралуы



Сурет 58 – Қатты фазады әдіспен синтезделген $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ манганитінің бөлшектерінің өлшем бойынша таралуы

Кесте 6 – Қатты фазалы әдіспен синтезделген манганит бөлшектерінің өлшемі және спектр сызығының жартыені

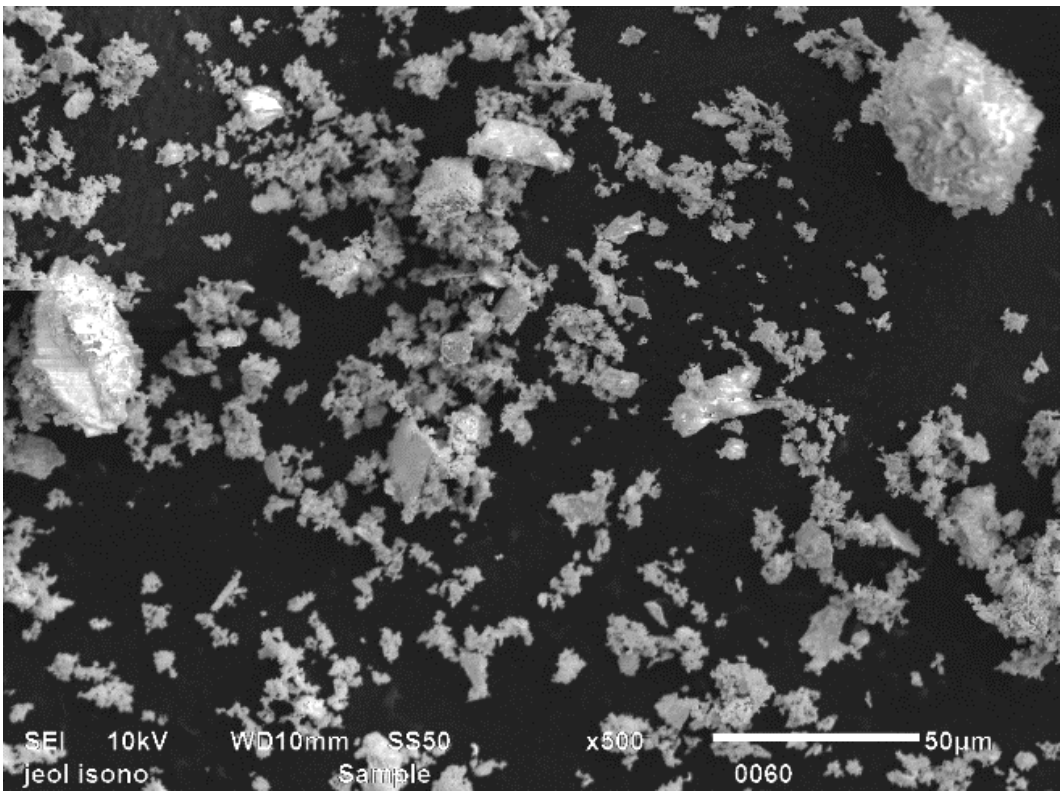
№	Қосылыс	Пик, *μm*	Спектр сызығының жартыені
1	$Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$	0,4729	0,8844
2	$Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$	0,5296	0,9199

Зерттеу нәтижесі бойынша қатты фазады әдіспен синтезделген манганиттердің ұнтақтары микроөлшемде таралатындығы анықталды [130].

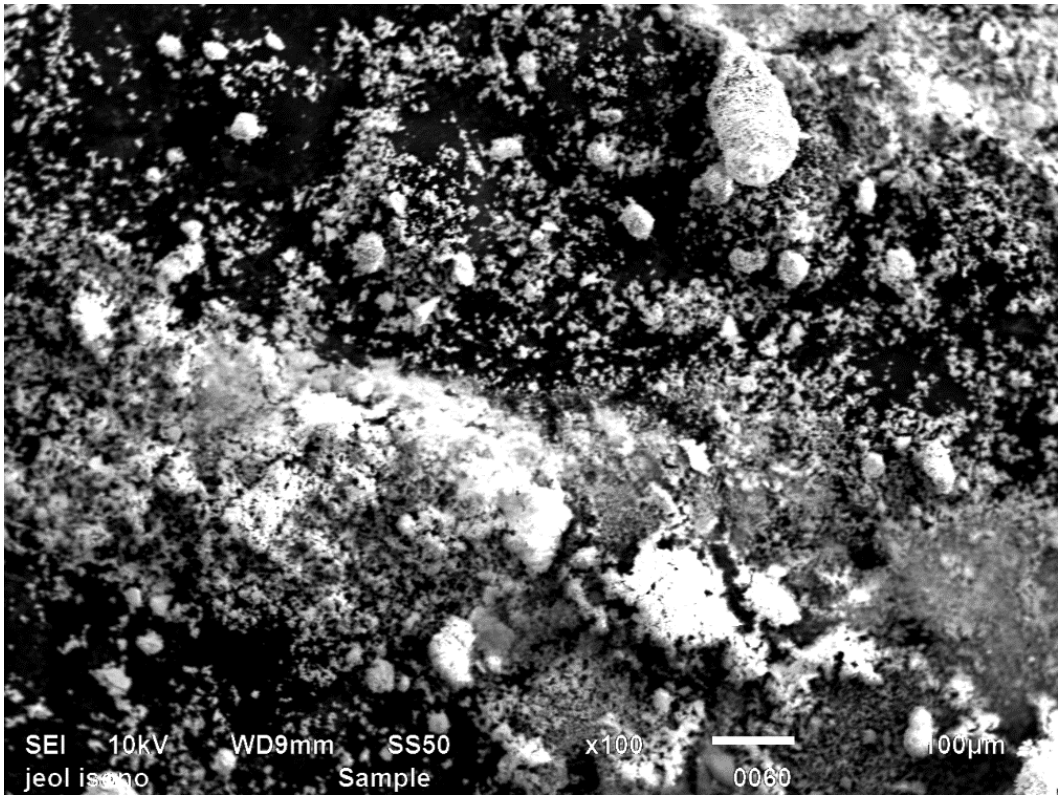
4.9 Күрделі висмутты диспрозий манганиттерін электронды микроскоп арқылы зерттеу мәліметтері

Золь-гель әдісімен интезделген манганиттердің үлгілерінің микроқұрылымдары сканерлейтін электрондық микроскоп көмегімен х10 000 дейін жақындатып және элементтік талдау жүргізу мүмкіндігімен зерттелді. Алынған үлгілердің фотосуреттері 39 – 40 – суреттерде көрсетілген.

Бұл допирлеу деңгейіне байланысты бөлшектердің мөлшерінің ұлғаюы үлгілердің балқу температурасының өзгеруімен байланысты, бұл сілтілі жер металдар катиондарының құрамының артуын азайтады. Хартон және т.б. (2002) деректері бойынша, бұл агломерация және бөлшектің өсуі әсерінен сұйық фазалық процестерге әкеліп соғады. Алынған үлгілердің беттік қабатында көрініп тұрғандай 1 – 100 мкм кристалдардан тұратын тығыз құрылымдар бар.

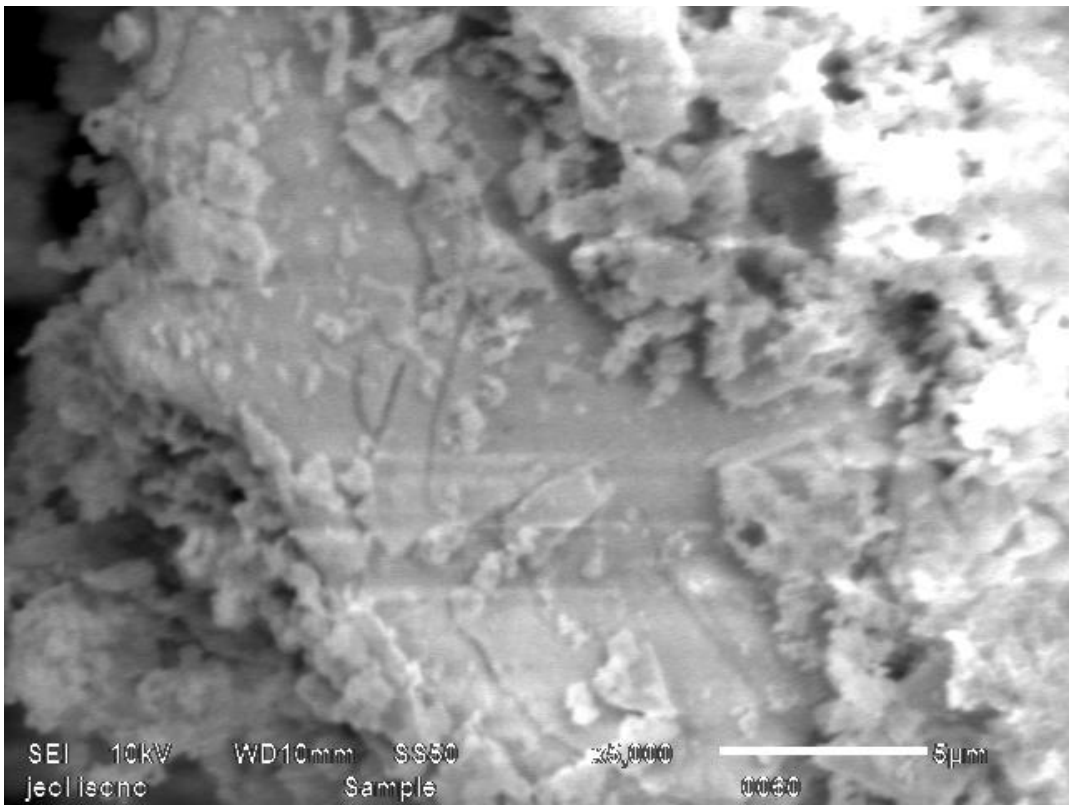


а) 100 есе ұлғайту

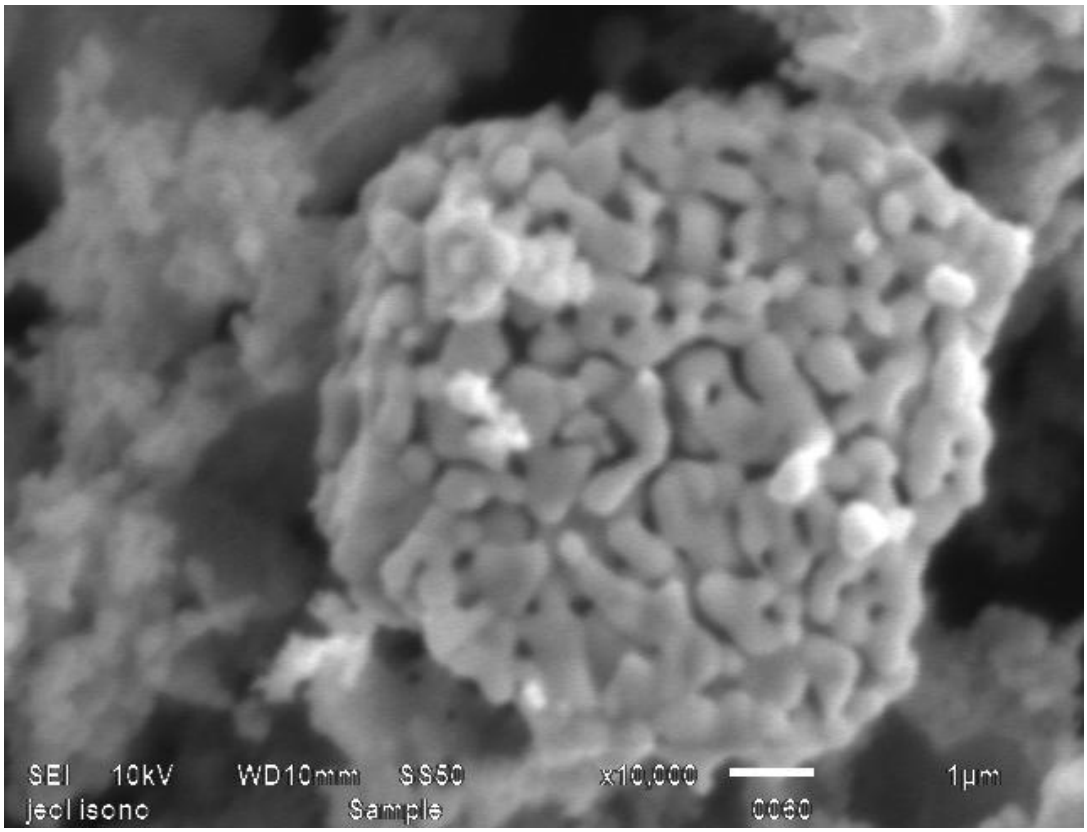


ә) 500 есе ұлғайту

Сурет 39 – Золь – гель әдісімен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің микросуреті, бет 1.

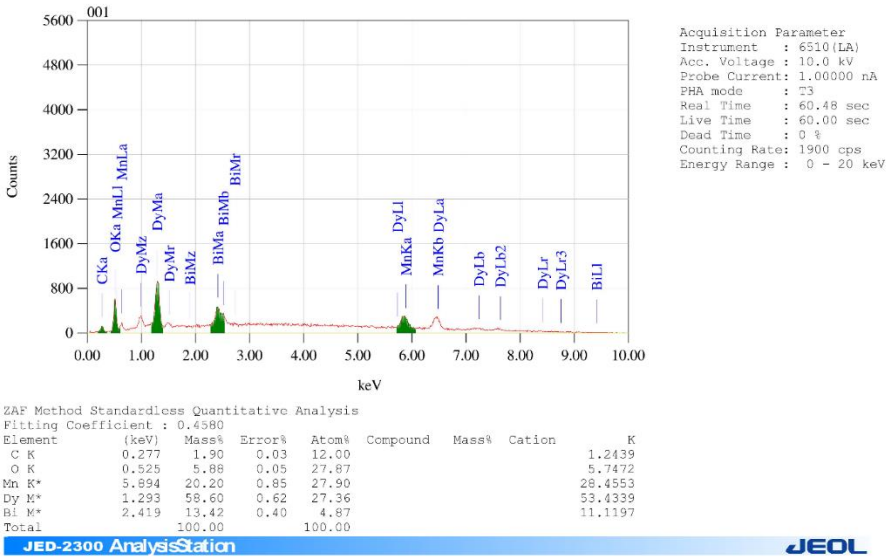


б) 5 000 есе ұлғайту



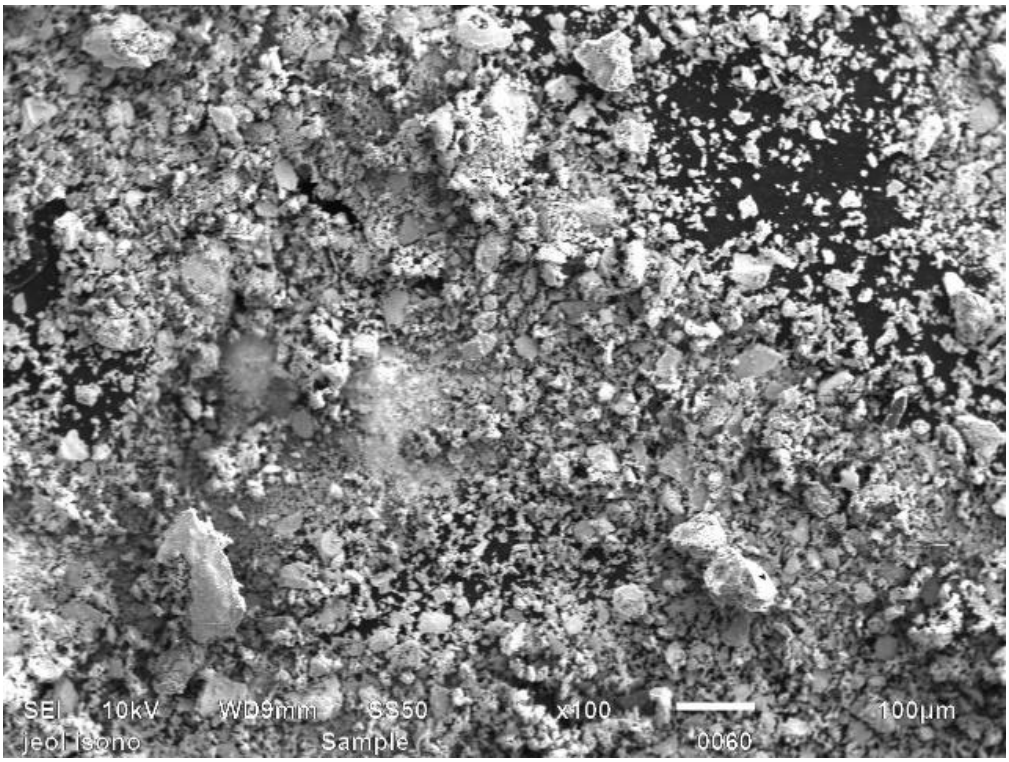
в) 10 000 есе ұлғайту

Сурет 39, бет 2.



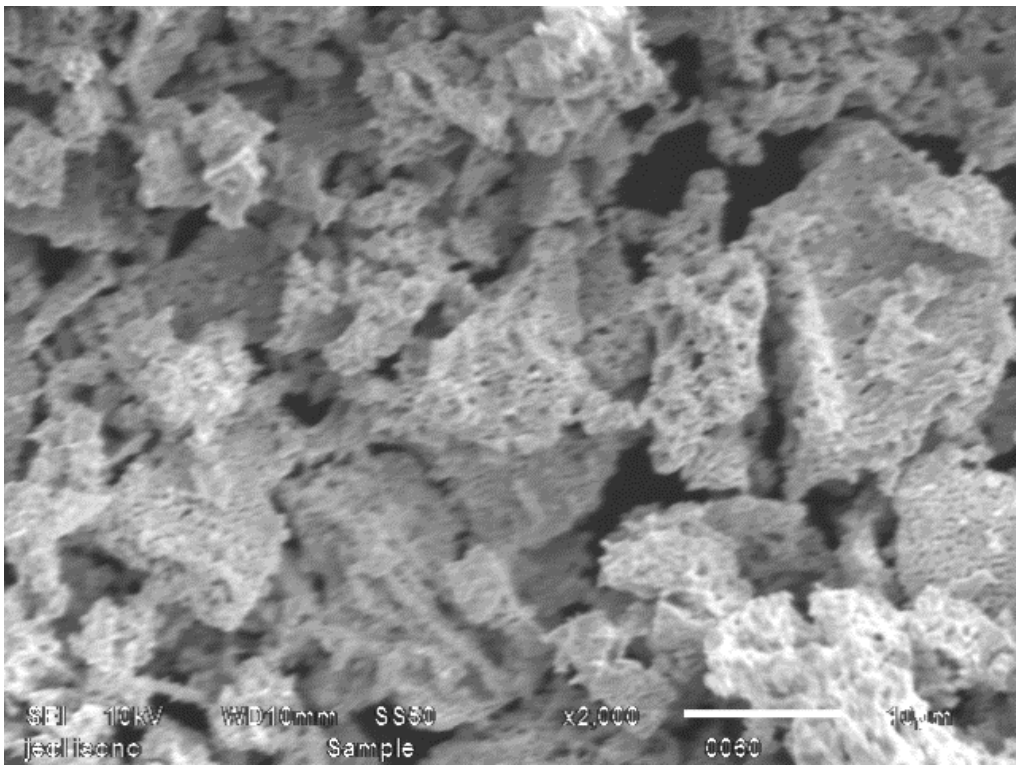
Сурет 40 – Золь – гель әдісімен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің құрамына сандық талдау – ЭДС микроанализ.

Цитратты - нитратты әдіспен синтезделген манганиттердің үлгілерінің микроқұрылымдары сканерлейтін электрондық микроскоп көмегімен х2000 дейін жақындатып және элементтік талдау жүргізу мүмкіндігімен зерттелді. Алынған үлгілердің фотосуреттері 41 – 42 – суреттерде көрсетілген.

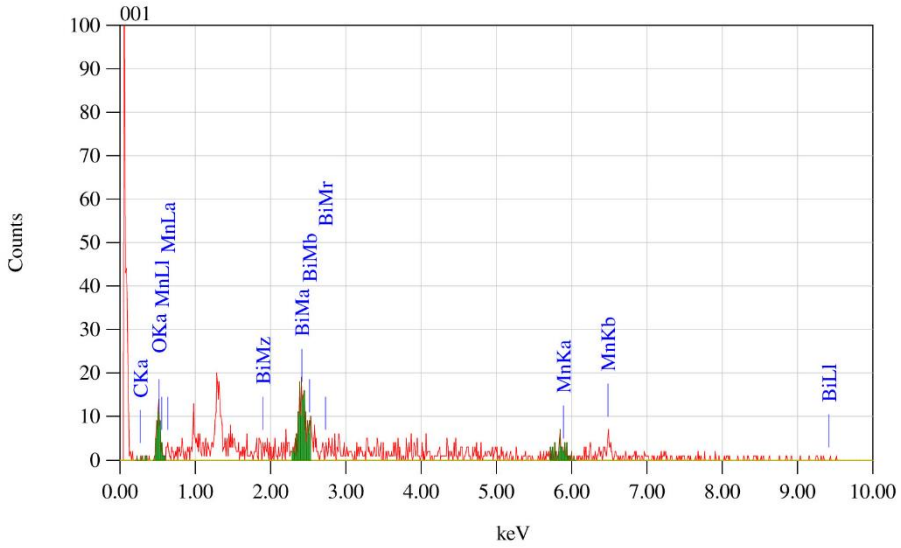


а) 100 есе ұлғайту

Сурет 41 – Цитратты - нитратты әдіспен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің микросуреті, бет 1



ә) 2000 есе ұлғайту
Сурет 41, бет 2



Acquisition Parameter
Instrument : 6510(LA)
Acc. Voltage : 10.0 kV
Probe Current: 1.00000 nA
PHA mode : T3
Real Time : 60.30 sec
Live Time : 60.00 sec
Dead Time : 0 %
Counting Rate: 120 cps
Energy Range : 0 - 20 keV

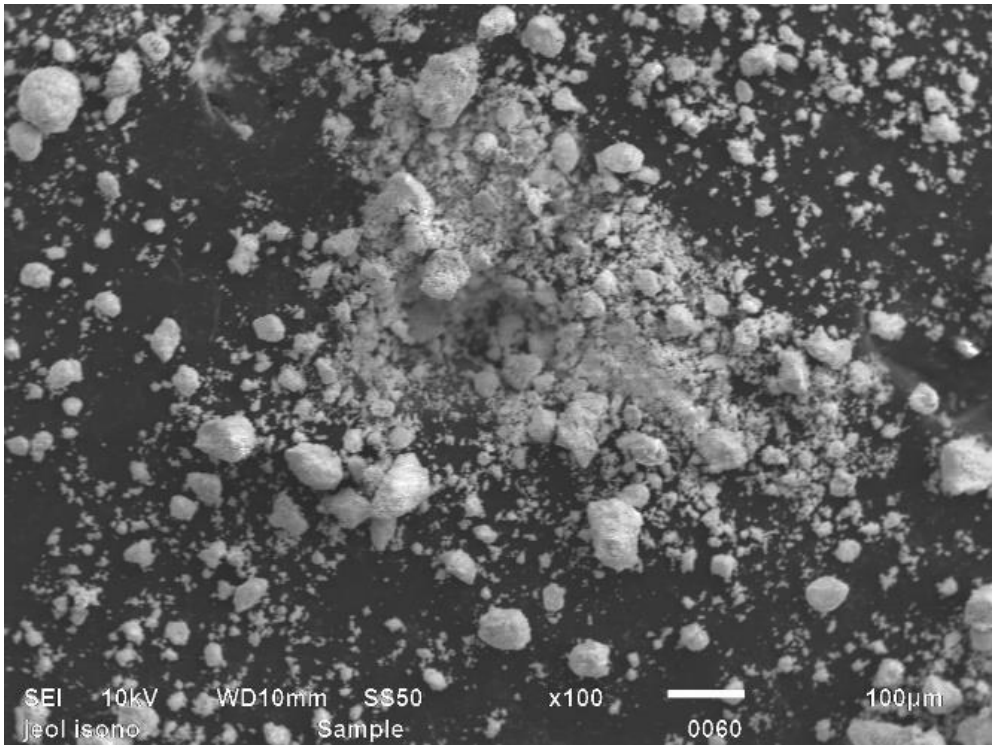
ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.9078

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	1.41	1.00	8.89				0.9543
O K	0.525	12.75	1.17	60.13				16.1425
Bi M*	2.419	85.83	11.06	30.98				82.9032
Total		100.00		100.00				

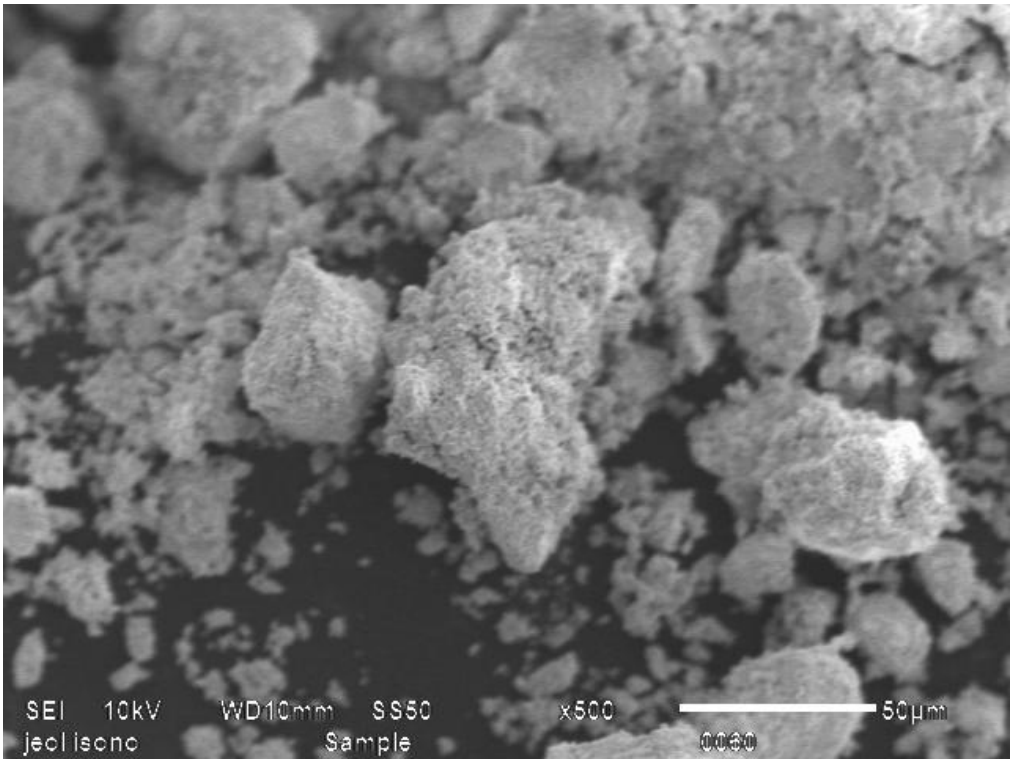
Сурет 42 – Цитратты - нитратты әдіспен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің құрамына сандық талдау – ЭДС микроанализ

Печини әдісімен синтезделген манганиттердің үлгілерінің микроқұрылымдары сканерлейтін электрондық микроскоп көмегімен х2000

дейін жақындатып және элементтік талдау жүргізу мүмкіндігімен зерттелді. Алынған үлгілердің фотосуреттері 43 – 50 – суреттерде көрсетілген.

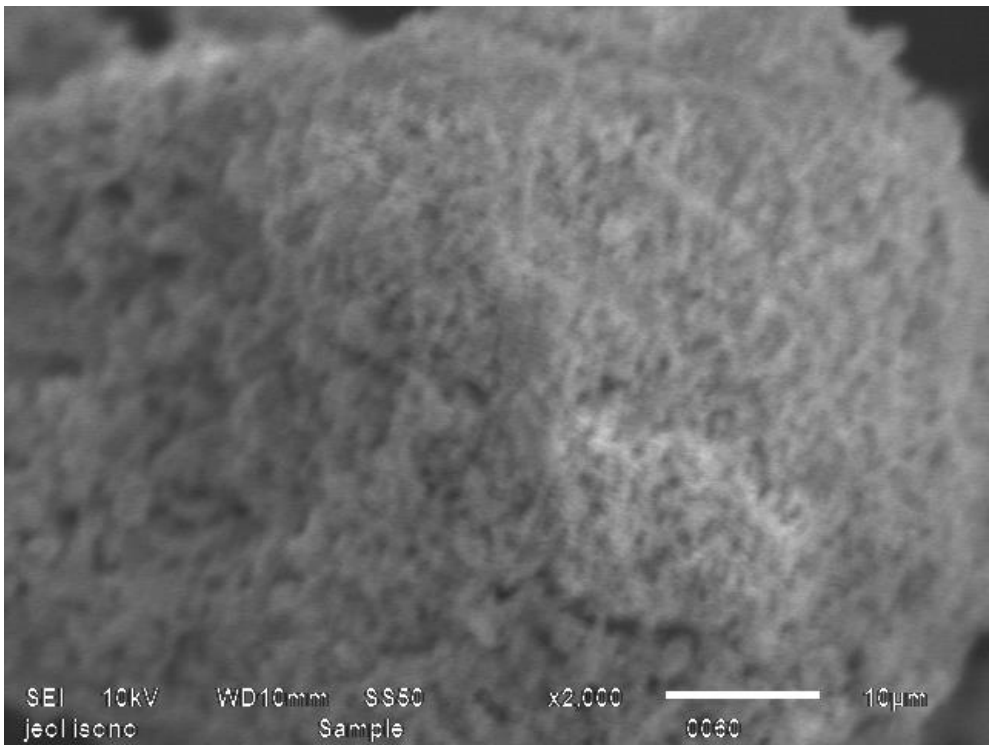


а) 100 есе ұлғайту

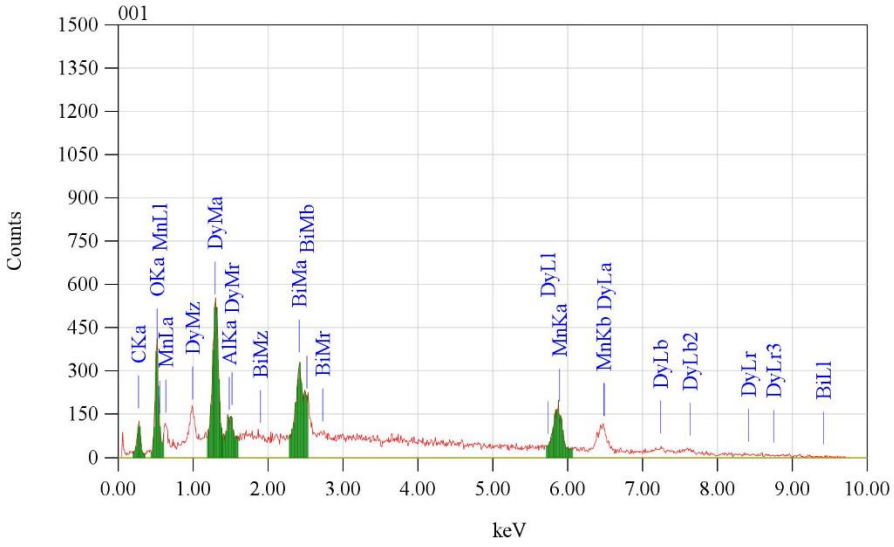


ә) 500 есе ұлғайту

Сурет 43 – Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің микросуреті, бет 1



б) 2000 есе ұлғайту
Сурет 43, бет 2

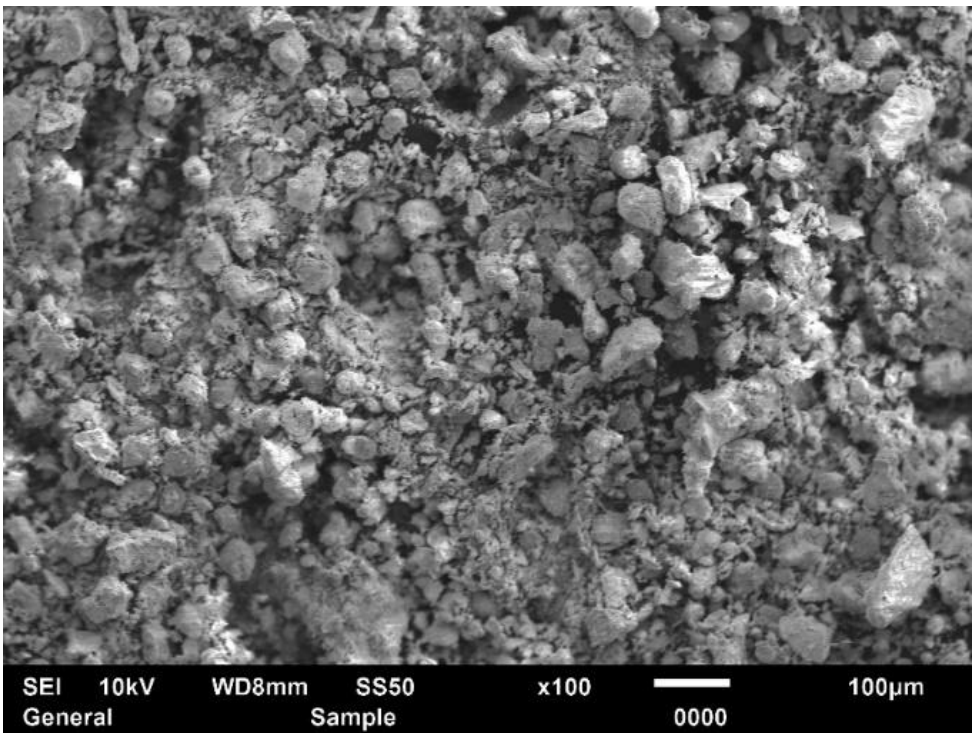


Acquisition Parameter
Instrument : 6510(LA)
Acc. Voltage : 10.0 kV
Probe Current: 1.00000 nA
PHA mode : T3
Real Time : 60.49 sec
Live Time : 60.00 sec
Dead Time : 0 %
Counting Rate: 940 cps
Energy Range : 0 - 20 keV

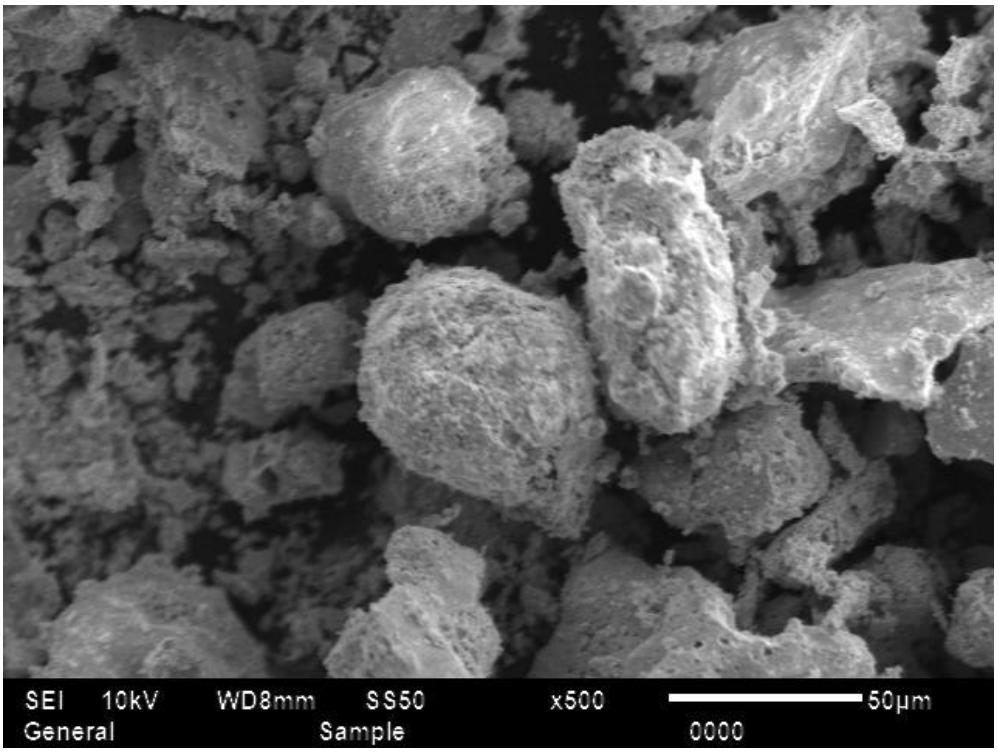
ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.4211

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	3.30	0.03	18.69				2.1409
O K	0.525	5.67	0.04	24.11				5.5673
Al K*	1.486	0.72	0.06	1.81				0.7361
Mn K*	5.894	23.21	0.71	28.73				32.4372
Dy M*	1.293	51.88	0.53	21.71				46.4201
Bi M	2.419	15.22	0.33	4.95				12.6984
Total		100.00		100.00				

Сурет 44 – Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің құрамына сандық талдау – ЭДС микроанализ

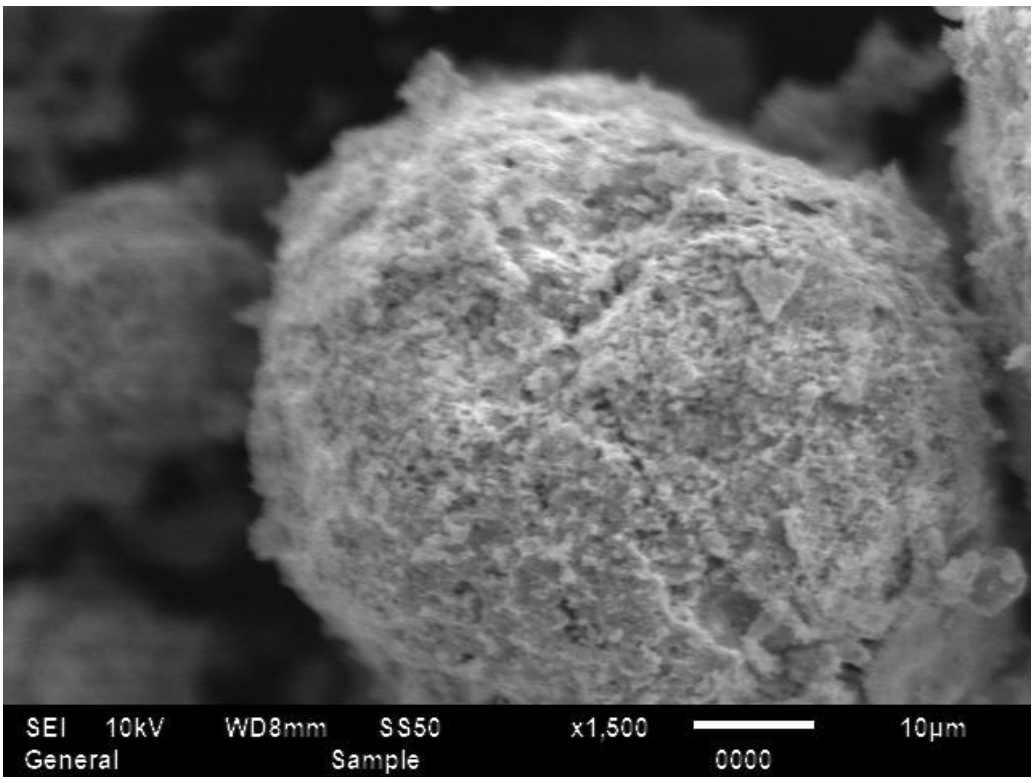


а) 100 есе ұлғайту

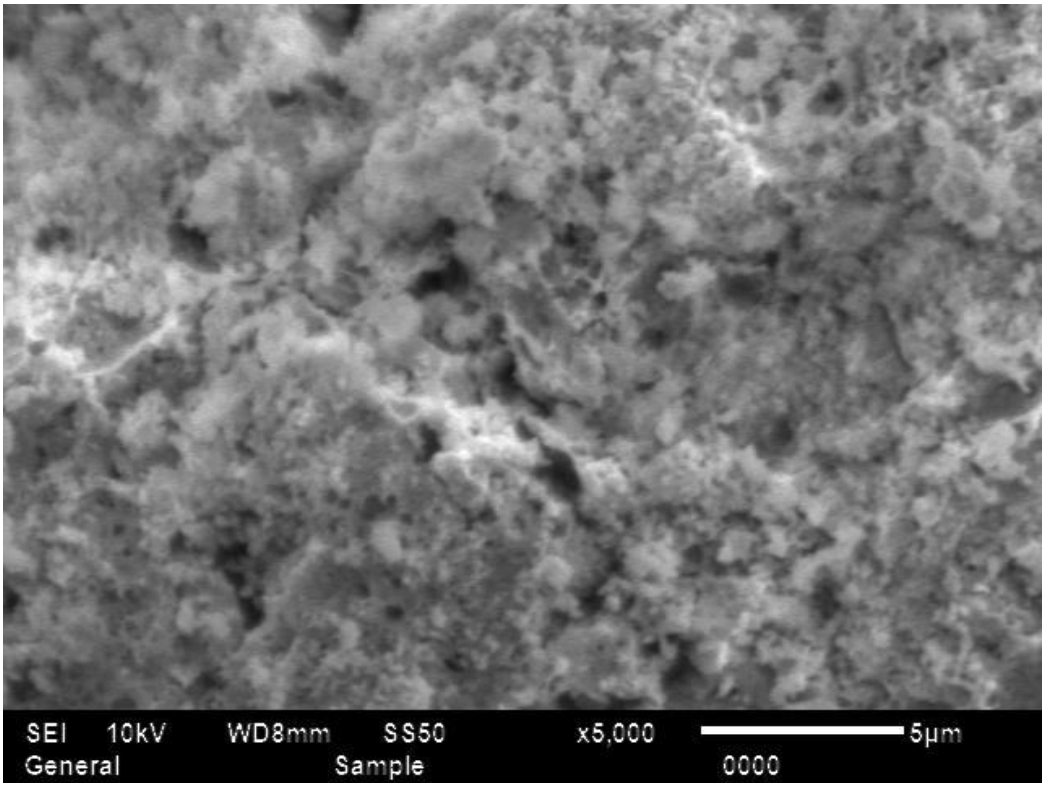


ә) 500 есе ұлғайту

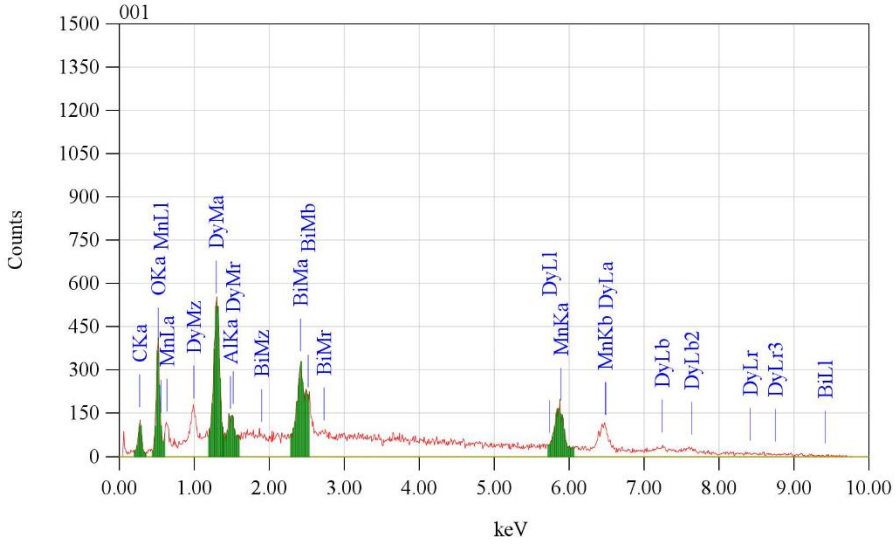
Сурет 45 – Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің микросуреті, бет 1



б) 1500 есе ұлғайту



в) 5 000 есе ұлғайту
Сурет 45, бет 2

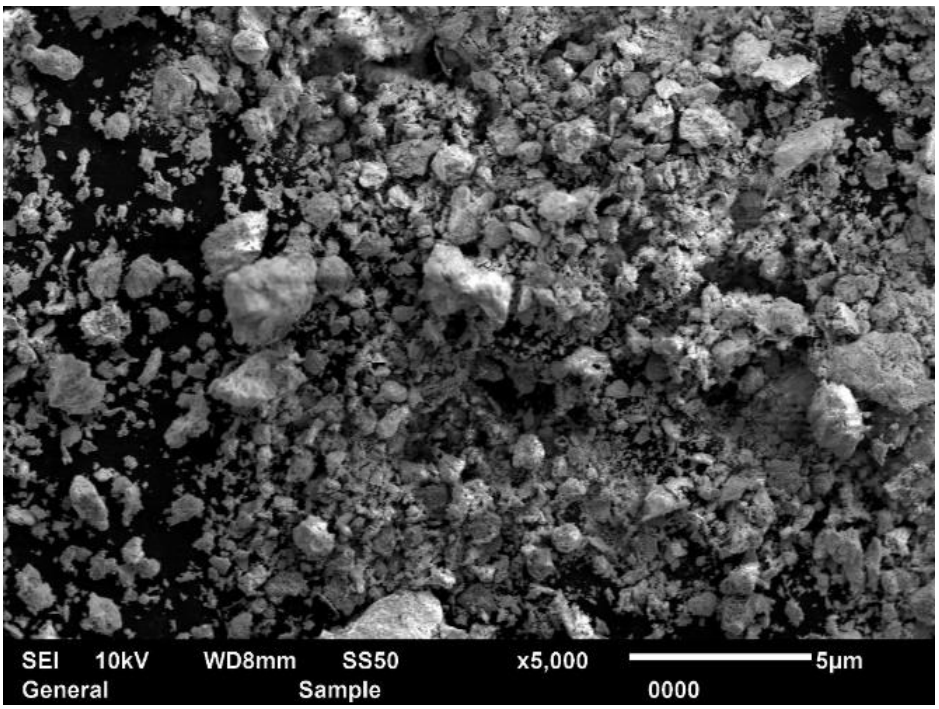



```
Acquisition Parameter
Instrument    : 6510(LA)
Acc. Voltage  : 10.0 kV
Probe Current: 1.00000 nA
PHA mode      : T3
Real Time     : 60.49 sec
Live Time     : 60.00 sec
Dead Time     : 0 %
Counting Rate: 940 cps
Energy Range :  0 - 20 keV
```

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.4211

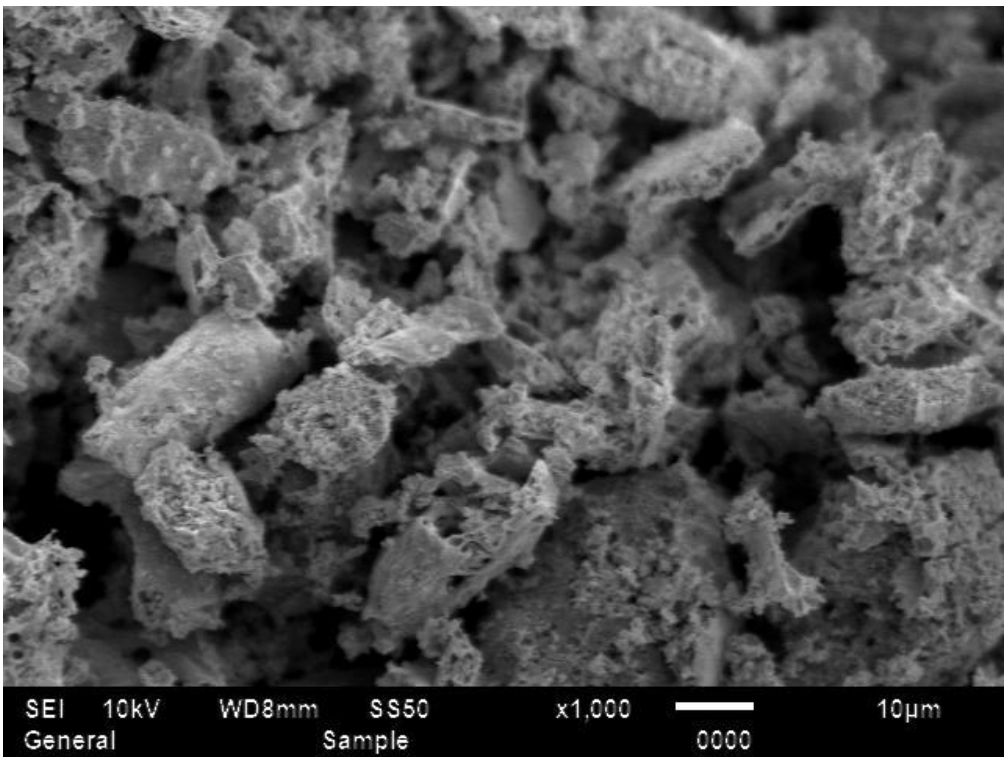
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	3.30	0.03	18.69				2.1409
O K	0.525	5.67	0.04	24.11				5.5673
Al K*	1.486	0.72	0.06	1.81				0.7361
Mn K*	5.894	23.21	0.71	28.73				32.4372
Dy M*	1.293	51.88	0.53	21.71				46.4201
Bi M	2.419	15.22	0.33	4.95				12.6984
Total		100.00		100.00				

Сурет 46 – Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің құрамына сандық талдау – ЭДС микроанализ

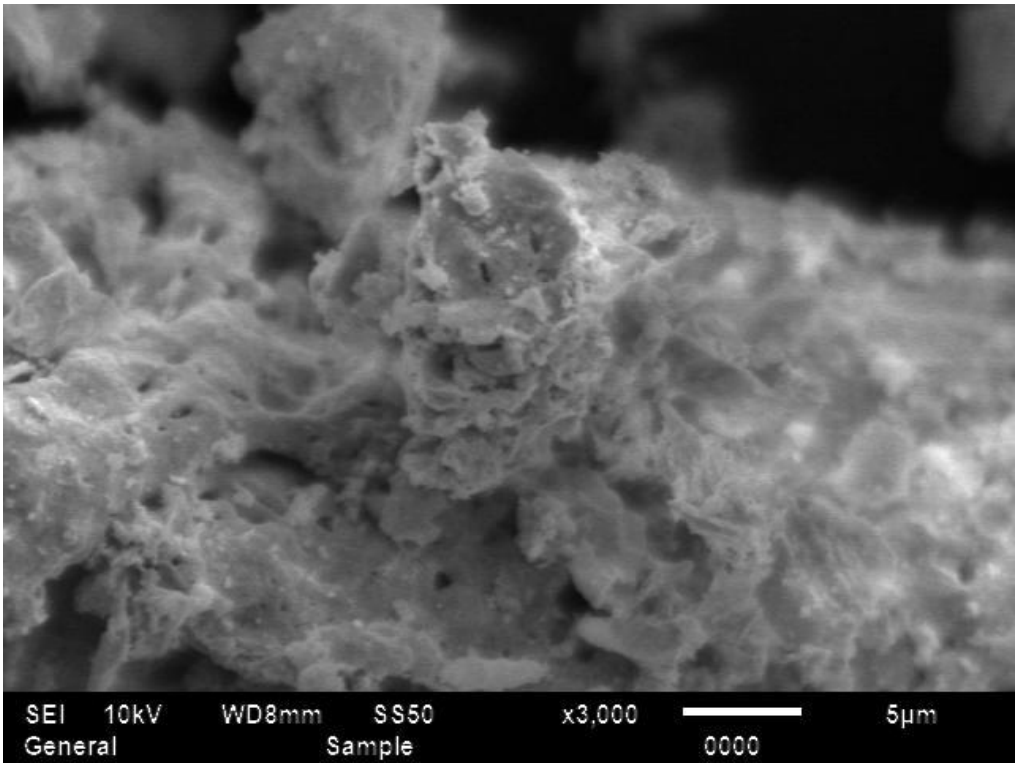


а) 100 есе ұлғайту

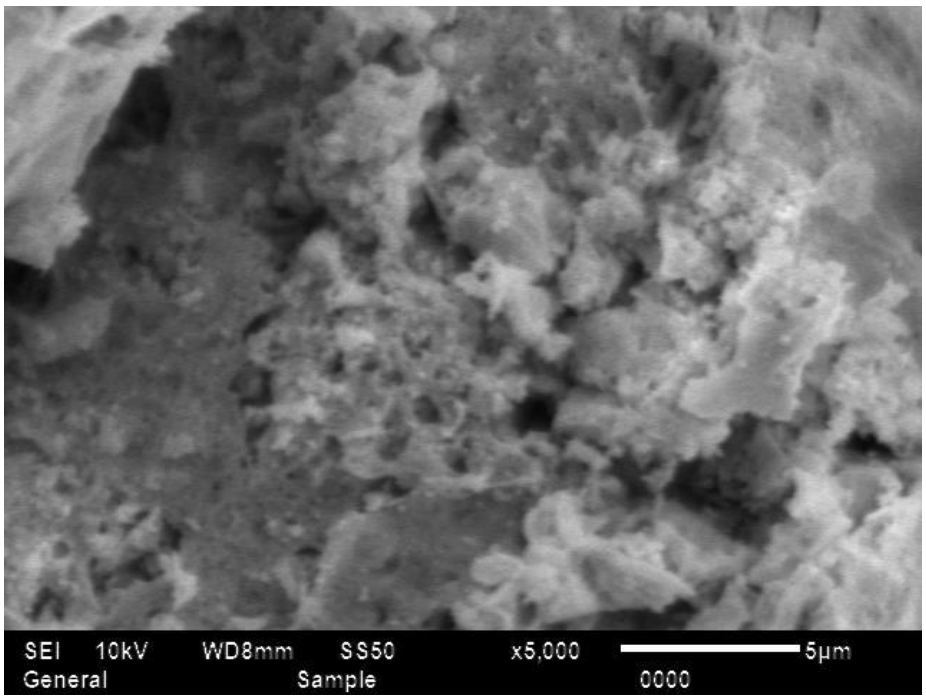
Сурет 47 – Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.3}Dy_{0.7}MnO_3$ манганитінің микросуреті, бет 1



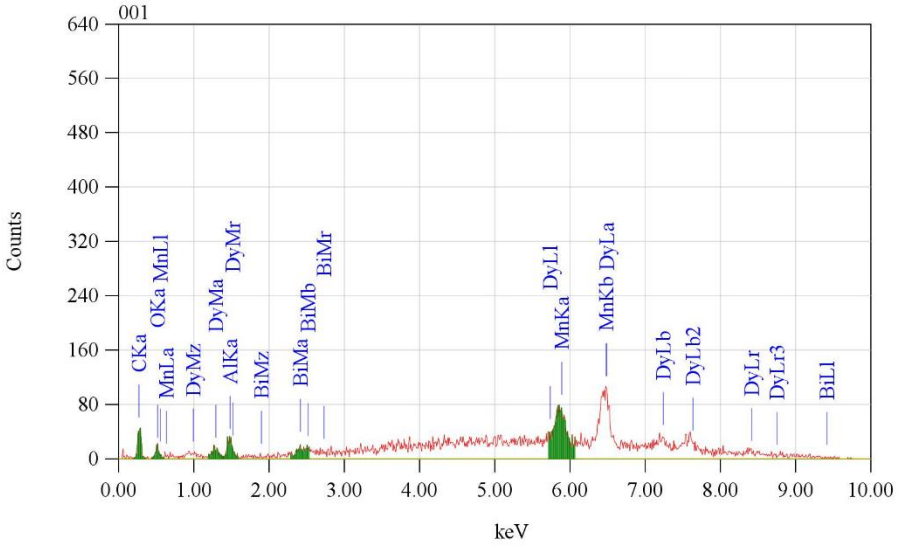
ә) 100 есе ұлғайту



б) 3000 есе ұлғайту
Сурет 47, бет 2



в) 5 000 есе ұлғайту
Сурет 47, бет 3

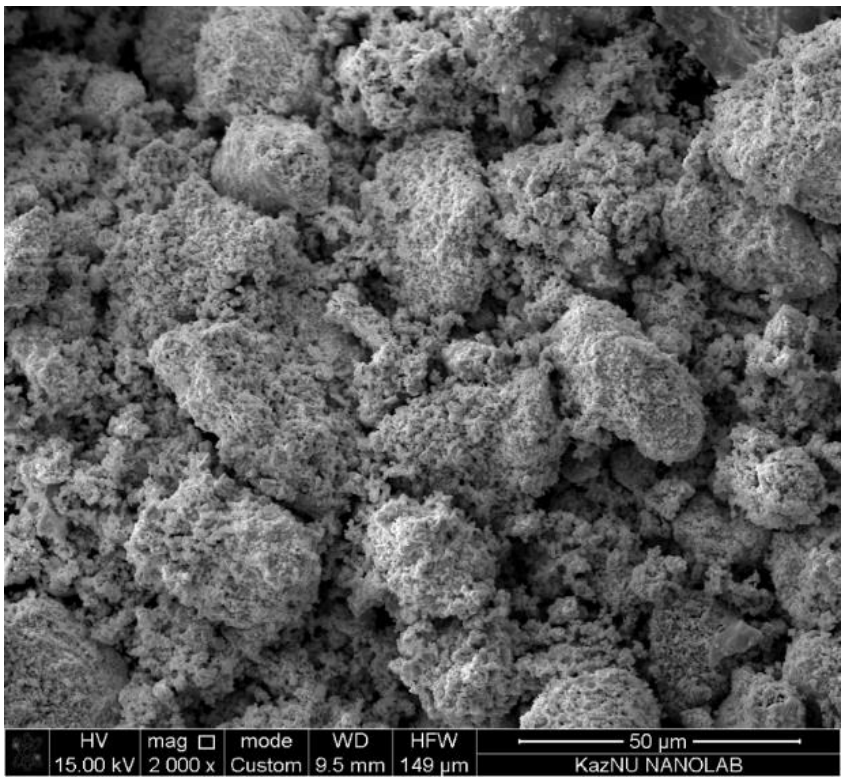



```
Acquisition Parameter
Instrument    : 6510(LA)
Acc. Voltage  : 10.0 kV
Probe Current: 1.00000 nA
PHA mode      : T3
Real Time     : 60.13 sec
Live Time     : 60.00 sec
Dead Time     : 0 %
Counting Rate: 293 cps
Energy Range :  0 - 20 keV
```

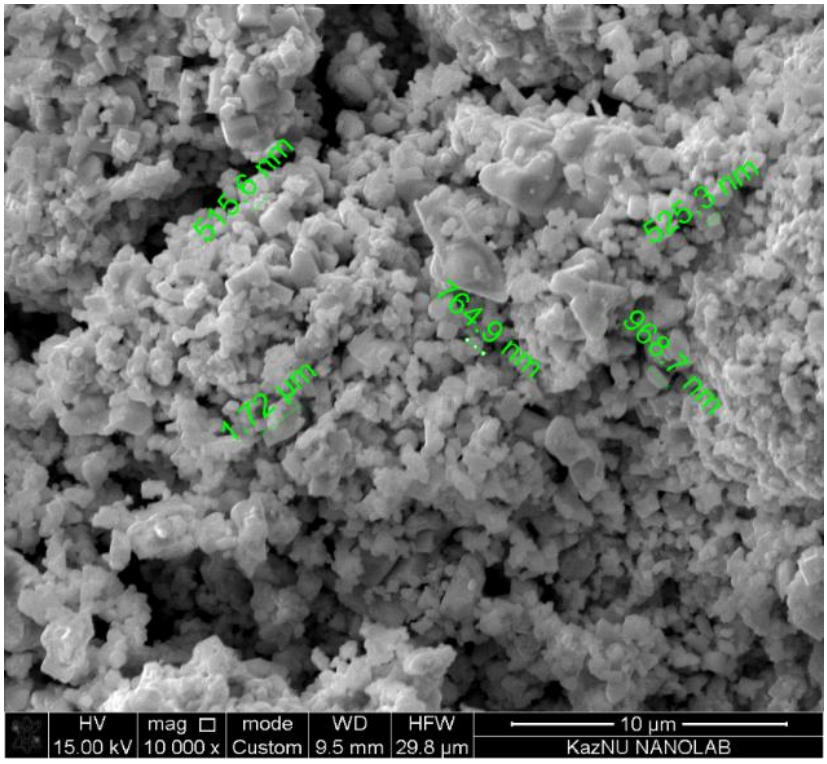
ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.6343

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
H K								
C K	0.277	12.20	0.08	39.40				6.8200
O K	0.525	2.02	0.11	4.91				1.8120
F K								
Al K	1.486	2.48	0.16	3.57				2.3850
Mn K	5.894	69.52	2.24	49.09				79.4305
Dy M	1.293	8.92	1.88	2.13				5.8459
Bi M	2.419	4.86	0.94	0.90				3.7066
Total		100.00		100.00				

Сурет 48 – Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.3}Dy_{0.7}MnO_3$ манганитінің құрамына сандық талдау – ЭДС микроанализ

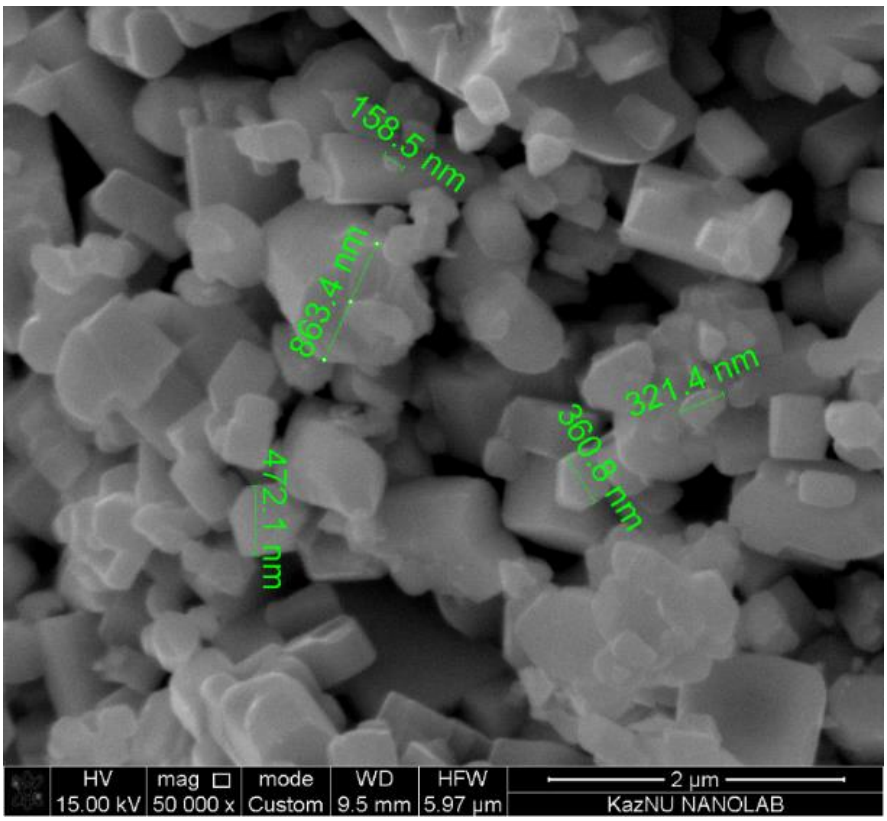


а) 2 000 есе ұлғайту

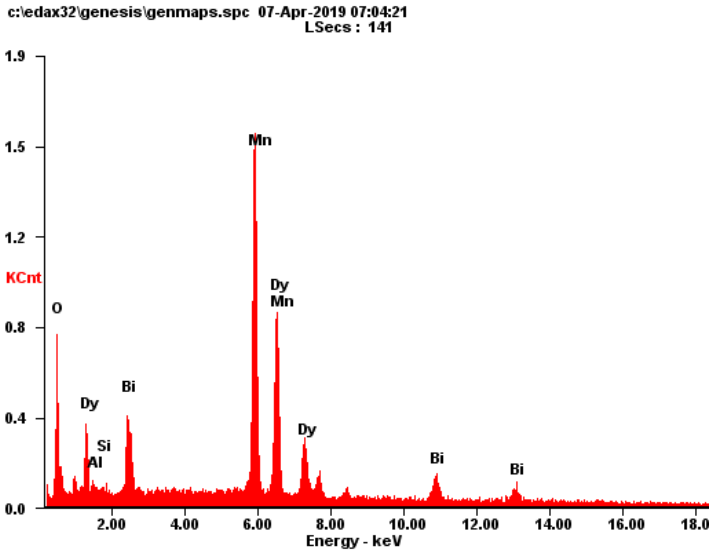


ә) 10 000 есе ұлғайту

Сурет 49 – Печини әдісімен синтезделген Bi0.4Dy0.6MnO3 манганитінің микросуреті, бет 1



б) 50 000 есе ұлғайту
Сурет 49, бет 2



Element	*Wt%*	*At%*
OK	17.07	54.75
AlK	0.53	1.07
SiK	0.43	0.84
MnK	19.54	25.54
DyL	34.64	11.44
BiL	29.67	6.36
Matrix	Correction	ZAF

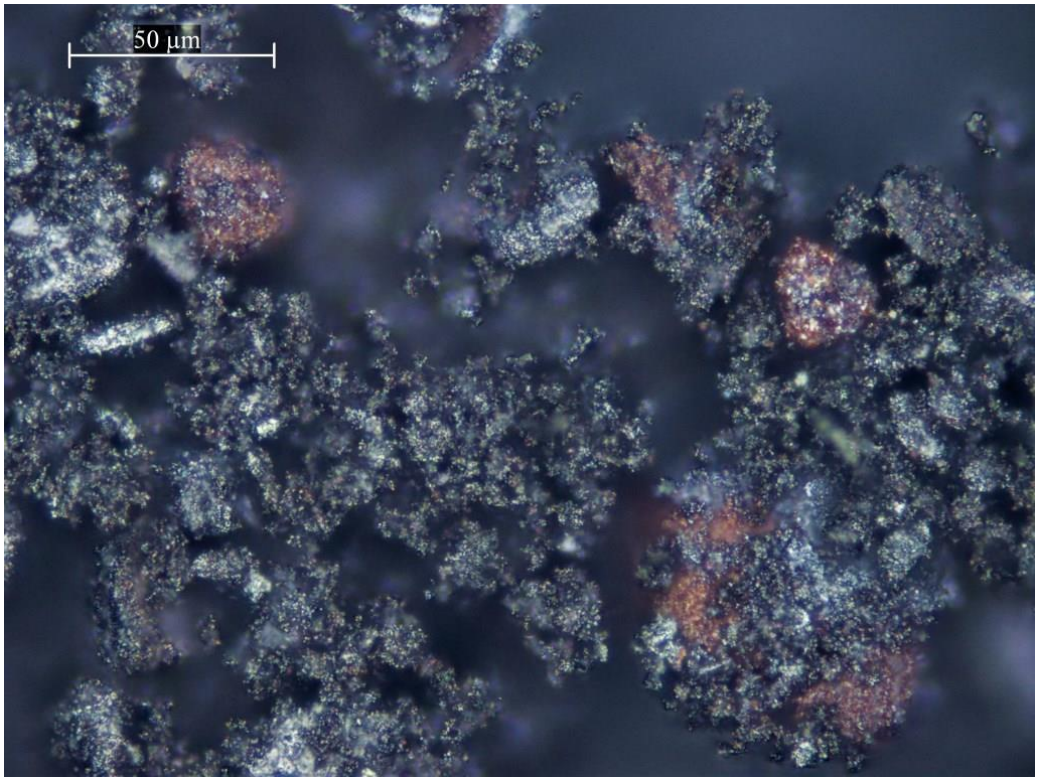
Сурет 50 – Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.4}Dy_{0.6}MnO_3$ манганитінің құрамына сандық талдау – ЭДС микроталдауы

Электрондық-сканерлеу микроскопында орындалған элементтік талдау (43 – 50 – сурет) нәтижесі бойынша элементтердің атомдық үлесі $Bi_xDy_{1-x}MnO_3$ (x = 0.1, 0.5) формуласына сәйкес келеді. 43 – 50 – суреттерде көрсетілгендей, Печини әдісімен алынған ұнтақтар, іс жүзінде монодисперсті. Бұл әдістің үлкен артықшылығы болып табылады.

Электрондық-сканерлеу микроскопында жүргізілген талдау нәтижесінде золь-гель және цитратты – нитратты әдістермен синтезделген манганиттердің ұнтақтары микроөлшемде таралған, ал Печини әдісіне келетін болсақ, x=1 болғанда микроөлшемге ие, ал x – тің мәні жоғарылаған сайын наноөлшемге ие болатындығы анықталды.

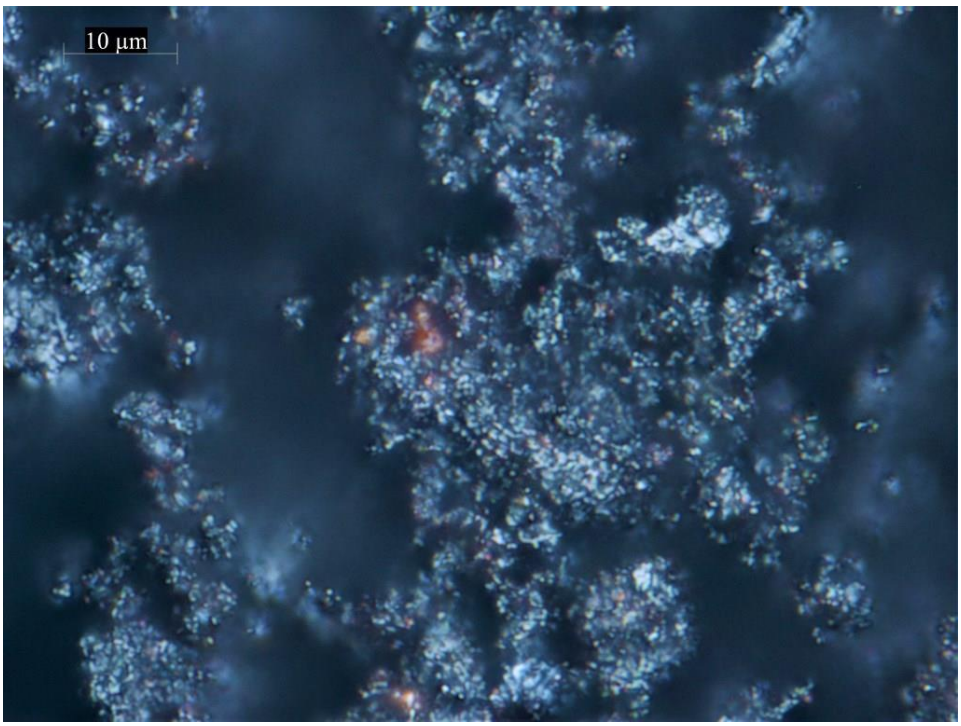
4.10 Күрделі висмутты диспрозий манганиттерінің беттік морфологиясын зерттеу нәтижелері

51 – суретте қатты фазалы әдіс арқылы алынған $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганиті ұнтақтарының Leica DM6000M – металлография және материалтануға арналған автоматтандырылған ғылыми – зерттеу микроскобында түсірілген беттік қабатының топографиясы келтірілген.

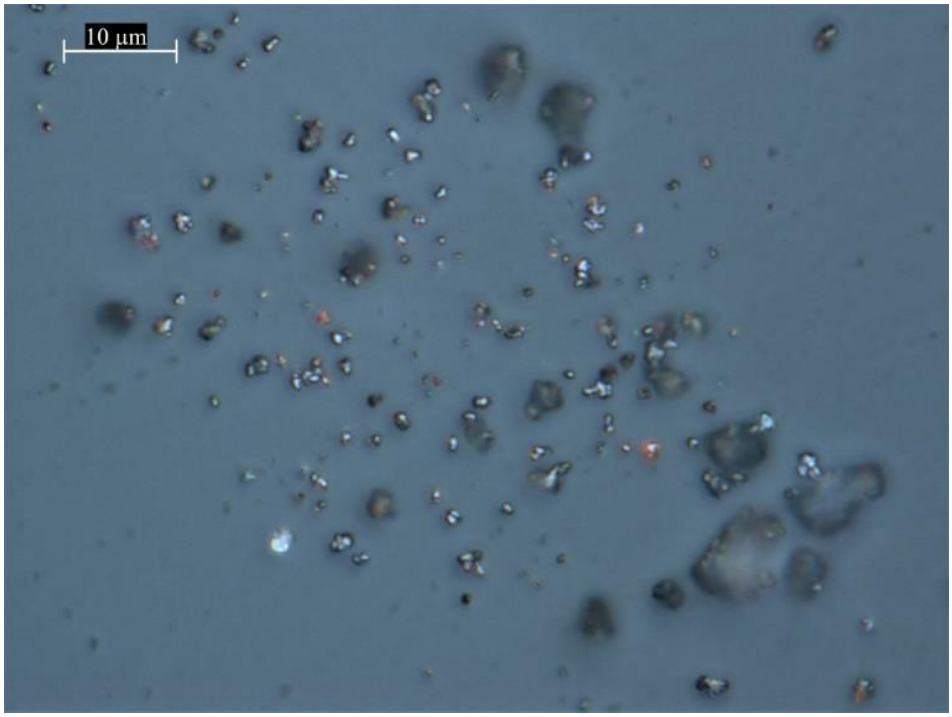


а) 50 есе ұлғайту

Сурет 51 – Қатты фазалы әдіспен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің беттік қабатының топографиясы, бет 1

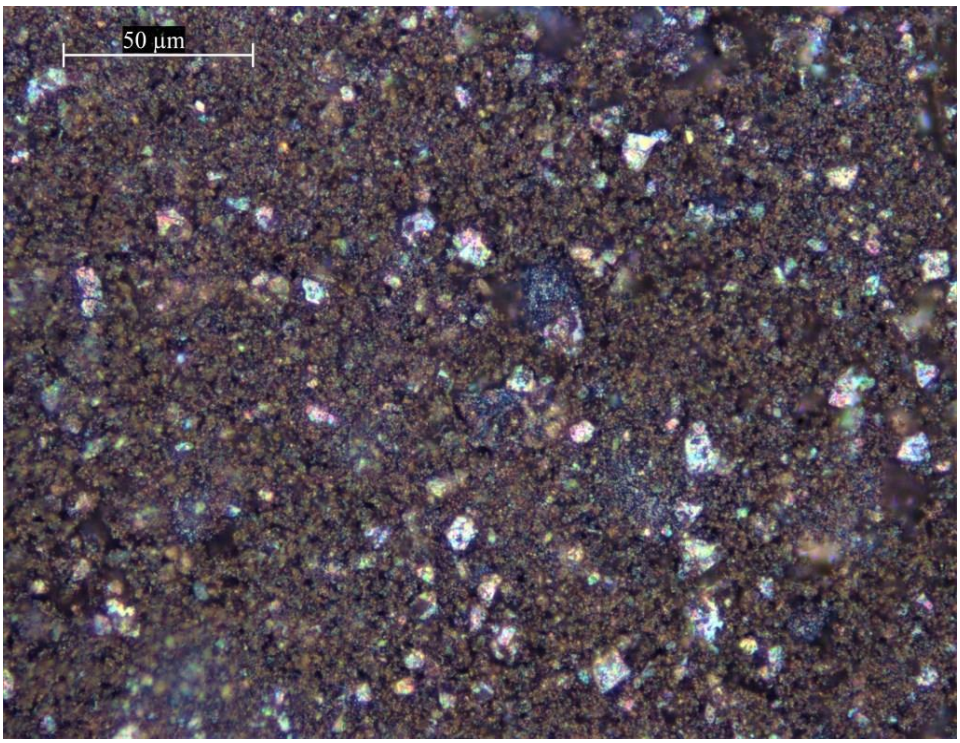


ә) 100 есе ұлғайту

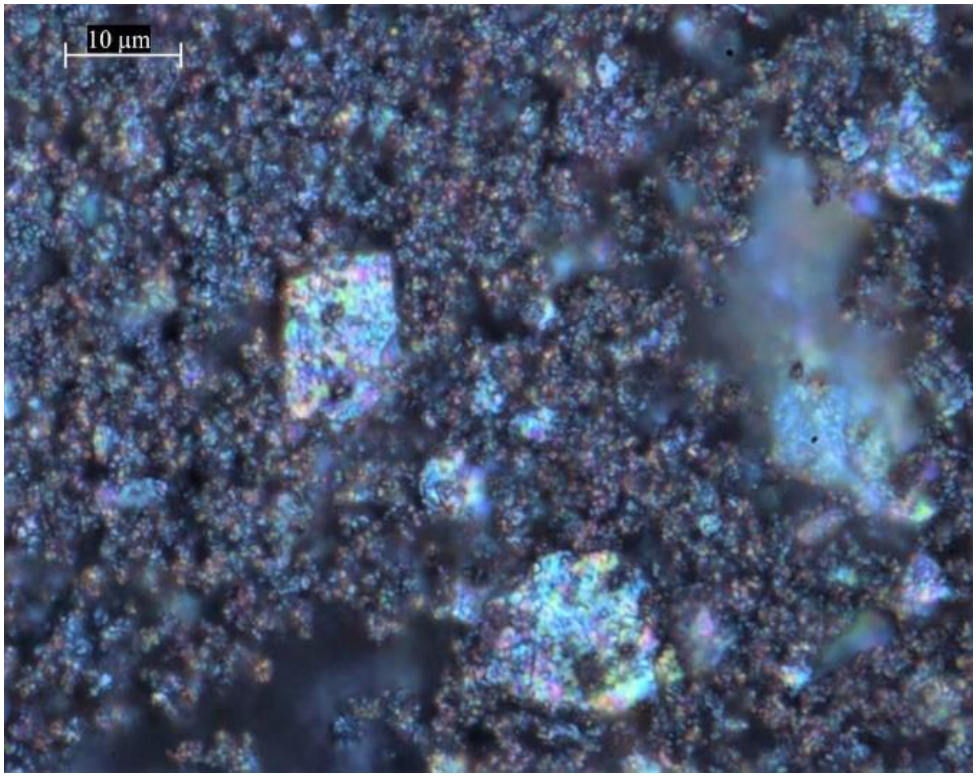


б) 150 есе ұлғайту
Сурет 51, бет 2

Золь – гель әдісі арқылы алынған $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганиті ұнтақтарының Leica DM6000M – металлография және материалтануға арналған автоматтандырылған ғылыми-зерттеу микроскобында түсірілген беттік қабаты 52 – суретте келтірілген.

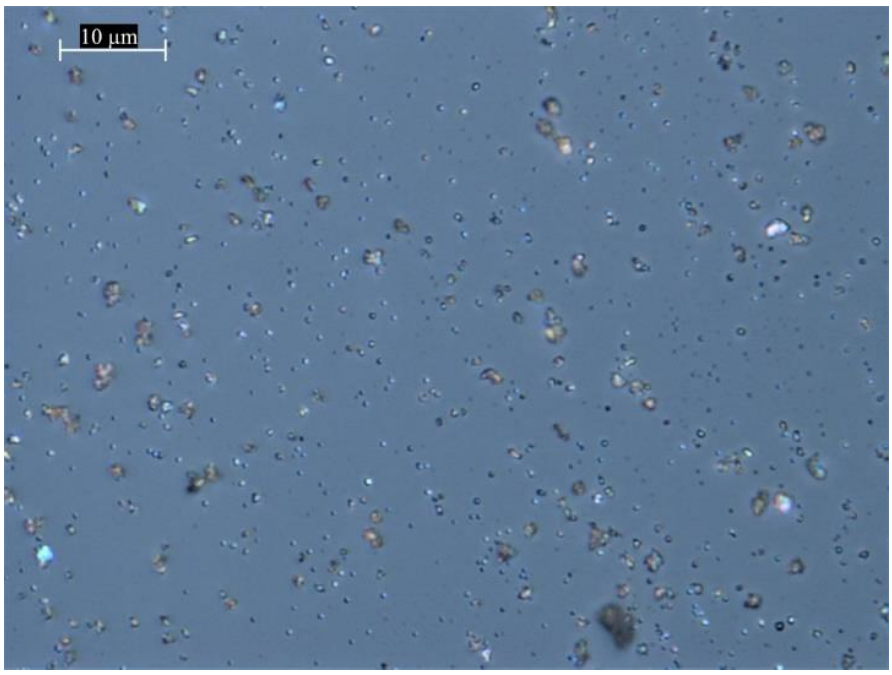


а) 50 есе ұлғайту



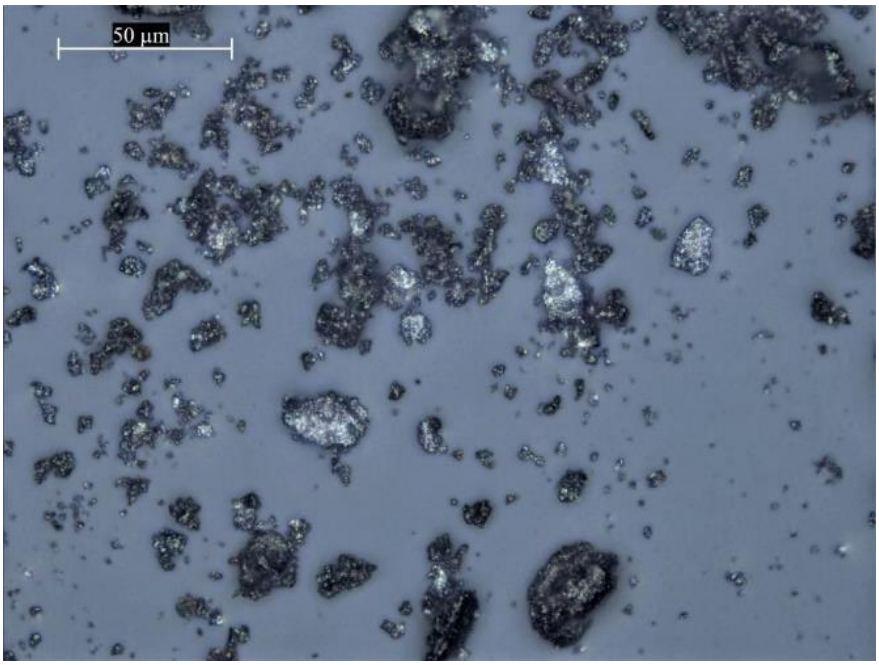
ә) 100 есе ұлғайту

Сурет 52 – Золь – гель әдісімен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің беттік қабатының топографиясы, бет 1



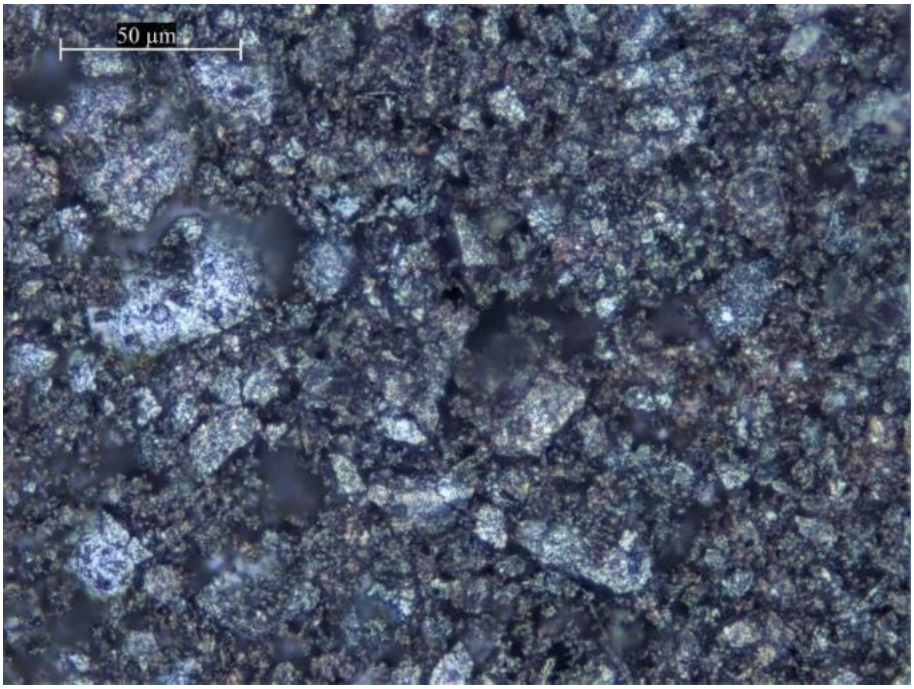
с) 150 есе ұлғайту
Сурет 52, бет 2

Цитраты – нитратты әдіс арқылы алынған $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганиті ұнтақтарының Leica DM6000M – металлография және материалтануға арналған автоматтандырылған ғылыми-зерттеу микроскобында түсірілген беттік қабаты 53 – суретте келтірілген.

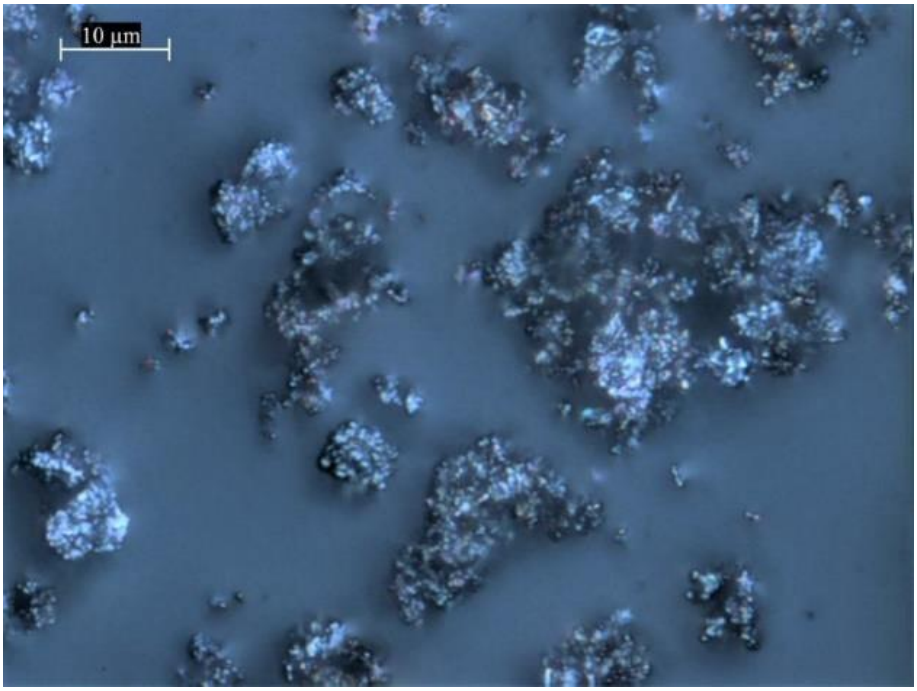


а) 50 есе ұлғайту

Сурет 53 – Цитраты – нитратты әдіспен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің беттік қабатының топографиясы, бет 1

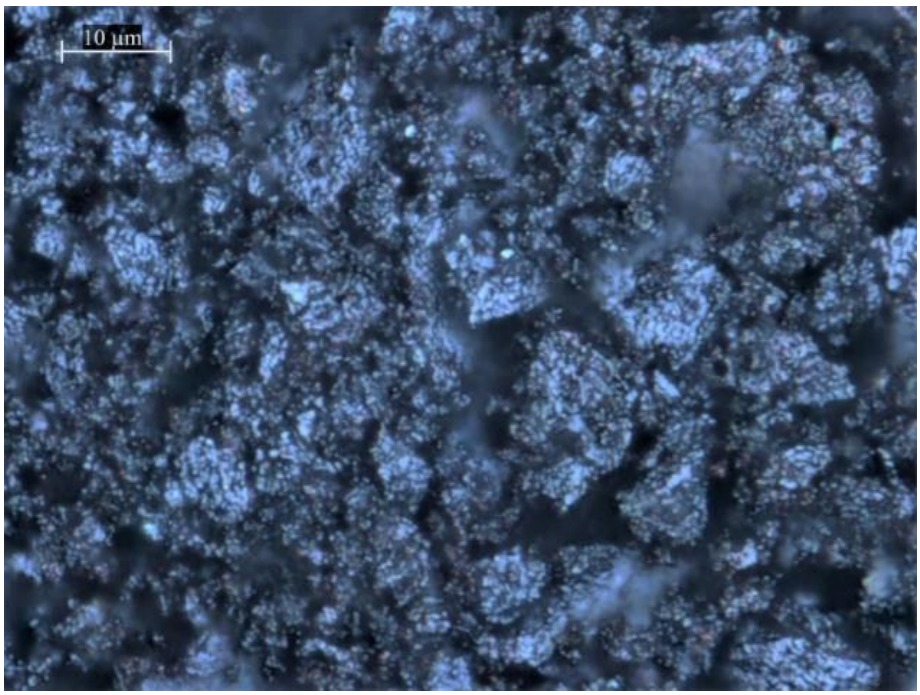


ә) 100 есе ұлғайту



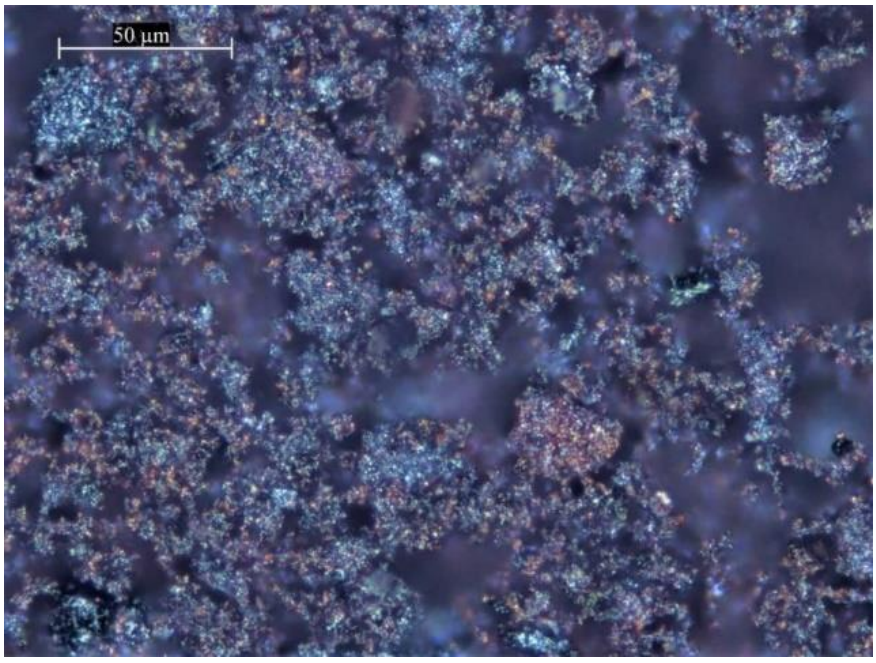
б) 200 есе ұлғайту

Сурет 53, бет 2



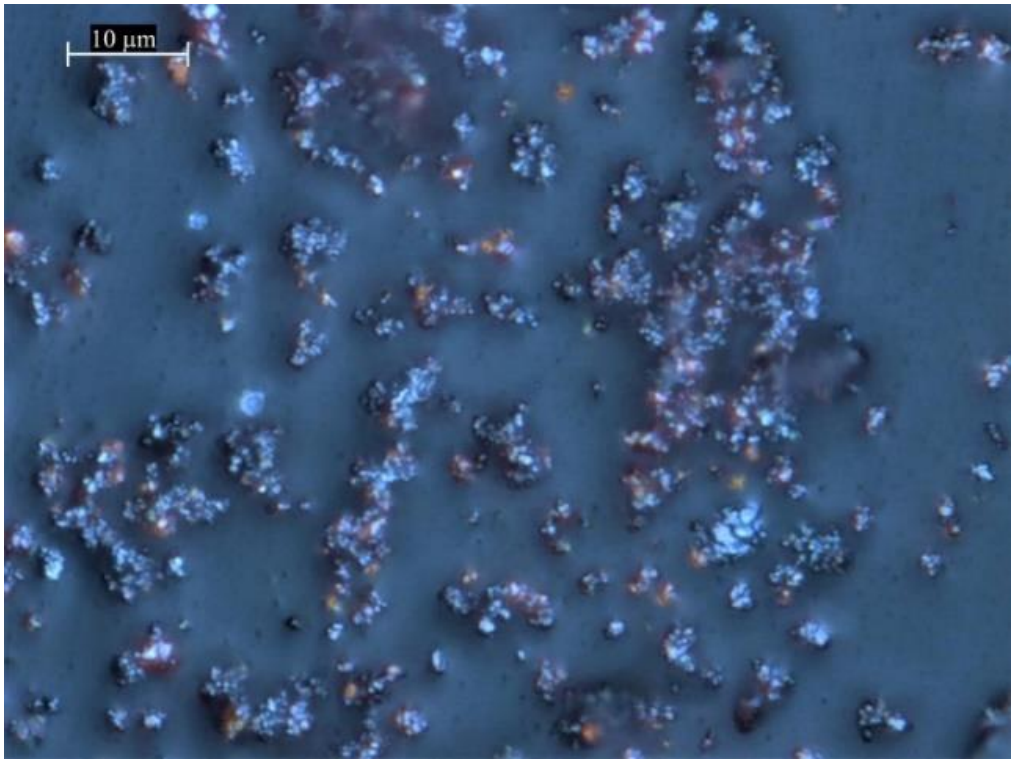
в) 300 есе ұлғайту
Сурет 53, бет 3

Печини әдісі арқылы алынған $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганиті ұнтақтарының Leica DM6000M – металлография және материалтануға арналған автоматтандырылған ғылыми-зерттеу микроскобында түсірілген беттік қабаты 54 – суретте келтірілген.

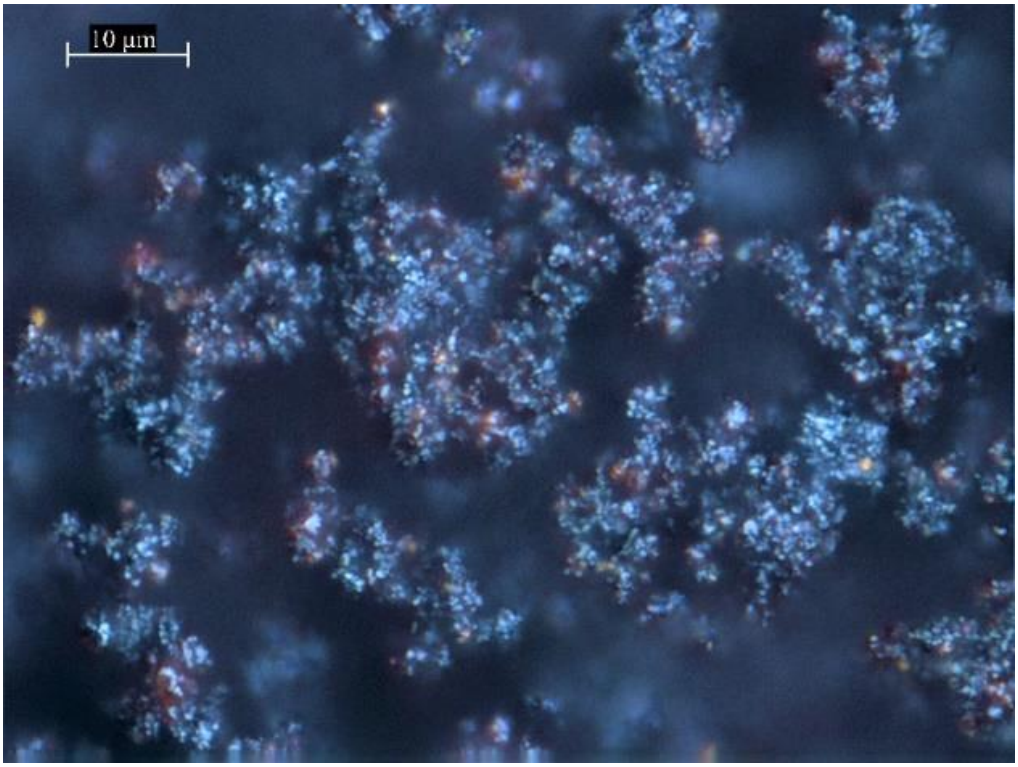


а) 50 есе ұлғайту

Сурет 54 – Цитраты – нитратты әдіспен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің беттік қабатының топографиясы, бет 1



ә) 100 есе ұлғайту



б) 150 есе ұлғайту
Сурет 54, бет 2

Оптикалық микроскопия әдісімен қатты фазалы әдіс, золь-гель және цитраты – нитратты әдістермен алынған висмутты диспрозий манганиттерінің нано-/ микроқұрылымы зерттелді. Зерттеу нәтижесінде синтез жағдайының өзгеруі висмут және дипрозийдің аралас оксиді манганит ұнтақтарының топографиялық құрамының өзгеруі орын алады. Қатты фазалы әдіспен синтезделген манганит үлгілерінің беті эллипс тәрізді дәндерден тұратындығы анықталды. Ал золь-гель және цитратты – нитратты әдістермен синтезделген манганиттер үшін күрделі текстуралық композицияның нәтижесі бөлшектердің көлденең және тік өлшемдерінің кең таралуы болып табылады.

4.11 Термиялық талдау нәтижелері

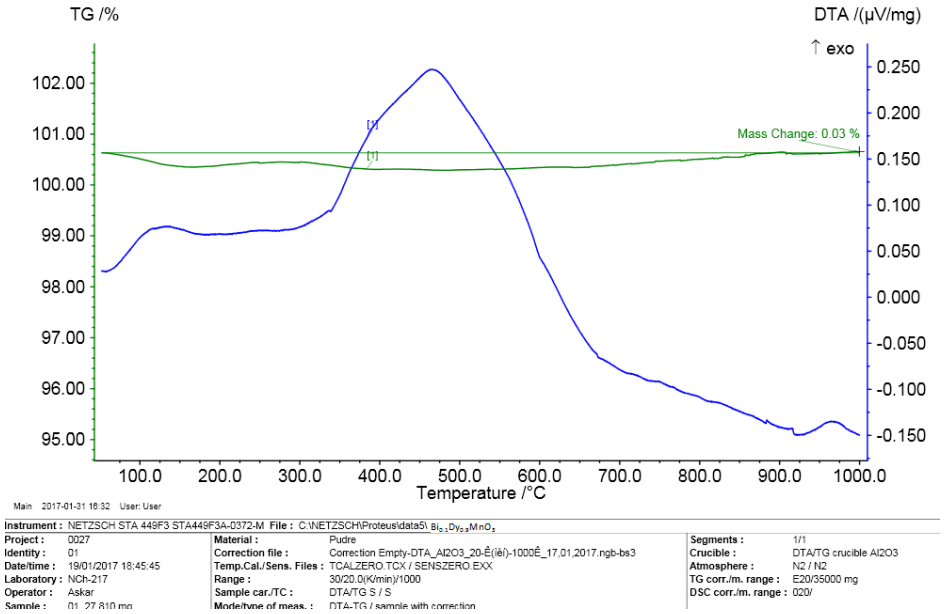
Фазалық ауысулардың болуы/болмауы және үлгілердің температураға байланысты тұрақтылығы ТГ/ДСК әдісімен зерттелді.

Төменгі температуралы тотығу кинетикасын зерттеу үшін оттегі ағымындағы термиялық талдау жүргізілді. Висмут-диспрозий манганитінің массасының қисығының айтарлықтай дәрежесі катиондық реттелуге тәуелді. ДСК әдісі бойыншы тотығу процесі күшті экзотермиялық болатыны анықталды. Процестің жылу эффектісі 300кДж/моль тең, қосылыс термоанализатор пешінің температурасынан жоғары тепмератураға көтеріледі. Осылайша толығымен реттелген манганитте оттегінің бос орындарының қабаттасып орналуына байланысты процесс барысында оттегіні жинау тез және төменгі температурада жүреді – 200°С. Экзотермиялық эффект әсерінен қосылыс қызып, тотығу процесінің жылдамдығы артады. Нәтижесінде термиялық қасиетінің қорытындысы шығады.

Қосылыстың белгілі бір массасын термотаразыға салып, оттегінің қажетті парциалды қысымы берілді. Қосылыс массасының температураға тәуелді өзгеруін оттегінің тұрақты қысымында қыздыру және суыту режимдерінде тексеріліп отырды. Теңдіктің орнауы екі режимде де өзгеріссіз pO_2 анықталған массалардың политермдерінің сәйкес келуімен талданды. Қосылыстың массасын анықтаудағы салыстырмалы қателік ±10-3% құрады.

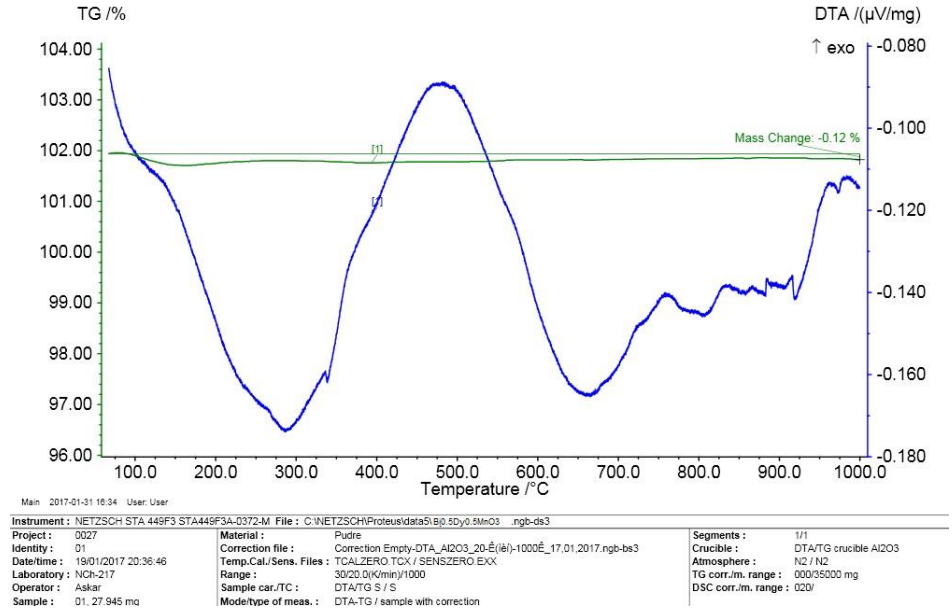
STA 449 F3 Jupiter құрылғысында манганиттерге термиялық анализ жүргізілді. 55 - сурет бойынша 1000˚С – ге дейінгі дифференциалды термиялық анализ қисығы бойынша 400-600˚С аралығында экзотермиялық эффект байқалады, ол манганит құрылысындағы электрондардың орын ауысуының сәйкессіздігінен болатынын түсіндіреді. Массаның кемуі шамамен 0.03% құрайды.

Манганиттің ТГА нәтижесі мыспен алмастырылған лантан манганитінің зерттеу нәтижелерімен сәйкес келеді [116].



Сурет 55 – $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ қосылысының ТГА және ДТА қисығы

300˚С аймағында сорбтелген газдардың ұшуы есебінен эндотермиялық эффект байқалады және 400-600˚С аралығында экзотермиялық эффект байқалады (56 – сурет). Массаның кемуі шамамен 0.12%.

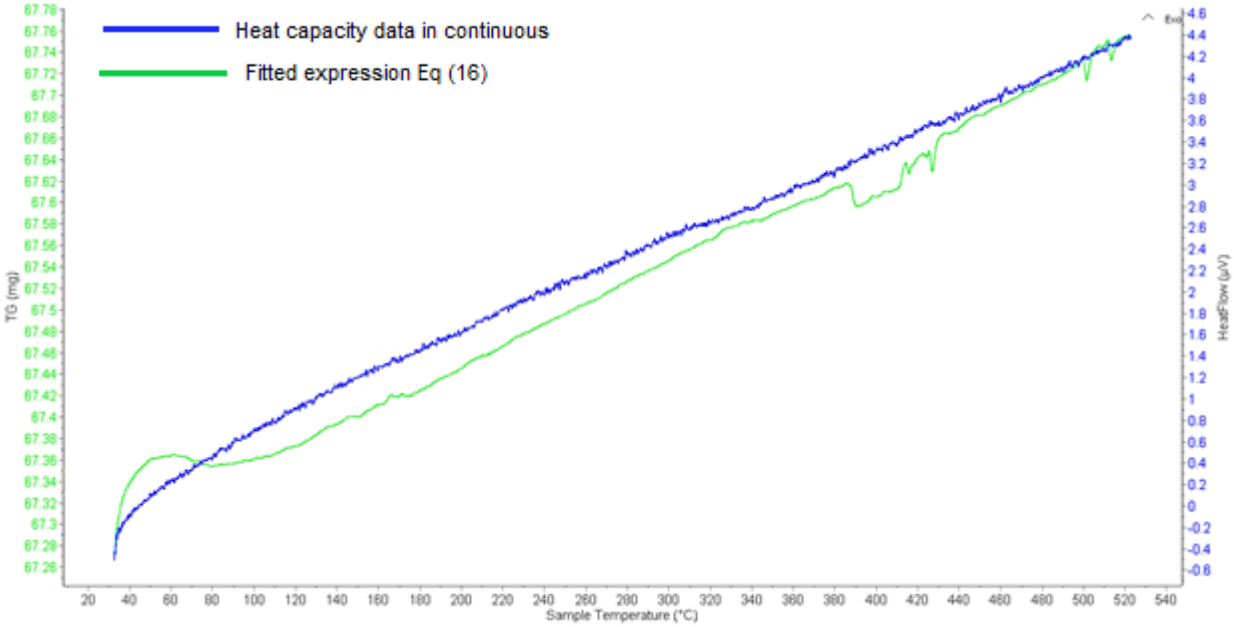


Сурет 56 – $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ құрамды манганит үлгісінің дериватограммасы

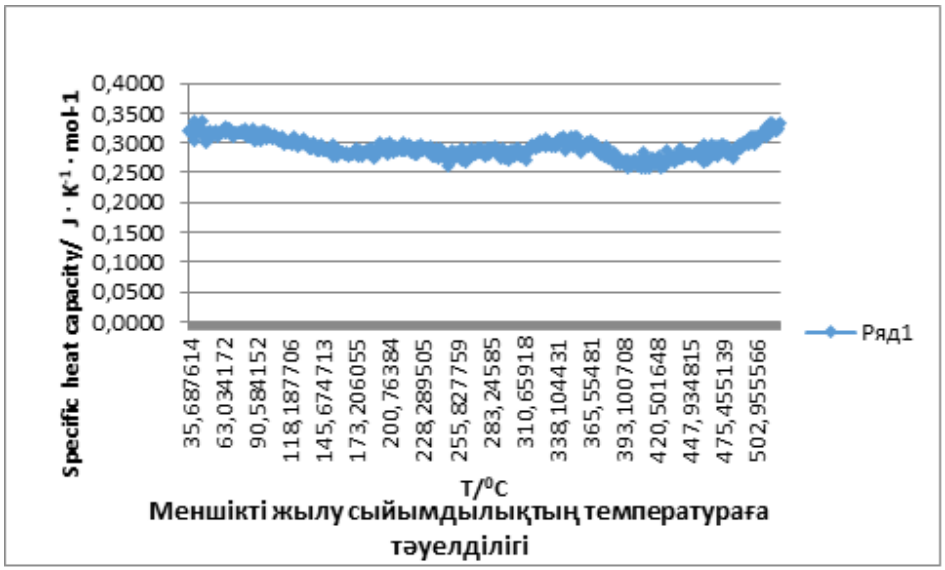
Азот ағынында 400ºС жоғары термолиз кезінде экзотермиялық әсерлермен ілесе жүретін массаның айтарлықтай жылдам кемуі байқалады. ТГА және ДСК қисығы бойынша ыдырау процесінің аяқталуы 600-650ºС температурасына жауап береді [117].

4.12 Манганиттердің жылу сыйымдылықтары

Золь – гель әдісімен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің тұрақты қысымдағы жылусыйымдылығының мәліметтері (59 – 60 – сурет) 35,69 ºС және 502,95ºС температура аралығында түсірілген.



Сурет 59 – Золь – гель әдісімен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің меншікті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі



Сурет 60 – Золь – гель әдісімен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің меншікті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділік диаграммасы

$Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің 35,69 ºС және 502,95ºС температура аралығындағы меншікті жылу сыйымдылығы сатылы әдісте келесі формула арқылы есептелді:

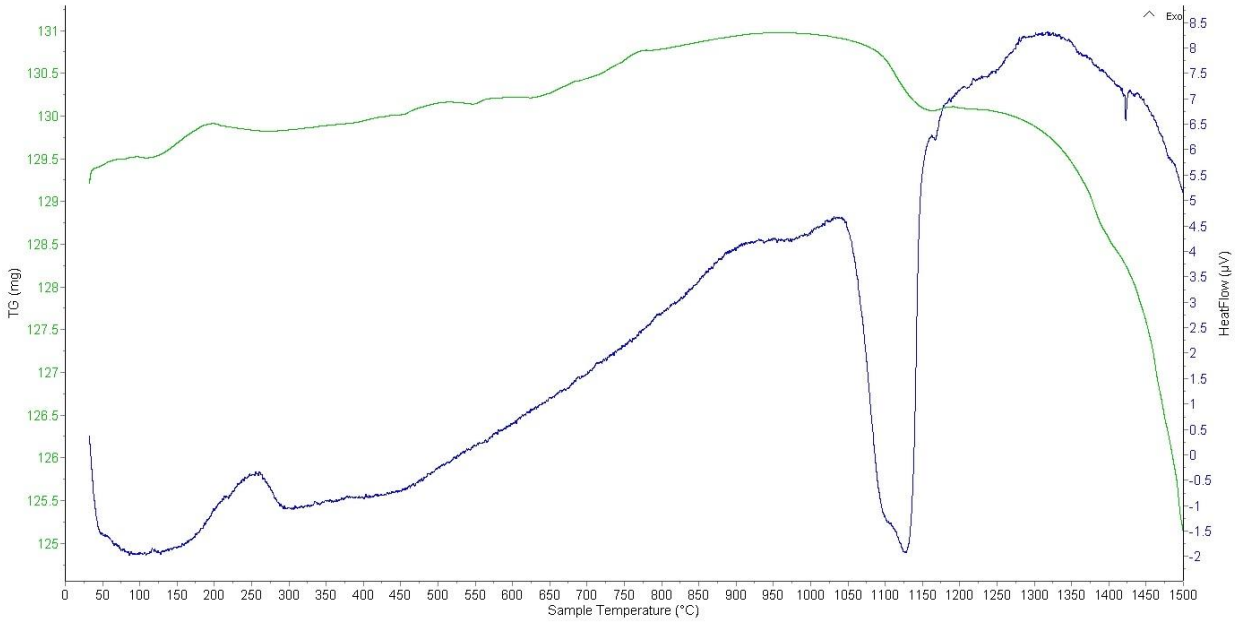
$$c_p^{sp} = c_p^{cal} \cdot \frac{m^{cal}}{m^{sp}} \cdot \frac{\Delta Q^{\text{үлгімен тәжірибе}} - \Delta Q^{\text{бос тәжірибе}}}{\Delta Q^{\text{калибрлеуші тәжірибе}} - \Delta Q^{\text{бос тәжірибе}}} \quad (13)$$

Меншікті жылу сыйымдылықтың есептелген мәндері 7 – кестеде келтірілген.

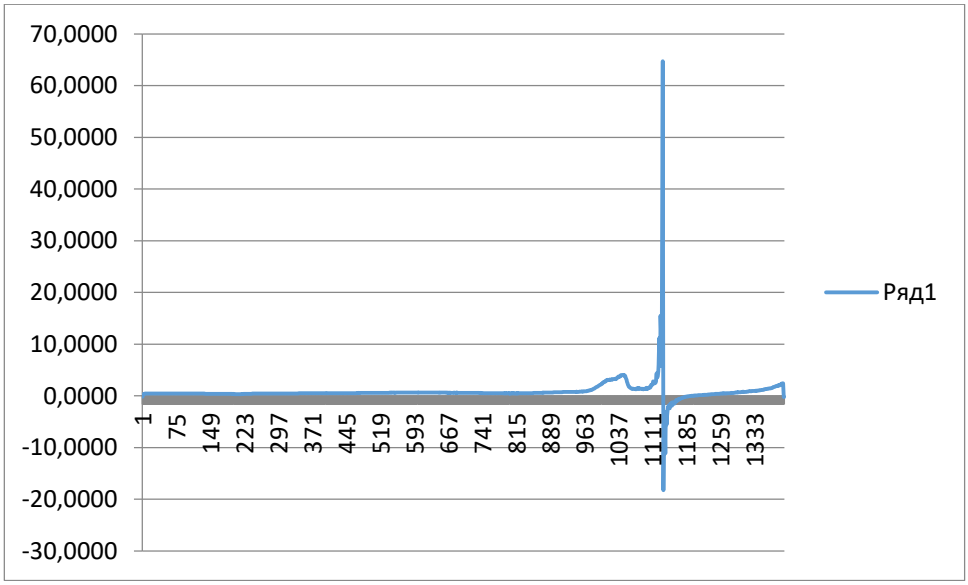
Кесте 7 – Золь – гель әдісімен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің 35,69 ºС және 502,95ºС температура аралығындағы меншікті жылу сыйымдылығы

Температура		Меншікті жылу сыйымдылық	Температура		Меншікті жылу сыйымдылық
ºС	К	Дж·г$^{-1}$·К$^{-1}$	ºС	К	Дж·г$^{-1}$·К$^{-1}$
35,687614	308,84	0,3188	280,213287	553,36	0,2806
40,708202	313,86	0,3365	290,350983	563,50	0,2805
50,870461	324,02	0,3142	300,489044	573,64	0,2867
60,996479	334,15	0,3173	310,65918	583,81	0,2822
70,168404	343,32	0,3146	320,831787	593,98	0,2924
80,428604	353,58	0,3183	330,982727	604,13	0,2986
90,584152	363,73	0,3044	340,131531	613,28	0,3018
100,914261	374,06	0,3129	350,311462	623,46	0,3100
110,050903	383,20	0,3087	360,456329	633,61	0,2922
120,207901	393,36	0,2991	370,650299	643,80	0,2978
130,36631	403,52	0,3015	380,88092	654,03	0,2734
140,555039	413,71	0,2865	390,059143	663,21	0,2663
150,763428	423,91	0,2919	400,138245	673,29	0,2624
160,992783	434,14	0,2842	410,360901	683,51	0,2748
170,152603	443,30	0,2810	420,501648	693,65	0,2682
180,347443	453,50	0,2837	430,671082	703,82	0,2743
190,540863	463,69	0,2899	440,827637	713,98	0,2748
200,76384	473,91	0,3012	450,980866	724,13	0,2802
210,971314	484,12	0,2862	460,142761	733,29	0,2981
220,193924	493,34	0,2868	470,346741	743,50	0,2939
230,323578	503,47	0,2899	480,539154	753,69	0,2881
240,543625	513,69	0,2729	490,733154	763,88	0,2910
250,714767	523,86	0,2793	500,911865	774,06	0,2976
260,935486	534,09	0,2720	501,925476	775,08	0,3106
270,069641	543,22	0,2823	502,955566	776,11	0,3113

Тұрақты қысымдағы жылусыйымдылығының мәліметтері бойынша 502,95ºС температураға дейін берілген маганиттің жылусыйымдылық сызбанұсқасында жұтылу байқалмайды. Бұл маганиттің жылусыйымдылық температурасының көрсетілген температурадан жоғары екенін білдіреді.



Сурет 61 – Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің меншікті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі



Сурет 62 – Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің меншікті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділік диаграммасы

61, 62 суреттер бойынша тұрақты қысымдағы жылусыйымдылығының мәліметтері бойынша 1111ºС температурада Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің жылусыйымдылық сызбанұсқасында жұтылу байқалды. Бұл маганиттің жылусыйымдылық температурасының жоғары екенін білдіреді.

$Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің 1078,67 ºС және 1500ºС температура аралығындағы меншікті жылу сыйымдылығы сатылы әдісте келесі формула арқылы есептелді:

$$c_p^{sp} = c_p^{cal} \cdot \frac{m^{cal}}{m^{sp}} \cdot \frac{\Delta Q^{\text{үлгімен тәжірибе}} - \Delta Q^{\text{бос тәжірибе}}}{\Delta Q^{\text{калибрлеуші тәжірибе}} - \Delta Q^{\text{бос тәжірибе}}} \qquad (14)$$

Меншікті жылу сыйымдылықтың есептелген мәндері 20 – кестеде келтірілген.

$Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің меншікті жылу сыйымдылықтың есептелген мәндері 8 – кестеде келтірілген.

Кесте 8 – Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің 10780,67 ºС және 1500ºС температура аралығындағы меншікті жылу сыйымдылығы

Температура		Меншікті жылу сыйымдылық	Температура		Меншікті жылу сыйымдылық
ºС	К	Дж·г$^{-1}$·К$^{-1}$	ºС	К	Дж·г$^{-1}$·К$^{-1}$
1078,7	1 351,82	2,031	1131,5	1 404,68	4,0378
1079,7	1 352,89	2,1205	1132,6	1 405,77	4,0217
1080,8	1 353,98	2,1428	1133,7	1 406,82	4,0018
1081,9	1 355,02	2,2288	1134,7	1 407,89	3,9234
1082,9	1 356,04	2,2385	1135,8	1 408,94	3,9376
1084	1 357,10	2,3291	1136,8	1 409,99	3,9445
1085	1 358,13	2,3824	1137,9	1 411,03	3,792
1086	1 359,14	2,462	1138,9	1 412,09	3,5232
1087	1 360,19	2,5226	1140	1 413,10	3,2571
1088,1	1 361,24	2,659	1141	1 414,14	3,118
1089,1	1 362,29	2,746	1142,1	1 415,23	2,7056
1090,2	1 363,34	2,6871	1143,1	1 416,24	2,4396
1091,2	1 364,39	2,7597	1144,2	1 417,31	2,1646
1092,3	1 365,42	2,7907	1197	1 470,18	2,0353
1093,3	1 366,48	2,8943	1198,1	1 471,21	2,1404
1094,3	1 367,49	2,9475	1199,1	1 472,27	2,0687
1095,4	1 368,58	3,0698	1200,2	1 473,30	2,2196
1096,5	1 369,64	3,058	1201,2	1 474,34	2,3424
1097,5	1 370,68	3,1044	1202,2	1 475,38	2,7705
1098,6	1 371,76	3,0416	1203,3	1 476,44	2,4172
1099,7	1 372,81	3,0615	1204,3	1 477,48	2,3403
1100,7	1 373,86	3,0702	1205,4	1 478,52	2,5457
1101,8	1 374,92	3,1348	1206,4	1 479,52	2,5992
1102,8	1 375,97	3,0753	1207,4	1 480,58	2,4826

8 – кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6
1103,9	1 377,04	3,1023	1208,5	1 481,67	2,7951
1105	1 378,10	3,1096	1209,6	1 482,75	4,2348
1106	1 379,16	3,1071	1210,6	1 483,79	4,3894
1107,1	1 380,22	3,2184	1211,7	1 484,85	3,5423
1108,1	1 381,27	3,1558	1212,8	1 485,92	4,1864
1109,2	1 382,35	3,1674	1213,8	1 486,98	4,7215
1110,2	1 383,38	3,2569	1214,9	1 488,03	6,0308
1111,3	1 384,47	3,1979	1215,9	1 489,08	11,1398
1112,4	1 385,53	3,2141	1217	1 490,13	5,8281
1113,4	1 386,57	3,2674	1218,1	1 491,20	5,7505
1114,5	1 387,61	3,2571	1219,1	1 492,26	15,498
1115,5	1 388,68	3,2443	1220,1	1 493,29	11,3547
1116,6	1 389,73	3,3331	1221,2	1 494,35	9,4187
1117,7	1 390,81	3,3027	1222,3	1 495,42	11,296
1118,7	1 391,86	3,3877	1223,3	1 496,49	51,6888
1119,8	1 392,94	3,4485	1224,4	1 497,54	64,7113
1120,8	1 393,99	3,5188	1489,8	1 762,98	2,0297
1121,9	1 395,07	3,7222	1490,9	1 764,04	2,0256
1123	1 396,11	3,6419	1491,9	1 765,09	2,0093
1124,1	1 397,20	3,646	1493	1 766,14	2,0885
1125,1	1 398,29	3,657	1494	1 767,14	2,181
1126,2	1 399,31	3,8445	1495	1 768,16	2,1873
1127,3	1 400,41	3,9534	1496	1 769,19	2,3444
1128,3	1 401,48	3,9326	1497,1	1 770,20	2,3318
1129,4	1 402,53	3,9249	1498,1	1 771,26	2,3775
1130,4	1 403,59	4,0202	1500,3	1 773,41	2,4064

Жылу сыйымдылық – заттың негізгі қасиеттерінің бірі. Жылу сыйымдылықты білу объектілердің жылу жарылысын модельдеу бойынша барлық зерттеулерде қажет. ДСК қолдану заттардың жылу сыйымдылығын және олардың қоспаларын температураның кең ауқымында қатты және сұйық күйінде тез және жеткілікті түрде дәл өлшеуге мүмкіндік береді. Осы себепті ДСК көптеген жарияланымдарда кеңінен жарияланған [1118].

Шаршы полиномын [119, 120] қолдану арқылы жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігінің полиномды аппроксимациясы:

$$C_p = a_0 + a_1 + a_2 T^2 \quad (15)$$

Аппроксимациялық полином коэффициенттері:

a_0 = Дж/г/К

a_1 = Дж/г/К^2

a_2 = Дж/г/К^3

Температураның жылусыйымдылыққа әсерін дәрежелік қатар (полином) күйінде сипаттайды:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} \quad (16)$$

мұнда a, b, c – осы затқа тән жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділік коэффициенттері, тәжірибелік немесе есептік деректер негізінде табады, олардың мәндері термодинамикалық анықтамаларда келтіріледі.

Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің қосылысының 298,15-673К аралығындағы жылу сыйымдылығын температураға тәуелділігін көрсететін полином теңдеуін қарастырайық. Ол үшін тәжірибе жүзінде анықталған сәйкес температуралары мен жылу сыйымдылықтарын аламыз:

$T_1 = 773$ K $\quad C_{p1} = 0{,}52$ Дж*моль$^{-1}$*K^{-1}
$T_2 = 1273$ K $\quad C_{p2} = 0{,}74$ Дж*моль$^{-1}$*K^{-1}
$T_3 = 1773$ K $\quad C_{p3} = 2{,}4$ Дж*моль$^{-1}$*K^{-1}

Полином теңдеуін әртүрлі температурадағы жылу сыйымдылықтары үшін жазып шығамыз:

$$C_{p1} = a + bT_1 + cT_1^{-2}$$
$$C_{p2} = a + bT_2 + cT_2^{-2}$$
$$C_{p3} = a + bT_3 + cT_3^{-2}$$

яғни, Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің тәжірибелік жылу сыйымдылықтары мен сәйкес температуралары арқылы теңдеуді қайта жазып шығамыз:

$$0{,}52 = a + 773b + 1{,}67 \cdot 10^{-7}c \quad (17)$$
$$0{,}74 = a + 473b + 6{,}17 \cdot 10^{-7}c \quad (18)$$
$$2{,}4 = a + 673b + 3{,}18 \cdot 10^{-7}c \quad (19)$$

a, b, c коэффициенттерін анықтау үшін ең кіші квадраттар әдісін қолданамыз.

(17) теңдеуден (18) теңдеуді, (19) теңдеуден (17) теңдеуді алатын болсақ:

$$0{,}52 = a + 773b + 1{,}67 \cdot 10^{-7}c \quad (20)$$
$$0{,}74 = a + 473b + 6{,}17 \cdot 10^{-7}c \quad (21)$$

(20) және (21) теңдеулерден c коэффициентін анықтаймыз:

$$0{,}44 = 1000b - 9 \cdot 10^{-7}c$$
$$\underline{1{,}88 = 1000b - 1{,}51 \cdot 10^{-5}c}$$
$$1{,}44 = -7{,}49 \cdot 10^{-7}c$$

бұдан, $c = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ (22)

(21) теңдеуден b коэффициентін табамыз:

$$0{,}22 = 500b - 4{,}5 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}2 \cdot 10^{-7}$$

бұдан, $b = 0{,}02$ (23)

(19) теңдеуден a коэффициентін табамыз:

$$0{,}59 = a + 773 \cdot 0{,}02 + 1{,}67 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}2 \cdot 10^{-7}$$

$$a = 21{,}74 \quad (24)$$

Табылған коэффициенттерді теңдеуге қойып, жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігін көрсететін полиномды есептеп шығарамыз:

Полином теңдеуінен шыққан a, b, c коэффициенттері:

$$c_{p1} = a + bT_1 + cT_1^{-2} \quad (25)$$

a= 21,74 b= 0,02 c= $5{,}2 \cdot 10^{-7}$

4.13 $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің термодинамикалық қасиеттерін есептеу

$Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің термодинамикалық қасиеттеріне жартылай эмпирикалық есептеулер [100, с.57] жұмысына сәйкес жүргізілді.

Бастапқы Bi_2O_3 және Dy_2O_3, Mn_2O_3 оксидтердің термодинамикалық қасиеттері [121] жұмыстан алынды.

1. $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің стандартты түзілу энтальпиясы, H^0_{298}

$Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің стандартты түзілу энтальпиясы псевдоүштік қосылыстар ретінде есептеуге болатын қосылыстардың жылуын сипаттайтын формуламен есептелді [122]:

$$H^0_{298}(j) = \sum n_i \Delta H^0_{298}(i) + \Delta H^0_{298}(ox), \quad (26)$$

мұнда ΔH^0_{298}, n_i – стандартты түзілу энтальпиясы және j – күрделі қосылыстағы i – қосылысының моль саны; $\Delta H^0_{298}(ox)$ – қарапайым қосылыстардан алынған күрделі оксидтің стандартты түзілу энтальпиясы.

Осы формулаға сәйкес:

$$H^0_{298}(Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3) = 0{,}1 \cdot \Delta H^0_{298}(Bi_2O_3) + 0.4 \cdot \Delta H^0_{298}(Dy_2O_3) + 0.5 \cdot \Delta H^0_{298}(Mn_2O_3) + \Delta H^0_{298}(ox); \quad (27)$$

Күрделі оксидтердің ΔH^0_{298}(ох) бағалау мақсатында эмпирикалық тәуелділікті қолдандық [122, 230 б].

$$\Delta H^0_{298}(ox) \approx (-16{,}0485 \pm 5{,}145)\cdot m_0, \quad (28)$$

мұнда m_0 - қосылыстың формуласында кездесетін оттек атомының саны.

Нәтижесінде:

$$\Delta H^0_{298}(ox) \approx - 48.1455 \pm 15.435 \text{ кДж/моль және } H^0_{298}, \quad (29)$$

$$\text{бұдан } (Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3) \approx -578.95 \pm 15.435 \text{ кДж/моль.}$$

2. $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің стандартты түзілу энтропиясы, S^0_{298}

$Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің стандартты түзілу энтропиясы S^0_{298} үш әдіспен есептелді:

a) «Аддитивті әдіс» бойынша Коппа – Нейман ережесіне сәйкес қарапайым оксидтердің түзілу энтропияларын S^0_{298} пайдалану [121, с.16],

b) «Герц» әдісімен [100, с.58]

c) «Кумок инкременттері» әдісімен [100, с.59].

a) S^0_{298} есептеудің аддитивті әдісі қосылыстың құрамына кіретін оксидтердің мольдік қатынастағы түзілу энтропияларын S^0_{298} қосу арқылы есептелді:

$$S^0_{298} = l\cdot S^0_{298}(Bi_2O_3) + m\cdot S^0_{298}(Dy_2O_3) + n\cdot S^0_{298}(Mn_2O_3) \quad (30)$$

$$\text{бұдан } S^0_{298}(Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3) = 381{,}32 \text{ Дж/(моль·К).}$$

b) «Герц» әдісі бойынша:

$$S^0_{298}(j) \approx K_Г(M/C^0_{P,298})^{1/3}\cdot m, \quad (31)$$

бұл жерде M – қосылыстың молекулалық массасы, m – қосылыстағы атомдар саны, $K_Г$ – 19.18 – ге тең Герц тұрақтысы. Бұдан

$$S^0_{298}(Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3) = 19.18\cdot\left(\frac{275.2}{0.35}\right)^{\frac{1}{3}}\cdot 5 = 15080.95^{\frac{1}{3}}\cdot 5 =$$
$$= \left(\sqrt[3]{15082.95}\right)\cdot 5 = 24.71\cdot 5 = 123.55 \text{Дж/моль}\cdot\text{К} \quad (32)$$

c) «Кумок инкременттері» әдісі келесі өрнек арқылы есептеледі:

$$S^0_{298} = S_k\cdot n_k + S_a\cdot n_a + S_l\cdot n_l \quad (33)$$

мұнда – S_k және S_a, S_l катиондар мен аниондардың сәйкес инкременттері, (мәндері [123] жұмыстан алынды), n_k және n_a, n_l – қосылысты құрайтын аниондар мен катиондардың саны.

$$S^0_{298}(Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3) = 0.2 \cdot S^k_i(Bi^{3+}) + 0.8 \cdot S^k_i(Dy^{3+}) + \\ + S^k_i(Mn^{3+}) + 3 \cdot S^a_i(O^{2-}), \quad (34)$$

бұл жерде

S^k_i (Bi^{3+}) = 19 кал/К·моль [124, 135 б]
S^k_i (Dy^{3+}) = 12.32 кал/г-атом.град = 5.37 кал/К·моль [90, 135 б]
S^k_i (Mn^{3+}) = 6 кал/К·моль [124, 135 б]
$S^a_{i.}$(O^{2-}) = 0.89 кал/К·моль [124, 135 б]

1 кал = 4.19 Дж

бұдан S^0_{298} ($Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$) = 16.77 кал/К·моль = 70.27 Дж/(моль·К).

Стандартты түзілу энтропиясының орташа арифметикалық мәні 191.7 Дж/(К моль) тең.

3. $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің стандартты жылусыйымдылығы, $C^0_{P,298}$

$Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің стандартты жылусыйымдылығы, $C^0_{P,298}$ үш әдіспен есептелді:

a. «Аддитивті әдіс» бойынша Коппа – Нейман ережесіне сәйкес қарапайым оксидтердің түзілу энтропияларын S^0_{298} пайдалану [121, с.17],
b. [100, с.59] жұмысындағы әдіс бойынша.
c. «Кумок инкременттері» әдісімен [122, с.23].

a. «Коппа – Нейман» әдісі [121, с.18] бойынша есептелген стандартты жылу- сыйымдылық келесідей:

$$C^0_{P,298}(Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3) = 0.1 \cdot C^0_{P,298}(Bi_2O_3) + \\ + 0.4 \cdot C^0_{P,298}(Dy_2O_3) + 0.5 \cdot C^0_{P,298}(Mn_2O_3) \quad (35)$$

$C^0_{P,298}(Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3) = 0.1 \cdot 113.5 + 0.4 \cdot 27.79 + 0.5 \cdot 107.7 = 76.316$ Дж/(моль·К)

b. [110] жұмысындағы әдіс бойынша:

$$C^0_{P,298}(j) \approx K \cdot \frac{m^{1/4}}{T}, \quad (36)$$

мұнда – К = 138 [121, с.16] болғанда, стандартты жылусыйымдылығы, $C^0_{P,298}$ келесідей болады:

$$C^0_{P,298}(j) \approx 138 \cdot \frac{137.7^{\frac{1}{4}}}{298} = 138 \cdot 0.46^{\frac{1}{4}} = 138 \cdot \sqrt[4]{0.46} = 113.16 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

с. Кумок инкременттер әдісі бойынша

$$C^0_{P,298} = \Delta C^0_{P,298k} \cdot n_K + \Delta C^0_{P,298a} \cdot n_a, \quad (37)$$

Мұнда: – $C^0_{p,298k}$ және $C^0_{p,298a}$ сәйкес катиондар және аниондардың инкременттері, ал n_k және n_a – қосылысты құрап тұрған аниондар мен катиондардың саны. «Кумок инкременттері» әдісімен алынған жылусыйымдылықтың мәні:

$$C^0_{p,298}(Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3) = 77.34 \text{ Дж/(моль·К)} \quad (38)$$

$Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің стандартты жылусыйымдылықтың орташа мәні келесідей:

$$C^0_{p,298}(Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3) = 88.94 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

4. $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің стандартты Гиббс энергиясы, G^0_{298}

$Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің стандартты Гиббс энергиясы «ионды инкременттер» әдісі арқылы есептелді. Қатты тұздардың стандартты Гиббс энергиясы бұл әдіс бойынша келесі теңдеу бойынша есептеледі:

$$\Delta_f G^0_{298} Me_m\left(X_\alpha O_\beta\right)_n = m\Delta G^0_{298} Me^{n+}_{(p-p;H_2O,cm.c..)} \cdot K + n \cdot \Delta G^i_{298}\left(X_\alpha O_\beta\right)^{m-}, \quad (39)$$

мұнда M^{n+}- катион, X^{m-} - анион, m, n- катиондар мен аниондардың индекстері. Сулы ерітіндідегі сілтілік, сілтілік - жер және сирек жер металдарының катиондарының анықтамалық мәндерін және аниондардың (ΔG^0_{298}) пайдаланып қатты күйдегі s, p, d, f элементтерінің тұздарының стандартты Гиббс энергиясын есептеуге болады [125, 12 б.].

Нәтижесінде келсідей мәндер алынады:

$$\Delta G^0_{298}(Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3) = 80.1 \text{ кДж/моль} \quad (40)$$

5. $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің стандартты жылусыйымдылығының температураға тәуелділігі, $C_p(T)$

$Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің стандартты жылусыйымдылығының температураға тәуелділігі 3 әдіс бойынша есептелді:

1) Аддитивті әдіс. Бұл әдісте қарапайым оксидтерге тән a, b, c жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділік коэффициенттері қолданылады [96, p. 17D145]:

$$C_p(T) = \left(0.1a_{Bi_2O_3} + 0.4a_{Dy_2O_3} + 0.5a_{Mn_2O_3}\right) + \left(0.1b_{Bi_2O_3} + \right.$$
$$\left. + 0.4ab_{Dy_2O_3} + 0.5b_{Mn_2O_3}\right) + \left(0.1c_{Bi_2O_3} + 0.4c_{Dy_2O_3} + 0.5c_{Mn_2O_3}\right) \quad (41)$$

Кесте 9 – Қарапайым оксидтерге тән a, b, c жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділік коэффициенттері [126]

№	Оксидтер	a	b	c
1	Bi_2O_3	103.51	$33.41 \cdot 10^3$	–
2	Dy_2O_3	121.2302	$15.28 \cdot 10^3$	–
3	Mn_2O_3	103.5	$35.06 \cdot 10^3$	$-13.5 \cdot 10^{-5}$

$$C_p\,(T) = 110.65 + 27 \cdot 10^3 T - 6.75 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (42)$$

2) «Кубашевский» әдісі [127].

$$c = 4.19 \cdot 10^{-5} m, \quad (43)$$
$$b = (25.64m + 19 \cdot 10^{-5} T^{-2}_{б} - C^0_{p,298})/(T_б - 298), \quad (44)$$
$$a = C^0_{p,298} - 298b + 471m, \quad (45)$$

мұнда – m – қосылыс молекуласындағы атомдар саны,

Нәтижесінде,

$$C_p\,(T) = 110.65 + 27 \cdot 10^3 T - 6.75 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (46)$$

Нәтижесінде,

$$C_P(T) = 122.65 + 19 \cdot 10^3 T - 8 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (47)$$

3) [112] әдебиеттегі жұмыстағы әдіс бойынша.

$$a = 5.5,$$
$$b = 0.125т \quad (48)$$
$$c = (5.5 + 37.25/т - C^0_{p,298})298^2, \quad (49)$$

мұнда – $т = 0.0798 \cdot T_б$.

Бұл жағдайда $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің стандартты жылусыйымдылығының температураға тәуелділігі келесідей болады:

$$C_P(T) = 108.67 + 25.3 \cdot 10^3 T - 4.13 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (50)$$

$Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің стандартты жылусыйымдылығының температураға тәуелділігі орташа мәні келесідей:

$$C_P(T) = 113.99 + 23.7 \cdot 10^3 T - 6.3 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (51)$$

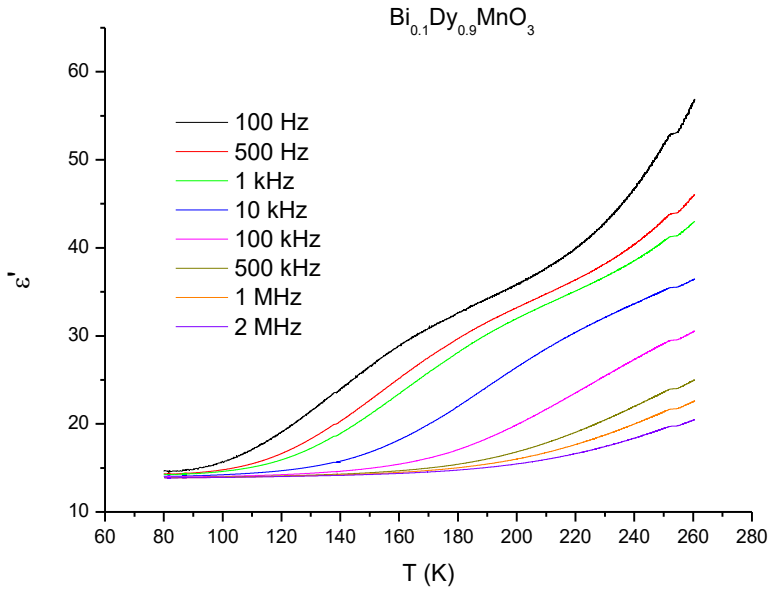
Қосылыстардың барлық есептелген термодинамикалық қасиеттерінің мәндері 10 – кестеге жинақталған.

Кесте 10 – $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің термодинамикалық қасиеттерінің орташа мәндері

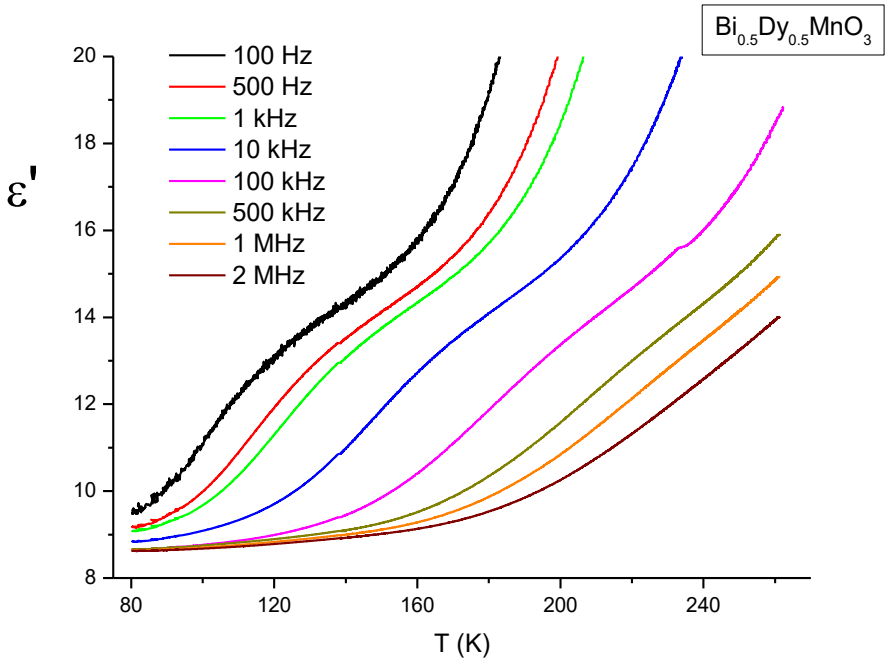
Қосылыс	ΔH^0_{298}(ох), кДж/моль	ΔH^0_{298}, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/моль	G^0_{298}, К Дж/моль	$C^0_{P,298}$, Дж/моль	a	b, 10^{-3}	c, 10^5
BiDyMnO	- 48.1455 ±15.435	– 578.95 ± 15.435	191.7	80.1	88.94	113.99	23.7 $\cdot 10^3$	– 6.3 $\cdot 10^{-5}$

4.14 Күрделі оксидті висмутты манганитттердің диэлектрлік өткізгіштігінің температура мен жиілікке тәуелділігі

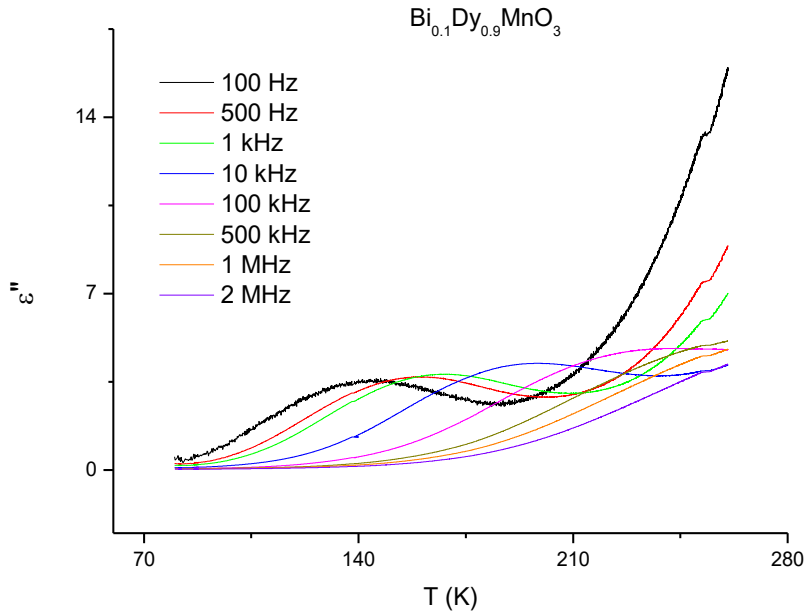
Әр түрлі жиіліктерде алынған екі үлгінің кешенді диэлектрлік өткізгіштігінің $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ (1 үлгі – $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$, 2 үлгі – $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ температуралық тәуелділігі 63 - 66 – суреттерде көрсетілген. 1 - үлгі үшін >140 К және 100-230 К температура ауданында 2-үлгі үшін айқын білінетін аномалиялар көрінеді. $\varepsilon'(T)$ нақты бөлігіндегі тәуелділікте ауытқулар диэлектрлік шығынның ε'' шыңына сәйкес келетін сатылы түрге ие болады. Диэлектрлік өткізгіштіктің байқалатын ауытқулары жиіліктің ұлғаюына қарай жоғары температураға айтарлықтай ығысады. Бұл сипат зерттелетін жүйенің релаксациялық процестері, мысалы, иондарды қайта секіру механизмдерімен [128] немесе локализацияланған электрондардың секіру механизмдерімен [129] түсіндірілуі мүмкін.



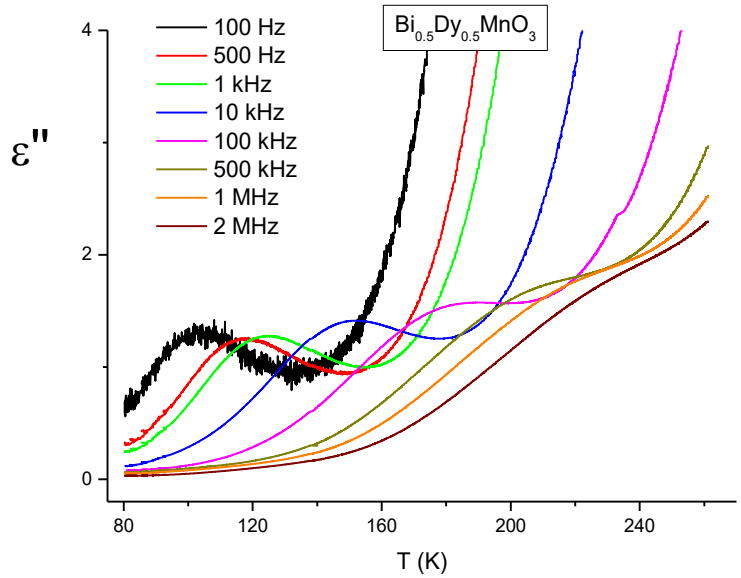
Сурет 63 – $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ кешенді диэлектрлік өткізгіштігінің температураға тәуелділігі



Сурет 64 – $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ кешенді диэлектрлік өткізгіштігінің температураға тәуелділігі



Сурет 65 – $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ кешенді диэлектрлік өткізгіштігінің температураға тәуелділігі



Сурет 66 – $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ кешенді диэлектрлік өткізгіштігінің температураға тәуелділігі

Өздігінен поляризациясы бар диэлектриктерде (сегнетоэлектриктер) диэлектрлік өткізгіштіктің шамасы температураның жоғарылауымен айтарлықтай артады. Бұл диэлектриктің кристалдық құрылымы оны қыздыру кезінде біріншісінен екіншісіне ауысуымен түсіндіріледі. Диэлектриктің температурасы, бір мезгілде диэлектрикалық өткізгіштіктің шамасының күрт өсуі, Кюри температурасы деп аталады. Диэлектрлік өткізгіштіктің мұндай өзгеруі 66 – суретте көрсетілген. Кюри температурасына жақындағанда сегнетоэлектриктің диэлектрлік өткізгіштігінің шамасы күрт өседі, ал Кюри температурасы күрт төмендейді.

64 және 66 суреттерден жоғары температура аймағында температураның жоғарылауымен ε'' тез өсе бастайды. Бұл өсуді үлгінің статикалық өткізгіштігінің σ_{dc} өсуімен байланыстыруға болады, бұл жағдайда өткізгіштікке байланысты диэлектрлік шығындардың ε''_{dc} үлесі σ_{dc} диэлектрлік қасиеттерін өлшеу $\varepsilon''_{dc} = \sigma_{dc}/(\varepsilon_0\omega)$ жүргізілетін f жиілігіне қатынасы ретінде анықталады, мұнда ω – бұрыштық жиілік. Болжам $\varepsilon''(T)$ әр түрлі жиіліктегі сипатымен толығымен сәйкес келеді – жиіліктің өсуіне f қарай жоғары температура аймағындағы диэлектрлік шығындар баяулайды.

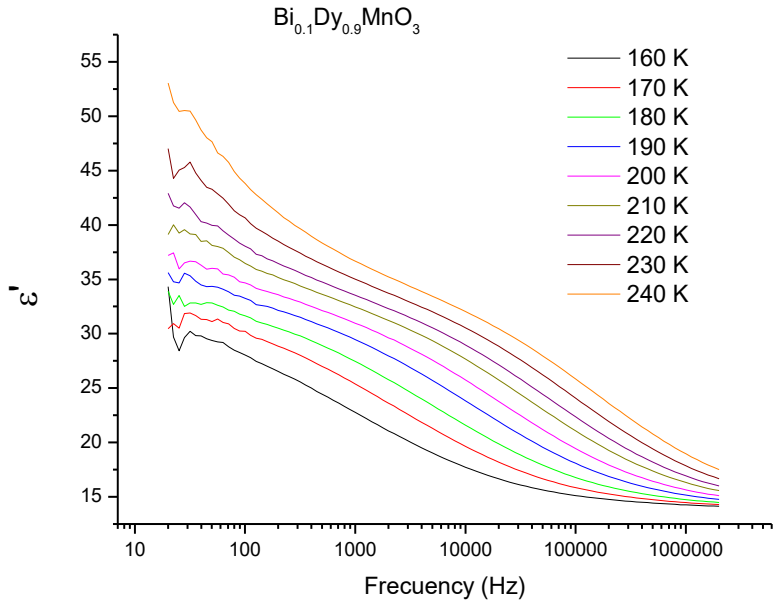
Поляронда рдың өткізгіштікке жауап беретін ионды кристалдағы қозғалуы диэлектрлік дисперсияны тудыруы мүмкін. Поляронды реттеу температурасынан төмен айнымалы электр өрісі тордың эквивалентті тораптары арасындағы аутқуларды индукциялауы мүмкін. Бұл ауытқулар Дебай типтес толық диэлектрлік өткізгіштікке релаксациялық жиіліктік тәуелділікті беретін электр дипольдерінің қайта бағдарлануына сәйкес келеді. Осылайша, температуралық және жиіліктік тәуелділік ε' және ε'' сипатындағы

релаксациялық қасиеттер және тордың сипатты позициялары арасындағы локализацияланған поляронддардың ауытқуларынан туындауы мүмкін.

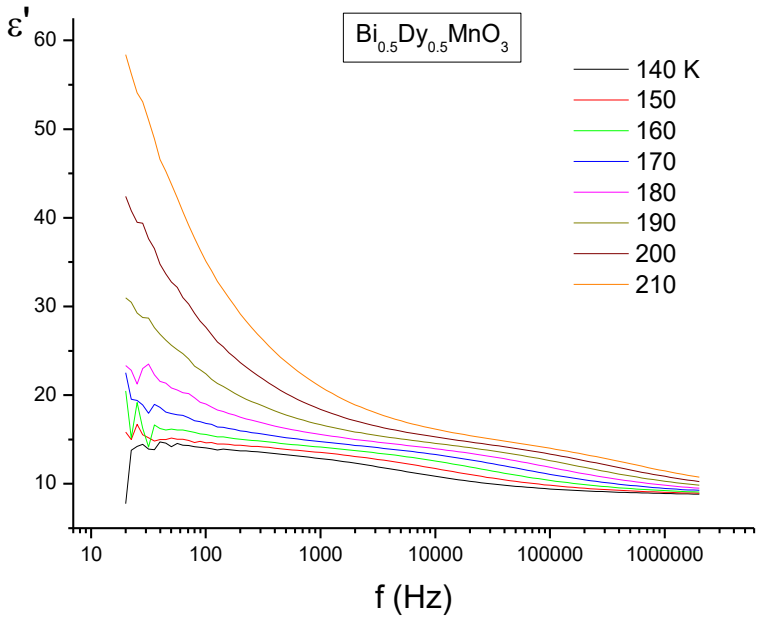
Марганец иондарының айнымалы валенттілігі бар перовскит құрылымы бар марганец оксидтері әдетте полярон типті өткізгіштікке ие. Алайда, қарастырылып отырған үлгілерде, егер құрамның стехиометриялығына қарасақ, марганец иондары тек Mn^{3+} жағдайында болуы тиіс. Сондықтан, Mn^{4+} иондарының пайда болуынан деп болжау қажет (құрамның кедергіден тыс болуы, Bi^{3+}, Dy^{3+} ион валенттілігінің өзгеруі) немесе өткізгіштіктің қандай да бір басқа тетіктерден туындады деп болжауға тиіс.

Мұнда Bi^{3+} иондарына назар аудару қажет. Бұл иондар (Pb^{3+} иондары сияқты) "lone pair" деп аталатын s деңгейшесіндегі электрондардың бұлтымен байланысы жоқ. Кристалл құрылымында жергілікті дипольдердің пайда болуына жағдай жасай алады және қосылыстың электрлік қасиеттеріне міндетті түрде әсер етеді [130]. Бұл дипольдар диэлектрлік дисперсияны тудыруы мүмкін. Екі үлгіні салыстыра отырып, $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ -те тәуелділікке қарағанда $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$-те көп екенін көруге болады, бірақ соңғысында олар температура мен жиілік бойынша айқын және аз шайылады.

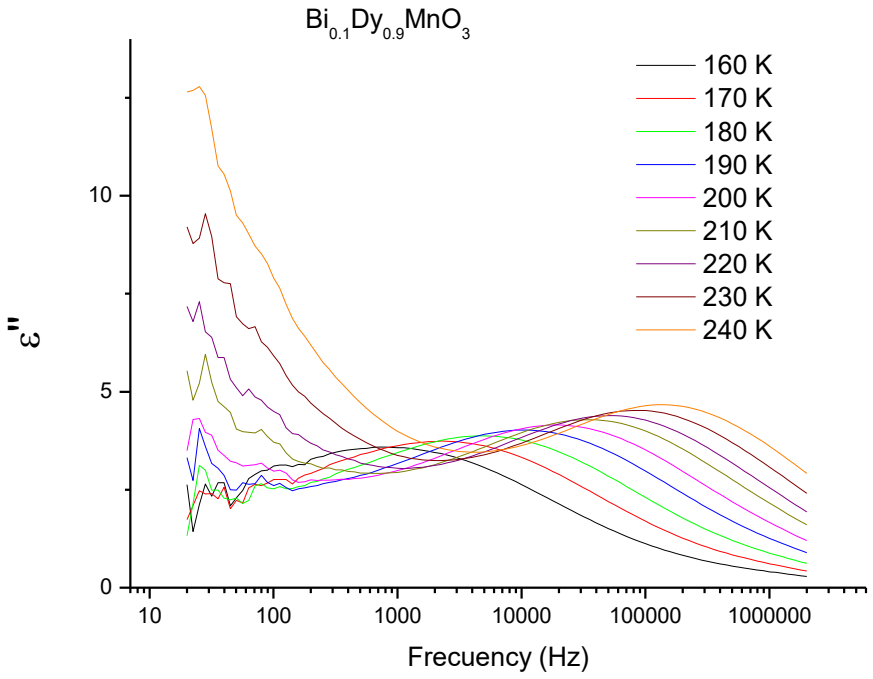
Бұдан әрі біздің үлгілеріміздің диэлектрлік өткізгіштігінің жиілікке тәуелділігін қарастырайық. 67 – 70 суреттерде жиіліктегі диэлектрлік тұрақтылық көрінеді. Диэлектрлік тұрақты $BaTiO_3$ мазмұнын жоғарылату арқылы артады, ал төменгі жиілік диапазонында шашырауды көрсетіп, болашақта тұрақты жиілік мәнінен тәуелсіз болады. Төмен жиіліктерде бақыланатын ε´ жоғары мәндері кеуектілік, түйіршіктілік және екі түрлі өткізгіш материалдардың комбинациясы сияқты біртекті емес диэлектрлік құрылымдармен генерацияланатын кеңістіктік зарядтың поляризациясының ығысуымен түсіндіруге болады [131].



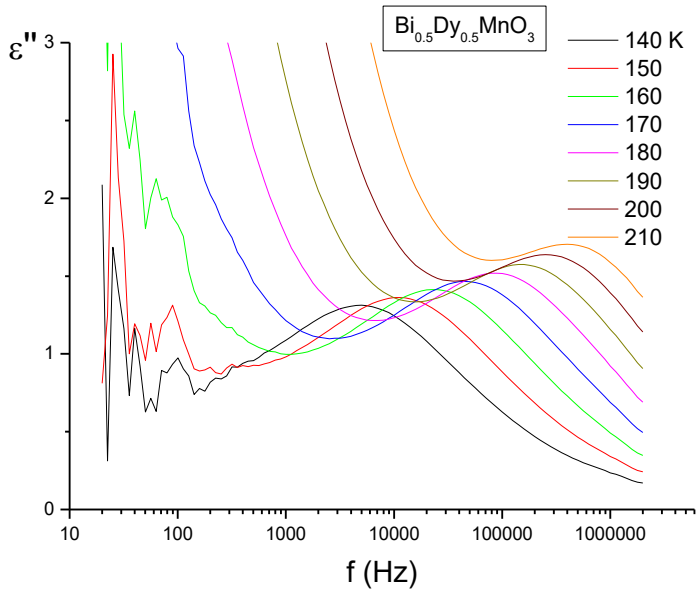
Сурет 67 – $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ кешенді диэлектрлік өткізгіштігінің жиілікке тәуелділігі



Сурет 68 – $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ кешенді диэлектрлік өткізгіштігінің жиілікке тәуелділігі



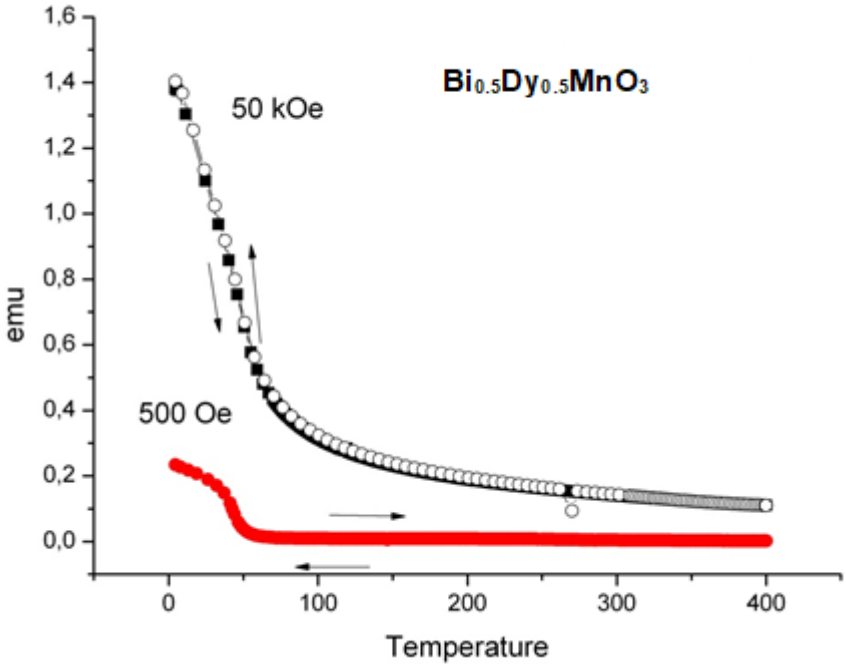
Сурет 69 – $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ кешенді диэлектрлік өткізгіштігінің жиілікке тәуелділігі



Сурет 70 – $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ кешенді диэлектрлік өткізгіштігінің жиілікке тәуелділігі

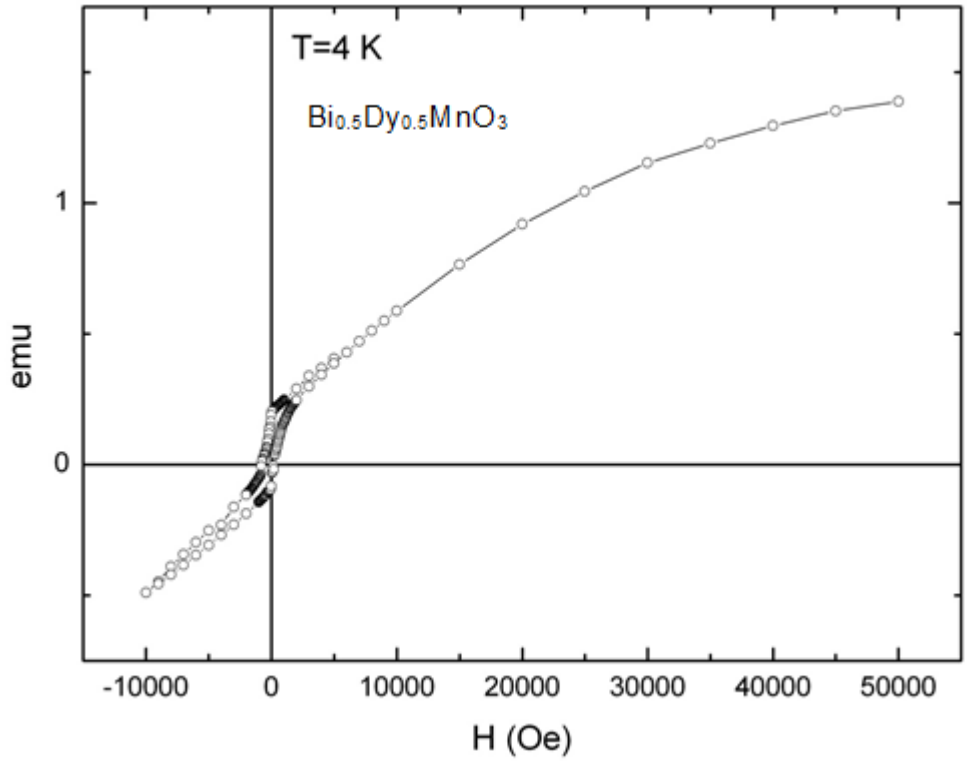
67 – 70 суреттерден релаксациялық сипат ε′ және ε″ әртүрлі температураларда алынған жиіліктік тәуелділікте байқалады. Диэлектрлік шығындардың шыңы ε″ температураның ұлғаюымен жоғары жиіліктерге ауысатынын көруге болады.

4.15 Висмутты манганитттердің магниттелуінің температураға тәуелділігін зерттеу



Сурет 71 – $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ қосылысының магниттелуінің температураға тәуелділігі

71 – суретте әр түрлі (500 Oe және 50 Oe) магниттік өрістегі магниттелудің температураға тәуелділігін M (T) көрсетілген. Гиперболикалық ферромагниттік-парамагниттік ауысу (FM-PM) Tc = 100 K температурада $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ қосылысын [132, 133] жұмыстардағы манганит оксидтеріне тән жалпы формасы екенін сипаттайды. Магниттік ауысудың бірден төмендеуі қосылыстың жоғары гомогенділігін көрсетеді. Сонымен қатар магниттік өріс төмендеген сайын қосылыстың магниттелуі жоғарылайтыны көрініп тұр. Tc төмен ферромагнетизм Mn^{3+} және Mn^{4+} (Mn^{3+}-O-Mn^{4+}) арасындағы байланысқа қатысты. [107, p.413] жұмыста көрсетілгендей, $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ манганитінің қисығы бойынша ферриттер сияқты жұмсақ магнитті ферромагнетикті қасиет көрсететіні анықталды.

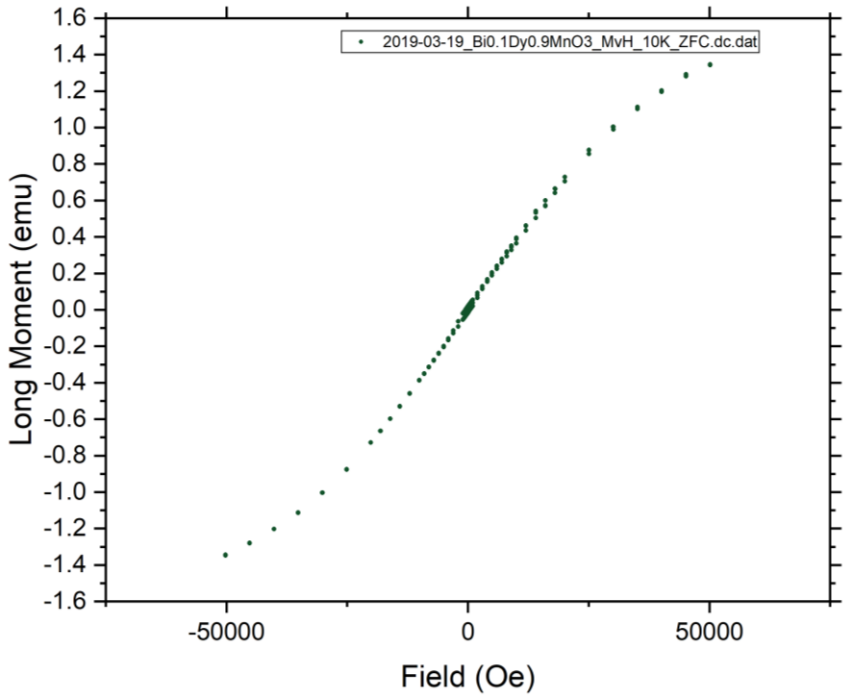


Сурет 72 – $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ қосылысының магниттелу графигі және гистрезис тұзағы

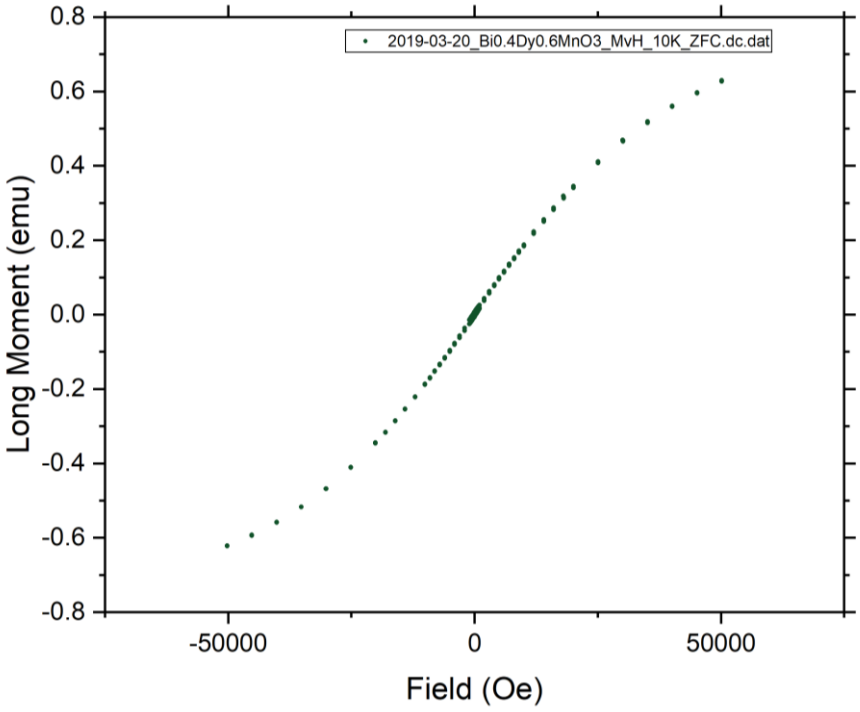
72 – суретте $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ қосылысының 4K температурадағы магниттелу және өріс (M гистрезис тұзағының H өріске қарсы) графиктері келтірілген. 4K температурада ZFC магнит өрісінсіз және FC магнит өрісінде висмутпен допирленген диспрозий манганиті симметриялы гистерезис тұзағын көрсетеді, ол ферромагниттік құбылысты көрсетеді. Сондай-ақ ZFC (MZFC) және FC (MFC) жағдайларындағы магниттелудің тмеператураға тәуелділігі $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ қосылысының бөлшектерінің супермагнитезмінің қосымша дәлеледемесі болып келеді.

СЖЭ кездесетін магнитокалориялық әсерді (МКӘ) зерттеу күрделі спиральды магнит құрылымдары бар металлдарда айтарлықтай қызығушылық танытады, өйткені бұл ретте магниттік фазалық ауысулардың сипаты және

магнит өрісінің әсерінен энтропияның магниттік бөлігінің өзгеруі туралы құнды ақпарат алынуы мүмкін [134, 135].

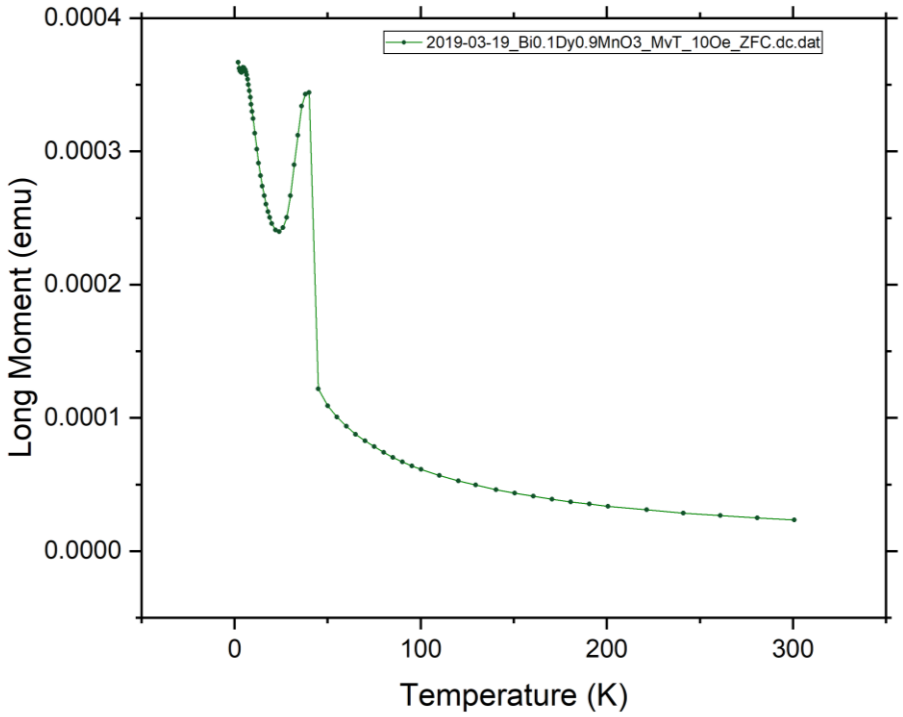


Сурет 73 – $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ қосылысының -50 және 50 кОе магнит өрісі аралығындағы 10К температурада ZFC режиміндегі магниттелу қисығы

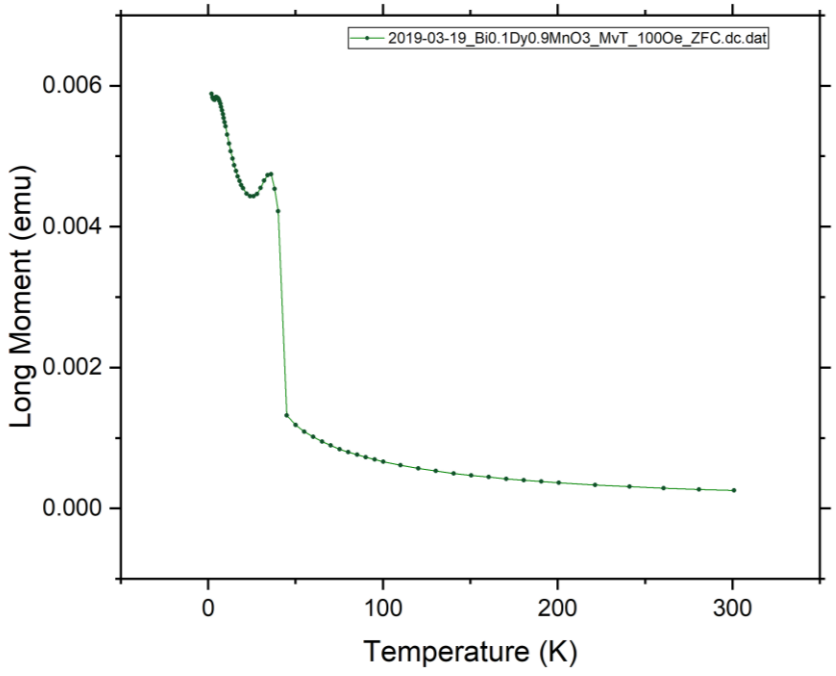


Сурет 74 – $Bi_{0.4}Dy_{0.6}MnO_3$ қосылысының -50 және 50 кОе магнит өрісі аралығындағы 10К температурада ZFC режиміндегі магниттелу қисығы

73 – 74 суреттерінде 10К температурада өлшенген $Bi_xDy_{1-x}MnO_3$ (x = 0,1 және 0,4) қосылысының магниттелуінің M магнит өрісіне H тәуелділігі көрсетілген. x = 0,1 және 0,4 болған жағдайда манганиттердің магниттік қанығуы 4 кОе магнит өрісінде байқалады. 75-76 – суреттерден магниттелудің магнит өрісіне тәуелділігі M(H) ферромагнетикті сипатқа ие екені байқалып тұр және жұмсақ сипатты ферромагнетикке жатқызуға болады.

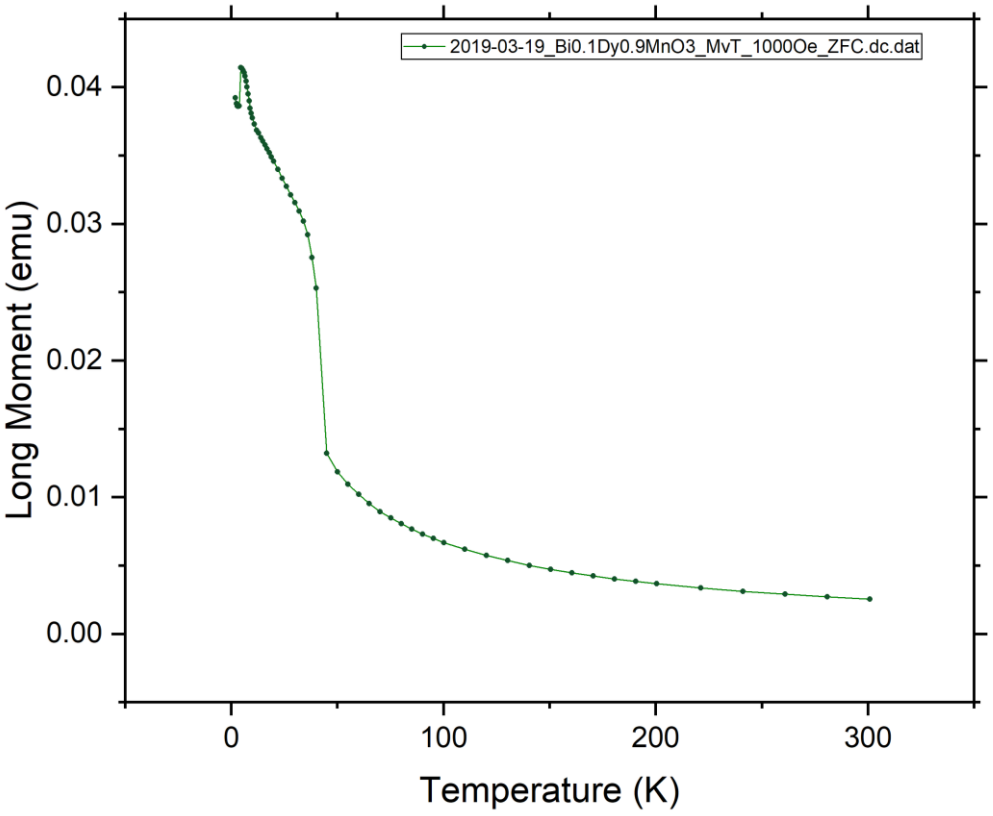


а) 10 кОе магнит өрісі және ZFC режимі

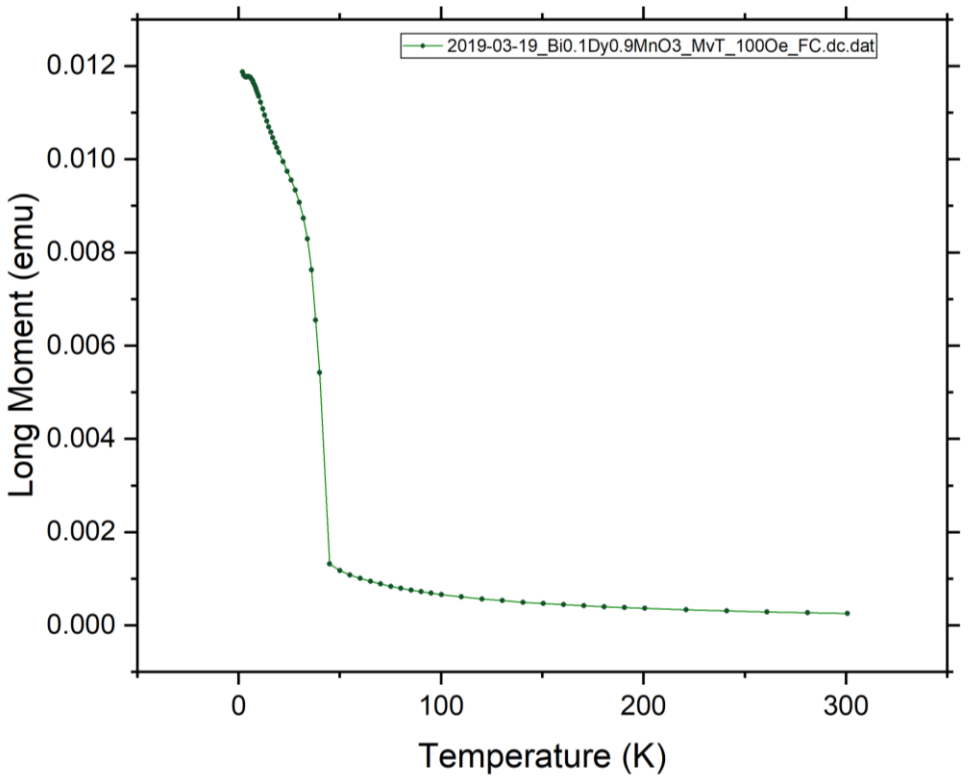


ә) 100 кОе магнит өрісінде және ZFC режимі

Сурет 75 – $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ қосылысының әр түрлі магнит өрісінде әр түрлі режиміндегі магниттелуінің температураға тәуелділіктері, бет 1

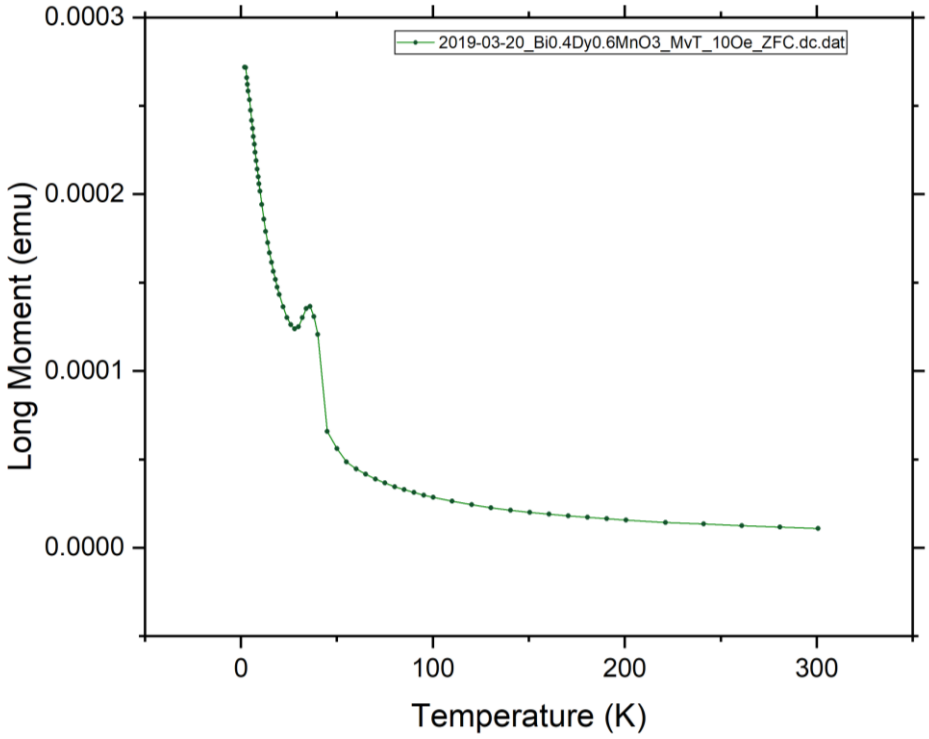


б) 1000 кОе магнит өрісінде және ZFC режимі

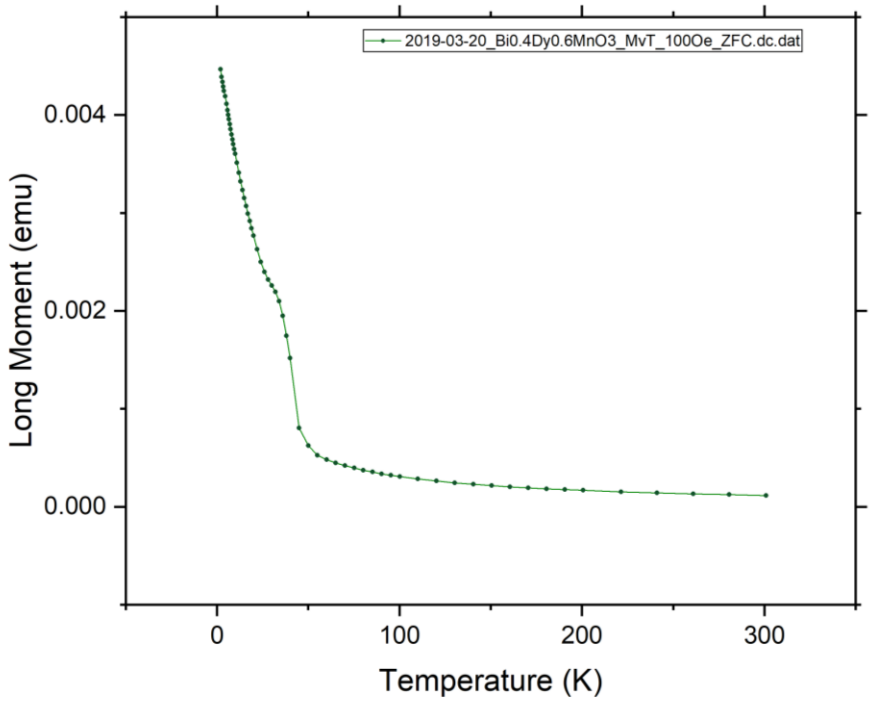


в) FC режимі

Сурет 75, бет 2

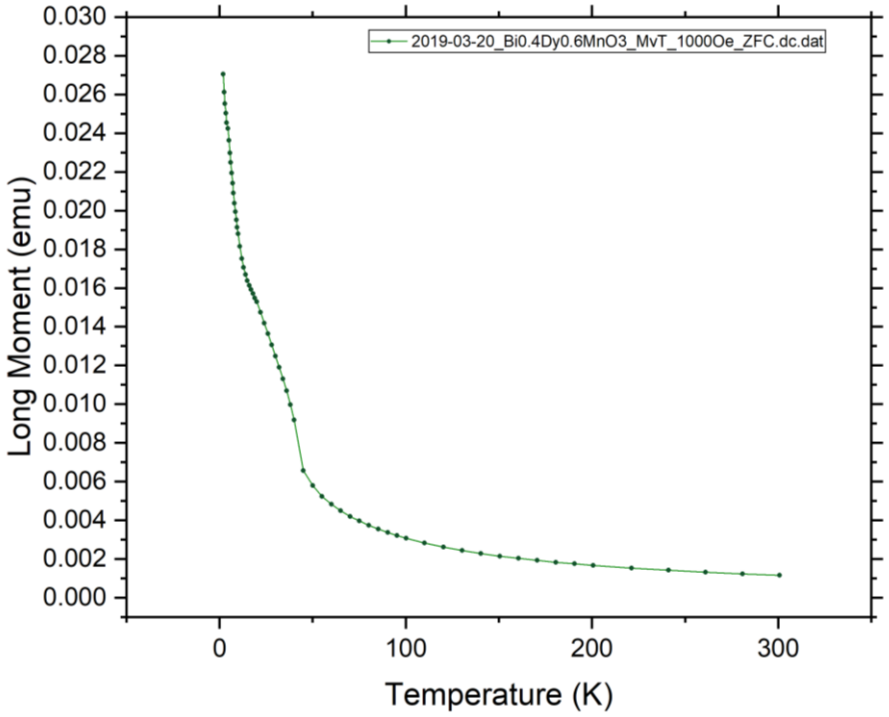


а) 10 кОе магнит өрісі және ZFC режимі

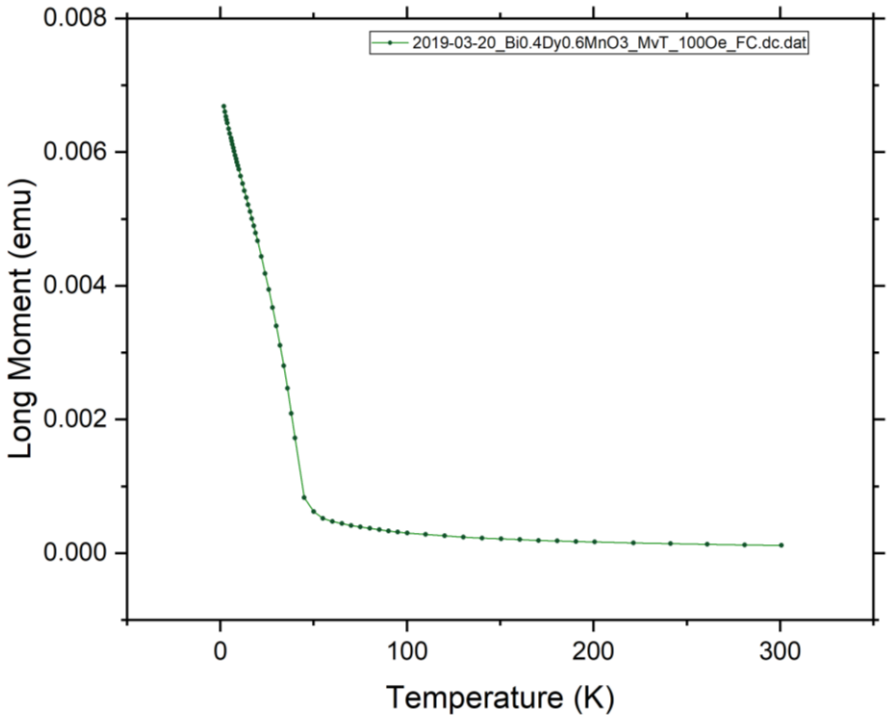


ә) 100 кОе магнит өрісі және ZFC режимі

Сурет 76 – $Bi_{0.4}Dy_{0.6}MnO_3$ қосылысының әр түрлі магнит өрісінде әр түрлі режиміндегі магниттелуінің температураға тәуелділіктері, бет 1



б) 100 кОе магнит өрісі және ZFC режимі



в) FC режимі

Сурет 76, бет 2

75 – 76 суреттерінде ұнтақ жазықтығының бойымен бағытталған сыртқы магнит өрісінің әртүрлі мәндерінде жазылған $Bi_xDy_{1-x}MnO_3$ (x = 0,1 және 0,4) қосылысы үшін FC-ZFC тобының қисықтары көрсетілген. T_m мәні өлшеу процесінде берілген сыртқы өрістің ұлғаюымен азаяды. Зерттелген үлгілердің M

(Т) қисығының жалпы қисығы массивті материалдардың магниттелуінің температуралық қисығына сәйкес келеді [136]. Берілген қисықтардың түрі бойынша үлгілердің Кюри температурасы 300К шегінде өзгеріп отырады, алайда басқа үлгілер үшін магниттіліктің созылуы оларда әртүрлі T_C бар бірнеше ферромагнит облыстарының бар екенін куәландырады.

Температура өскен жағдайда (76 а, ә – сурет) Кюри температурасы 40-45К де магнитті қасиеті жойылып, манганит парамагниттік күйге көшеді. Келесі екі графикте температура жоғарылаған сайын өзіндік магниттелу жойылып баяу парамагниттік күйге ауысады. Келесі 76 б,в - суретте 40-45К аралығында аздаған магниттік қозу пайда болады, ол қалдық магниттік қозу деп саналады, манганит бұл жағдайда тұрақты парамагнитке жатады.

ҚОРЫТЫНДЫ

1) $Bi_xR_{1-x}MnO_3$ (0.1 – 0.8) манганиттері 4 түрлі әдіспен (қатты фазалы әдіс, золь – гель әдісі, цитратты – нитратты әдіс, Печини әдісі) синтезделіп, тиімді жолы – Печини әдісінің сызбанұсқасы құрастырылды

2) Печини әдісімен синтезделген манганиттердің x =1, 2 болғанда орторомбты сингонияда кристалданатынын, x =3 болғанда тетрагональді сингонияда кристалданатынын, x =8 болғанда кубты сингонияда кристалданатынын, ал формуладағы бірлік санының сингонияға сәйкес өзгеріп отыратындығы анықталды.

3) Электрондық-сканерлеу микроскопында жүргізілген талдау нәтижесінде золь-гель және цитратты – нитратты әдістермен синтезделген манганиттердің ұнтақтары микроөлшемде таралған, ал Печини әдісіне келетін болсақ, x=1 болғанда микроөлшемге ие, ал x – тің мәні жоғарылаған сайын наноөлшемге ие болатындығы анықталды.

4) Термиялық талдау нәтижесі бойынша манганиттің 400-600˚C аралығындағы экзотермиялық эффект көрсетуі манганиттің тотығуы әсерінен байқалады.

5) Төмен жиіліктерде бақыланатын ε′ жоғары мәндері кеуектілік, түйіршіктілік және екі түрлі өткізгіш материалдардың комбинациясы сияқты біртекті емес диэлектрлік құрылымдармен генерацияланатын кеңістіктік зарядтың поляризациясының ығысуымен түсіндіріледі.

6) Висмутты диспрозий манганиттерінің жылусыйымдылығы зерттеліп, термодинамикалық сипаттамалары салыстырмалы түрде бірнеше әдіпен есептелді және орташа мәні шығарылды.

7) Төменгі температурада синтезделген манганиттер ферромагниттік қасиетті көрсетеді, ал 40-45К температура аралығында аздаған магниттік қозу пайда болады, ол қалдық магниттік қозу деп саналады, манганит бұл жағдайда тұрақты парамагнитке жатады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ:

1. Нагаев Э.Л.Физика магнитных полупроводников / М.:Наука,1983. - 220 с.
2. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением //Успехи физических наук. – 1996. – Т.166, №8. – С.833-858
3. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization // Nat. - 2003. - Vol. 426. - P. 55-58.
4. Cheong, S.W., Mostovoy M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity // Nat. Mater. - 2007. - Vol. 6. - P. 13-20.
5. Пятаков, А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А.П. Пятаков, А.К. Звездин // УФН. - 2012. - Т. 182, № 6. - С. 593-620.
6. Priya, S. Islam R., Dong S., Viehland D. Recent advancements in magnetoelectric particulate and laminate composites // J. Electroceram. - 2007. - Vol. 19. - P. 147-164.
7. Ortega N. Kumar A., Scott J.F., Katiyar R.S. Multifunctional magnetoelectric materials for device applications// J. Phys.: Condens. Matter. - 2015. - Vol. 27. - P. 504002-23.
8. Ma J., Hu J., Li Z., Nan C.W. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films// Adv. Mater. - 2011. - Vol. 23. - P. 1062 - 1087.
9. Popov Yu.F., Kadomtseva A.M., Vorob'ev G.P., Zvezdin A.K. Discovery of the linear magnetoelectric effect in magnetic ferroelectric $BiFeO_3$ in a strong magnetic field// Ferroelectrics. - 1994. -Vol. 162. - P. 135-140.
10. Kadomtseva A.M., Popov Yu.F., Vorob'ev G.P., Zvezdin A.K. Spin density wave and field induced phase transitions in magnetoelectric antiferromagnets// Phys. B. - 1995. - Vol. 211. - P. 327-330.
11. Пятаков А.П., Звездин А.К.Фазовые переходы и магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках// УФН. -2012. - Т. 174. - С. 465 - 470.
12. Lawes G., Ramirez A.P., Varma C.M., Subramanian M.A. Magnetodielectric effects from spin fluctuations in isostructural ferromagnetic and antiferromagnetic systems// Phys. Rev. Lett. - 2003. - Vol. 91. - P. 257208-4.
13. Lee S., Pirogov A., Kang M., Jang K.-H., Yonemura M., Kamiyama T., Cheong S.-W. Giant magneto-elastic coupling in multiferroic hexagonal manganites // Nat. - 2008. - Vol. 451. - P. 805- 808.
14. Ehlers G., Podlesnyak A.A., Hahn S.E., Fishman R.S., Zaharko O., Frontzek M., Kenzelmann M., Pushkarev A.V., Shiryaev S.V., Barilo S. Incommensurability and spin dynamics in the low-temperature phases of $Ni_3V_2O_8$ // Phys. Rev. B. - 2013. - Vol. 87. - P. 214418-7.
15. Mostovoy M. Ferroelectricity in spiral magnet // Phys. Rev. Lett. - 2006. - Vol. 96. - P. 067601-4.
16. Kimura T., Kawamoto S., Yamada I., Azuma M., Takano M., Tokura Y. Magnetocapacitance effect in multiferroic $BiMnO_3$ / T. // Phys. Rev. B. - 2003. - Vol. 67. - P. 180401-4.

17. Johnson R.D., Chapon L.C., Khalyavin D.D., Manuel P., Radaelli P.G., Martin C. Giant improper ferroelectricity in the ferroaxial magnet $CaMn_7O_{12}$// Phys. Rev. Lett. - 2012. - Vol. 108. - P. 067201-4.

18. Яковлев В.Б., Рощин В.М. Нанокомпозиты и нанокерамика как основа функциональной электроники // В кн.: Нанотехнологии в электронике. - М.: Техносфера, 2005. -323 - 360 с.

19. Tieyong Z. Sustainable development of the material and recycling economy// IX Российско-Китайский симпозиум «Новые материалы и технологии». - Астрахань, 2007. - С. 17-27.

20. Верещагин В.И., Плетнев П.М., Суржиков А.П., Федоров В.Е., Рогов И.И. Функциональная керамика // ИНХ СО РАН. - Новосибирск, 2004. - С.350.

21. Кравченко А.Ф. Магнитная электроника // Издательство СО РАН. - Новосибирск, 2002. - С.400 с.

22. Gleiter H. Nanostructured materials: state of art and perspectives // Nanostruct. Mater. - 1995. - Vol.6, - №1-4. – P.3-14.

23. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Mater. - 2000. - Vol.48. - P.1-29.

24. Пул Ч., Оуэне Ф. Нанотехнологии // - М.: Техносфера, 2005. - 336 с.

25. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии // М.: Физматлит, 2005. - 416 с.

26. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы // М.: Физматлит, 2000. - 224 с.

27. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. -592 с.

28. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы // М.: Изд. Центр "Академия", 2005. - 192 с.

29. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. - 2007. - Т.76, №5. - С.474-500.

30. Карпасюк В.К. Некоторые проблемы дизайна и синтеза нанокерамических магнитных материалов // Сб. трудов международной конференции Современные тенденции развития нанотехнологий и наноматериалов. -Астрахань: изд. дом «Астраханский университет», 2007. - С. 38-45.

31. Муковский Я.М. Получение и свойства материалов с колоссальным магнетосопротивлением // Российский химический журнал. - 2001. - Т.45, №5-6. -С. 32-41.

32. Urushibara A., Moritomo Y., Arima T., Asamitsu A., Kido G., Tokura Y. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{i.x}Sr_xMn0_3$// Phys.Rev. B. 1995. - Vol.51, №20. - P. 14103-14109.

33. Dagotto E., Hotta T., Moreo A. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation// Physics reports. - 2001. - Vol.344. -P. 1-153.

34. Salamon M.B., Jaime M. The physics of manganites: Structure and transport//Rev. Mod. Phys. - 2001. - Vol.73, N.3. - P.583-628.

35. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в

твердом теле. - М.: Физматлит, 2007. - 856 с.

36. Gordon and Breach, edited by Tokura Y. Colossal magnetoresistance oxides // Advances in condensed matter science, - 2000, - Vol.2. P.358

37. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization // Nature. – 2003. - Vol.426, - P. 55.

38. Cheong S.-W., Mostovoy M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity // Nature Materials. – 2007. - Vol.6. - P.13.

39. Pimenov A., Mukhin A.A., Ivanov V.Yu., Travkin V.D., Balbashov A.M., Loidl A. Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites // Nature Physics. - 2006. - Vol.2. - P.97.

40. Звездин А.К., Логгинов А.С., Мешков Г.А., Пятаков А.П. Мультиферроики: перспективные материалы микроэлектроники, спинтроники и сенсорный техники // Известия РАН. Серия Физическая, - 2007. В.71. №11. - С.1604.

41. Kozlenko D.P., Belik A.A., Kichanov S.E., Mirebeau I., Sheptyakov D.V., Strassle Th., Makarova O.L., Belushkin A.V., Savenko B.N., Takayama-Muromachi E. Competition between ferromagnetic and antiferromagnetic ground states in multiferroic $BiMnO_3$ at high pressures // Physical Review B. – 2010. - Vol.82. - P.014401.

42. Yang H., Chi Z.H., Jiang J.L., Feng W.J., Cao Z.E., Xian T., Jin C.Q., Yu R.C. Centrosymmetric crystal structure of $BiMnO_3$ studied by transmission electron microscopy and theoretical simulations // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. - Vol.461. - P.1.

43. Belik Alexei A., Katsuaki Kodama, Naoki Igawa, Shin-ichi Shamoto, Kosuke Kosuda, Eiji Takayama-Muromachi. Crystal and magnetic structures and properties of $BiMnO_{3+\delta}$ // Journal of American Chemical Society. - 2010. - Vol.132. - P.8137.

44. Belik A.A., Satoshi I., Tadahiro Y., Katsuaki K., Naoki I., Shinichi Sh., Masaki A., Mikio T., Koji K., Yoshio M., Eiji T.-M. Origin of the monoclinic-to-monoclinic phase transition and evidence for the centrosymmetric crystal structure of $BiMnO_3$ // Journal of American Chemical Society. – 2007. - Vol.129. - P.971.

45. Montanari E., Calestani G., Righi L., Gilioli E., Bolzoni F., Knight K.S., Radaelli P.G. Structural anomalies at the magnetic transition in centrosymmetric $BiMnO_3$ // Physical Review B. - 2007. - Vol.75. - P.220101.

46. Тесленко П.Ю. Особенности структур и панорамные фазовые диаграммы (x, T) систем твердых растворов $BiFeO_3$-$BiMnO_3$, $BiFeO_3$-$ANbO_3$ (A – K, Na): автореферат диссертации на соискание степени канд. физ.-мат. наук: 01.04.07.- Ростов н/Д.: ЮФУ, 2011. – 16 с. Инв. № 005004117

47. Kimura T., Kawamoto S., Yamada I., Azuma M., Tokura Y., Takano M. Magnetocapacitance effect in multiferroic $BiMnO_3$ // Physical Review B. - 2003, - Vol.67, P.180401.

48. Montanari E., Calestani G., Migliori A., Dapiaggi M., Bolzoni F., Cabassi R., Gilioli E. High-temperature polymorphism in metastable $BiMnO_3$ // Chemistry of Materials. - 2005. - Vol.17. - P.6457.

49. Джабаров С.Г., Козленко Д.П., Кичанов С.Е., Мамедов А.И., Мехтиева Р.З., Данг Т.Н., Савенко Б.Н., Лате К. Влияние высокого давления и температуры

на кристаллическую структуру манганита висмута $BiMnO_3$ // Вестник университета Баку, серия физика. - 2012. - Vol.C.2101-110.

50. Satoh H., Suzuki S., Yamamoto K., Kamegashira N. Phase stabilities of $LnMn_2O_5$ (Ln = rare earth) // Journal of Alloys and Compounds. -1996. - Vol.234, I.1 - P.1-5.

51. Kamegashira N., Miyazaki Y. Hiyoshi Y., Nonstoichiometry and phase transition in $NdMnO_3$ // Mater. Chem. Phys. – 1984. - Vol.10, - P.299.

52. Balakirev V.F., Vedmid L.B., Yankin A.M., Golikov Yu.V. Phase equilibria in thermal dissociation and reduction with hydrogen of $LuMn_2O_5$ // Russ. J.Phys. Chem. – 2004. - Vol.78, №3. - P.348-350.

53. Levitskii V.A. Thermodynamics of double oxides. I. Some aspects of the use of CaF_2-type electrolyte for thermodynamic study of compounds based on oxides of alkaline earth metals // J. Solid State Chem. – 1978. - Vol.25, I.1. - P.9-22.

54. Levitskii V.A. Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim. 19, 107 (1978).

55. Balakirev V.F., Golikov Yu.V., Titova S.G., Vedmid L.B., Gorbunov E.B. Subsolidus Phase Diagrams of the Mn-Ln-O (Ln= Tb, Dy, Yb, Lu) Systems in Air // Dokl. Akad. Nauk. – 1999. -507 c.

56. Fedorova O.M., Titova S.G., Golikov Yu.V., Balakirev V.F. Heterogeneous equilibria in the Ho-Mn-O and Er-Mn-O systems in air // Russ. J. Phys. Chem. – 2003. - Vol.77, №11. - P.2094-2096.

57. Kovba M.L., Skolis Yu.Ya., Veryaeva E.S. The thermodynamic properties of yttrium and dysprosium manganites // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2006. - Vol.80, N.1. - P.47–50.

58. Cheikhrouhou-Koubaa W., Koubaa M., Cheikhrouhou A., Shimizu K. Praseodymium-deficiency effects upon physical properties of bulk $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ manganite // J. Magn. Magn. Mater. – 2007. -Vol.310, - P.237–239.

59. M.H. Phan, S.C. Yu, Review of the magnetocaloric effect in manganite materials// J. Magn. Magn. Mater. - 2007. - Vol.308, P.325–340.

60. Zemni S., Baazaoui M., Dhahri J., Vincent H., Oumezzine M., Above room temperature magnetocaloric effect in perovskite $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ //Mater. Lett. – 2009. - Vol.63. - P.489–491.

61. Shaikh M.W., Varshney D. Structural and electrical properties of $Pr1–_xSr_xMnO_3$ (x = 0.25, 0.3, 0.35 and 0.4) manganites // Mater. Sci. Semicond. Process. - 2014. - Vol.27. - P.418–426

62. Naik V.B., Barik S.K., Mahendiran R., Raveau B. Magnetic and calorimetric investigations of inverse magnetocaloric effect in $Pr_{0.4}6Sr_{0.54}MnO_3$ // Appl. Phys. Lett. – 2011. - Vol.98. - P.112506.

63. Martin A., Maignan M., Hervieu B. Magneic phase diagrams of $L_{1–x}A_xMnO_3$ manganites (L = Pr, Sm; A = Ca, Sr) // Phys. Rev. – 1999. - Vol.60. - P.12191.

64. Knнžek K., Hejtmanek J., Jirak Z., Martin C., Hervieu M., Raveau B., Andrй G., Bouree F. Structure, magnetism, and transport properties of $Pr_{1–x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.45 – 0.75) up to 1200 K // Chem. Mater. – 2004. - Vol.16. - P.1104–1110.

65. Repaka V.M., Tripathi T.S., Aparnadevi M., Mahendiran R. Magnetocaloric effect and magnetothermopower in the room temperature ferromagnet $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ // J. Appl. Phys. – 2012. - Vol.112. - P.123915.

66. Garcна-Mucoz J.L., Frontera C., Aranda M.A.G., Llobet A., Ritter C. High-temperature orbital and charge ordering in $Bi_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ // Phys. Rev. – 2001. - Vol.63. - P.064415.

67. Nadig P.R., Vighnesh K.R., D'Souza A., Daivajna M.D. Low temperature studies of Bi doped $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ manganites: magnetization and magneto-transport // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. - 2018. - Vol.29, №3. - P. 19965-19975.

68. Zhang R.R., Kuang G.L., Zhao B.C., Sun Y.P. Magnetic and transport properties of phase-separated manganite $Bi_{0.1}La_{0.5}Ca_{0.4}MnO_3$ // Solid State Commun. – 2010. - Vol.150, - P.209–213.

69. Kushwaha P., Bag P., Rawat R., Chaddah P. First-order antiferro–ferromagnetic transition in $Fe_{49}(Rh_{0.93}Pd_{0.07})_{51}$ under simultaneous application of magnetic field and external pressure // J. Phys. Condens. Matter. – 2012. - Vol.24. - P.096005.

70. Rawat R., Chaddah P., Bag P., Das K., Das I. The metal–insulator transition in nanocrystalline $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$: the correlation between supercooling and kinetic arrest // J. Phys. Condens. Matter. - 2012. - Vol.24, - P.416001.

71. Ghani M.A., Mohamed Z., Yahya A.K. Effects of Bi substitution on magnetic and transport properties of $La_{0.7-x}Bi_xAg_{0.3}MnO_3$ ceramics // J. Supercond. Nov. Magn. - 2012. - Vol.25. - P.2395–2402.

72. Xia Z.C., Liu G., Dong B., Chen L., Liu D.W., Fang C.H., Doyananda D., Liu L., Liu S., Tang C.Q., Yuan S.L. Observation of a near 100% magnetoresistance in $(La_{0.8}Bi_{0.2})_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ // J. Magn. Magn. Mater. - 2005. - Vol.292. - P.260–265.

73. Boujelben W., Ellouze M., Cheikh-Rouhou A., Pierre J., Cai Q., Yelon W.B., Shimizu K., Dubourdieu C. Neutron diffraction, MR and magneto-transport properties in the $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ perovskite manganite // J. Alloys Compd. - 2002. - Vol.334. - P.1–8.

74. Ritter C., P.G. Radaelli, Lees M.R., Barratt J., Balakrishnan G., Paul D.McK. A new monoclinic perovskite allotype in $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ // J. Solid State Chem. – 1996. - Vol.127. - P.276–282.

75. Rao S.S., Bhat S.V. Realizing the 'hindered charge ordered phase in nanoscale charge ordered manganites: magnetization, magnetotransport and EPR investigations // J. Phys. Condens. Matter. – 2009. - Vol.21. - P.196005.

76. Jin S., Tiefel T.H., McCormack M., Fastnacht R.A., Ramesh R., Chen L.H. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films // Science. – 1994. - Vol.264. - P.413–414.

77. Banerjee A., Mukherjee K., Kumar K., Chaddah P. Ferromagnetic ground state of the robust charge-ordered manganite $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ obtained by minimal Al substitution // Phys. Rev. – 2006. - Vol.B 74. - P.224445.

78. Guo Z., Du Y., Zhu J., Huang H., Ding W., Feng D. Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides // Phys. Rev. Lett. – 1997. - Vol.78. - P.1142.

79. Phan T.L.. Yang D.. Zhang Y., Zhang P., Yu S. Magnetic properties and X-ray absorption spectra of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanoparticles // J. Appl. Phys. – 2013. - Vol.113. - P.7E101.

80. Xi S., Lu W., Sun Y. Magnetic properties and magnetocaloric effect of $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ nanoparticles tuned by particle size // J. Appl. Phys. – 2012. - Vol.111. – P.063922.

81. Mohamed Z.. Tka E.. Dhahri J.. Hlil E. Giant magnetic entropy change in manganese perovskite $La_{0.67}Sr_{0.16}Ca_{0.17}MnO_3$ near room temperature // J. Alloy. Compd. - 2014. - Vol.615. - P.290–297.

82. Tka E., Cherif K., Dhahri J., Dhahri E., Belmabrouk H. Effect of Al substitution on magnetocaloric effect in $La_{0.57}Nd_{0.1}Sr_{0.33}Mn_{1-x}Al_xO_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.30$) polycrystalline near room temperature // J. Alloy Compd. – 2012. - Vol.518. - P.32–37.

83. Bahl C.R., Velazquez D., Nielsen K.K., Engelbrecht K., Andersen K.B., Bulatova R., Pryds N. High performance magnetocaloric perovskites for magnetic refrigeration // Appl. Phys. Lett. - 2012. - Vol.100. - P.121905.

84. Bulatova R., Bahl C., Andersen K., Kuhn L.T. Pryds, N. Functionally Graded Ceramics Fabricated with Side-by-Side Tape Casting for Use in Magnetic Refrigeration // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2015. - Vol.12. - P.891–898.

85. Ezaami A., Sellami-Jmal E., Chaaba I., Cheikhrouhou-Koubaa W., Cheikhrouhou A., Hlil E. Effect of elaborating method on magnetocaloric properties of $La_{0.7}Ca_{0.2}Ba_{0.1}MnO_3$ manganite // J. Alloy Compd. - 2016. - Vol.685. - P.710–719.

86. Lampen P., Bingham N., Phan M., Kim H., Osofsky M., Pique A., Phan T., Yu S., Srikanth H. Impact of reduced dimensionality on the magnetic and magnetocaloric response of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ // Appl. Phys. Lett. - 2013. - Vol.102. - P.062414.

87. Regaieg Y., Sicard L., Monnier J., Koubaa M., Ammar-Merah S., Cheikhrouhou A. Magnetic and magnetocaloric properties of $La_{0.85}(Na_{1-x}K_x)_{0.15}MnO_3$ ceramics produced by reactive spark plasma sintering // J. Appl. Phys. - 2014. - Vol.115. - P.17A917.

88. Rejeb M.B., Regaieg Y., Marzouki-Ajmi A., Cheikhrouhou-Koubaa W., Ammar-Merah S., Cheikhrouhou A., Mhiri T. A comparative study of $La_{0.65}Ca_{0.2}(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.15}MnO_3$ compound synthesized by solid-state and sol-gel process // J. Alloy Compd. - 2017. - Vol.695. - P.2597–2604.

89. Sarkar T., Raychaudhuri A., Bera A., Yusuf S. Effect of size reduction on the ferromagnetism of the manganite $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0.33$) // New J. Phys. - 2010, - Vol.12. - P.123026.

90. María E., María C., Daniel S.-P., Renee J., Carlos R., José A. Preparation of $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ manganites by four synthesis methods and their influence on the magnetic properties and relative cooling power // Materials. -2019. - Vol.12. - P.309.

91. Ehsani M.H., Ghazi M.E., Kameli P. Effects of pH and sintering temperature on the synthesis and electrical properties of the bilayered $LaSr_2Mn_2O_7$ manganite prepared by the sol-gel process // J. Mater. Sci. - 2012. - Vol.47. - P.5815–5822.

92. Oumezzine E., Hcini S., Hlil E.-K., Dhahri E., Oumezzine M. Effect of Ni-doping on structural, magnetic and magnetocaloric properties of $La_{0.6}Pr_{0.1}Ba_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ nanocrystalline manganites synthesized by Pechini sol–gel method // J. Alloy Compd. - 2014. - Vol.615. - P.553–560.

93. Suárez M., Fernández A., Menéndez, J., Torrecillas R., Kessel H., Hennicke J., Kirchner R., Kessel T. Challenges and opportunities for spark plasma sintering: A key technology for a new generation of materials // In Sintering Applications, 1st ed.; Ertuğ, B., Ed. InTech: Rijeka, Croatia. - 2013. - Ch.13. - P.319-342.

94. Eshraghi M., Kameli P. Structural and magnetic properties of microwave assisted sol-gel synthesized manganite nanoparticles // ISRN Nanotechnol. - 2014, - Vol.2014. - P.867139.

95. Burrola-Gándara L., Santillan-Rodriguez C., Rivera-Gomez F., Saenz-Hernandez R., Botello-Zubiate M., Matutes-Aquino J. Comparison of the order of magnetic phase transitions in several magnetocaloric materials using the rescaled universal curve, Banerjee and mean field theory criteria // J. Appl. Phys. - 2015. - Vol.117. - P.17D144.

96. Venables J. Introduction to Surface and thin film processes / Cambridge University Press: Cambridge, UK. -2000. - P.392. ISBN 0521785006.

97. Franco, V.; Condensed Matter Physics Department, Sevilla University, Sevilla, Spain. Personal Communication, 2014.

98. Матаев М.М., Турсинова Ж.И., Сарсенбаева З.Б. Определение фазового состава сложного манганита методами РФА и ТГА // Материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П.Кулева. – Томск, 2017. - С.74-75.

99. Matayev M.M., Abdraimova M.R., Saksena S. M., Patrin G.S., Tursinova Zh.Y., Nurbekova M.A., Batyrbekova Zh.D. The composition and structureof bismuth-doped dysprosium manganite// Bulletin of national academy of sciences of the republic of kazakhstan. ISSN 1991-3494. - 2018. - Vol.6, №376. - P.134 - 138.

100. Mataev M.M, Saxena S. M, Patrin G. S, Tursinova Zh. Y, Kezdikbayeva A.T., Nurbekova M. A, Umiralievna B. G. Manganite Synthesis by Different Methods // Orient J Chem. – 2018. - Vol.34, №3. - P.1312-13167

101. Матаев М.М., Саксена С.М., Патрин Г.С., Турсинова Ж.И., Кездикбаева А.Т. Состав и структура легированного висмутом манганита диспрозия // Қарағанды университетінің хабаршысы. Химия сериясы. – 2018. –Т.3, №91. - Б.99 – 104.

102. Матаев М.М., Саксена С.М., Турсинова Ж.И., Нурбекова М.А., Сарсенбаева З.Б., Сейтбек А.Ж. Синтез и рентгенографическое исследование манганитов состава $Bi_{1-x}Dy_xMn_7O_{12}$ (x = 0.9, 0.5) // Қазақстанның химия журналы. - 2017. Т.4, №60. - Б181 – 188.

103. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ / М.: Изд-во МГУ, 1976. -256 с.

104. Kivilis S.S. Technics of measurement of density of liquids and solids / - M.: Standartiz, 1959. - 199 p.

105. Калдыбаева А.К., Кездикбаева А.Т., Матаев М.М., Алдабергенов М.К. Прогноз некоторых сложных висмутитов // Вестник КазНУ. -2004. -Т.3, №35. - С.87-90.

106. Домбровская Н.С., Алексеева Е.А. Методы разбивания диаграмм состава многокомпонентных безводных солевых взаимных систем для призм II рода-3/3 //Журн.неорг.хим. -1961. -№.6. - С.702-711.

107. Xianqiao L.M., Kaminskib J.D., Rifflec S., Chena H., Tornoa M., Finckb M.R., Taylora L.T., Rosengart A.J. Preparation and characterization of biodegradable magnetic carriers by single emulsion-solvent evaporation // J. Magn. Magn, Mater. - 2007.- Vol. 311. -P. 84-87.

108. Petrov A.N., Zuev A.Yu., Tikchonova I.L. Crystal and defect structure of the mixed oxides $LaMn_{1-z}Cu_zO_{3\pm y}$ $(0 \leq z \leq 0.4)$ // Solid State Ionics. - 2000. - Vol.129. - №1-4. - P.179-188.

109. Бенин А. Програмной комплекс «Тепловой взрыв» (TSS). Научные основы и методология / – СПб.: «Литео», 2017. - 229-230 с.

110. Белоусова Н.В., Архипова Е.О. Термодинамические свойства пиростанната висмута // Ползуновский вестник. - 2009. №3. - С.56-59.

111. Мищенко К.П. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов / Химия, Ленингр. отд-ние, 1974. - 200 с.

112. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ/ Екатеринбург: - Институт металлургии УрО РАН, 1997. - 231 с.

113. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термохимических свойств неорганических соединений / - Екатеринбург: УрО РАН. 2001. - 135 с.

114. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ / Издательство «Мецниереба» Тбилиси, 1977. – 264 с.

115. Балакаева Г.Т. Термодинамические функции неорганических полимерных соединений / Караганда: Изд-во КарГУ, 2001. - 130с.

116. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии / - М.: Металлургия, 1993. 177-178 с.

117. Mohamed A.E.M.A., Hernando B. The expected low field magnetocaloric effect of $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ manganite at room temperature // Physics Letters A. - 2016. - Vol.380. - P.1763–1766.

118. Samoshkinaa Yu.E., Edelmana I.S., Stepanovab E.A., Neznakhinb D.S., Ollefsc K., Andreevd N.V., Chichkovd V.I. Magnetic and XMCD studies of $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ manganite films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2017. -V.428. - P.43–49.

119. Li W., Chen K, Yao Y, Zhu J., Wang Y. Correlation among oxygen vacancies in bismuth titanate ferroelectric ceramics // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol.85. – P.4717-4719.

120. Freitas R.S., Mitchell J.F., Schiffer P. Magnetodielectric consequences of phase separation in the colossal magnetoresistance manganite $Pr_{0.3}Ca_{0.3}MnO_3$ // Phys. Rev. B. – 2005. - Vol.72., –№.11. – P.144429-6.

121. Seshadri R., Baldinozzi G., Felser C., Tremel W. Visualizing electronic structure changes across an antiferroelectric phase transition: Pb_2MgWO_6 // J. Matterials Chem. -1999. - Vol.9. -P.2463-2466.

122. Zhong, H., Zhang, H. Synthesis and electromagnetic properties of ferroelectric – ferromagnetic composite material // Journal of Magnetism and Magnetic

Materials. – 2005. - Vol.288. - P.74–78.

123. Hudgins A.C., Pavlovic A.S. Magnetocaloric Effect in Dysprosium // Journal of Applied Physics. - 1965. - Vol.36. - P.3628 – 36311.

124. Никитин С.А., Андреенко А.С., Тишин А.М., Архаров М., Жердев А.А. Магнитокалорический эффект в тяжелых ред-оземельных металлах // ФММ. - 1985. -Т.60, № 4. - С.689-694.

125. Hwang H.Y., Cheong S-W., Ong N.P., Batlogg B. Spin-Polarized Intergrain Tunneling in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ // Phys. Rev. Lett. - 1996. - Vol.7, №2041.

126. Мищенко К.П., Равделя А.А. Краткий справочник физико-химических величин / под редакцией: Химия, 1974 г.

127. Матаев М.М., Турсинова Ж.И., Сарсенбаева З.Б. Синтез сложно-оксидного манганита $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ //«Жастар және ғылым: бүгіні мен болашағы тақырыбындағы 70-ші мерейтойлық конференциясы. – Алматы, 2017. - Б.242-244.

128. Матаев М.М., Турсинова Ж.И., Сарсенбаева З.Б. Synthesis of complex oxide manganite $Bi_{0.1}Dy_{0.9}Mn_7O_{12}$ // Конференция: «Теоретическая и экспериментальная химия» КарГУ имени Е.Букетова. - Караганда, 2017. - С.88.

129. Матаев М.М., Суходаев П.О., Турсинова Ж.И., Сарсенбаева З.Б., Сейтбек А.Ж. Синтез, рентгенографическое исследование и определение размера частиц манганитов // «Білім мен ғылымның дамуының химия, биология, экология және география бойынша заманауи бағыттары» атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясы. Қазмемқызпу, - Алматы, 2017. - Б.68-70.

130. Матаев М.М., Турсинова Ж.И., Сейтбек А.Ж. Поиск оптимальной методики синтеза перовскитоподобного манганита // Материалы Международной научно-практических мероприятий Общества Науки и Творчества "Сфера знаний: структурные преобразования и перспективные направления развития научной мысли". – Казань, 2018, – С. 346-350.

131. Mataev M.M., Saxena S.M., Tursinova Zh.Y. Synthesis and structure of manganite $Bi_{0.3}Dy_{0.7}Mn_7O_{12}$// Вестник КазГосЖенПУ. - 2018, - В.2, №74, - С.17 - 22.

132. Mataev M.M., Saxena S.M., Tursinova Zh.Y., Seytbek A.Zh., Marat A. Various methods for the synthesis of nanosized manganite // 5th International Conference on Innovations and Development Patterns in Technical and Natural Sciences: Section 4. Chemistry. - New York, 2018. - P.62-67.

133. Алдабергенов М.К., Матаев М.М., Байбосынова А.Т. Расчет энтальпий образования и энергии Гиббса манганатов // Весник Евразийского университета.- 2000. -№1. -С.136-140.

134. Байбосынова А.Т. // Аралас ферриттердің, висмут маганиттерінің және сілтілі жер элементтерінің синтезі және термодинамикасы // х.ғ.к. ғылыми атағын алу үшін дайындалған дисертация. 2000. - 130 б.

135. Патент №33891 ҚР. $Bi_{0,1}Dy_{0,9}MnO_3$ құрамды висмутпен допирленген диспрозий манганитін алу жолы // Матаев М.М., Турсинова Ж.И., Абдраймова М.Р., Кездикбаева А.Т. // 09.09.2019 ж. 1 б.

136. Mataev M.M., Patrin G.S., Tursinova Zh.Y., Abdraimova M.R., Yurkin G.Yu. Synthesis and Magnetic Properties of Crystals $Bi_2BaFe_4O_{10}$// Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. - 2018, - Vol.11, №4, - P.411–41.

Қосымша А

Қатты фазалы әдіс арқылы синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері

№	[°2Th.]	d[Å]	Int. [%]	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ теор.
1.	20.67	4.294	1.7	1.64	(1,0,1)	1.66
2.	22.68	3.917	15.1	1.82	(1,1,0)	1.80
3.	24.10	3.690	11.6	1.96	(0,0,2)	1.98
4.	25.73	3.460	36.4	2.15	(1,1,1)	2.17
5.	30.58	2.921	19.4	2.94	(0,2,0)	2.92
6.	32.95	2.716	22.4	3.48	(0,2,1)	3.49
7.	33.33	2.686	100.0	3.58	(1,1,2)	3.60
8.	33.93	2.640	25.8	3.74	(2,0,0)	3.76
9.	35.08	2.556	0.3	4.09	(1,2,0)	4.11
10.	37.19	2.415	0.2	4.85	(1,2,1)	4.82
11.	37.35	2.406	0.1	4.90	(2,1,0)	4.92
12.	39.36	2.287	5.6	5.81	(0,2,2)	5.80
13.	40.42	2.230	0.5	6.37	(1,0,3)	6.39
14.	42.05	2.147	10.3	7.37	(2,0,2)	7.39
15.	43.01	2.101	2.6	8.05	(1,2,2)	8.07
16.	43.40	2.083	9.9	8.35	(1,1,3)	8.32
17.	44.95	2.015	0.9	9.66	(2,1,2)	9.64
18.	46.32	1.959	14.1	11.02	(2,2,0)	11.04
19.	48.02	1.893	18.0	13.06	(2,2,1)	13.08
20.	48.33	1.882	10.9	13.46	(0,2,3)	13.47
21.	49.36	1.845	13.0	14.96	(0,0,4)	14.98
22.	49.87	1.827	2.7	15.78	(1,3,0)	15.76
23.	51.48	1.774	19.6	18.66	(1,3,1)	18.64
24.	52.88	1.730	0.1	21.70	(2,2,2)	21.68
25.	53.22	1.720	1.0	22.49	(2,1,3)	22.48
26.	53.49	1.712	0.3	23.16	(3,0,1)	23.14
27.	54.41	1.685	1.2	25.63	(3,1,0)	25.65
28.	54.97	1.669	2.3	27.28	(1,1,4)	27.26
29.	55.93	1.643	3.4	30.32	(3,1,1)	30.34
30.	56.12	1.637	2.2	31.09	(1,3,2)	31.11
31.	58.88	1.567	0.3	42.56	(2,3,0)	42.55
32.	59.18	1.560	5.1	44.02	(0,2,4)	44.04
33.	60.34	1.533	21.3	50.35	(3,1,2)	50.33
34.	61.25	1.512	8.6	56.19	(2,0,4)	56.21

35.	61.46	1.507	1.1	57.71	(3,2,0)	57.73
36.	61.98	1.496	0.1	61.27	(1,2,4)	61.25
37.	62.87	1.477	0.2	68.16	(3,2,1)	68.18
38.	63.36	1.467	8.6	72.22	(1,3,3)	72.24
39.	64.55	1.442	0.2	83.88	(2,3,2)	83.86
40.	65.04	1.433	2.9	88.69	(0,4,1)	88.65
41.	65.63	1.421	0.2	95.70	(1,0,5)	95.73
42.	66.34	1.408	0.3	104.1	(1,4,0)	104.3
43.	67.01	1.395	0.4	113.6	(3,2,2)	113.8
44.	67.30	1.390	0.9	117.5	(3,1,3)	117.3
45.	67.80	1.381	1.3	125.1	(1,1,5)	125.3
46.	69.10	1.358	1.6	147.5	(0,4,2)	147.3
47.	70.00	1.343	4.8	165.09	(2,2,4)	165.07
48.	71.41	1.320	2.2	197.5	(4,0,0)	197.3

Қатты фазалы әдіс арқылы синтезделген $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ манганитінің рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері

№	[°2Th.]	d[Å]	Int. [%]	$10^4/d^2$эксп.	hkl	$10^4/d^2$теор.
1.	15.57	5.688	32.9	1.32	(0,0,1)	1.33
2.	15.95	5.550	0.6	1.34	(1,1,0)	1.36
3.	20.75	4.278	1.5	1.65	(0,2,0)	1.68
4.	22.36	3.972	1.5	1.79	(1,1,1)	1.76
5.	24.10	1.79	9.7	17.71	(1,2,0)	17.73
6.	24.39	3.647	10.0	1.99	(2,0,0)	1.97
7.	26.04	3.419	12.7	2.19	(0,2,1)	2.21
8.	26.55	3.355	9.9	2.26	(2,1,0)	2.28
9.	28.82	3.095	68.0	2.61	(1,2,1)	2.63
10.	29.06	3.070	8.5	2.65	(2,0,1)	2.67
11.	30.92	2.890	100.0	3.01	(2,1,1)	3.03
12.	31.43	2.844	14.5	3.12	(0,0,2)	3.14
13.	32.23	2.775	6.8	3.30	(2,2,0)	3.33
14.	33.72	2.656	41.2	3.69	(1,3,0)	3.67
15.	35.44	2.531	27.2	4.21	(1,1,2)	4.20
16.	35.98	2.494	0.6	4.39	(2,2,1)	4.37
17.	37.34	2.406	4.5	4.90	(1,3,1)	4.92
18.	37.96	2.368	13.9	5.16	(0,2,2)	5.18
19.	38.46	2.339	4.6	5.38	(3,1,0)	5.36
20.	40.00	2.252	2.3	6.14	(1,2,2)	6.16

21.	40.18	2.243	7.9	6.23	(2,3,0)	6.25
22.	41.60	2.169	23.8	7.08	(2,1,2)	7.06
23.	41.72	2.163	6.2	7.16	(3,1,1)	7.14
24.	42.22	2.139	0.2	7.48	(0,4,0)	7.45
25.	42.74	2.114	0.2	7.85	(3,2,0)	7.87
26.	43.27	2.089	0.1	8.25	(2,3,1)	8.27
27.	44.09	2.052	10.2	8.91	(1,4,0)	8.93
28.	45.26	2.002	0.2	9.95	(0,4,1)	9.93
29.	45.64	1.986	6.8	10.33	(2,2,2)	10.35
30.	45.76	1.981	15.6	10.45	(3,2,1)	10.43
31.	46.76	1.941	15.2	11.52	(1,3,2)	11.54
32.	47.03	1.931	14.6	11.82	(1,4,1)	11.80
33.	47.95	1.896	2.0	12.96	(0,0,3)	12.98
34.	49.21	1.850	3.6	14.74	(3,3,0)	14.72
35.	49.36	1.845	1.9	14.96	(2,4,0)	14.94
36.	49.98	1.824	4.1	15.93	(4,0,0)	15.95
37.	50.48	1.806	0.1	16.84	(3,1,2)	16.86
38.	50.85	1.794	0.3	17.49	(1,1,3)	17.47
39.	51.18	1.783	3.9	18.12	(4,1,0)	18.10
40.	51.93	1.759	10.2	19.62	(3,3,1)	19.63
41.	52.67	1.736	3.6	21.24	(4,0,1)	21.26
42.	53.57	1.709	10.8	23.41	(0,4,2)	23.43
43.	54.01	1.696	0.3	24.58	(3,2,2)	24.55
44.	54.36	1.686	8.6	25.53	(1,2,3)	25.52
45.	54.51	1.682	1.4	25.93	(2,0,3)	25.90
46.	54.67	1.677	8.1	26.44	(4,2,0)	26.46
47.	51.21	1.782	2.7	3149	(6,1,1)	3148.6
48.	60.74	1.524	0.2	4305.5	(6,4,0)	4305.54
49.	70.64	1.332	0.8	5636.2	(0,2,8)	5636.15

Қосымша Ә

Золь – гель әдісімен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері

№	[°2Th.]	d[Å]	Int. [%]	$10^4/d^2$эксп.	hkl	$10^4/d^2$теор.
1	11.38	7.769	0.2	165.67	(1,1,0)	165.67
2	16.12	5.494	1.8	331.3	(2,0,0)	331.3
3	19.78	4.486	6.5	496.91	(2,1,1)	496.91
4	22.87	3.885	2.7	662.54	(2,2,0)	662.54
5	25.62	3.474	2.2	828,59	(0,1,3)	828,59
6	28.11	3.172	100.0	993,88	(2,2,2)	993,88
7	30.42	2.936	3.0	1160,08	(1,2,3)	1160,08
8	32.57	2.747	37.0	1325,2	(4,0,0)	1325,2
9	34.61	2.590	3.9	1490,74	(4,1,1)	1490,74
10	36.54	2.457	1.7	1656,49	(0,2,4)	1656,49
11	38.40	2.342	2.3	1823,16	(3,3,2)	1823,16
12	40.18	2.243	0.6	1987,65	(4,2,2)	1987,65
13	51.21	1.782	2.7	3149	(6,1,1)	3148.6
14	60.74	1.524	0.2	4305.5	(6,4,0)	4305.54
15	66.89	1.398	5116	11.0	(2,2,0)	5121
16	70.64	1.332	0.8	5636.2	(0,2,8)	5636.15
17	71.55	1.318	5756	1.0	(3,0,0)	5761
18	76.08	1.250	6400	7.7	(3,1,0)	6406
19	80.52	1.192	7037	1.8	(3,1,1)	7030
20	84.91	1.141	7681	2.5	(2,2,2)	7688
21	89.27	1.096	8324	0.3	(3,2,0)	8330
22	90.15	1.088	0.5	8447.7	(10,1,1)	8447.63
23	93.62	1.057	8950	6.6	(3,2,1)	8956
24	100.35	1.003	0.6	9940.26	(2,4,10)	9940.3
25	102.42	0.988	10244	0.9	(4,0,0)	10239
26	106.92	0.959	10873	0.3	(4,1,0)	10869
27	110.89	0.935	0.5	11438.7	(5,7,8)	11438.8
28	111.53	0.932	11512	2.8	(4,1,1)	11509
29	116.29	0.907	12155	0.4	(3,3,1)	12160
30	120.92	0.885	0.9	12767.7	(3,8,9)	12767.67
31	121.25	0.884	12796	2.3	(4,2,0)	12760
32	126.49	0.863	13426	0.2	(4,2,1)	13430
33	132.12	0.843	14071	1.3	(3,3,2)	14077
34	130.65	0.848	0.3	13906.2	(2,8,10)	13906.3
35	145.94	0.806	0.5	15393.2	(11,8,1)	15393.11

Золь – гель әдісімен синтезделген $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ манганитінің рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері

№	[°2Th.]	d[Å]	Int. [%]	$10^4/d^2$эксп.	hkl	$10^4/d^2$теор.
1.	15.47	5.722	55.0	305.42	(0,0,1)	305.4
2.	20.92	4.242	2.9	555.72	(0,2,0)	556
3.	26.58	3.351	18.7	890.53	(2,1,0)	890.2
4.	30.90	2.892	100.0	1195.65	(2,1,1)	1195.7
5.	35.29	2.541	22.6	1548.78	(1,1,2)	1548.8
6.	40.32	2.235	0.6	2001.91	(2,3,0)	2002
7.	44.44	2.037	10.7	2410	(1,4,0)	2410.09
8.	52.07	1.755	16.4	3246.73	(3,3,1)	3246.65
9.	55.00	1.668	16.6	3594.25	(2,1,3)	3594.3
10.	60.11	1.538	11.2	4227.54	(2,5,0)	4227.6
11.	65.16	1.431	9.3	4883.38	(1,5,2)	4883.4
12.	70.09	1.341	3.6	5660.87	(5,2,1)	5661
13.	75.04	1.265	0.3	6249.12	(5,3,1)	6249
14.	80.06	1.198	5.2	6769.65	(2,5,3)	6770
15.	85.05	1.140	1.4	7694.68	(4,5,2)	7695
16.	90.68	1.083	2.9	8525.96	(6,2,2)	8526.21
17.	95.46	1.041	3.0	9227.81	(4,6,2)	9227.14
18.	101.08	0.998	2.0	10040.12	(1,4,5)	10040.85
19.	109.54	0.943	0.3	11245.44	(3,7,3)	11245.17

Қосымша Б

Цитратты - нитратты әдіспен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері

№	[°2Th.]	d[Å]	Int. [%]	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ теор.
1.	15.57	5.688	32.9	309.09	(0,0,1)	310
2.	15.95	5.550	0.6	324.65	(1,1,0)	324.85
3.	20.75	4.278	1.5	546.41	(0,2,0)	546.78
4.	22.36	3.972	1.5	633.84	(1,1,1)	634
5.	24.10	3.690	9.7	734.42	(1,2,0)	735
6.	24.39	3.647	10.0	751.85	(2,0,0)	752
7.	26.04	3.419	12.7	855.46	(0,2,1)	855.5
8.	26.55	3.355	9.9	888.41	(2,1,0)	888.5
9.	28.82	3.095	68.0	1043.95	(1,2,1)	1044
10.	29.06	3.070	8.5	1061.02	(2,0,1)	1061
11.	30.92	2.890	100.0	1197.3	(2,1,1)	1197.25
12.	31.43	2.844	14.5	1236.35	(0,0,2)	1236.52
13.	32.23	2.775	6.8	1317.52	(2,2,0)	1317.47
14.	33.72	2.656	41.2	1417.57	(1,3,0)	1417.23
15.	35.44	2.531	27.2	1561.05	(1,1,2)	1561.1
16.	39.92	2.257	1963	13.1	(1,1,1)	1957
17.	46.43	1.954	2619	24.4	(2,0,0)	2612
18.	52.30	1.748	3272	3.8	(2,1,0)	3269
19.	54.01	1.696	0.3	3476.5	(3,2,2)	3476.41
20.	57.73	1.596	3925	29.6	(2,1,1)	3920
21.	66.16	1.411	3.6	5022.8	(3,2,3)	5022.79
22.	67.76	1.382	5235	9.1	(2,2,0)	5230
23.	72.49	1.303	5889	1.2	(3,0,0)	5881
24.	75.99	1.251	0.9	6389.7	(1,5,3)	6389.61
25.	76.25	1.248	0.4	6420.5	(4,5,0)	6420.44
26.	76.66	1.242	2.0	6482.7	(5,2,2)	6482.69
27.	77.55	1.230	0.4	6609.8	(3,6,0)	6609.74
28.	80.52	1.192	7037	1.8	(3,1,1)	7030
29.	84.91	1.141	7681	2.5	(2,2,2)	7688
30.	85.25	1.138	0.3	7721.7	(0,0,5)	7721.77
31.	85.43	1.135	2.5	7762.6	(2,7,1)	7762.78
32.	89.27	1.096	8324	0.3	(3,2,0)	8330
33.	93.62	1.057	8950	6.6	(3,2,1)	8956
34.	102.42	0.988	10244	0.9	(4,0,0)	10239

35.	106.92	0.959	10873	0.3	(4,1,0)	10869
36.	111.53	0.932	11512	2.8	(4,1,1)	11509
37.	116.29	0.907	12155	0.4	(3,3,1)	12160
38.	121.25	0.884	12796	2.3	(4,2,0)	12760
39.	126.49	0.863	13426	0.2	(4,2,1)	13430
40.	132.12	0.843	14071	1.3	(3,3,2)	14077
41.	145.34	0.807	15355	1.7	(4,2,2)	15360
42.	149.81	0.798	15703	1.2	(4,2,2)	15709

Цитратты - нитратты әдіспен синтезделген $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ манганитінің рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері

№	[°2Th.]	d[Å]	Int. [%]	$10^4/d^2$эксп.	hkl	$10^4/d^2$теор.
1.	15.43	5.738	56.8	303.7	(0,0,1)	303.52
2.	20.88	4.250	2.8	553.63	(0,2,0)	553.47
3.	26.11	3.410	24.3	859.98	(0,2,1)	860
4.	30.47	2.931	100.0	1164.04	(2,1,1)	1164.2
5.	35.65	2.517	1.6	1578.45	(2,2,1)	1578.8
6.	41.08	2.195	28.3	2075.53	(2,1,2)	2076
7.	45.48	1.993	1.3	2517.59	(0,4,1)	2518
8.	50.13	1.818	7.4	3025.61	(4,1,0)	3025.57
9.	55.00	1.668	16.6	7345.25	(2,1,3)	7345
10.	62.12	1.493	12.1	4486.21	(2,5,1)	4486
11.	65.88	1.417	4.9	4980.35	(0,6,0)	4980.4
12.	70.42	1.336	6.7	5602.57	(1,2,4)	5603
13.	75.28	1.261	6.9	6288.83	(5,2,2)	6289
14.	80.45	1.193	2.9	7026.18	(5,4,1)	7026.2
15.	85.79	1.132	4.1	7803.82	(2,7,1)	7803.7
16.	90.18	1.088	3.0	8447.77	(2,6,3)	8447.8
17.	94.48	1.049	3.5	9087.59	(4,5,3)	9087.6
18.	100.49	1.002	2.0	9960.12	(4,4,4)	9960.2
19.	105.24	0.969	0.5	10650.069	(2,6,4)	10650.1

Қосымша В

Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.1}Dy_{0.9}MnO_3$ манганитінің рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері

№	[°2Th.]	d[Å]	Int. [%]	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ теор.
1.	15.31	5.784	56.6	298.91	(0,0,1)	299
2.	20.82	4.262	2.9	550.52	(0,2,0)	550.11
3.	25.80	3.451	17.2	839.67	(2,1,0)	840
4.	30.13	2.963	100.0	1139.03	(2,1,1)	1139.74
5.	33.68	2.659	30.0	1414.37	(1,3,0)	1415.23
6.	39.22	2.295	13.3	1898.6	(2,0,2)	1898.71
7.	44.12	237	12.5	2377.22	(1,4,0)	2377.55
8.	50.95	1.791	21.0	3117.52	(3,3,1)	3116.96
9.	54.48	1.683	16.3	3530.46	(2,1,3)	3531
10.	58.43	1.578	26.4	4015.93	(4,0,2)	4016
11.	61.78	1.500	12.2	4444.44	(2,5,1)	4444.88
12.	65.66	1.421	5.5	4952.35	(0,6,0)	4952.33
13.	69.74	1.347	9.4	5511.44	(3,3,3)	5512.85
14.	74.66	1.270	5.1	6200.01	(1,3,4)	6201
15.	79.10	1.210	5.6	6830.13	(3,6,1)	6830.74
16.	85.36	1.136	3.7	7748.96	(2,7,1)	7745
17.	89.23	1.097	4.6	8309.73	(2,1,5)	8309.36
18.	95.83	1.038	3.9	9281.22	(5,4,3)	9281.5
19.	101.73	0.993	3.8	10141.48	(2,7,3)	10141.32
20.	102.79	0.986	2.7	10285.99	(4,0,5)	10286

Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері

№	[°2Th.]	d[Å]	Int. [%]	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ теор.
1.	20.70	4.289	0.8	543.61	(0,1,1)	543.01
2.	22.71	3.912	3.6	653.43	(1,0,1)	654.3
3.	25.76	3.456	29.8	837.24	(1,1,1)	837.2
4.	33.37	2.683	100.0	1373.47	(1,2,1)	1373.56
5.	34.00	2.635	19.4	1440.25	(0,0,2)	1441
6.	39.42	2.284	4.4	1916.94	(1,1,2)	1917.04
7.	46.39	1.956	18.8	2613.74	(2,0,2)	2614
8.	49.40	1.844	17.5	2940.89	(0,4,0)	2941
9.	51.55	1.772	23.0	3184.73	(3,1,1)	3183.05

10.	60.45	1.530	24.0	4271.86	(2,3,2)	4270.27
11.	63.43	1.465	10.1	4659.34	(3,3,1)	4660
12.	70.09	1.341	7.1	5660.86	(2,4,2)	5661
13.	73.74	1.284	5.1	6065.55	(3,1,3)	6065
14.	79.38	1.206	4.2	6875.52	(4,2,2)	6876.71
15.	82.15	1.172	6.3	7280.22	(1,6,1)	7280.55
16.	84.38	1.147	3.9	7601.04	(3,5,1)	7601.98
17.	91.12	1.079	1.9	8589.29	(2,3,4)	8590.02
18.	92.72	1.064	0.4	8833.17	(3,4,3)	8834.07
19.	95.53	1.040	0.1	9245.56	(2,6,2)	9244.59
20.	99.93	1.006	1.9	9881.07	(2,4,4)	9882.14

Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.3}Dy_{0.7}MnO_3$ манганитінің рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері

№	[°2Th.]	d[Å]	Int. [%]	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ теор.
1.	16.19	5.470	1.0	334.21	(1,1,0)	335.33
2.	25.75	3.457	3.0	836.76	(2,1,0)	837
3.	27.97	3.187	100.0	984.55	(2,0,1)	984.63
4.	31.73	2.818	25.0	1259.27	(0,0,2)	1260
5.	32.75	2.732	44.0	1339.79	(2,2,0)	1340
6.	46.23	1.962	27.0	2597.77	(2,2,2)	2600
7.	55.59	1.652	29.0	3664.21	(4,2,1)	3663
8.	68.65	1.366	4.0	5602.57	(4,4,0)	5603
9.	75.94	1.252	8.0	6379.57	(2,2,4)	6380
10.	86.79	1.121	5.0	7957.72	(6,2,2)	7958
11.	94.09	1.053	5.0	9018.69	(6,1,3)	9020

Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.4}Dy_{0.6}MnO_3$ манганитінің рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері

№	[°2Th.]	d[Å]	Int. [%]	$10^4/d^2_{\text{тәж.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{тео.}}$
1.	19.94	4.450	6.0	504.98	(0,1,1)	506.012
2.	23.13	3.842	1.0	677.46	(1,1,1)	677.9
3.	23.58	3.770	1.0	703.59	(2,0,0)	704.25
4.	27.43	3.249	70.0	947.33	(2,1,0)	947.78
5.	27.73	3.215	100.0	967.47	(0,2,0)	967.93
6.	28.85	3.092	35.0	1045.97	(0,0,2)	1046.3
7.	30.15	2.962	14.0	1139.8	(1,2,0)	1138.62
8.	31.06	2.877	35.0	1208.15	(2,1,1)	1207.74

9.						
10.	31.29	2.856	35.0	1225.98	(0,2,1)	1226
11.	34.33	2. 610	1.0	1467.98	(1,1,2)	1468.06
12.	40.21	2.241	11.0	1991.21	(2,1,2)	1992.26
13.	40.47	2.227	10.0	2016.32	(0,2,2)	2016.9
14.	48.29	1.883	18.0	2820.33	(4,0,0)	2821
15.	48.73	1.867	80.0	2868.87	(3,1,2)	2869
16.	52.58	1.739	20.0	3306.75	(2,1,3)	3307.5
17.	52.75	1.734	40.0	3325.84	(0,2,3)	3326.32
18.	56.59	1.625	6.0	3789.98	(4,2,0)	3790
19.	57.21	1.609	16.0	3862.67	(0,4,0)	3862.33
20.	57.72	1.596	16.0	4062.13	(2,3,2)	4062.45
21.	58.64	1.573	1.0	4041.5	(1,4,0)	4042.32

Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.5}Dy_{0.5}MnO_3$ манганитінің рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері

№	[°2Th.]	d[Å]	Int. [%]	$10^4/d^2$эксп.	hkl	$10^4/d^2$теор.
1.	15.37	5.762	56.6	301.19	(0,0,1)	301.36
2.	23.96	3.712	27.2	725.74	(1,2,0)	726
3.	25.80	3.450	17.0	840.16	(2,1,0)	840.85
4.	28.58	3.120	94.1	1027.29	(1,2,1)	1027.41
5.	30.17	2.960	100.0	1141.34	(2,1,1)	1141.74
6.	34.93	2.567	22.2	1517.57	(1,1,2)	1518
7.	39.32	2.290	13.0	1906.9	(2,0,2)	1907
8.	44.11	2.051	12.0	2377.22	(1,4,0)	2377.77
9.	46.98	1.932	17.9	2679.08	(1,4,1)	2679
10.	50.97	1.790	20.1	3121	(4,0,1)	3121.03
11.	53.69	1.706	14.1	3435.91	(1,2,3)	3435.04
12.	58.50	1.577	25.6	4021.02	(4,0,2)	4021.85
13.	64.65	1.441	10.8	4815.84	(0,0,4)	4816
14.	65.65	1.421	5.3	4952.36	(0,6,0)	4952.85
15.	70.00	1.343	3.0	5544.32	(1,2,4)	5544.06
16.	81.60	1.179	2.6	7194.03	(1,4,4)	7194.75
17.	85.43	1.136	3.1	7748.96	(3,6,2)	7749
18.	91.51	1.075	1.8	8653.33	(2,7,2)	8653
19.	95.82	1.038	1.9	9281.22	(1,8,1)	9281
20.	99.18	1.012	2.9	9764.25	(6,5,0)	9764.53

Печини әдісімен синтезделген $Bi_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ манганитінің рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері

№	[°2Th.]	d[Å]	Int. [%]	$10^4/d^2_{тәж.}$	hkl	$10^4/d^2_{тео.}$
1	28.20	3.162	100.0	1000	(1,1,1)	1000.02
2	32.68	2.738	38.5	1333.9	(2,0,0)	1333.36
3	46.89	1.936	35.2	2668.02	(2,2,0)	2667.6
4	55.62	1.651	32.4	3668.65	(3,1,1)	3669
5	58.32	1.581	8.1	4000.7	(2,2,2)	4002
6	68.48	1.369	3.8	5335.7	(4,0,0)	5336
7	75.63	1.256	9.0	6338.9	(3,3,1)	6339
8	77.96	1.225	7.6	6663.89	(4,2,0)	6664
9	87.12	1.118	5.4	8000.48	(4,2,2)	8000
10	93.92	1.054	5.2	9001.58	(5,1,1)	9002.01
11	105.44	0.968	1.4	10672.05	(4,4,0)	10671.95
12	112.64	0.926	4.6	11662.13	(5,3,1)	11661.8
13	115.12	0.913	2.7	11996.6	(6,0,0)	11997
14	125.65	0.866	1.9	13334.12	(6,2,0)	13333.7
15	134.55	0.835	1.6	14342.57	(5,3,3)	14343
16	137.83	0.826	1.6	14656.83	(6,2,2)	14659