«Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті» КЕ АҚ

ӘОЖ: 544 Қолжазба құқығында

**СЕЙТБЕКОВА КӘРИМА ЖАЙСАНБЕККЫЗЫ**

# Үш валентті хроммен допирлеудің күрделі оксидті манганиттің құрылысы мен магниттік сипаттамаларына әсері

6D060600-Химия

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындаған диссертация

Ғылыми жетекші: химия
ғылымдарының докторы, профессор
Матаев Мұхаметқали Мұсағалиұлы

Шет елдік жетекші:
Сібір федералды университеті, «Инженерлі физика және радиоэлектроника» институтының директоры және Л.В. Киренский атындағы Физика институтының «Магнитодинамика» зертханасының меңгерушісі ф-м.ғ.д., профессор Г.С. Патрин

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2021

## МАЗМҰНЫ

## НОРМАТИВТІ СІЛТЕМЕЛЕР

Бұл философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертацияталық жұмыста келесідей стандарттарға сілтемелер қолданылды:

ГОСТ 6.38-90 – Құжаттама жүйесін біріздендіру. Ұйымдастыру-тарату құжаттамасының схемасы. Іс қағаздарын жүргізуге қойылатын талаптар.

ГОСТ 7.1-84 – Ақпарат, кітапханалық және баспа ісі бойынша стандарттар жүйесі. Библиографиялық жазба. Жалпы талаптар мен ережелер.

ГОСТ 7.9-95 (ИСО 214-76) – Ақпарат, кітапханалық және баспа ісі бойынша стандарттар жүйесі. Реферат пен аннотация. Жалпы талаптар.

ГОСТ 7.12-93 – Ақпарат, кітапханалық және баспа ісі бойынша стандарттар жүйесі. Библиографиялық жазба. Жалпы талаптар мен ережелер.

ГОСТ 7.54-88 – Ақпарат, кітапханалық және баспа ісі бойынша стандарттар жүйесі. Библиографиялық жазба. Жалпы талаптар мен ережелер.

ГОСТ 8.417-81 – Өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Физикалық шамалардың өлшем бірлігі.

ГОСТ 25336-82 – Ыдыстар мен жабдықтар, зертханалық шынылар. Типтері, негізгі параметрлері және өлшемдері.

ГОСТ 2211-65 – тығыздықты анықтау әдістері

ГОСТ 27025-86 – Реактивтер. Сынақ жүргізу бойынша жалпы нұсқаулар. OHAUS Pioneer (PA) – аналитикалық таразысы (65-210г аралығында 0,1 мг дискреттілігі).

ГОСТ Р, МЭК 61010-2-010-99 ГОСТ Р, 51350-99 – «SNOL» муфель пеші; Miniflex 600 RIGAKU – РФТ құрылғысы.

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.

$Y_2O_3$, $Mn_2O_3$, $Cr_2O_3$, $SrCO_3$ $CaCO_3$, $MgCO_3$, $BaCO_3$ және лимон қышқылы, глицерин.

## БЕЛГІЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

| | | |
|---|---|---|
| МК | – | магниттік кедергі |
| ҮМК | – | үлкен магнитті кедергі |
| ФМ | – | ферромагнитті |
| АФМ | – | антиферромагнитті; |
| LSMCO | – | $Ln_{1-x}A_xMn_yM_{1-y}O_3$ сериясы |
| FC | – | салқындату өрісі |
| ZFC | – | нөлдік өрісте салқындату |
| $T_C$ | – | кюри температурасы |
| ҚОЖЭ | – | қатты оксидті жылу элементтері |
| СЖЭ | – | сирек жер элементтері |
| СЭМ | – | сканерлеуші электронды микроскоп |
| ЗРКК | – | зарядты ретке келтіру күйі |
| РК | – | ретке келтіру |
| МЭМ | – | мөлдір электронды микроскопия |
| РАС | – | рентгендік абсорбциялық спектроскопия |
| ҚБжДБЖ | | құрылымды болжау және диагностикалық бағдарламалық жасақтама |
| РФТ | – | рентгенфазалық талдау |
| ӨС | – | өріс стратегиясы |
| $\delta$ | – | делта |
| $\alpha$ | – | альфа |
| $\lambda$ | – | сәуленің толқын ұзындығы |
| $n$ | – | сыну көрсеткіші |
| $\theta$ | – | рентген сәулелерінің шағылысу және түсу бұрышы |
| $d$ | – | жазықтық арақашықтығы |
| m | – | үлгі массасы |
| t | – | уақыт |
| $\rho$ | – | заттың тығыздығы |
| $Z$ | – | формуладағы бірлік саны |
| $V_{тор}$ | – | элементар ұяшықтың көлемі |
| $e_g$ | – | өрістің энергетикалық сипаты |

# КІРІСПЕ

**Зерттеу тақырыбының өзектілігі.** Аралас электронды және оттекті – иондық өткізгіштігі бар жетілдірілген оксид материалдары бүгінгі таңда көптеген каталитикалық және магниттік жүйелерде, энергияны түрлендіру құрылғыларында өте маңызды рөл атқарады. Осы көп функциялы материалдардың ішінде $ABO_3$ перовскит құрылымы және $AB_aB_2O_{6-\delta}$ қос перовскит құрылымы бар күрделі оксидтер кеңінен қолданылады. Олардың құрамындағы «А» түйіндерінде – лантаноидтар, ал «В» түйіндерінде – 3d металл атомдары болады. Бұл кластағы ең перспективті материалдардың бірі – кобальт пен лантан манганитіне негізделген перовскит құрылымы бар күрделі оксидтер. Бұл қосылыстар қолдану ауқымы жағынан және зерттеушілер тарапынан да алдыңғы қатарлы көшбасшылар болып табылады. Соңғы жылдары $AB_aB_2O_{6-\delta}$ қос перовскитті қосылыстар (мұндағы «А» түйіндерінде – лантаноидтар, «В» түйіндерінде – Mn, Gr, Fe) қарқынды зерттелуде [1].

Мыс негізіндегі оксидті қосылыстарда жоғары температуралы өткізгіштік ашылғаннан кейін, 1990-шы жылдардан бастап, перовскит құрылымы бар оксид материалдарының тағы бір тобы – лантан манганиттері зерттеушілердің қызығушылығын тудырды, олардың жалпы формуласы $R_{1-x}Di_xMnO_3$ ретінде ұсынуға болады (мұндағы R – La, Pr, Nd, ал Di – Ca, Sr, Ba, Sr, Pb). Қосылыстардың бұл кластары 1950 жылдардан бері белгілі болды [1]. Алайда, информатиканы дамыту қажеттіліктері XX ғасырдың аяғында магниттік құбылыстар физикасы саласындағы белсенді зерттеулерді, сондай-ақ магнит өрісіндегі өткізгіштік кедергісінің өзгеруіне негізделген ақпаратты есептеу және сақтау технологияларын ынталандырды (магниттік кедергі). 1988 жылы көп қабатты металдан жұқа қабықшаларды алу нәтижесінде, магниттік кедергінің әсері ашылды [2]. Бұл әртүрлі магниттік материалдардағы магниттік кедергінің ерекшеліктерін анықтайтын іргелі физикалық үрдістерді зерттеуге үлкен қызығушылық тудырды. Допирленген манганиттер – бұл айналдыру, зарядтау және орбиталық ішкі жүйелердің күрделі өзара әрекеттесуі, сондай-ақ көп фазалы диаграммасы бар жоғары корреляцияланған материалдар. Қарқынды теориялық зерттеулерге қарамастан, осы материалдардағы үлкен магниттік кедергі (ҮМК) туралы физикалық механизмін жалпы қабылданған түсіндірмесі әлі де жоқ. Сондықтан тәжірибелік зерттеулер ерекше маңызға ие, олардың нәтижелері бойынша кейбір теориялық үлгілердің артықшылықтары бағаланады [3].

Марганец негізіндегі манганитті оксидтер XX ғасырдың 70 жылдардан бастап зерттеліп келеді, алайда оларға деген ерекше қызығушылық үлкен магниттік кедергі құбылысы ашылғаннан кейін ғана пайда бола бастады. Осы қосылыстарды зерттеуге арналған көптеген жарияланымдар тек техникалық қосымшалармен ғана емес, сонымен қатар манганиттердің күшті корреляцияланған жүйелердің негізгі ерекшеліктерін зерттеуде жақсы үлгілік нысандар болып табылады. Манганиттердің магниттік күйлерінің әртүрлілігі, электронды және құрылымдық қасиеттерінің өзара байланысы туралы зерттеулер әлі де жүргізілуде.

Зерттеулердің көптеген нәтижелері, допирленген манганиттерде электрондық жүйенің біртекті күйі тұрақсыз және ферромагнитті (ФМ), антиферромагнитті (АФМ) зарядтың орбиталық реттелген түйіндерінде фазалық бөліну үрдісін көрсетеді. Магниттік қасиеттердің әртүрлілігі концентрацияға және допирлеудің түріне (электронға) байланысты. Сонымен қатар, манганиттің кристалды құрылымы электрондардың оқшаулау дәрежесіне де қатты әсер етеді [2].

Жаңа наноөлшемді магниттік материалдарды жасау мәселесі шыны электроника құрылғыларын жасауда алғашқы орындардың бірі. Осыған байланысты көп қабатты магниттік жұқа қабықшалардың алуан түрлілігі зерттеушілер назарын өзіне аударады. Әртүрл қабаттардағы түрлі реттіліктер мен әртүрлі өткізгіштік түрлері бар құрылымдарды құру кезінде жақсы нәтижелерге қол жеткізуге болады [4].

Лантан хромиті $LaCrO_3$ перовскит $ABO_3$ құрылымымен біріктірілген, жоғары балқу температурасы шамамен $2500^0$ С, өте маңызды электр өткізгіш, тотықтырғыш және тотықсыздандырғыш ортадағы химиялық төзімділігі жоғары болады. Металл қоспаларымен (Ca, Sr, Al, Mg, Cu, Ni, Co) допирленген лантан хромиті негізіндегі қосылыстар лантан (А – түйіндері) торшасында және хром (В – түйіндері) торшасында, қазіргі уақытта қатты оксидті жылу элементтері (ҚОЖЭ) катализаторларды және магнитогидродинамикалық генераторлардың элементтерін дайындау үшін қолданылады. Лантан хромитін қолданудың тағы бір саласы электрохимиялық ток көздері – ҚОЖЭ, мұнда бұл материалдар электрохимиялық ұяшықтар арасында интерконнект материалдары ретінде, коммутация жасау үшін қолданылады. Қазіргі уақытта қондырғының құнын төмендететін интерконнект материалдар ретінде жоғары хромды және никель қорытпалары қолданылады, олар допирленген лантан хромиті негізіндегі қорғаныш қабатымен жабылған.

Лантан хромитіне негізделген керамикалық материалдарды алу технологиясындағы негізгі мәселе стехиометриялық және фазалық құрамының бұзылуы, бұл өз кезегінде соңғы материалдың немесе өнімнің тұрақсыз қасиеттеріне әкеледі. Сондықтан жаңа материалдарды жасау үшін дәстүрлі технологияға қарағанда, стехиометриялық құрамы және төмен синтездеу температурасында реттелетін қасиеттері бар лантан хромиті негізіндегі жоғары дисперсті ұнтақтарды синтездеп алудың тиімді әдістерін жасау қажет. Осы бағыт шеңберінде ұнтақтарды синтездеу, соның ішінде құрамдардың жоғарғы интервалында кристалдарды алуда кең көлемді зерттеулер жүргізуді қажет етеді [3].

Көп функциялы физикалық қасиеттері бар материалдар қазіргі қоғам үшін өте маңызды, әсіресе магниттік, тор және полярлық еркіндік дәрежелері арасында күшті байланыс көрсетушілерде. Бұл мүмкіндіктер салқындату технологиялары, магниттік деректерді сақтау, жоғары жиілікті магниттік құрылғылар, спинді электроника және микроэлектромеханикалық жүйелер үшін жаңа парадигманы өзгерту технологияларының дамуына ықпал етеді. Осы материалдардың қасиеттерін түсінумен қатар оларды жетілдіру, мөлшерін азайту және тиімділігін арттыру өзекті мәселе болып табылады.

Деректерді сақтаудың өте жоғары тығыздығына қарай құрылғылардың кескінделуі қазіргі ғылым мен техникадағы ауқымды үрдістердің бірі болып табылады. Мұнда бірнеше функцияларды бір материалдық жүйеге біріктіру қажет болады. Бұл идеяларды ескере отырып бұл көп функциялы материалдардың мульти қасиеттерін жақсартуға және магниттік-электрлік элементар деңгейдің байланысын жақсырақ түсінуге ықпал етеді, осылайша макроскопиялық материалдардың қасиеттері туралы білімді кеңейтеді, осы материалдардың көлемін үлкейтуге және нано-құрылымдарды қосылыстарды ендіруге мүмкіндік туғызады [4].

Осы уақытқа дейін перовскиттерге назар аударылды, онда сирек жер элементі (СЖЭ) сілтілі жер металдарымен (СЖМ) негізінен кальций, магний, барий, стронциймен алмастырылады. Мұндай изоморфты алмастыру магниттік, электрлік және каталитикалық қасиеттер сияқты осы қосылыстардың барлық мақсатты сипаттамаларының айтарлықтай өзгеруіне әкеледі. Зерттеулер иттриймен допирленген хромитті-манганиттердің синтезделу жағдайы, олардың рентгендік құрылымын анықтау, термодинамикалық, физика-химиялық және магниттік қасиеттерін зерттеу – осы жұмыстың өзекті мәселесі болып табылады.

Мәселенің өзектілігі мен аталған қарама-қайшылықтардың дұрыс шешімін табу, зерттеу тақырыбын **«Үш валентті хроммен допирлеудің күрделі оксидті манганиттің құрылысы мен магниттік сипаттамаларына әсері»** деп алуымызға негіз болды.

**Диссертациялық жұмыстың мақсаты мен міндеттері**

**Жұмыстың мақсаты** – $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды жаңа бұрын зерттелмеген қосылыстарды синтездеу және олардың рентгенографиялық, термодинамикалық және магниттік қасиеттерін зерттеу болып табылады.

Осы мақсатқа жету үшін келесідей **міндеттер** қойылады:

- золь-гель әдісімен бағытталған синтез арқылы аралас күрделі хромитті-манганиттердің жаңа қосылыстарын синтездеу жағдайын анықтау;
- синтезделген аралас күрделі хромитті-манганиттердің элементар ұяшық параметрлерін анықтау мақсатында рентгенфазалық талдау және олардың рентгенограммаларын индицирлеу;
- синтезделіп алынған қосылыстарға электрондық микроскоп арқылы ұнтақтың дисперстілігін және ұнтақтардың көлем шамаларын зерттеу;
- золь-гель әдісімен синтезделген хромитті-манганиттердің жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділігін анықтау;
- жаңа хромитті-манганиттердің әртүрлі магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігін анықтау;
- аралас күрделі жаңа хромитті-манганиттердің магниттік сезімталдығын анықтау;
- аралас күрделі хромитті-манганиттердің магниттік резонанстық спектрлерінің күйлерін зерттеу.

**Зерттеу нысаны** ретінде бұрын зерттелмеген иттрийдің күрделі перовскит тәрізді $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганиттері таңдап алынды.

**Жұмыстың теориялық және практикалық маңызы**

Иттриймен допирленген хромитті-манганиттер болашағы бар отын электроды ретінде, резистивті газ сенсорлары ретінде, антиферромагнитті материалдар ретінде қолданылуы мүмкін.

Болашағы бар отын электродтары, жоғары өткізгіштігі мен электрохимиялық белсенділіктің үйлесімін, сонымен қатар жылудың кеңеюімен заманауи электролитке жақсы сәйкестігін қамтамасыз етеді. Отын электродтары гибридті қондырғыларды құруға мүмкіндік береді, онда отын элементтерінің шығындылары электр энергиясын өндіру үшін пайдаланылатын газ турбиналарын айналдыруда үлкен септігін тигізеді.

Резистивті газ сенсорлары нанопласттар, жұқа қабықшалар, нанобөлшектер, нанотүтікшелер, нанофилдер, наноөткізгіштер және қуыс сфералар сияқты геометриялық құрылымы бар, металоксидті жартылай өткізгіштер жасауда материал ретінде қолданыла алады.

Антиферромагниттік материалдар ақпаратты құрылғыларда электрлік жазу және оқу тәсілін жақсартуға септігін тигізеді.

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері қатты денелер химиясының құрылымдық, термодинамикалық, магниттік деректер қорын кеңейтеді және магистратура мен докторантураның оқу процесінде қолдануға болады.

**Ғылыми – зерттеу жұмысы жүргізілген нысандар**

Иттриймен допирленген күрделі хромитті-манганиттерінің синтезі, фазалық құрамды аттестаттау және қосылыстардың кристалдық құрылысын дәлелдеу, рентгендік дифракциялық талдау әдісімен «Кешенді химия-биологиялық ғылыми–зерттеу ортылығында» (ҚазҰҚызПУ) жүргізілді. Синтезделген хромитті-манганиттердің 1500ºС температураға дейінгі жылу сыйымдылықтары «Физика-химиялық зерттеулердің әдістері» инженерлік профильді зертханасындағы полимеризациялық және поликонденсациялық процестердің термодинамикасы мен термохимиясы зертханасында (Е.А. Бөкетов атындағы ҚарМУ, Қарағанды) зерттелді. Сонымен қатар Л.В. Киренский атындағы физика институтында (СФУ, Ресей) келесідей зерттеу жұмыстары жүргізілді: хромитті-манганиттердің элементтік құрамдарына талдау жасау; үлгілердің 1.9-ден 300 К-ге дейінгі температура диапазонында және 0-50 кОе әртүрлі магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігін M (T) және магниттік сезімталдығын зерттеу; 3.8 ден 300 К-ге дейінгі температура диапазонында f = 9.48 Ггц жиілігіндегі магниттік резонанс қасиеттерін зерттеу.

**Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:**

- Аралас күрделі жаңа хромитті-манганиттердің бағытталған синтезі;
- синтезделген аралас күрделі жаңа хромитті-манганиттердің рентгенографиялық зерттеулері;
- жаңа $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды күрделі хромитті-манганиттердің электронды микроскопия әдісі арқылы алынған

зерттеу мәліметтері;

- $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганиттердің қосылысының жылу сыйымдылығының температураға тәуелділіктері;

- Аралас күрделі жаңа хромитті-манганиттердің магниттік қасиеттері, соның ішінде: әртүрлі магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігі, магниттік сезімталдығы және магниттік резонанстық қасиеттері.

**Жұмыстың мемлекеттік ғылыми бағдарламалар жоспарымен байланысы.**

Диссертациялық жұмыс «Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті» Ке АҚ, химия кафедрасының «Кешенді химия-биологиялық ғылыми-зерттеу» орталығында және Сібір Федералды Университеті, Инженерлі физика және радиоэлектроника институты және Л.В.Киренский атындағы физика институтының Магнитодинамика зертханасында жүргізілді. Сонымен қатар, ҚР БҒМ, Ғылым Комитетінің гранттық қаржыландырылған ғылыми жобасының (AP05130165 «Мультиферроиктер класындағы жаңа кристалдық жүйелерді жасау және физикалық негіздері», 2018-2020 жж.) аясында орындалды.

**Ғылыми жаңалығы:**

1) алғаш рет $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганиттері золь-гель әдісімен синтезделіп, золь-гель әдісінің сызбанұсқасы құрастырылды;

2) синтезделген аралас күрделі хромитті-манганиттерді идентификациялау және фазалық құрамын бақылау мақсатында рентгенфазалық талдау жұмысы жүргізіліп, салыстырмалы түрде рентгенфазалық және пикнометрлік тығыздықтары есептелді және қосылыстардың қарапайым ұяшық параметрлерімен сингония типтері, құрылыстары анықталды;

3) электронды микроскоп арқылы зерттеу нәтижесінде допирлену деңгейіне байланысты бөлшектер мөлшерінің ұлғаюы және золь-гель әдісімен алынған хромитті-манганиттердегі элементтердің үлесі $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca) формуласына сәйкес келетіндігі дәлелденді;

4) $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганиттерінің жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі зерттелді;

5) алғаш рет $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганиттерінің – 1.9-ден 300 К-ге дейінгі температура диапазонында және 0-50 кОе әртүрлі магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігі анықталды;

6) алғаш рет $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Ba) құрамды хромитті-манганиттерінің магниттік сезімталдығы анықталды.

7) алғаш рет $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ba) құрамды хромитті-манганиттерінің – 3.8-ден 300 К-ге дейінгі температура диапазонында f = 9.48 Ггц жиілігіндегі магниттік резонанстық спектрлеріне талдау жүргізілді.

**Диссертациялық жұмыстың негізгі материалдарын жариялау:**

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 9 ғылыми жұмыс баспадан шығарылды, «Scopus» (Q-3, процентиль – 34%) базасына жарияланатын импакт-факторлы журналға – 1 ғылыми мақала, Web of Science (Q - 4, процентиль – 38%) – базасындағы журналда – 1 ғылыми мақала, БҒСБК ұсынған журналдарда – 3 ғылыми мақала, халықаралық ғылыми-практикалық конференцияларда – 4 ғылыми мақала жарияланды.

**Жұмыстың құрылымы мен көлемі.**

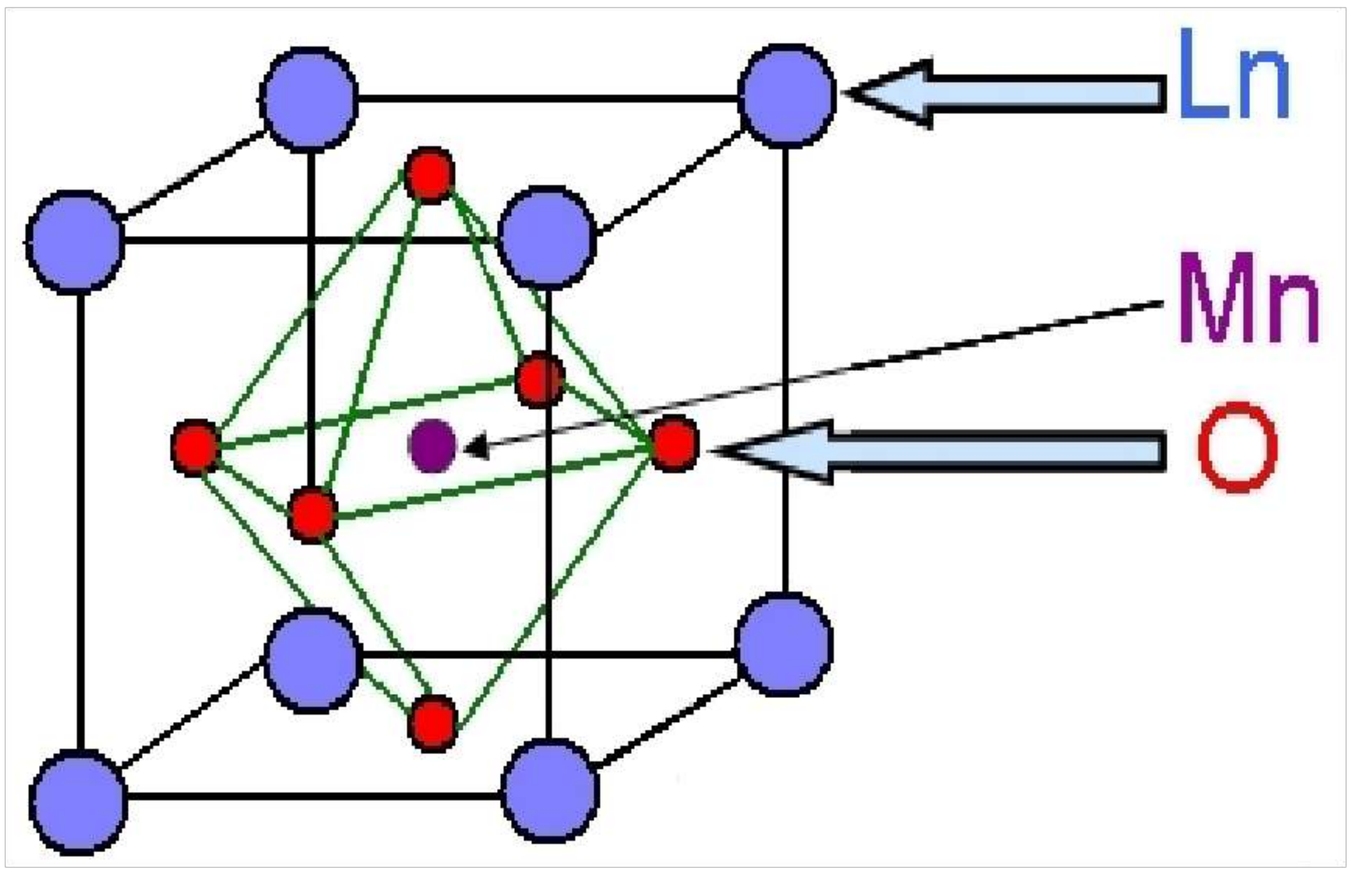
Диссертациялық жұмыс 117 беттен тұрады. Диссертациялық жұмыс нормативті сілтемелерден, қысқартылған сөздермен белгілемелер тізімінен, кіріспеден, 3 тараудан, жалпы қорытындыдан, 156 арнаулы әдебиеттерден құралған. Жұмыста 75 сурет және 9 кесте берілген.

# 1. МАНГАНИТТЕРГЕ, ХРОМИТТЕРГЕ ЖӘНЕ ХРОМИТТІ-МАНГАНИТТЕРГЕ ЖҮРГІЗІЛГЕН ЗЕРТТЕУЛЕРГЕ ӘДЕБИ ШОЛУ

## 1.1 Күрделі манганиттерге жалпы сипаттама, манганиттердің физика-химиялық және магниттік қасиеттері

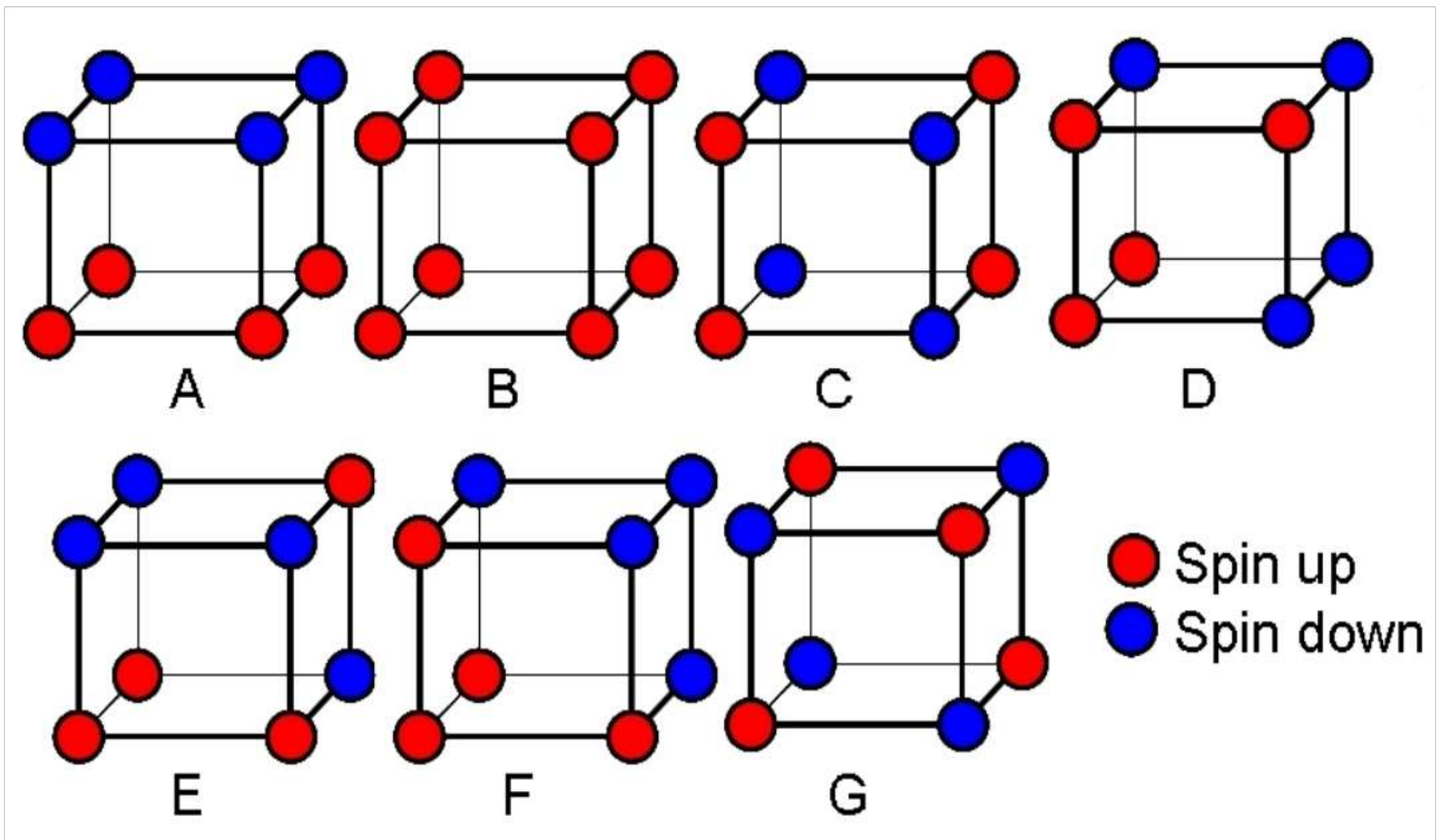
Манганиттерді зерттеу 1950 жылы Йонкерс пен Ван Сантеннен басталды [5], олар $LaMnO_3$-$CaMnO_3$, $LaMnO_3$-$SrMnO_3$ аралас кристалдарында ферромагнитті қасиет бар екенін көрсетті. Жалпы $Ln_{0,5}B_{0,5}MnO_3$ формуласы бар жүйелер (Ln – лантан) неодим немесе празеодим сияқты үшвалентті лантаноидтардың атомдарына сәйкес келеді, ал B – кальций, стронций немесе барий сияқты екі валентті сілтілі металдар да ерекше қызықты магниттік қасиет көрсетеді. Марганец, 5 - 3d және 2 - 4s электрондары бар ауыспалы метал болып табылады.

Осылайша марганец ауыспалы валенттілік көрсетеді және бірнеше формальды тотығу дәрежесінде тұрақты қосылыстар түзеді. Йонкерс пен Ван Сантен аралас валентті манганиттерді бірінші болып кристалдандырды [5] және бұл қосылыстарды олар «манганиттер» деп атады. Манганиттердің перовскит құрылымында кристалданатынын түсінді, яғни марганецтің әр ионы оттегі октаэдрімен қоршалған. Мұндағы перовскит құрылымының Ln бөлімі ең үлкен ионды қамтиды. Екінші жағынан, марганец – ең аз тартылған ион болып табылады. Йонкерс пен Ван Сантен кальцийдің құрамына байланысты Кюри температурасы арқылы $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ алды. Бұл кезеңде бұл «x» параметрі құрамында қандай қасиет көрсететіні қызықты болды. Мысалы, $(La, Ca)MnO_3$ жағдайында кальций 2+ тотығу күйінде, ал лантан 3+ болады. Тиісінше, лантан ионы кальциймен алмастырылғанда, марганец зарядтың бейтараптығын сақтау үшін 4+ тотығу күйіне өтеді. Басқаша айтқанда, бір кальцийді енгізу арқылы марганецтен бір электронды алып тастайды. Конденсацияланған орта физиктері бұл үрдісті «допирлеу» деп атады. $Mn^{+3}$ және $Mn^{+4}$ салыстырмалы үлесі «x» пайыздық құрамымен реттеледі. Воллан [6] және Кёллер [7] жұмыстарында перовскиттің идеалды құрылымы «текше» болып табылады: сирек жер катиондары бірлік ұяшықтың бұрыштарын алады, ал марганецтің кішкентай катионы орталықта орналасқан және 1 - суретте көрсетілгендей, перовскит құрылымындағы оттегі октаэдрлік түрде болады. Сондай-ақ, олар x = 0.50-де зарядты ретке келтіру күйін (ЗРКК) C және E типті магниттік элементар ұяшықтардың қоспасына сәйкес келетін ретке келтіру [7] түрі ретінде сипатталды.




Сурет 1 - Манганиттердің перовскит типтік құрылымы [8]

2 - суретте көрсетілгендей, марганец атомдарының спиндерін бірлік ұяшыққа орналастырудың жеті мүмкін нұсқасы бар (A, B, C, D, E, F және G) [9].




Сурет 2 - Манганитті қосылыстардағы мүмкін болатын магниттік спин конфигурациясы [9]

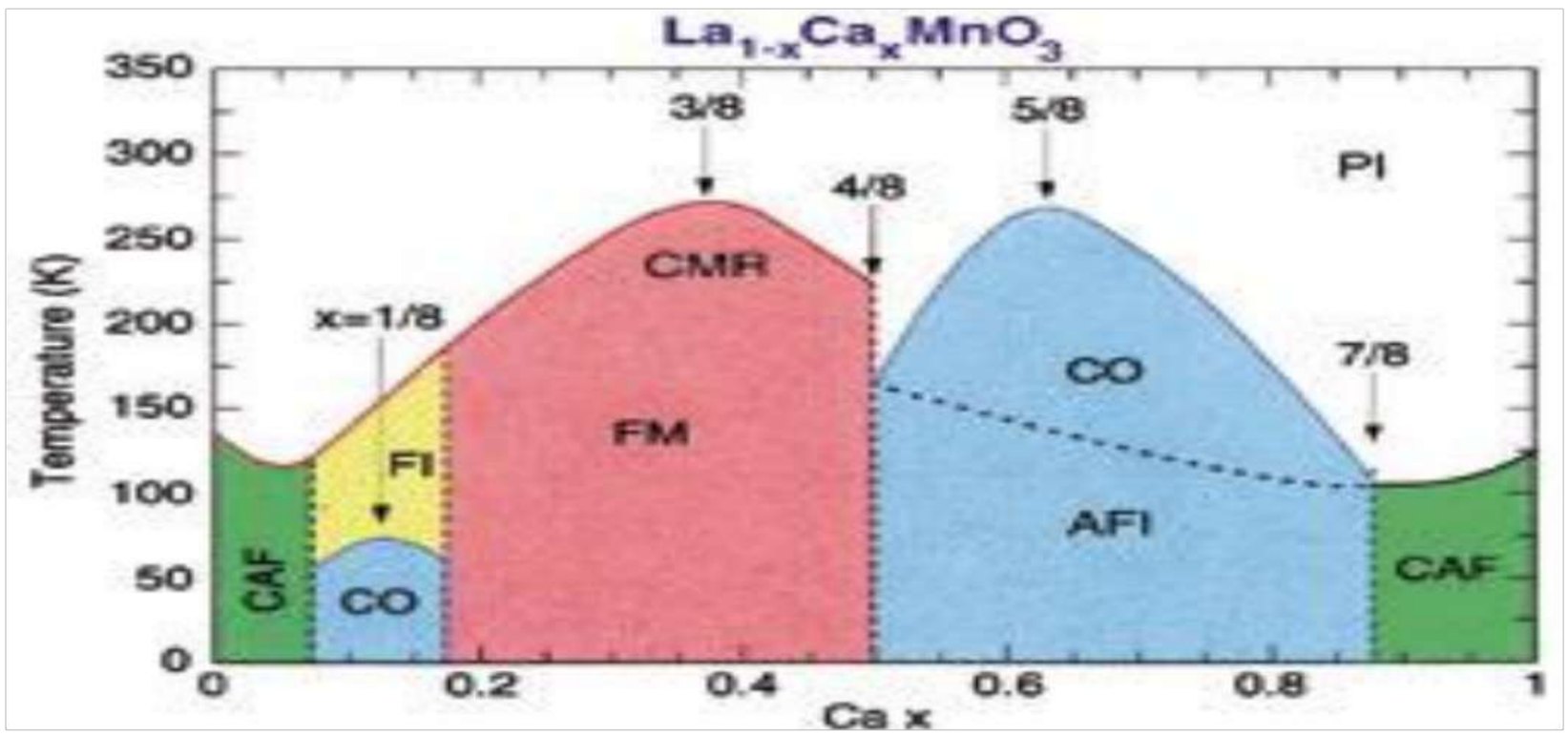
Антиферромагнетизм – бұл магниттік тәртіптің бір түрі, онда жергілікті моменттер (мысалы, марганец иондарында электрондардың толтырылмаған d қабығында пайда болуынан туындаған) екі эквивалентті интерпозицияға бөлінуі мүмкін.

1949 жылға дейін антиферромагнетизмді анықтаудың жалғыз қол жетімді жанама әдісі – нақты жылу өлшемдеріндегі сезімталдық немесе ауытқулар болды. Самуэль Смарт [10] «нейтрондардың дифракциясы бойынша эксперименттер антиферромагнетизмді анықтайтын тікелей құрал бола алады»

– деген ойға келді. Джонкер мен Ван Сантеннің зерттеулерінен бірнеше жыл өткен соң Воллан мен Кёллер манганиттердің спиндік құрылымын зерттеу үшін нейтрондардың шашырауын қолданды [7]. Олар MnO-нен күтілетін антиферромагнетизмді бақылап қана қоймай, сонымен қатар, x-тің функциясы ретінде бірнеше мүмкін әртүрл спиндік орналасуларды анықтады, мысалы, 2 - суретте көрсетілген магниттік тәртіптің A, C және G типтері. Воллан мен Кёллердің осы зерттеу жұмыстарынан кейін, Джон Гуденаф [9] коваленттік құрылымдардың әртүрлілігіне қатысты теорияны алға тартты. Бір таңқаларлығы, біршама зерттеу жұмыстарынан кейін манганиттерге деген қызығушылық біраз уақытқа тоқтап қалды. Теориялық жұмыс тағы екі жылға созылды. Кейінірек қарастырылған осы алғашқы теориялық зерттеулердің бәрі бірдей шектеулерге ұшырады, қарастырылған электронды күйлер әрқашан біртекті болып саналды. Эксперименттік қызығушылықтар 1989 жылы Квестердің [11] $Nd_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$ және Гельмольттың [12] $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ үлкен магнит кедергісінің (МК) әсерін зерттеудің нәтижесінде қайта жанданды. 1969 жылы Серл мен Ванга [13] $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ монокристалдарында үлкен магниттік тұрақтылық болатыны туралы зерттеу жұмысын жариялады. Қарапайым тілмен айтқанда, магниторезистенттілік эффект - дегеніміз магнит өрісін қолдану кезінде тасымалдау тәртібінің өзгеруін білдіреді. $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ нөлдік өрістегі оқшаулағыш болып табылады. Магнит өрісін бір теслаға қолдану төменгі температура әрекетін өзгертеді және оны өткізгішке айналдырады. Манганиттердің қызықты ерекшелігі – марганец атомының d-орбитальдарынан пайда болатын феноменологияда.

Құрылымдық, электронды және магниттік қасиеттерді түсіну үшін лантаноидты манганиттердің фазалық диаграммасын енгізу керек болды. Ондағы ең көп зерттелген жүйе – $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [14] .

[14] жұмыста допирлеуші қосылыстарды зерттеуге итермелеген себептер туралы түсінік алу үшін осы күрделі фазалық диаграмма толықтай сипатталды. 3 - суретте $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ қосылысындағы «Ca» көлеміне байланысты сипаттамалық аймақтағы фазалық диаграммасы көрсетілген.



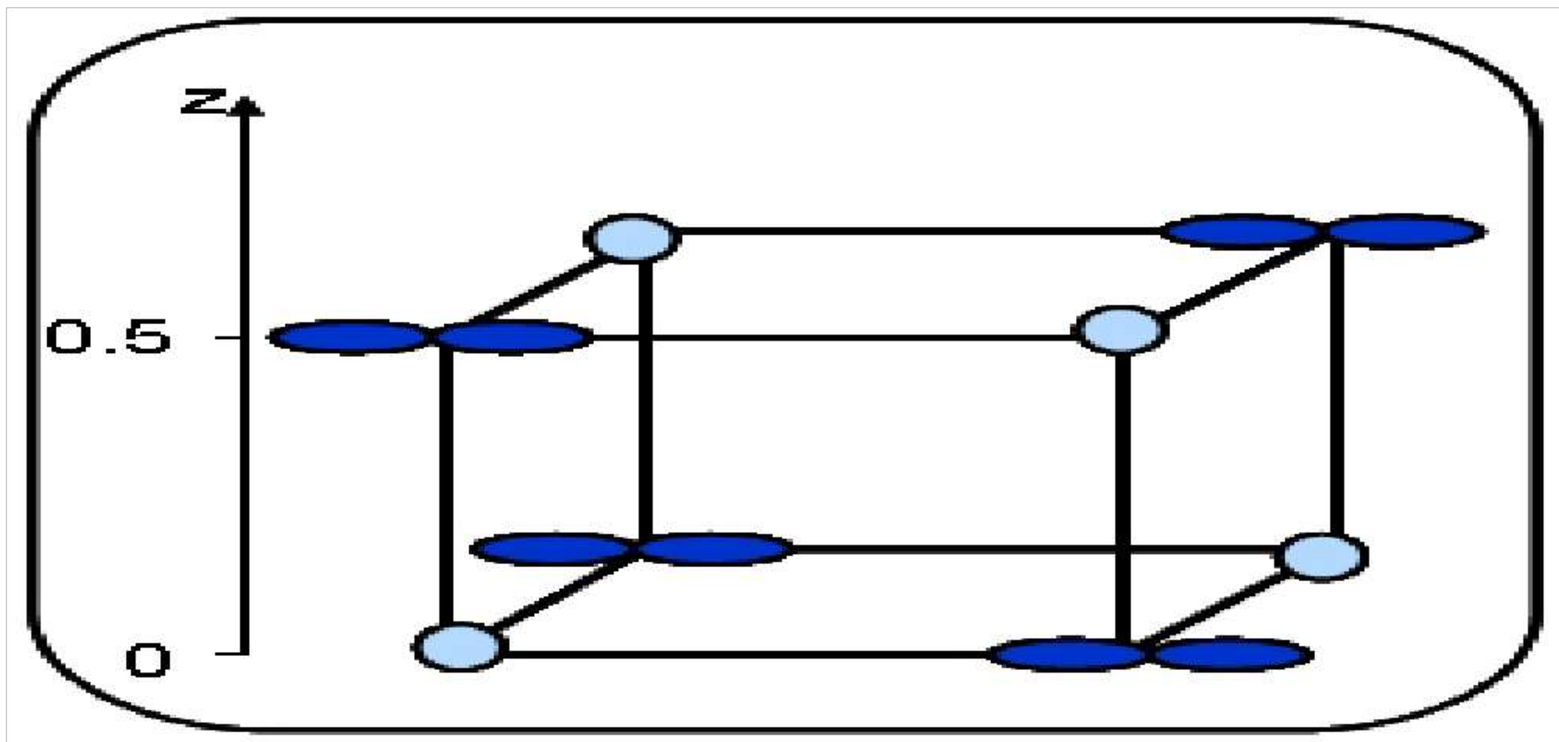

Сурет 3 - Поликристалды үлгілерге арналған $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ қосылысының фазалық диаграммасы [15]

Сонымен қатар 3 - суретте фазалардың шекараларын өткір сызықтар түрінде бейнелейтін және бір құрамда кездесетін идеалды диаграммасы ұсынылады. Әр фазаның симметрия талаптарын қарастыра отырып, ферромагниттік және зарядталған фазалар тепе-теңдікте қатар жүре алатындығын көруге болады. 2000 жылы Левидің және басқа да авторлардың жұмыстарыннан $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ көлемді поликристалында әртүрл түйіршіктердің мөлшері байқалды [16]. Содан кейін 2002 жылы Лаудон, Мазур және Миджли 90 К температурада $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ көлемдік үлгісінде бірдей уақытта ферромагниттік және зарядқа әсер ететін фаза туралы зерттеулерін жариялады, бұл төменгі температурадағы x = 0.5 шекарасын одан әрі күрделендіреді [17]. Кальцийдің допирлеу деңгейі жоғарылаған кезде электронды және магниттік фазалардың алуан түрлері кездеседі. Сонымен қатар [14] жұмыста техникалық деңгейі бойынша «Са» сілтілік жер металының «х» – допирленуіне, атап айтқанда x = 0.5 температураға байланысты физикалық сипаттамаларын көрсетеді. Демек, x = 0 - ден $LaMnO_3$ - тен бастап, ал x = 1-ден $CaMnO_3$ басталады. $LaMnO_3$-те (x = 0) әрбір марганец ионында 4 – 3d электрон болады. Кезіп жүрген $e_g$ электронның қозғалысы жергілікті Колумбтың иілуімен және күшті Хунд байланысымен шектеледі. Мысалы, электрондар бір-бірімен виртуалды байланысқа түседі, олардың спиндері антипараллельді болған кезде көрші атомдарға секіреді. Мұндай өзара әрекеттесулерде супералмасу болғандықтан антиферромагниттік сипатқа әкеледі, сондықтан $LaMnO_3$ – АФМ оқшаулағыш болып табылады. Воллан мен Кёлер антиферромагнетикалық тордың А типі бар екенін анықтады [6], онда спиндер әр a, b-жазықтықта ферромагнитті күйде орналасады және ұзын z-жазықтықтарда АФМ байланысады.

$0.1 < x \leq 0.2$ аралығында салқындату кезінде екі ауысу байқалады. Алғашқы ауысу шамамен 170-130 К температурасында ФМ оқшаулау күйіне ауысады. Оның оқшауланғандығы ферромагнитті супералмасуы арқылы өзара әрекеттесуімен конденсацияланатынын білдіреді, мұнда көршілес емес магнит иондары арасындағы алмасу әрекеті манганитті қосылыстардағы Mn-O-Mn магнитті емес иондар арқылы жүзеге асады. 80 К-де болатын екінші ауысу зарядты ретке келтіру күйіне (ЗРКК) жатады [18]. Алайда, ЗРКК міндетті түрде магниттік ауысуды білдірмейді, сонымен қатар 80 К температурасындағы ауытқудың болуы домен қабырғасының бекіту әсерлерімен де байланысты болады. Монокристалдардағы рентгендік өлшеулер х-тің 0.2-ге өсуіне қарай d-орбитальды ретке келтіруден (РК) туындайтын Янь-Теллердің когерентті бұрмаланулар шегі басылып, орбиталық ретсіз күйге енетіндігін көрсетті [19]. РК металданумен сәйкес келмейді, сондықтан ФМ оқшаулағыш фаза Янь-Теллердің когерентті бұрмаланулар шегімен шектеледі. Бұл шекте температура жоғарылаған сайын Са-дің допирленуі төменгі деңгейлерде пайда болады, сондықтан фазаның шекарасы температураның кальциймен допирленуінің тәуелділік графигінде тік болмайды, бірақ бұл белгілі бір суперқалыптасу аймағын білдіреді.

$0.2 \leq x < 0.5$ төмен температуралы жағдайда сусымалы материалда ферромагнитті металл болып табылады. Егер кристалды құрылым идеалды

текшелік перовскиттік құрылымға жақын болса, онда Mn-O-Mn байланыстары жеткілікті түрде сызықты болады. Бұл орбиталардың жақсы қабаттасуына және секірудің жоғары ықтималдығына әкеледі, сондықтан мұндай заряд тасымалдаушылар электронды газға айналады. $Mn^{3+}$ және $Mn^{4+}$ иондарының арасындағы айырмашылық жоғалады және Янь-Теллердің бұрмалануы азаяды, мұндағы Янь-Теллер бұрмалануы орторомбты құрылымдағы марганец пен оттегі атомдары арасындағы байланыс ұзындығына байланысты болады. Сусымалы материал үшін x = 0.5 кезінде температура бойынша салқындатудың екі ауысуы байқалады. Бастапқы 230 К шамасында ФМ күйі байқалады. Төменгі температурада АФМ күйге ауысады. Нелли температурасында ($T_N$) салқындаған кезде шамамен 135 К-ді және қызған кезде 185 К-ді құрайды [20]. ФМ және ЗРКК фазаларының пайда болуы $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ көлемді үлгілерінде байқалды [16]. ФМ және АФМ фазалары арасындағы төменгі температурасының x = 0.5 шамасында шекарасы айқын болмайды, мұнда аралас фазалы аймақ болады. Сусымалы материал үшін 0.5<x< 0.9 диапазонындағы x-тің мәні төменгі температурада оқшаулағыштың заряды бойынша реттелген негізгі күйін береді. Бастапқыда ЗРКК күйінде $Mn^{3+}$ және $Mn^{4+}$ иондарының әрқайсысы екі бөлек торға орналасады және бұл екі типте иондардың «жолақтары» пайда болады [21]. Теория бойынша $Mn^{3+}$ және $Mn^{4+}$ иондарының тұрақты орналасады деп болжанды, мұндағы жолақ тордың жиілігі кристалл торына көбейтілген бүтін санға тең болады. Температура бойынша одан әрі салқындату кезінде қосымша ауысу пайда болады, марганецтің спиндері антипараллельді орналасу нәтижесінде, АФМ күйді түзеді. Бұл 100-150 К диапазонында және $T_N$ температурасы Са-дің допирлену деңгейіне байланысты болады. Нейтрондық зерттеулер бұл фазаның CE - типті екендігін көрсетеді, 4 - суретте спиндердің антиферромагнитті шахмат тақтасының орналасуы бар екендігін көруге болады [6].




Сурет 4 - $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ мұндағы x = 0.5 үшін зарядталуы және орбиталық реттеу конфигурациясы. Мұндағы: шеңберлер – $Mn^{+4}$, жапырақтар – $Mn^{+3}$ $e_g$ электрондарының орбитальды сипатын көрсетеді

Ln – манганиттерінің басым бөлігінің кристалдық торы перовскит тәрізді, шаршы түрінде болады (сурет 4), орторомбты құрылым перовскит текшесінің ішінде орналасады. Ромбты, орторомбты немесе басқа торлы бұрмаланулар Mn иондарының айналасындағы оттегі октаэдрінің бұрмалануынан (Янь-Теллердің бұрмалануы) туындайды. Құрылымдық бұрмаланулар иондық радиустың сәйкес келмеуі немесе электронды ($Mn^{3+}$ және $Mn^{4+}$ Янь-Теллер эффектісі) себептерінен туындайды. Тұтастай алғанда $LaMnO_3$-те химиялық алмастыру барлық тордың аймақтарында болуы мүмкін. $La^{3+}$ жалпы жағдайда сирек кездесетін Y және Bi элементтерімен, сондай-ақ екі валентті (Sr, Ca, Ba, Pb) металдармен, төртвалентті (Ce, Te, Sn) және бір валентті (K, Na) элементтерімен алмастырылады. Үш валентті емес алмастырулар допирлеуші заттар ретінде әрекет етеді, олар Mn-тің аралас валенттілігін, яғни заряд тасымалдаушыларын тудырады. Перовскит торына алмастырылған иондар мөлшерінің сәйкес келмеуі (химиялық қысым эффектісі деп аталады) $160^0$-тан $180^0$-қа дейінгі Mn-O-Mn байланыс бұрыштарының төмендеуіне әкеледі. Mn-O-Mn бұрышы өткізгіштік жолақтың қабілеттілігіне (W) байланысты, бұл Mn және O иондарының орбиталық қабаттасуының кішірейуіне байланысты азаяды [22].

$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ және марганец негізіндегі перовскит қосылыстарында үлкен магниттік кедергісінің (МК) ашылуы бұл материалдарға деген үлкен қызығушылықты тудырды [23]. Сонымен қатар La мен Mn аймақтарының допирленуі бойынша көптеген зерттеулер жүргізілген [24-30]. Соңғы $LaMnO_3$ пен $CaMnO_3$ құрамды қосылыстар антиферромагниттік оқшаулағыштар болып табылады. Алайда, ішінара ауыстыру материалдарының болуы La мен Ca-дің электронды және магниттік қасиеттеріне қатты әсер етеді. $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ жүйесі $0.1 < x < 0.6$ аралықтағы композиция интервалында ФМ металға айналады.

Допирлеу деңгейі мен стехиометрия – магниттік және электронды тасымалдау қасиеттерінің табиғатын бақылауда маңызды рөл атқаратындықтан, допирлеу концентрациясының өзгеруіне қатты әсер етеді. Аралық допирлеу режимінде (шамамен $x = 0.5$) қосылыстардың термиялық және магниттелуіне, сондай-ақ өндіріс жағдайларына (мысалы, оттегіге немесе ауаға) және температураға байланысты ФМ, АФМ және зарядқа төзімді күйді көрсетуі мүмкін [31-32]. ФМ және АФМ өткелдерінің болуы тор параметрлерінің өзгеруімен байланысты. Бірқатар зерттеулер көрсеткендей, допирлену деңгейіне және синтезделу жағдайына байланысты $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ перовскит құрылымы мінсіз текше түрінен тетрагональдық, орторомбты және ромбты формада синтезделеді [27, 28, 33]. Алайда, $LaMnO_3$ - $CaMnO_3$ жүйесі үшін тор параметрлері La:Ca қатынасында қалай өзгеретінін көрсететін түбегейлі жүйелік зерттеу жоқ. Иондық радиустар мен магниттік қасиеттердің арақатынасы, допирлеуші заттардың иондық мөлшерін және магниттелу қасиеттерін біршама өзгертеді. Сонымен қатар, бұл жүйеде катиондардың таралу сипаты мен дәрежесіне қатысты нәтижелердің айқын болмауы, электрондық және магниттік қасиеттеріне әсер етеді.

[33] жұмыста $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ мұндағы (x = 0-1) тор параметрлері мен ұяшық көлемінің өзгеруін есептеу, сонымен қатар катиондардың таралуын болжау үшін компьютерлік үлгілеу әдістері қолданылады. Беттік қасиеттер көбінесе технологиялық қосымшаларда, әсіресе магнитті жұқа қабықшаларда негізгі рөл атқарады. Көптеген зерттеулер үлкен магниттік кедергі материалдарының беттік қабаттарын зерттеді [35-37]. $ABO_3$ құрамының перовскиттік құрылымы [001] бағыты бойынша кезекпен қабаттасқан AO және $BO_2$ атом қабаттарынан тұрады. Осылайша, перовскиттің жоғары сапалы қабатын жасау үшін беткейлік AO немесе $BO_2$ қабаты анықталып, бақыланады. Шеткі қабаттың беттік құрамы $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ қоспасының концентрациясына байланысты болады, Ca-дың концентрациясы жоғарылағанда La/Ca-дың шеткі қабаттары Mn-пен аяқталған шеткі қабаттарына ауысады [37]. Шеткі қабат синтездеу жағдайларына да байланысты болады, оттегінің қысымы жоғарылағанда $MnO_2$ шеткі қабаты LaO жазықтығына ауысады [35]. Осы жұмысты зерттеудің екінші мақсаты – $LaMnO_3$ және $CaMnO_3$ беткейлік (010) және (110) шекаралық қабаттарының салыстырмалы тұрақтылығын зерттеу үшін компьютерлік үлгілеу әдістері қолданылды.

Зерттеу [33] жұмысында қолданылатын компьютерлік үлгілеу әдістері торлы энергияны азайту бірге атомдық тәсілге негізделген, сонымен қоса бірқатар оксидті материалдарының тор қасиеттерін есептеу үшін қолданылады, соның ішінде $LaMnO_3$ [38-40]. Егер Бриллоуин торының гамма нүктесінде бір немесе бірнеше теріс фонон жиіліктері болғандағы көрінетін минимум нүктесі табылмаса, онда құрылым босаңсыйды, қайтадан кейбір иондар тиісті меншікті вектордың ең үлкен компоненттері берген бағытта қолмен ығыстырылады.

[33] жұмыста есептеулер формальды тотығу дәрежелеріне сәйкес келетін интегралды зарядтар тағайындалған иондары бар, иондық қатты денелердің Борн моделі негізінде жасалынады. Тор энергиясы бес компоненттен тұрады: Эвальд қорытындысының көмегімен есептелетін кулондық термин (I); Борна - Майер потенциалы бойынша үлгіленген катиондар мен аниондар арасындағы қысқа диапазонды емес күштер (II); Букингем потенциалы бойынша үлгіленген анион мен аниондардың өзара әрекеттесуі (III); $Mn^{3+}$ координациялық сферасының Янь-Теллер бұрмалануының қозғаушы күшімен лиганд өрісін қосу арқылы үлгілеу (IV) [20]; қабықша үлгілеуімен өңделген оттегі иондарының иондық поляризациясы (V). Жұмыста Ca концентрациясының өзгеруіне байланысты тор параметрлерінің өзгеруін үлгілеуімен ерекшелінеді. Соңғы құрамдарға арналған толық бірлік ұяшықта немесе орторомбты бірлік ұяшықта (мұндағы Z = 4) 20 ион болады. $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ қатты ерітінділерін үлгілеу кезінде бұл ұяшықтың мөлшері x-тің мүмкін мәндерін 0, $^1/_4$, $^1/_2$, $^3/_4$ және 1-ге дейін шектейді. Әр құрам үшін тордың энергиясы (және тордың параметрлері) катиондардың қалай реттелгеніне байланысты болады. Сондықтан есептеулерде ең үлкен конфигурацияда 160 ионды (Z=32) [41-42] «суперұяшық» қолданылады. $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ қатты ерітінділері үлгіленеді, мұндағы x = 0, $^1/_{32}$, $^1/_{16}$, $^3/_{32}$, ..., $^{31}/_{32}$, 1. Катиондарды ұйымдастырудың әртүрлі әдістерінің саны x және Z-ге байланысты.

Осылайша әрбір тиісті құрам үшін алынған ең аз энергиялы катиондардың таралуы (x = 0 және 1 қоспағанда суперяұяшық мөлшерінің ұлғаюымен өзгеруі мүмкін. Сондықтан x = $^1/_4$, $^1/_2$ және $^3/_4$ құрамдарына ерекше назар аударылады, оларды Z = 4 (орторомбты ұяшық) және Z = 32 (2×2×2 суперұяшық) көмегімен үлгіленеді. 2×2×2 суперұяшықтың көмегімен зерттеуге болатын катиондық реттелген қатты ерітінділердің саны N-нен көп: кез-келген симметрияны қоспағанда мұндағы n - бірлік ұяшықтағы A түйіндерінің саны, ал m - La иондарының саны.

$$N = \left[\frac{n!}{(n-m)!m!}\right]^2 \qquad (1)$$

Мұнда өрнек текшеге салынған, өйткені B түйініндегі комбинациялардың саны A түйініндегі комбинациялардың санына ұқсас.

Барлық A және B түйіндері бастапқыда эквивалентті болғанда (яғни, соңғы құрамдардың бірінен бастап), тордың энергиясы бірінші катионның қайда ауыстырылғандығына байланысты болмайды, 0 < x <1 үлгілеу үшін N/n әртүрлі конфигурациялары пайда болады. N/n 40-тан аспайтын катиондардың барлық композициялардың конфигурациялары модельденеді және Монте-Карлоның үлгілеуімен жасалған конфигурациялардың жиынтығы төменде сипатталады. Қосымша тәсіл ретінде катиондардың кездейсоқ таралуын үлгілеуге бағытталған орташа өріс стратегиясын (ӨС) [43] қолдану арқылы бөлшектік жұмыспен қамтылды. Бұл тәсіл соңғы құрамға жақын және эквивалентті түйіндердегі катиондар радиусы, пішіні және заряды бірдей болған кездегі қатты ерітінділер үшін қолайлы. Осы [33] жұмыста 0 < x <1 үшін осы әдісте қолдана отырып, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ тор параметрлерінің өзгеруі есептеледі. Тиісінше соңғы құрамдар үшін катиондардың бір ғана конфигурациясы болады, бақыланатын құрылымдық параметрлер, олар бастапқы құрылымдық параметрлер ретінде қолданылады. Әрбір басқа құрам үшін $\alpha_x$ бастапқы құрылымдық параметрлері әлсіз құрылымдық параметрлерді біріктіру арқылы алынды, $\beta_x$ соңғы құрамдар (x = 0 және 1) ыңғайлы болу үшін $\beta_x$-ті осылайша алынған әрбір x құрамы үшін әлсіз құрылымдық параметр ретінде анықталады.

$$\alpha_x = \frac{m\beta_0 + (n-m)\beta_1}{n}. \qquad (2)$$

[33] жұмыста кулондық өзара әрекеттесулер катиондардың реттелуінің қалай жүретіндігі зерттелді, бірақ баяу әсер ететін серпімді күштерді қолданбай әлсіреуі кезінде әр конфигурация жойылатындықтан, құрылымдық параметрлері таңдалынды. Z = 4 жүйесі үшін $\beta_x$ құрылымдық параметрлері үшін барлық бірегей катиондық конфигурациялар үшін кулондық торлы энергия үлесі салыстырылды, содан кейін құрылымдық параметрлерді қолдана отырып, осы процедура қайталанған. Z = 32 жүйесі үшін авторлар құрылымдық $\alpha_x$ параметрлерді қолдануды ұйғарды, бірақ мұнда авторлар тағы да бірегей конфигурациялардың мәселесіне тап болады.

Z = 4 жүйесінің $\beta_x$ құрылымдық параметрлері және барлық бірегей катиондық конфигурациялар үшін, тор энергиясының кулондық үлесі салыстырылды, содан кейін $\alpha_x$ құрылымдық параметрлерін қолданып осы тәртіппен қайталанады. Z = 32 жүйесі үшін $\alpha_x$ құрылымдық параметрлері қолданылды, бірақ мұнда тағы да бірегей конфигурациялардың тым көп мәселесі туындаған. Катиондардың зарядтарының айырмашылығына байланысты катиондардың қалай реттелетінін есептеу үшін Маделунг потенциалы (МП) қолданылған. Мысалы, қатты ерітінді $La_{30}Ca_2Mn_{32}O_{96}$ ($x = {}^1/_{16}$ және Z = 32) қарастырылды.

$A_{1-x}A_xMnO_3$ перовскит типтес (A – сирек жер элементі) қосылыстары іргелі зерттеулер мен ықтималды қолданудағы маңыздылығына байланысты монокристалды жұқа қабықшалар мен поликристалды үлгілерде жүйелі түрде зерттелді [44-46]. Мысалы, мұндай қосылыстардың құрылымы мен физикалық қасиеттері температураны, қолданылатын қысымды, допирлеу деңгейін (x) және A – аймағының орташа иондық радиусын ($r_A$) өзгерту арқылы зерттелді [47-49].

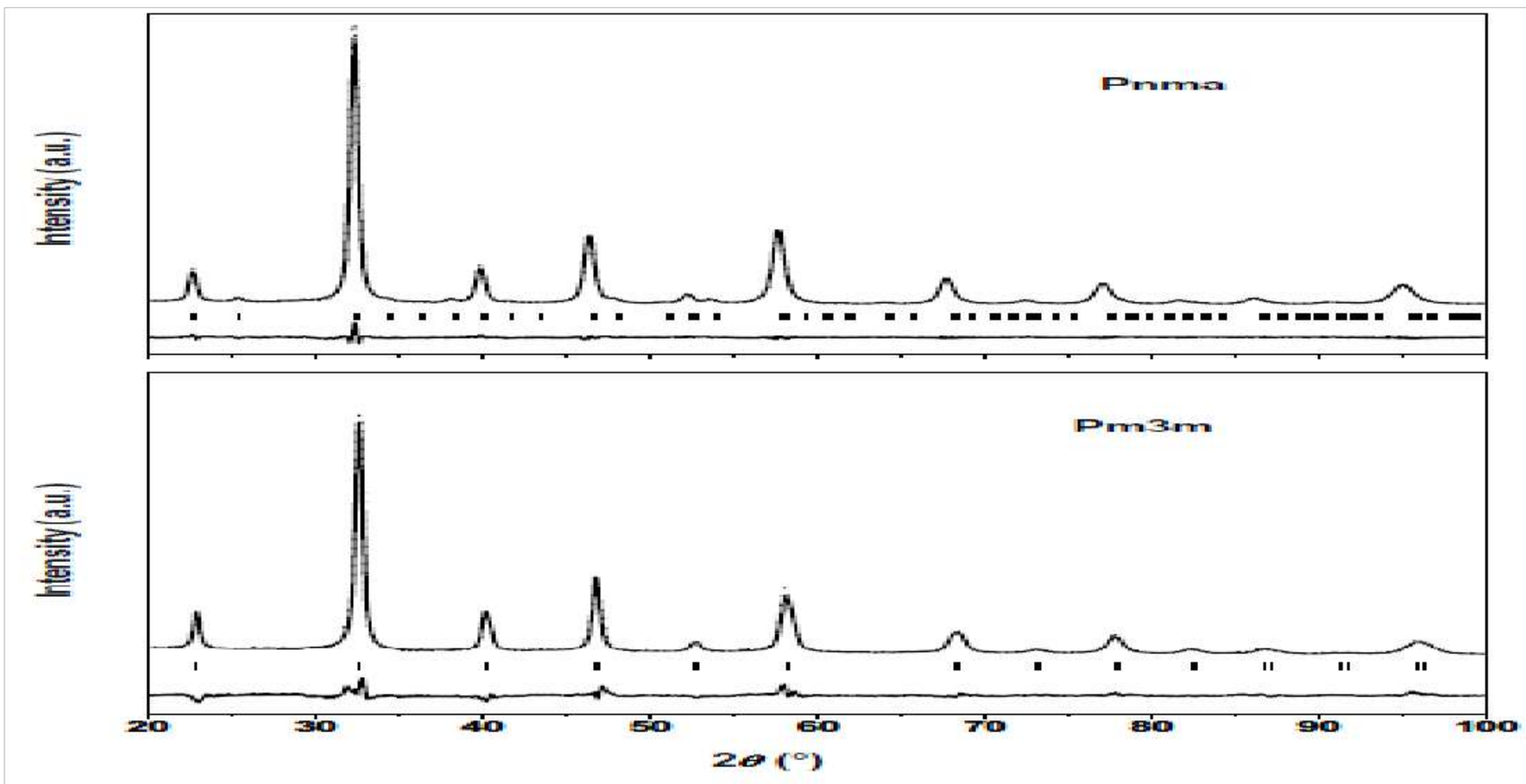
Соңғы жылдары нанокристалды перовскиттік манганиттерге көңіл бөлінуде. Махариши Махеш зерттеулерінде [50] бөлшектердің мөлшерінің электрондардың берілуіне және $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ қосылысының магниттік қасиеттеріне әсерін зерттеді және $T_C$ мен металл оқшаулағыштың ауысу температурасы бөлшектердің азаюымен төмендейтінін анықтады. Спиндік шыңының беттік әрекеті $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ нанобөлшектерінде байқалады [51].

[52] жұмыста $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) нанобөлшектері синтезделеді және олардың кристалдық құрылымы зерттелген. Сондай-ақ, кристалдық құрылымды $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ түйіршіктерінің мөлшері мен Ca құрамына тәуелділігі анықталған. Дисперсиялық агент ретінде $La_2O_3$, $MnCO_3$, $CaCO_3$ мөлдір ерітінділерді алу үшін сұйылтылған азот қышқылында ерітілген. Ерітінділердегі суды буландыру арқылы тұтқыр гельдер кептіріліп, содан кейін қажетті өнімдерді алу үшін әртүрлі температурада күйдірілген. Ұнтақты рентгендік дифракция (ҰРД) туралы нәтижелер графитті монохроматормен жабдықталған айналмалы мақсаттағы рентгендік дифрактометр (Rigaku D/Max-2400) көмегімен жиналған. Үлгілердің орташа мөлшері Шеррер теңдеуімен және дифракциялық пиктің ені бойынша анықталған. $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ нанобөлшектерінің кристалдық құрылымы Ритвельд әдісімен зерттелген. Рентгендік ұнтақ дифракциясы 20-100$^0$ кезінде 0.02$^0$ қадаммен және 3 сек.санау уақытымен тіркелген. Ритвельд әдісі қайтадан DBWS-9807a бағдарламасын қолдану арқылы жүргізілген [53].

$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ нанобөлшектерінің ұнтақты рентгендік дифракция нәтижелері барлық үлгілердің бір фазалы екенін көрсетеді. Дифракцияның кең пиктары өте жұқа бөлшектердің пайда болуын көрсетеді. Зерттеулердің толық заңдылықтарына сүйене отырып, жеке көріністердің талдау нәтижелері көрсеткендей $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ нанобөлшектері орторомбты симметрияға ие және орторомбты құрылымға жататын кейбір кішігірім дифракциялық пиктарының қарқындылығы Ca-дың мөлшері ұлғайған сайын біртіндеп әлсірейтінін және түйіршіктердің мөлшері азаятындығын көрсетеді.

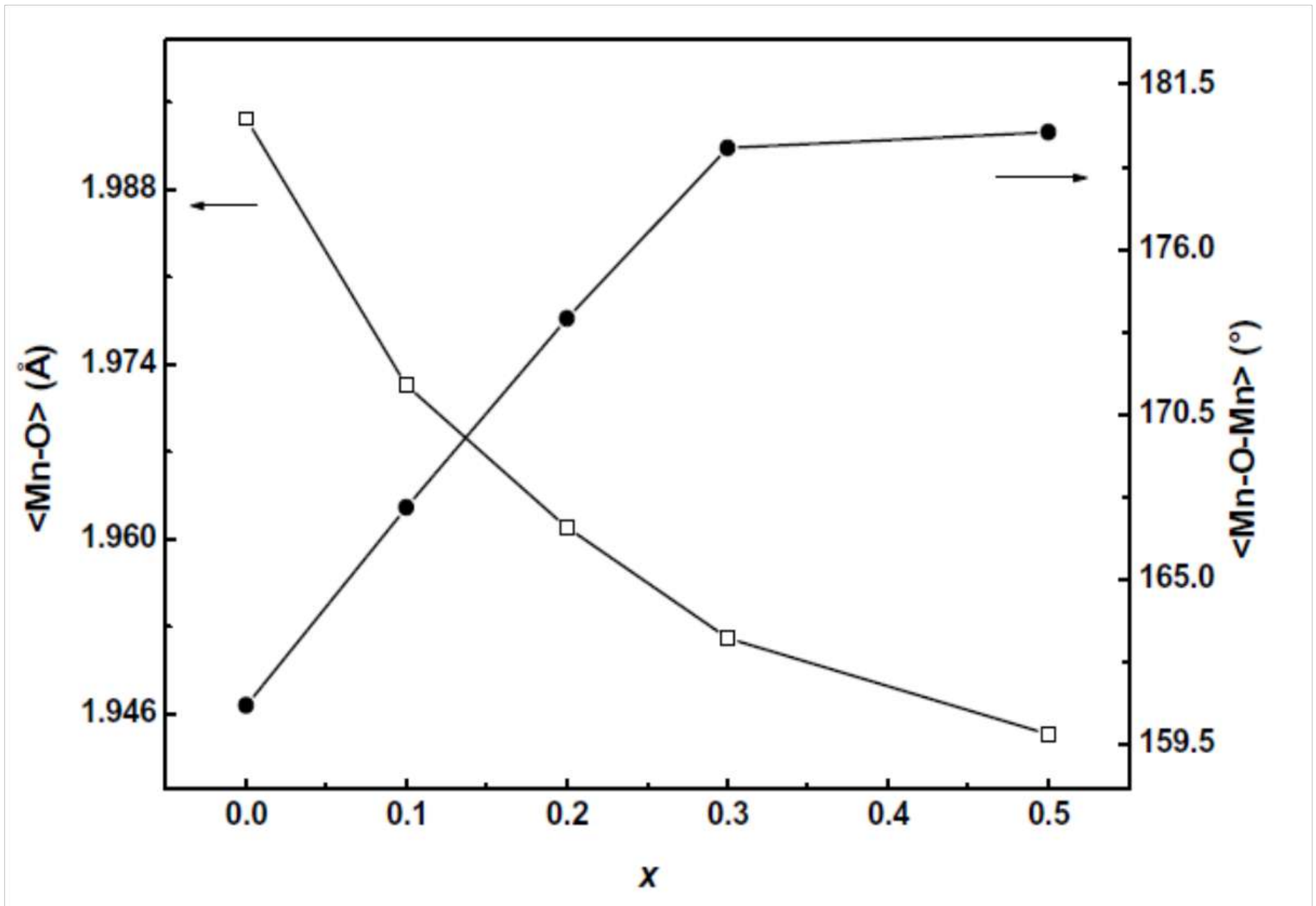
$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ нанобөлшектерінің кристалдық құрылымы туралы деректері Pnma кеңістіктік тобы бар Ритвельд әдісі арқылы алынған. 5 - суреттің жоғарғы панелінде орташа түйіршіктердің мөлшері шамамен 21 нм болатын $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$ нанобөлшектеріне арналған дифракциялық кескіндеменің типі көрсетілген. Бақыланатын және есептелген үлгілер арасындағы сәйкестігі өте жақсы екенін көрсетеді. Mn-O байланысының есептелген орташа ұзындығы және Ca-дің «x» құрамына және D түйіршіктерінің мөлшеріне байланысты Mn-O-Mn байланыс бұрышы 6 және 7 суреттерде көрсетілген.

6 және 7 суреттерде Ca-дің «x» құрамына және D түйіршіктерінің мөлшеріне байланысты құрылым параметрлерінің өзгеру тенденциясы байқалады. «x» жоғарылаған сайын Mn-O байланысының орташа ұзындығы қысқарады, ал Mn-O-Mn байланыс бұрышы үлкейе бастайды. $La^{3+}$ және $Ca^{2+}$ иондық радиустарының арасындағы айырмашылығына байланысты $Ca^{2+}$-ты $La^{3+}$ - ке алмастыруы $La^{3+}/Ca^{2}$ түйініндегі орташа иондық мөлшерін төмендетуі мүмкін. $Ca^{2+}$ иондарының алмастырылуы $Mn^{4+}$ түзілуіне және Mn пен O-тің иондары арасындағы ковалентті байланыстың жоғарылауына әкеледі. Бұл екі фактор Mn-O байланыс ұзындығының төмендеуіне әкелді. Mn-O-Mn байланыс бұрыштарының текшелік перовскиттегі $180^0$-та идеалды мәнінен ауытқуы $MnO_6$ октаэдрінің қисаюымен байланысты болғандықтан, көлбеу бұрышы $MnO_6$ октаэдрлы $\omega = (\pi - \theta)/2$ осы өрнекпен өзгереді болады, мұндағы Mn-O-Mn байланыс бұрышы. Демек, Ca мөлшерінің жоғарылауы Mn-O-Mn байланыс бұрышының идеалды мәннен ауытқуын $180^0$-та және октаэдр $MnO_6$ көлбеуін төмендетуі мүмкін. $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ нанобөлшектерінің әртүрл орташа түйіршіктерінің мөлшерімен Mn-O байланысының орташа ұзындығының төмендеуі және түйіршіктер өлшемдерінің кішіреюі, Mn-O-Mn байланысының орташа мөлшерінің кішірейіп жоғарылағауы 5 - суретте көрінген.

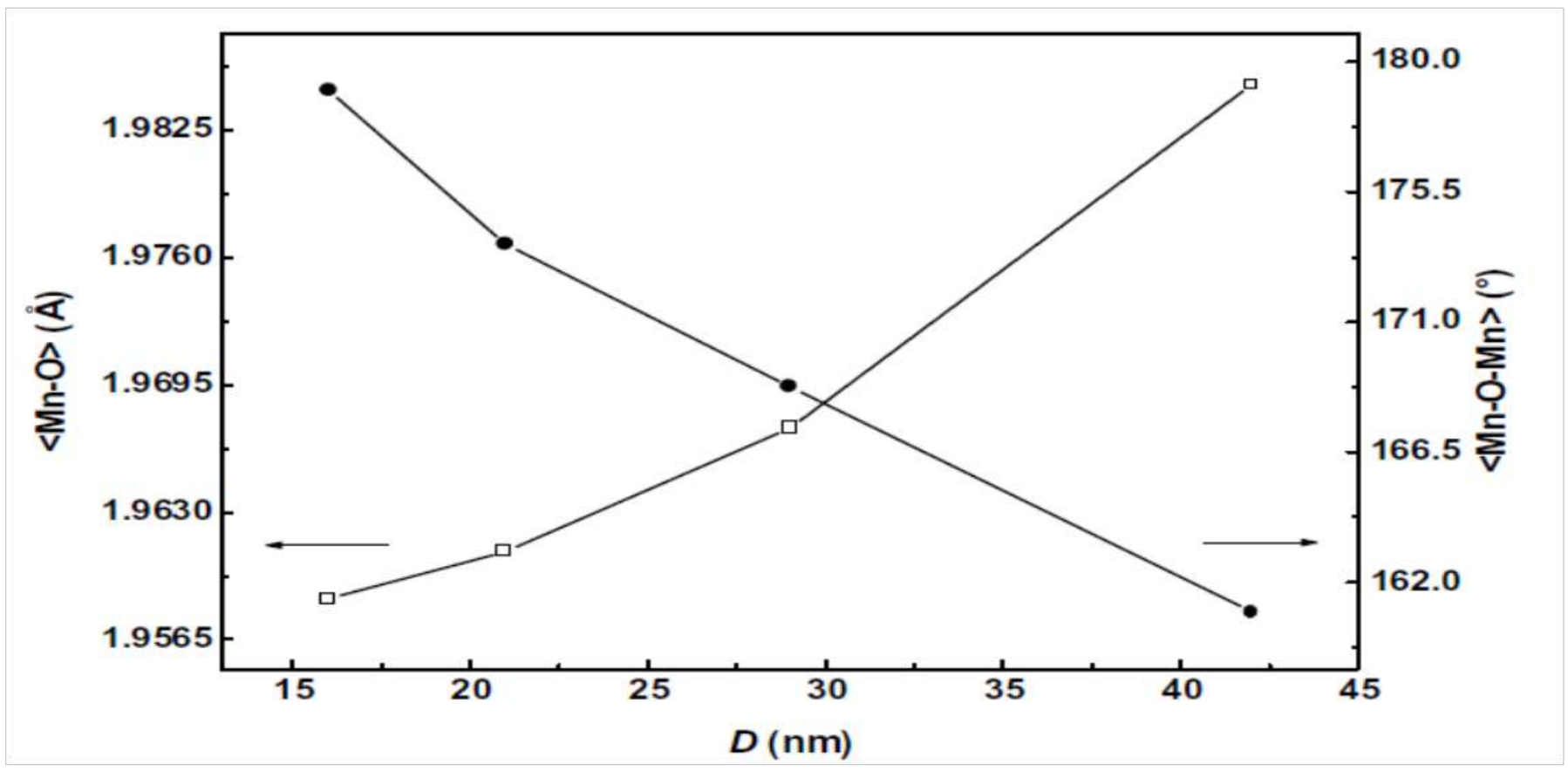



Сурет 5 - $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ нанобөлшектерінің әртүрл орташа түйіршіктерінің мөлшері Mn-O байланысының орташа ұзындығының төмендеуі және Mn-O-Mn байланысының орташа мөлшерінің кішірейіп жоғарылауы. Бұл түйіршіктер мөлшерінің азаюы мен тордың бұрмалануын және $MnO_6$ октаэдрлерінің көлбеуінің төмендетуі мүмкін екенін көрсетеді

Көлбеу бұрышын талдай отырып ω ретінде ω ≈ 0 және x ≥ 0.3 үшін $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (0 ≤ x ≤ 0.5) және D = 16 нм нанобөлшектер үшін $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ бұл текшелі перовскиттің сипаты болады. Мұны нақты дәлелдеу үшін $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ нанобөлшектерінің тор константалары зерттелінеді.

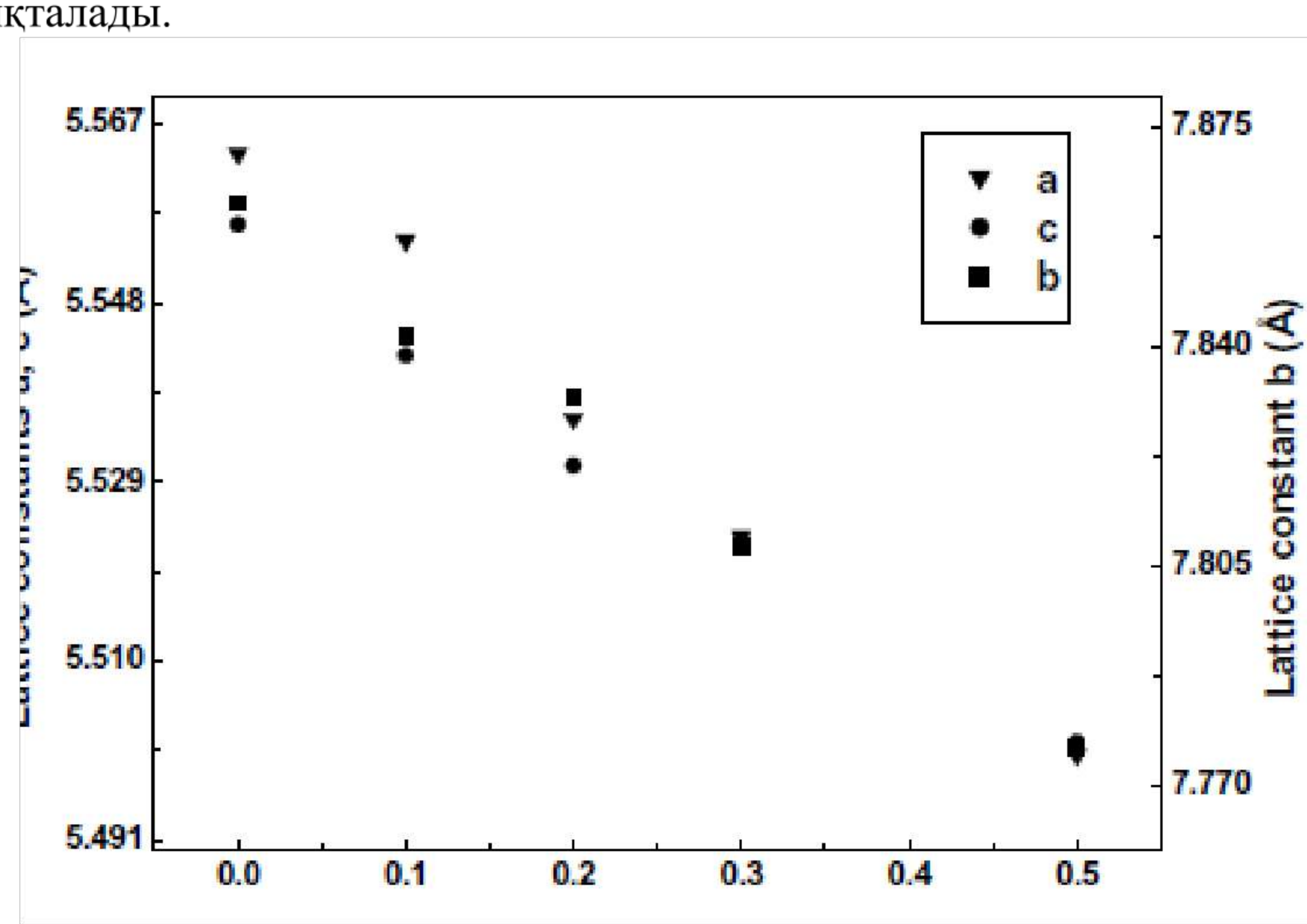



Сурет 6 - Mn-O байланысының орташа ұзындығының және Mn-O-Mn байланыс бұрышының $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (0 ≤ x ≤ 0.5) нанобөлшектеріндегі Ca-дің «x» құрамына байланысты өзгерістері




Сурет 7 - $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ нанобөлшектеріндегі D түйіршіктерінің орташа мөлшеріне байланысты Mn-O байланысының орташа ұзындығы мен Mn-O-Mn байланыс бұрышының өзгеруі

$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ нанобөлшектері үшін Ca-дің «x» құрамына және $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$ нанобөлшектері үшін D түйіршіктерінің мөлшеріне байланысты түйіршіктер константасы 8 - суретте көрсетілген. 8 - суреттен a, b және c-ның Ca және «x» мөлшерінің жоғарылауымен және D түйіршіктің өлшемдерімен сызықтық түрде төмендейтінін және $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ үшін $x \geq 0.3$ ретінде $a = c = b/\sqrt{2}$ қанағаттандыратынын көреміз және D=16нм $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ нанобөлшектері үшін, бұл текшелік симметрияның сипаты болып табылады. Pm3m кеңістіктік тобы бар Ритвельд әдісін қолдана отырып $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) (D =16 нм) $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ нанобөлшектердің кристалды құрылымы анықталады.




Сурет 8 - a, b және c тор константаларының Ca құрамы «x» -ға $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) нанобөлшектеріндегі өзгерістері

$La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ (D = 16 нм) нанобөлшектерінің Pm3m кеңістіктік тобын анықтау үшін Ритвельд әдісі қолданылған. 8 - суреттің төменгі панелінде орташа түйіршіктің мөлшері шамамен 21 нм болатын $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ нанобөлшектеріне арналған дифракциялық өрнектің типтік мысалы келтірілген. $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) ірі түйіршікті поликристалдар орторомбты құрылымға ие [54], бірақ олардың нанобөлшектері екі фазалы құрылымды болып табылады. Бұл беттік кернеу мен кіші түйіршіктердің диаметрінен туындаған ішкі қысымның әсерінен болуы мүмкін [55], атап айтқанда $\Delta p = 4\sigma_s/D$, мұндағы $\Delta p$ - сыртқы және ішкі қысым арасындағы айырмашылық, s - беттік кернеу және D - түйіршіктің диаметрі. Егер, $D \approx 20$ нм түйіршіктің беттік кернеуі 10 Н/м болса, онда тиісті ішкі қысым шамамен 2 гПа құрайды, бұл мән өте үлкен және қолданылатын қысымда сияқты фазалық ауысуды тудыруы мүмкін [56].

5 - суреттен түйіршіктің кішіреюі ұяшық көлемінің кеңеюіне әкелуі мүмкін екені көрінеді, оны авторлар наноөлшемді бөлшектердің беттік әсерімен түсіндіруген, яғни бөлшектердің өлшемдері кішірейген сайын беттік атомдар саны артады, атомдық тәртіп бұзылады және беттік атомдардың координациясының төмендеуі беттік атомдардың торлы бұрмалануын тудыруы мүмкін.

$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) нанобөлшектері бірдей орташа түйіршік мөлшерімен әртүрл Са мен х құрамымен және әртүрл орташа түйіршік мөлшері бар $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ нанобөлшектері сәйкесінше $0 \approx 3$ және $D \approx 16$ нм құрылымдық ауысуға ие. Са мен «х» мөлшерінің жоғарылауы және D түйіршіктер мөлшерінің төмендеуі, Mn-O байланысының орташа ұзындығының және $MnO_6$ октаэдрлерінің көлбеуінің төмендеуіне алып келеді [52].

## 1.2 Хромиттерге жалпы сипаттама, хромиттердің физика-химиялық және магниттік қасиеттері

Соңғы кездері әлемдік энергетикалық дағдарыстың орын алуына байланысты әртүрлі энергияны үнемдейтін материалдар мен жаңа энергетикалық материалдар үлкен назар аударуда. Перовскит керамикалық оксидтері өзінің ерекше кристалды құрылымымен, керемет химиялық және жоғары температуралық тұрақтылығымен, инфрақызыл сәулеленудің үлкен қасиеттері арқасында негізгі таңдау материалдары ретінде қолданылады. Перовскит құрылымының керамикасын $ABO_3$ деп тұжырымдауға болады, мұнда А – түйіндерінің катиондары текше тордың бұрыштарын алады, $O_2$ иондары тордың беткі орталығында октаэдр түзеді, ал В – түйіндерінің катионы осы октаэдрдің негізінде орналасқан. Допирлеуден кейін $ABO_3$ керамикасының инфрақызыл сәуле шығару және сіңіру өнімділігі едәуір жақсарады, нәтижесінде энергияны үнемдейтін және күн жылу конверсиясының материалдарын жоғары температуралы қыздыру арқылы энергияны қолдануға әкеледі.

Сонымен қатар, Кирхгофтың жылу сәулелену Заңы жылу тепе-теңдігі кезінде мөлдір емес дене үшін сәулелену мен сіңіру арасындағы эквивалентті растайды. Сондықтан, жоғары инфрақызыл сіңіру көрсеткіштері бар керамикалық материалдарды зерттеу энергия мәселелері үшін маңызды.

Перовскит құрылымы бар лантан хромиті ($LaCrO_3$, LCO) электр өткізгіштігінің жақсы болуымен [57], тотықтырғыш және тотықтырғыш ортадағы жоғары химиялық тұрақтылықпен [58], тамаша каталитикалық тотығу белсенділігімен [59] және жоғары инфрақызыл сәулеленуімен [60], бұл қатты оксидті отын элементтерінің қосылыстары сияқты көптеген қосымшаларға әкеледі [61, 62], жабындар [63, 64], электродтар [65], катализаторлар [66, 67] күн сәулесін жұтатын материалдар [68] және т. б. көптеген қосымшалар пайда болады. Оны әртүрлі тәсілдермен синтездеуге болады, мысалы: тұрақты қатты күйдегі реакция [57], жану синтезі [67], микротолқынды синтездеу [69], зол-гель әдісімен синтездеу [70] және гидротермиялық әдістер [71, 72]. Әдетте, La және Cr-да екі валентті сілтілі

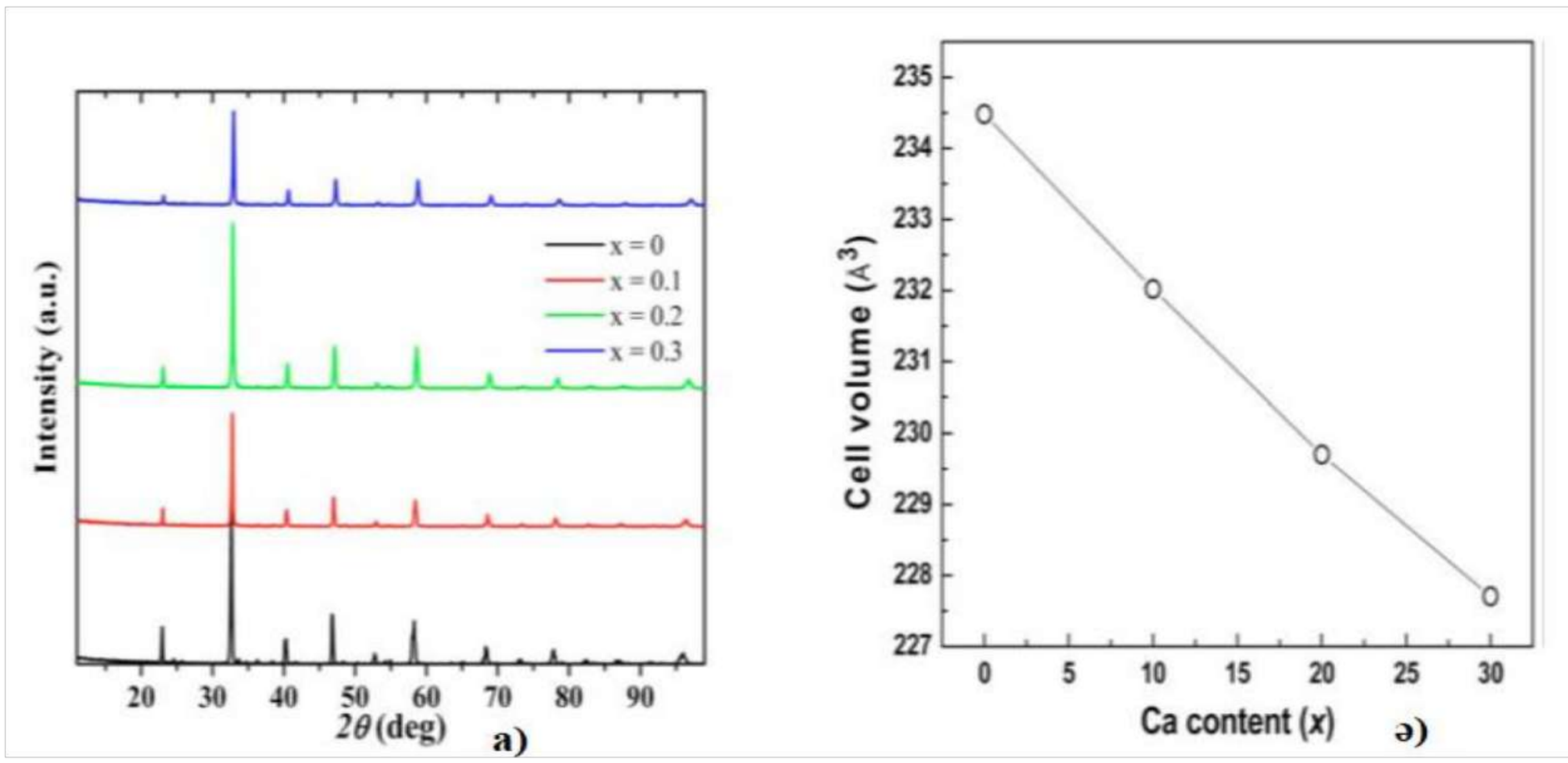
жер (Ca, Sr, Ba) және ауыспалы металл (Fe, Ni, Mn) элементтерін тиісті ауыстыру LCO негізіндегі материалдардың, әсіресе инфрақызыл материалдардың жұмысын едәуір жақсарта алады. Мысалы, Чжао және т.б. [60] $La_{0.8}Ca_{0.2}CrO_3$ ұнтақтарының қатты денелі оксидтерді синтездеу жолы туралы айтты, бұл 3-5 мкм толқын ұзындығының диапазонында LCO-мен салыстырғанда, инфрақызыл сәулеленудің ~ 33,8% жоғарылауын сипаттайды. Сондай-ақ [68] әдебиетте қатты күйдегі реакция арқылы $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x = 0-0.5) синтезделді және 3-5, 8-14 және 2,5-15 мкм үш спектрлік аймақта ~ 0.93 инфрақызыл сәуле алады.

Марганец оксидтері заряд, тор және спиндік еркіндік дәрежелері арасындағы үлкен байланыстың арқасында кеңінен зерттелді, бұл үлкен магниттік кедергісіне әкеледі [73]. Осындай реттіліктер кобальт оксидтерінде байқалады, олар төменгі спиннен жоғары спинге ауысуды көрсетеді [74]. Cr оксидтерінің электрлік, магниттік және құрылымдық қасиеттері біршама зерттеулерде сипатталған. $LaCrO_3$ – 290 К-нен төмен антиферромагниттік қасиет көрсетеді [75, 76], бөлме температурасында нашар электр өткізгіш, бірақ оның жоғары температурадағы өткізгіштігі жоғары, сондай-ақ жоғары температураға төтеп беру қабілеті оны отын элементтері арасындағы байланыстырушы зат ретінде және қыздыру элементтері үшін материал ретінде маңызды болып табылады. Электрлік және магниттік қасиеттеріне бағытталған $LaCrO_3$ допирлеуге зерттеулер (зерттеулер саны шектеулі) жүргізілді. Зерттеу нәтижесінде Sr немесе Ca сияқты екі валентті иондар үш валентті La-ға ауыстырылатындығы белгілі болды. Сакай және тағы басқалар 33-тен 75%-ға дейінгі допирлеу деңгейін және оттегінің бірқатар концентрациясын зерттеді. Олар кристалл құрылымы 12 < T <1300 K температураның кең диапазонында зерттеулер жүргізді, $La_{0.8}Ca_{0.2}CrO_3$ үшін шамамен 600 К температурада орторомбты фазадан – ромбты фазалық ауысу жүретінін анықтады. Сонымен қатар, олар антиферромагниттік құрылымды бірқатар Ca концентрациялары үшін G типті деп мәлімдеді және кейбір магниттік сезімталдық өлшемдеріне талдау жүргізді. $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ магниттік және құрылымдық қасиеттері туралы 0 < x < 0.25 зерттеді [76]. Сондай-ақ, авторлар сәйкесінше 526 және 413 К кезіндегі 0% және 5% Sr –ды допирлеу үшін орторомбты фазалық ауысуды тапты. Сонымен қатар, олар осы екі фазамен байланысты антиферромагниттік құрылымды x = 0.15 үшін G типі ретінде орнатады. $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ (0 < x < 0.4) тұрақты электрлік тасымалы 300 T, 2000 K аралығында термиялық активтендіріледі, активтендіру энергиясы 0.11 мен 0.19 эВ аралығында және температураға тәуелді қасиеттерімен, кіші полярлармен өткізгіштікке сәйкес келеді [5-6]. $LaCrO_3$ - өтпелі металл иондары бар, 3 қабатты үш электронға ие, бұл $S = \frac{3}{2}$ толық айналуына әкеледі [77, 78]. Антиферромагниттік құрылым G типіне ие, онда әр $Cr^{3+}$ ионы көршілес ион сияқты антиферромагниттік байланысқан. Бұл құрылымды коваленттілікке байланысты Гуденаф [79] Cr-ның ауыспалы металдың қосылыстары үшін нақты дәлелдермен болжайды. Орторомбты

фазадан ромбты фазалық ауысу сияқты құрылымдық ауысулар [3 - 4], $La_{0.8}Ca_{0.2}CrO_3$ - те байқалады.

[81] жұмыста $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ құрылымдық, магниттік және электрлік қасиеттері зерттелген. Бұл [81] жұмыстың негізгі мақсаты допирлеудің антиферромагнеттік және әлсіз ферромагниттік моментке әсері туралы ақпарат алу болып табылады. Магниттік қасиеттерді егжей-тегжейлі зерттеу нәтижесінде әлсіз ферромагниттік моменттің антиферромагниттік реттелген Cr моменттерінің көлбеуіне байланысты болуы мүмкін екенін көрсетеді.

$La_{1-x}Ca_xCrO_3$ (x = 0, 0.1, 0.2 және 0.3) поликристалды үлгілері стандартты қатты күйдегі реакция арқылы синтезделген. Стохиометриялық мөлшерде $La_2O_3$, $CaCO_3$ және $Cr_2O_3$ өлшеніп, ерітіндіге араластырылған, содан кейін түні бойы $1200^0$ С температурада глинозем тигельінде реакция жүрген. Содан кейін сынамаларды қайта өңдеп, түйіршіктерге сығылып, 1450°С температурада 48 сағат ішінде реакция жүреді, содан кейін 1.5°с/мин жылдамдықпен баяу ауада салқындатылған. Барлық үлгілер ұнтақты рентгендік дифракция әдісі арқылы зерттеледі және тек осы қосылыстарға тән перовскитфазды және қайталама қоспалар фазаларын көрсететіні анықталады. Өлшемдер Quantum Design физикалық қасиеттерін өлшеу жүйесін қолдану арқылы жүргізілген. М магниттелуін Т-ға қатысты өлшеу кезінде үлгілер 350 К өрісінде 1 К/мин жылдамдықпен магнит өрістерінде 8 Т-ға дейін салқындатылған. Магнит кедергісі мен электр кедергісі төрт зондты тұрақты ток әдісін қолдана отырып өлшенген.

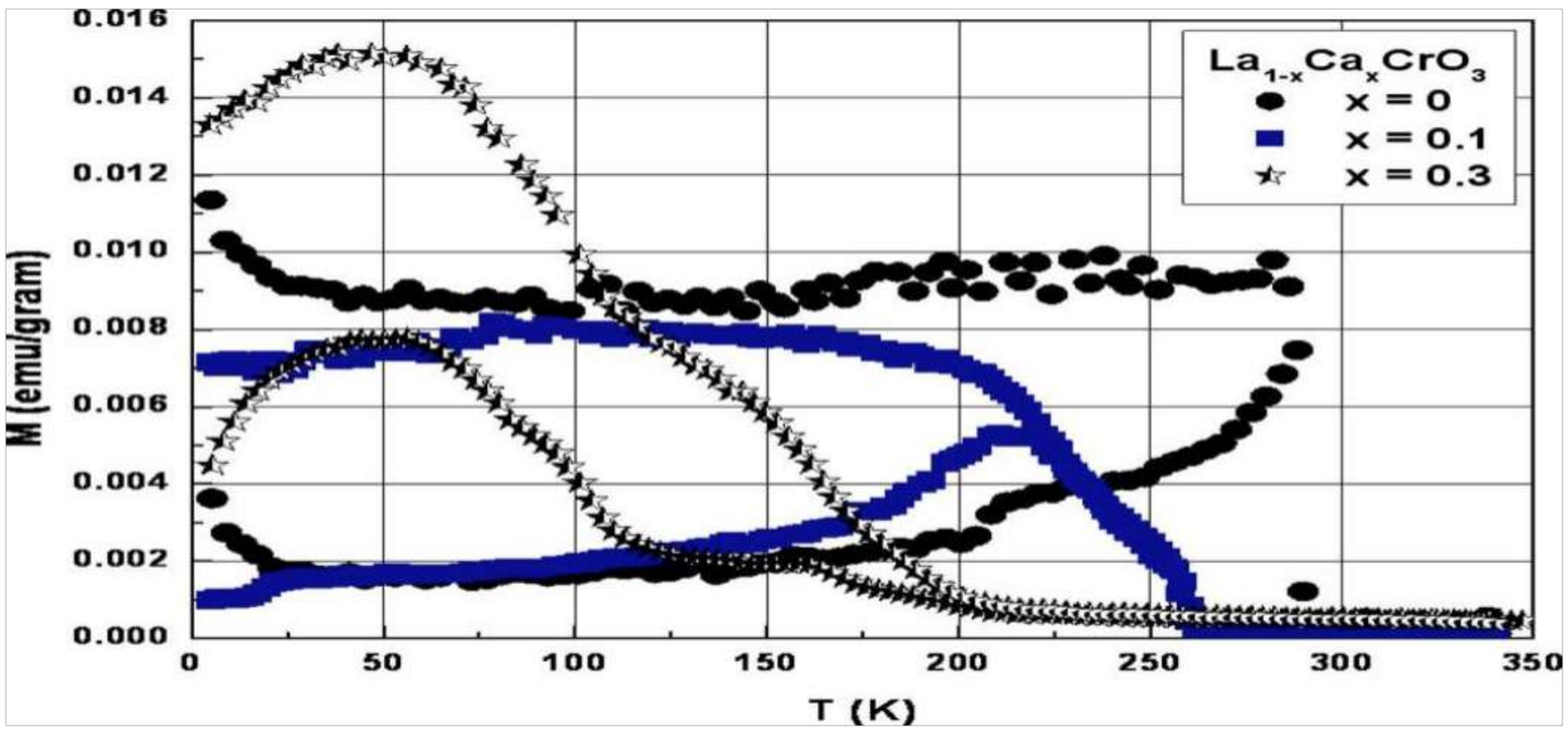



Сурет 9 - $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ үлгілері үшін ұнтақты рентгендік дифракция әдісі арқылы анықталған нәтижелері бойынша (а) рентгендік дифракциясының түс диаграммалары және (ә) элементар ұяшықтың көлемі

Алынған $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ үлгілерінің фазалық тазалығы рентгендік дифракция мен Ритвельдті нақтылау арқылы талданған. Бұл үлгілерге арналған рентгендік дифракциялық суреттері 9а - суретте көрсетілген. Үлгілерден

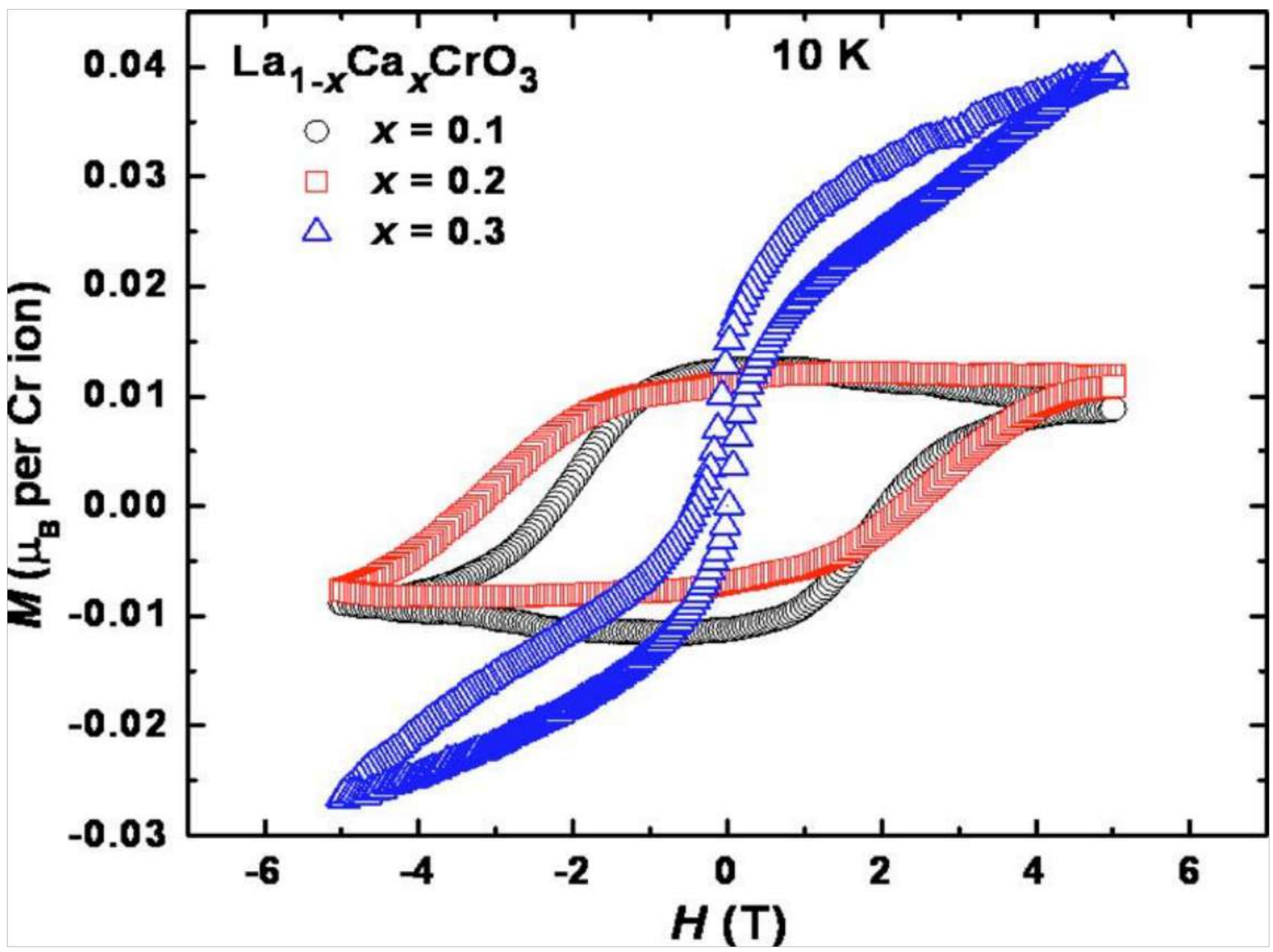
$Cr_2O_3$ реакцияланбаған қоспаларының аз мөлшері және $LaCrO_3$ орторомбты фазасы бар. Ритвельдтің нақты талдауы көрсеткендей, үлгілер үшін $Cr_2O_3$ қоспасының мөлшері 1% - дан төмен болады. Ca-ды La-мен ауыстыру тордың барлық үш параметрінің және сәйкесінше бірлік ұяшықтың көлемінің қысқаруына әкелген (сурет 9ә). Бұл нәтижелер бұрын жарияланған [75] деректерімен жақсы үйлеседі, мұнда тотыққан және азайтылып алмастырылған $LaCrO_3$ үлгілері үшін элементар ұяшықтар көлемінің ұқсас төмендеуі алынады. Октаэдрлік үйлестіруде сәйкесінше $r_{(Ca^{2+})}$ = 1.12 Å және $r_{(La^{3+})}$ =1.16 Å тең болады. Осылайша, үлгілердегі Ca мөлшерінің артуы бірлік ұяшық көлемінің төмендеуіне негізделеді. Сонымен қатар, Ритвельдтің талдауы көрсеткендей, Ca құрамы жоғарылаған сайын құрылымдағы оттегі иондарының орналасуы азаяды. Бұған заряд теңгерімсіздігі себеп болуы мүмкін, өйткені үш рет зарядталған $La^{3+}$ иондары екі есе зарядталған $Ca^{2+}$ иондарымен алмастырылады. Осыған ұқсас, Сакай және басқа да авторлар La үлгілерінде құрылған оттегінің бос орындары ұсақ $Ca^{2+}$-$V_O$-$Ca^{2+}$ класстарында болатынын көрсетеді. Ca құрамының жоғарылауы құрылымдағы $CrO_6$ октаэдрлерінің орналасуының өзгеруіне әкеледі. $CrO_2$ жазықтықтарындағы Cr–O–Cr бұрыштары Ca мөлшерінің жоғарылауымен үлкейеді.

Қолданылатын магнит өрісіндегі температураға T қарсы H = 2000 Oe магниттелуі (M) таңдалған үлгілер үшін 10 - суретте келтірілген. Бұл деректер үлгілерді 350 K-де тұрақты магнит өрісінде салқындату арқылы анықталды, Ca-мен допирлеу $T_N$ магниттік ауысуын тежейді, мұны Sr-ды допирлеуде [76] құрылымдық тұрғыдан түсіндіреді. $LaCrO_3$-те нейтрондардың ұнтақты дифракциясына сәйкес Cr-O-Cr байланысының орташа бұрышы шамамен $160^0$ құрайды, сонымен қатар Ca - ды La-ға 30% ауыстыру бұрышты тек 3-тен $1^0$-қа дейін арттыратынын ескеру маңызды. Нәтижесінде, Ca алмастыруы магниттік алмасу үшін маңызды байланыс бұрышына айтарлықтай аз әсер ететіндіктен, мұнда байқалған $T_N$ депрессиясының басым бөлігі x - ке ұлғаятын допирленген тесіктердің концентрациясының нәтижесі болып табылады. Осылайша, $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ жүйесі d-орбиталық электронды бос орындардың $T_N$-ге әсерін жақсартады.

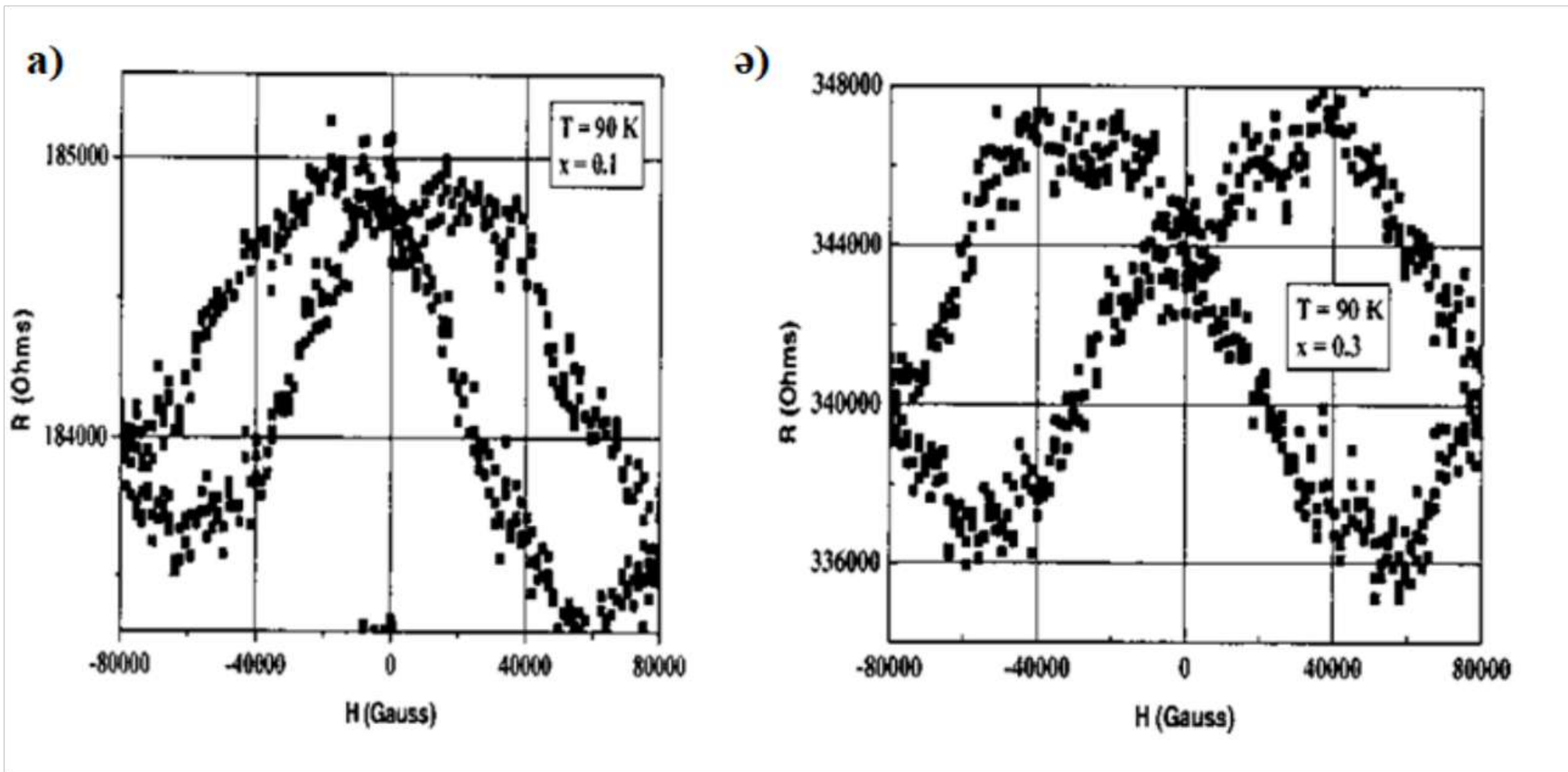



Сурет 10 - $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ үлгілері үшін x = 0, 0.1 және 0.3 кезінде 2000 Oe температурасындағы магниттелуі

$LaCrO_3$-ті Са-мен допирлеу магниттік өтуден төмен М шамасын жоғарылатады және антиферомагниттік күйдегі М температура тәуелділігіне қатты әсер етеді. Бұл әсерді жақсы түсіну үшін М-ден Н-ге дейінгі әрекеттерді [81] жұмыс авторлары егжей-тегжейлі зерттелген. $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ үлгілері үшін 11 – суретте $T_N$-ден жоғары және төменгі температурадағы М және Н қатынасы көрсетілген. Суретте осы жүйе үшін өте үлкен еріксіз өрістер көрінеді. Мысалы, 10 К еріксіз өрісте x = 0.1 болған кезінде шамамен 3.5 Т және x = 0.2 кезінде 3 Т құрайды. Үлкен еріксіз өрістерді байқау магниттік моменттерде қолданылатын өрістің бағыты бойынша бағытталуы үшін айтарлықтай магнит өрісі қажет екенін көрсетеді. Үлкен еріксіз өріс үлгілердің микроқұрылымымен байланысты болуы мүмкін [80]. Егер ферромагниттік компонент қоспаларға байланысты болса, бұл мүмкін болмас еді. Сондықтан, байқалған ферромагниттік компонент ішкі және антиферромагниттік моменттердің шамалы ауытқуының нәтижесі болып табылады. Мұндай көлбеу немесе сызықты емес ферромагнитті [82, 83] перовскиттік қосылыстарда жиі кездеседі және $La(Ca)CaO_3$ үшін нейтронды ұнтақ дифракциясы [75] жұмысында айтылады.

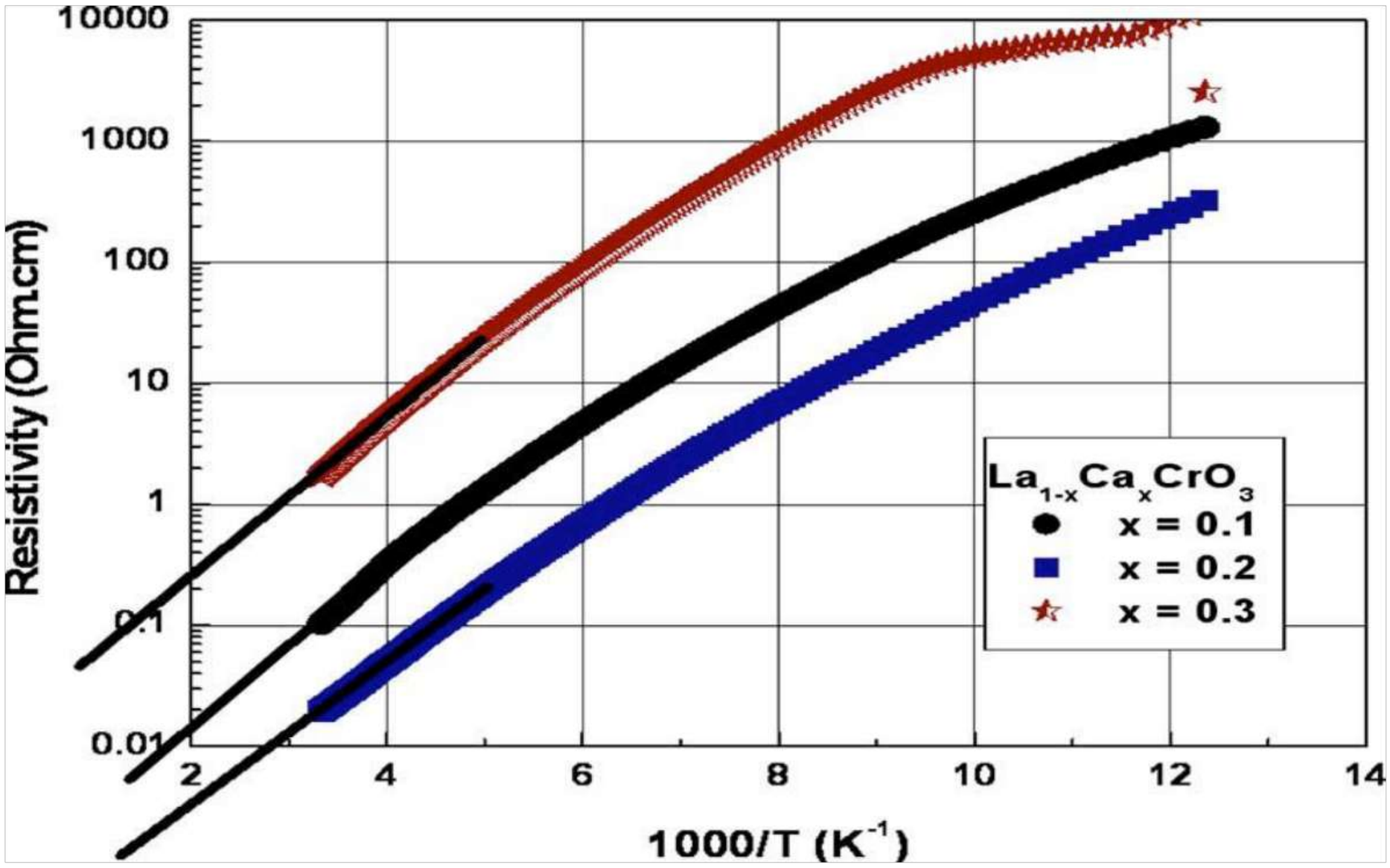



Сурет 11 - x = 0.1, 0.2 және 0.3 мәндері бар $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ үлгілері үшін 10 К кезіндегі магнит өрісі М мен магниттелуі Н




Сурет 12 - ( а - x = 0.1, ə - x = 0.3) 90 К-де өлшенген $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ үлгілерінің көбелек тәрізді магниттік кедергісі +8 Т-дан - 8 Т-ға дейінгі өрісте циклдеу кезінде алынды

12 - суретте x = 0.1 және 0.3 магниттік кедергісі өлшеу кезіндегі +8-ден - 8 Т-ға дейінгі өрісте циклдеу кезінде алынған 90 К-де көбелек-гистерезис тұзағы көрсетілген. Бұл кезде кішкентай ферромагниттік компонент температурасының жоғарылау шамасы кішірейіп, Нелли температурасына жақын жоғалуы байқалады. x-ге байланысты ферромагниттік компонент x = 0.2 кезінде тез өседі, содан кейін x = 0.3 кезінде азаяды. Байқалған магниттік кедергіге ықпал етуі мүмкін әсерлердің бірі – анизотропты магниттік кедергінің әсері, әдетте d диапазонының айтарлықтай бөлінуімен және өтпелі металдар мен қорытпалардағы спин-орбитальды байланыстың болуымен байланысты болады [84]. Бұл жағдайда магнит кедергісінің қатынасы ток пен үлгінің магниттелуі арасындағы бұрыштың функциясы болып табылады және Ферми деңгейіндегі d-тәрізді күйлердің тығыздығына, үлгінің сапасына, температурасына және т. б. байланысты болады. Спиндер біртіндеп жергілікті кездейсоқ бағыттардан қолданбалы өрістің бағыттарына қарай бұрылған кезде, мұнда магниттік кедергіде гистерезистің көп бөлігі құралады, ал магниттеуде гистерезис аз болады. Магниттік кедергінің гистерезисі көлденең компоненттер арасында қысқа диапазондық тәртіптің белгілі бір модификациясы бар болғандықтан пайда болады, өйткені спин конфигурациясы қолданылған өрісті алып тастаған кездегі теңестірілген күйінен пайда болады. Бұл корреляциялар бастапқы күйде антиферромагнитті болуы мүмкін, содан кейін қанықтыру жақындаған сайын ферромагниттік болып аяқталады, өріс керісінше өзгерген кезде, қайтадан антиферромагнитті болады [85] .




Сурет 13 - Нөлдік магнит өрісіндегі $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ үлгілері үшін электр кедергісі және кері температурасы

[86] жұмыстан алынған мәліметтер магниттік концентрацияланған қоспаларда магниттік шашырау болған кезде әлсіз оқшаулау мүмкін екенін көрсетеді, алайда $T_N$-де төменгі температурада LCCO үлгілері үшін магниттелудің басқа процесі жұмыс істеуі мүмкін. Тұрақты токтың электр кедергісі $100 < T < 350$ К температура диапазонында өлшенеді. x=0.1, 0.2 және 0.3 үшін шамамен алынған мәліметтер 13 - суретте көрсетілген, ln (ρ) -ге қарсы 1000/T сияқты $T_N$-ге жақын аймақтағы бірде-бір үлгі үшін заряд тасымалдаушылар мен магнетизм арасындағы әлсіз байланысты көрсететін белгілер жоқ. Бір қызығы, ρ (300 К)-де 0.2-ге дейін төмендейді, содан кейін x = 0.3-те күрт өсуі байқалады. Мұнда x мәні ферромагниттік моменттің жоғалуымен сәйкес келеді, магнетизм мен электр өткізгіштік те x = 0.3 кезінде ерекше қасиет көрсетеді, бұл антиферромагниттік қасиетіне және заряд тасымалдаушылар мен магниттік моменттер арасындағы байланыс әсерінен болатын спиндердің орналасуының өзгеруі нәтижесінде болуы мүмкін. Магниттік тордың спиндік орналасуындағы допирлену әсерінен болатын өзгерістер $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ [81] сияқты жүйелерден жақсы белгілі. Өткізгіштікке қажетті жылу қозу мөлшерін беретін $E_g$ энергия алшақтығын қамтамасыз ету үшін $\rho(T) = \rho \exp(Eg/k_BT)$-ге сәйкестендіріледі. Алынған мәліметтерге сәйкес $200 < T < 500$ К температура диапазонында орнатылады, бұл температура диапазонында түзу сызықтық қасиет байқалды және алынған энергия алшақтықтарының мәндері $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ [78] жұмыспен сәйкес келеді. Монокристалдардың немесе жоғары сапалы жұқа қабықшалардың электрлік кедергісі туралы мәліметтер осы жүйенің электр өткізгіштік қасиеттерін толық зерттеуге септігін тигізеді [ 81] .

## 1.3 Хромитті-манганиттерге жалпы сипаттама, хромитті-манганиттердің физика-химиялық және магниттік қасиеттері

$Ln_{1-x}A_xMn_yM_{1-y}O_3$ жалпы формуласына допирленген манганиттер Ln = сирек жер элементі, A = сілтілі жер элементі, ал M = ауыспалы металл) химиялық допирлеуге, температураға, қысымға, магнит өрісіне, тордың сәйкес келмеуіне және басқа айнымалыларға байланысты фазалық диаграммаларының арқасында қатты оксидті жылу элементтеріне анодтар, диэлектрлік резонаторлар және тығыздығы жоғары жадты сақтау құралдары сияқты көптеген қосымшаларда қолдануға арналған кең ауқымды зерттеулердің тақырыбы болды [87-93]. Марганец перовскиттерінің ішінде перовскит типінің маңызды оксидтері $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [94, 95] және A немесе/және B түйіндерінде доипрленген [96-98]. Бұл материалдардың құрылымы мен физикалық қасиеттері құрамына, синтездеу әдісіне және қыздыру температурасына байланысты. Сондықтан $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ және онымен байланысты материалдардың қасиеттерін құрамы мен синтездеу әдісімен реттеуге болады [95, 96].

Допирлеу түріне және/немесе мөлшеріне байланысты бұл материалдар әртүрлі құбылыстарды көрсетеді: мысалы, зарядты ретке келтіру, металл оқшаулағыштың ауысуы, магниттік тәртіптің әртүрлі түрлері және кейбір жағдайларда ретке келтіру сияқты болады. Мұндай алуан түрлі құбылыстар $Mn^{3+}$-O-$Mn^{3+}$ әрекеттесуіне байланысты пайда болады: антиферромагниттік өзара әрекеттесулер, $Mn^{3+}$-O-$Mn^{4+}$ ферромагниттік өзара әрекеттесулер, белгілі бір жағдайларда $Mn^{3+}$ және $Mn^{4+}$ зарядтарының реттелуі және Янь–Теллердің бұрмалануы [99]. Mn түйіндерін басқа ауыспалы металдармен допирлегенде $Mn^{3+/}Mn^{4+}$ арақатынасының өзгеруіне әкеледі және $Mn^{3+}$ $e_g$ электрондарының зарядталуы мен орбиталасу тенденциясына қарсы ферромагниттік қосарланған өзара әрекеттесулердің салыстырмалы күшіне әсер етеді: мысалы, электрондар күрделі және керемет құрылымға әкеледі, магниттік және электрлік тасымалдау қасиеттері және конденсацияланған зат физикасы үшін зерттеулерге ерекше мүмкіндіктер ашады.

Бұл тұрғыда Mn иондарын үш валентті Cr иондарымен алмастыру бәсекелес $Mn^{4+}$-O-$Mn^{4+}$, $Cr^{3+}$-O-$Cr^{3+}$ АФМ желілерінен және $Mn^{4+}$-O-$Cr^{3+}$ аралас магниттік өзара әрекеттесулерден туындаған өзгерістерді түсіну жүйесін береді, $Cr^{3+}$ ионын таңдау оның электронды құрылымы $Mn^{4+}$ ионымен бірдей және иондық радиусы $Mn^{3+}$ ($r_{Mn^{3+}}$ = 0.64 Å, $r_{Cr^{3+}}$ = 0.62 Å) радиусына өте жақын, сондықтан хром иондары тек орбиталық ішкі жүйеде тапшылық тудыруы мүмкін [100]. Mn түйіндеріндегі хром ионының 50% алмастырылуының осындай жартылай допирленген $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ манганитінің құрылымына, магниттік және электрлік қасиеттеріне әсері туралы жүйелі зерттеу жүргізілмеген. Сондықтан мұндай манганитте Cr-ды Mn-ке алмастыру әсерін зерттеуді [101] жұмыс авторлары ұсынады. Осы есепте $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ құрамын құрайтын B түйіндеріндегі Cr және Mn атомдарына негізделген перовскит кешені ауада әдеттегі қатты денелі реакция әдісімен синтезделеді. Бөлме температурасында және 10 К-нан төменгі температурада [101] жұмысында рентгендік дифракция нәтижелері

Ритвельд әдісін қолдана отырып талданған және ең күрделі құрылымды маңызды таңдауға әкелетін әртүрлі құрылымдық параметрлер ұсынылған, [101] жұмыстағы құрылымдық сипаттамасынан кейін температураға байланысты оның магниттік және электрлік қасиеттері РФТ әдісімен зерттелген.

LSMCO поликристалды үлгісі ауада тұрақты қатты күйдегі реакция әдісімен дайындалған. Бастапқы $La_2O_3$, $SrCO_3$ және $Cr_2O_3$ реагенттері (кез-келген сіңірілген суды кетіру үшін 400 К температурада кептіріледі) және $MnO_2$ стехиометриялық пропорцияда өлшеніп алынған. Аралас ұнтақтар декарбонизациялауға қол жеткізу үшін алдымен ауада 1173 К температурада 72 сағат бойы қыздырылған. Ұнтақталғаннан кейін гомогенизацияны қамтамасыз ету үшін олар 1473 К температурада 24 сағат бойы қайтадан қыздырылған. Дәл гомогенизация мен толық реакция алу үшін аралық салқындату және механикалық ұнтақтау қайталанған. Ұнтақтар 4 т/см$^2$ қысыммен түйіршіктерге сығылады және 1673 К температурада 2 күн бойы ауада бірнеше ұсақтау және қатайту кезеңдерімен жүргізілген. Соңында, бұл түйіршіктер бөлме температурасына дейін қатайтылған. Бұл кезең құрылымды күйдірілген температурада сақтау мақсатында жүзеге асырылған.

Бөлме температурасындағы рентгендік ұнтақ дифракциясының Siemens D5000 дифрактометрінде ($\lambda Cu$ = 1.54056 Å) және $20° \leq 2\theta \leq 110°$ 0.02° қадамымен және 18 С санау уақытымен бір қадамға тіркеледі. Төменгі температуралы зерттеулер үшін рентгендік құрылымдық зерттеулер Siemens D5000 ұнтақты дифрактометрінде үздіксіз ағынды криостат саптамасымен жүргізілген. Құрылымды нақтылау FullProf (1.9c - мамыр 2001-LLB-JRC нұсқасы) бағдарламалық жасақтамасының көмегімен рентгендік ұнтақ дифракциясы деректері Ритвельд талдауымен жүзеге асырылған [102]. Магниттік қасиеттері 0 - ден 8 Т-ға дейінгі өрістерде және 4.2-ден 340 К - ге дейінгі температурада жұмыс істейтін үлгінің тербелмелі магнитометрінің көмегімен зерттелген, ρ кедергісінің температураға тәуелділігі әдеттегі үлгідердің өлшемі 5 × 5 × 2 мм$^3$ болатын 77-350 К температура диапазонында әдеттегі төрт зонд әдісімен өлшенген, Кристаллографиялық суреттер CRYSTAL-MAKER бағдарламасының көмегімен жасалған [103].

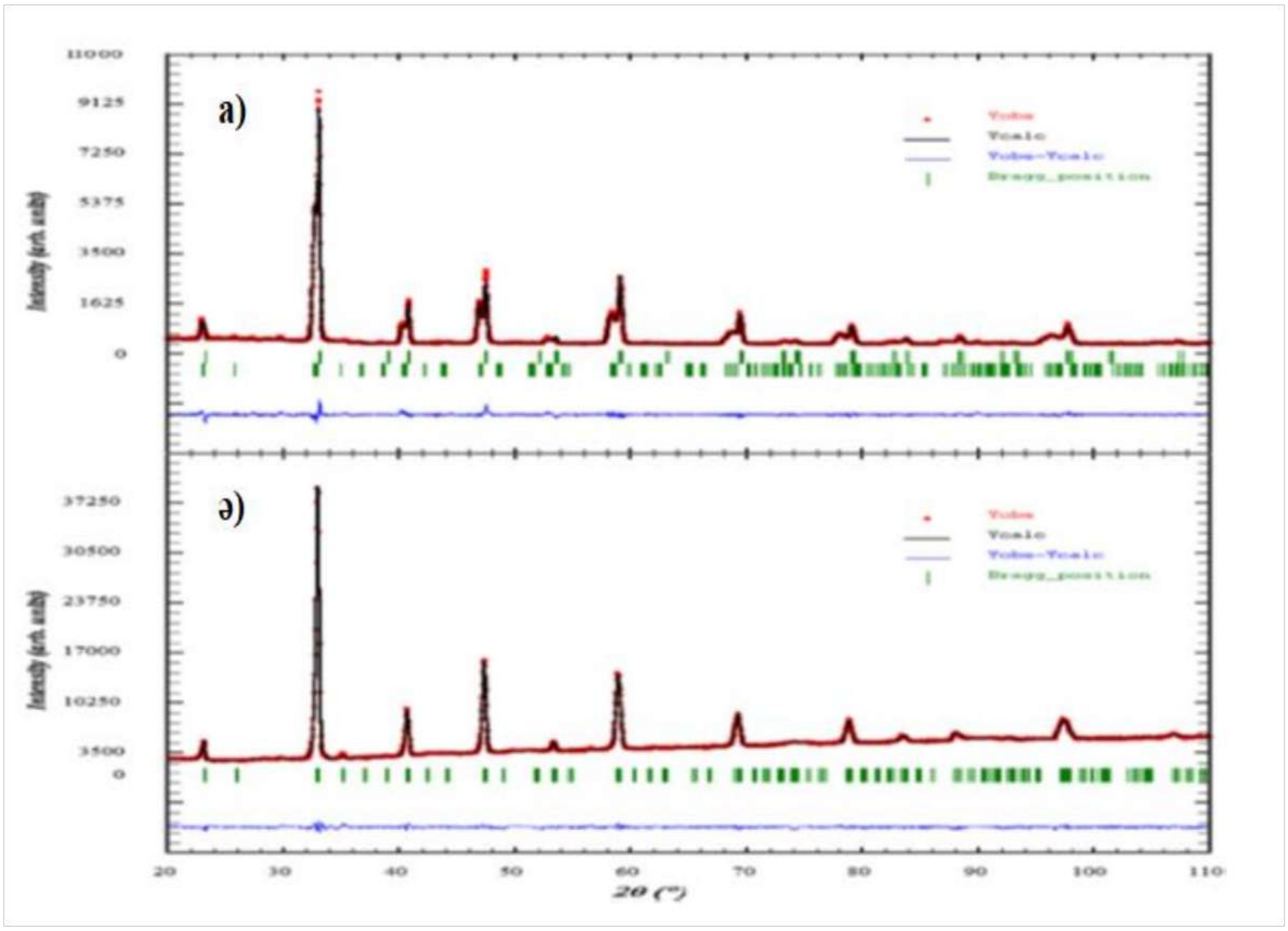
$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ құрамға қатысты құрылымдық ақпараттың жеткіліксіздігін жою үшін бастапқы құрылымдық мәліметтерді алу үшін құрылымды болжау және диагностикалық бағдарламалық жасақтама (ҚБжДБЖ) қолданылған [104]. $ABO_3$ перовскиттік жүйесінің А және В катиондарының бірнеше координациялық геометриясы бар көлбеу жүйелерде жаңа қосылыстар құру перспективтілігін зерттеу үшін ҚБжДБЖ өте маңызды. Глейзер (Glazer) он түрлі көлбеу жүйелеріндегі капиталды оңтайлы құрылымы көлбеу бұрышын біртіндеп өзгерту үшін және әр қадамда алынған құрылымның тұрақтылығын бағалау арқылы есептелген.

Әртүрл атомдары, симметриялары, көлбеу жүйелері және құрылымы бар үлгі композицияларының тұрақтылығын ғаламдық тұрақсыздық индексі (GII) сияқты факторларды ескере отырып бағалауға болады. GII мәні кернеусіз құрылымдар үшін жиі 0.1 в. бірліктен (валенттік бірліктер) төмен және

индукцияланған тор деформациялары бар құрылымда 0.2 в. бірліктен жоғары болады. GII 0.2 в. бірліктен асқан кезде кристалдық құрылымы әдетте тұрақсыз болады және мұндай құрылымдар туралы есептер әдетте қате болып шығады [105]. LSMCO үлгісіне арналған GIIs-пен бірге ҚБжДБЖ жасаған ықтимал симметриялар 1 - кестеде келтірілген.

Кесте 1 - LSMCO кристалдық құрылымын болжау үшін ҚБжДБЖ көмегімен есептелген параметрлері

| № | Кеңістік тобы | Глейзердің көлбеу жүйесі | Әлемдік тұрақсыздық индексі (GII) |
|---|---|---|---|
| 1 | $Pm\bar{3}m$ (№ 221) | $a^0a^0a^0$ | 0.31842 |
| 2 | P42/nmc (№ 137) | $a^+a^+c^-$ | 0.18713 |
| 3 | $R\bar{3}c$ (№ 167) | $a^-a^-a^-$ | 0.18466 |
| 4 | I4/mmm (№ 139) | $a^0b^+b^+$ | 0.22824 |
| 5 | Cmcm (№ 63) | $a^+b^0c^-$ | 0.19689 |
| 6 | Pbnm (№ 62) | $a^-a^-c^+$ | 0.18448 |
| 7 | Imma (№ 74) | $a^0b^-b^-$ | 0.19023 |
| 8 | I4/mcm (№ 140) | $a^0a^0c^-$ | 0.18830 |




Сурет 14 - LSMCO үлгісінің бақыланатын, есептелген және айырмашылық рентгендік дифрактограммасы. (а) бөлме температурасында, (ə) 10 К-дегі Брэгг шағылыстары үшін позициялар тік жолақтармен белгіленген. Байқалған және есептелген қарқындылықтар арасындағы айырмашылықтар суреттің төменгі жағында көрсетілген

Ең төменгі коэффициентті (GII) ескере отырып, үлгіні ромбты, ортаосимметриялы кеңістіктік тобы үшін $R\bar{3}c$ (№ 167, $\alpha \approx \sqrt{2}\,\alpha_\rho$, $c \approx 2\sqrt{3}\,\alpha_\rho$, Z = 6) немесе орторомбты кеңістіктік топ Pbnm (№ 62, $\alpha \approx b \approx \sqrt{2}\,\alpha_\rho$, $c \approx 2\,\alpha_\rho$, Z = 4) үшін тұрақты деп санауға болады, мұндағы $\alpha_\rho$ - идеалды перовскиттің бірлік ұяшығының параметрі. LSMCO-ның кристалдық құрылымына бірінші әрекетте (La/Sr) атомдары бар $R\bar{3}c$ кеңістік тобы 6a (0 0 ¼ деңгейінде), (Mn/Cr) атомдары 6b (0 0 0) деңгейінде және O атомдары 18e (x 0 ¼), деңгейі анықталады, бұл қосылыстың GII факторын алдын-ала таңдап алуға мүмкіндік береді.

Бөлме температурасында үлгілер таңдалып алынған және бұл келісімді коэффициенттерге әкеледі: $R_\rho$ = 24.00%, $R_{wp}$ = 26.40%, $R_{exp}$ = 9.00%, $R_{Bragg}$ = 7.07% және $x^2$ = 8.58, бұл қанағаттанарлықсыз болып көрінеді. Демек мұнда Pbnm орторомбты кеңістіктік тобы негізінде нақтылау жасалынған. Бастапқы үлгі ретінде нақтылау үшін $GdFeO_3$ құрылымы алынған [106]. Бұл үлгіде атомдар (La/Sr) атомдары 4c (x y ¼) деңгейлерінде, (Mn/Cr) атомдары 4b (½ 0 0) деңгейлерінде, ал $O_1$ және $O_2$ сәйкесінше 4c және 8d (x y z) деңгейлерінде орналасқан. Мұнда $R_\rho$ = 23.90%, $R_{wp}$ = 23.80 %, $R_{exp}$ = 9.12%, $R_{Bragg}$ = 6.78% және $x^2$ = 6-ға тең болғанда әлі де қанағаттанарлықсыз болып көрінеді. Сонымен қатар, ромбты құрылымды қолдану арқылы қол жеткізілген Ритвельдтің жалпы сапасы орторомбты симметриямен салыстырғанда айтарлықтай ерекшеленеді.

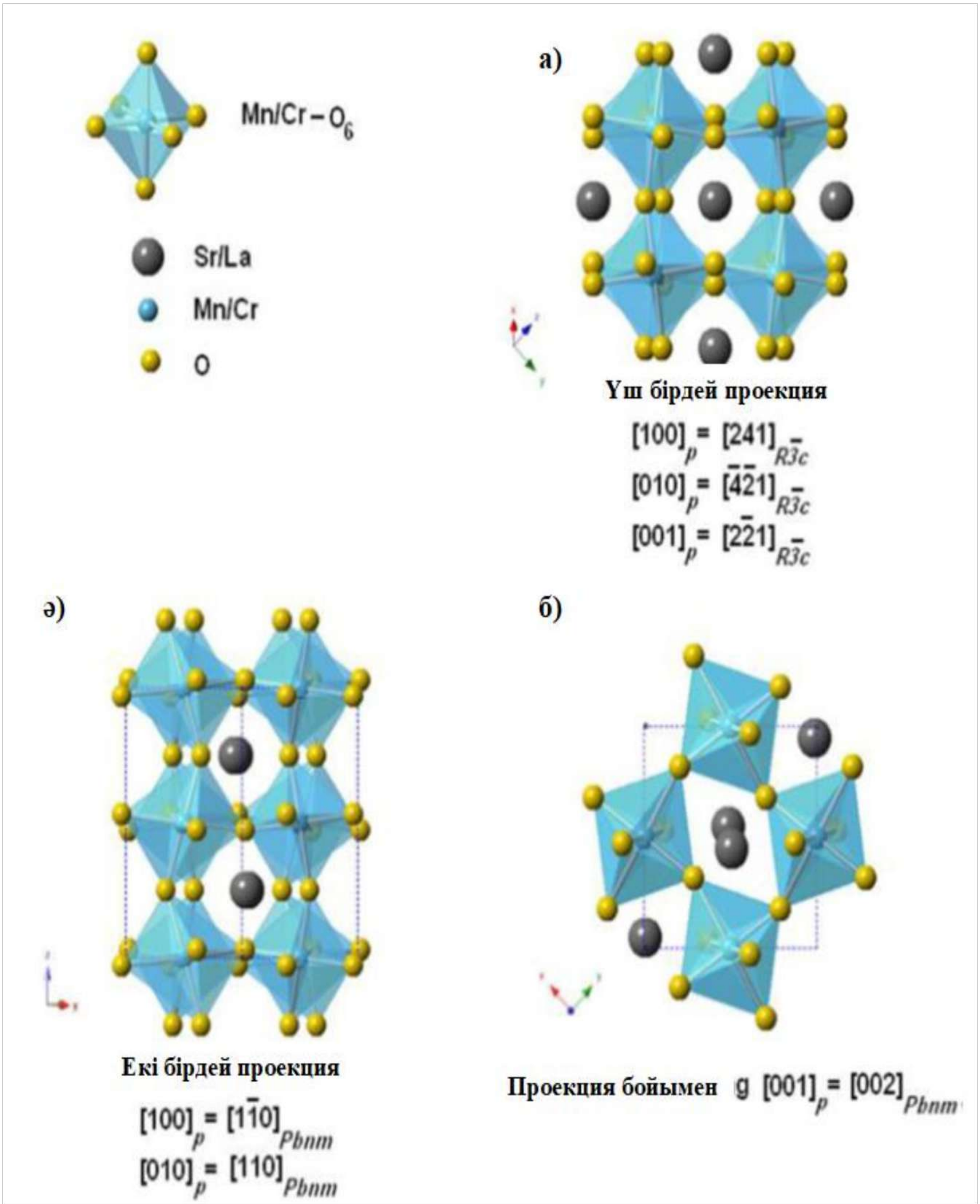
Демек, соңғы талдауда үлгіні ромбты құрылымдық фаза мен орторомбты қоспа ретінде қарастырады. Қалай болғанда да, екі құрылымдық фазалық үлгі алдыңғы есептерде көрсетілгендей жағдайды шеше алады [107-110]. Профильді сәйкестендіру және сәйкестік қалдықтарының сапасы барлық байқалған шыңдарды ескере отырып, Pbnm-те 57 (1)% және $R\bar{3}c$-те 42(1)% қатынасында айқын жақсаруды көрсетті және $R_\rho$ = 12.30%, $R_{wp}$ = 13.40%, $R_{exp}$ = 9.02%; $R_{Bragg}$ = 3.68%, $x^2$ = 2.22-де сәйкестік коэффициенттеріне әкелетін нақты жақсарудың болатынын көрсетті, ал бұл алынған деректердің толық қанағаттанарлық есебін береді. Соңғы бақыланатын және есептелген дифракция 14а - суретте көрсетілген. Сәйкес кристалл құрылымының параметрлері 2 - кестеде келтірілген, Ритвельдтің рентгендік дифракциясын нақтылау нәтижесінде алынған LSMCO үшін байланыс ұзындығы мен бұрыштары 3 - кестеде келтірілген.

10 К төменгі температурада тіркелген дифракциялық сызба (сурет 14 ә) Pbnm кеңістік тобымен сәйкес шағылыстыруды көрсетеді. Сондықтан әдеттегі орторомбты жүйеде (Pbnm кеңістіктік тобы) қолданылады, оның құрылымдық нақтылануы сенімділік коэффициенттерінің дұрыс мәндерінде жақсы нәтижелерге әкеледі: $R_p$ = 15.20%; $R_{wp}$ = 8.89%, $R_{exp}$ = 5.88%; $R_{Bragg}$ = 3.30% және $x^2$ = 2.28-ге тең. Бұл кеңістіктік топта $BO_6$ көпбұрыштары $a^-a^-c^+$ Глейзердің жіктеу схемасының көлбеу жүйесіне [111, 112], шамамен [100] және [010] бірдей мөлшердегі антифазалық көлбеу және үлгінің элементар ұяшығының бағыттары және шамамен [001] бағыттағы әртүрл көлемдегі ішкі көлбеу жатады.

Кесте 2 - LSMCO үлгісі үшін 10 К бөлме температурасындағы рентгендік ұнтақ дифракция нәтижелерін нақтылау бойынша Ритвельдтің кристаллографиялық мәліметтері. Sr/La, Mn/Cr, $O_1$ және $O_2$ атомдары үшін Уикофф позициялары тиісінше 4c (x y ¼), 4b (½ 0 0), 4c (x y ¼) және Pnma кеңістік тобы үшін 8d (x y z) тең болады

| **Температура** | | **10 K** | **Бөлме температурасы** | |
|---|---|---|---|---|
| Кеңістік тобының массалық үлесі | | Pbnm 100% | Pbnm 57(1)% | R$\bar{3}$c 43(1)% |
| Атом | | | | |
| Sr/La | x | 0.0040(8) | -0.0031(6) | 0 |
| | y | 0.0123(9) | 0.0054(2) | 0 |
| | z | $^1/_4$ | $^1/_4$ | $^1/_4$ |
| Mn/Cr | x | $^1/_2$ | $^1/_2$ | 0 |
| | y | 0 | 0 | 0 |
| | z | 0 | 0 | 0 |
| $O_1$ | x | 0.5260(6) | 0.4544(6) | 0.5017(2) |
| | y | 0.0266(8) | -0.0375(9) | 0 |
| | z | $^1/_4$ | $^1/_4$ | $^1/_4$ |
| $O_2$ | x | 0.2698(7) | 0.2354(6) | |
| | y | 0.2347(7) | 0.2046(3) | |
| | z | 0.4909(5) | 05.026(8) | |
| α(Å) | | 5.4446(9) | 5.4993(7) | 5.4993(7) |
| b(Å) | | 5.4183(6) | 5.4473(8) | 5.4993(7) |
| c(Å) | | 7.6696(18) | 7.7127(18) | 7.7127(18) |
| Көлем (Å) | | 226.26(7) | 231.05(7) | 336.67(6) |
| $B_{ov}$(Å$^2$) | | 0.78(8) | 1.32(2) | 1.32(2) |
| $R_\rho$(%) | | 15.2 | | 12.3 |
| $R_{wp}$(%) | | 8.89 | | 13.4 |
| $R_{exp}$(%) | | 5.88 | | 9.02 |
| $x^2$ | | 2.28 | | 2.22 |

Екінші жағынан LSMCO үшін бөлме температурасында R$\bar{3}$c ромбты көлбеу жүйесінде перовскиттің (Mn/Cr)-$O_6$ октаэдрының негізгі бағыты бойынша бірдей үш фазадан тыс бұрылу бұрышы бар бар, мұндағы x, y және z осьтері (сурет 15).




Сурет 15 - LSMCO перовскиті үшін $[100]_p$, $[010]_p$ және $[001]_p$ бағыттары бойынша көлбеу бұрышы бар текшелік - $Pm\bar{3}m$ жүйесінің кристалдық прототипіне сәйкес келетін фазалардың кристалды құрылымы байқалған. а) $a^-a^-a^-$ октаэдрлы көлбеу схемасы бар $R\bar{3}c$ – ромбты, орта-симметриялы кеңістіктік тобы. ә-б) $a^-a^-c^+$ октаэдрлы көлбеу схемасы бар Pbnm – орторомбты кеңістіктік тобы. Мұндағы + және - таңбалары ішкі фазалық айналуын және осы осьтің айналасындағы фазадан тыс айналуды білдіреді

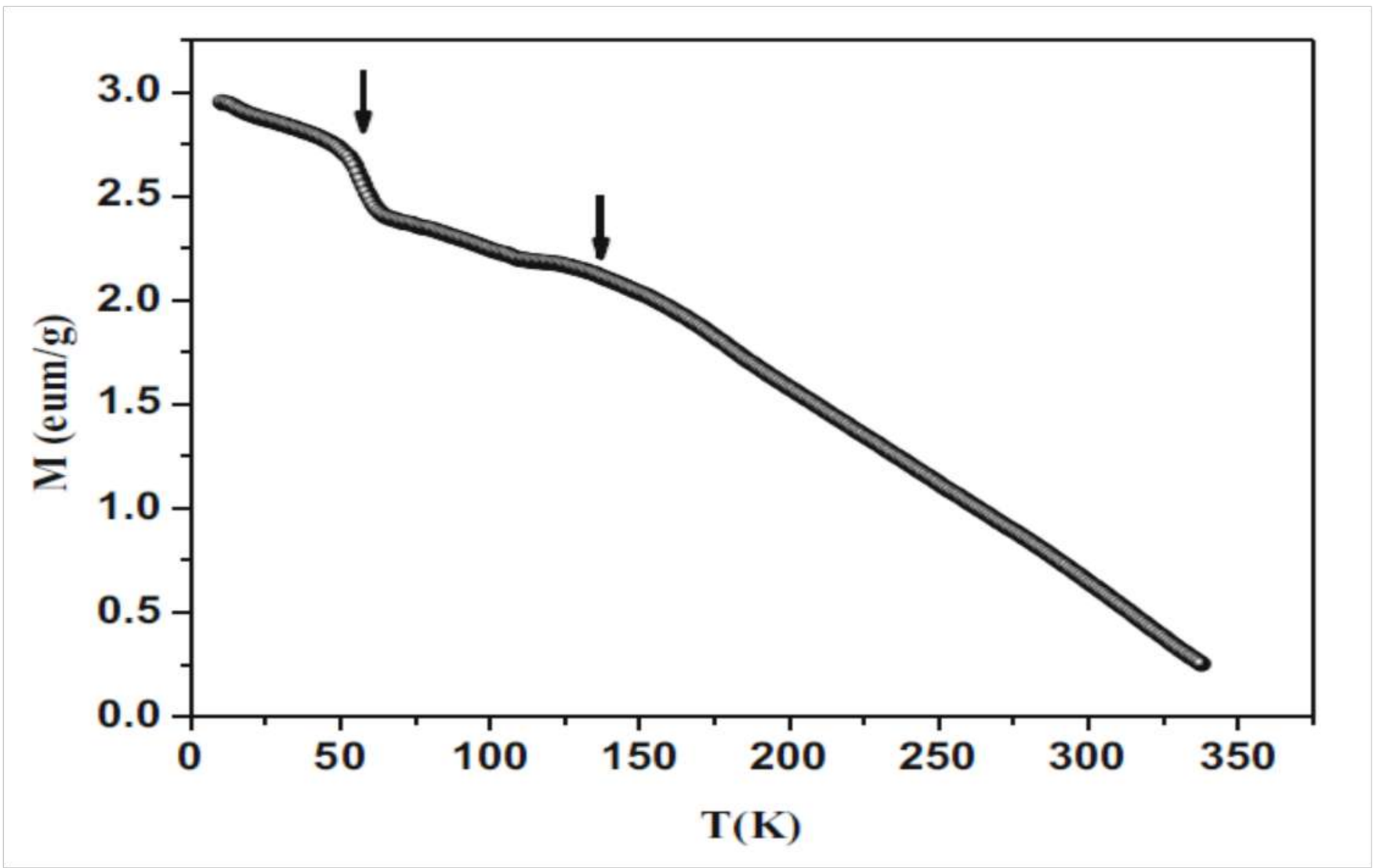
LSMCO перовскитіндегі (Mn/Cr)-O-(Mn/Cr) көпірінен құралған θ байланыс бұрышы 180°-тан (текше симметрия үшін θ = 180°) ауытқиды, ол октаэдрлердің бұрмалануына байланысты ($Mn/Cr-O_6$) көлбеу бұрышы деп аталады және байланыс $< \omega > = \frac{<180-<\theta>>}{2}$ бұрышына тікелей байланысты [113-115]. Типтік нақтылау нәтижелері 3 - кестеде келтірілген. Октаэдр көлбеуі $(Mn/Cr)O_6$ сонымен қатар оттегі $R_p$ орбиталдары арқылы $Mn^{4+}/Mn^{4+}$ немесе $Mn^{4+}/Cr^{3+}$ арасындағы зарядты тасымалдауды басқаратын маңызды параметр болып табылады. Байланыс ұзындығы мен байланыс бұрыштарының температурамен өзгеруі құрылымдық бұрмаланулардың пайда болуын көрсетеді. Шын мәнінде, $Cr^{3+}$ ионы $Mn^{4+}$ ионымен бірдей $t_{2g}^3 e_g^0$ электронды конфигурациясына ие және оны Mn орнында допирлеуде $Mn^{4+}/Cr^{3+}$ арақатынасының айтарлықтай өзгеруіне әкелетін Mn ішкі қабатын сұйылтуға әкеледі [116-119].

Кесте 3 - LSMCO үлгісі үшін 10 К бөлме температурасындағы байланыс ұзындығы (Å) мен байланыс бұрыштары (°)

| **Температура** | **10 K** | **Бөлме температурасы** | | |
|---|---|---|---|---|
| Кеңістік тобы | | Pbnm | Pbnm | $R\bar{3}c$ |
| Байланыс ұзындығы (Å) | | | | |
| $Sr/La-O_1$ | 2,60(7) | 2.50(6) | Sr/La-O × 3 | 2.70(10) |
| $Sr/La-O_1$ | 2.63(3) | 2.52(4) | Sr/La-O × 3 | 2.72(5) |
| $Sr/La-O_1$ | 2.79(3) | 2.97(6) | Sr/La-O × 6 | 2.71(5) |
| $Sr/La-O_1$ | 2.84(7) | 2.99(4) | | |
| $Sr/La-O_2 \times 2$ | 2.64(6) | 2.56(10) | | |
| $Sr/La-O_2 \times 2$ | 2.68(6) | 2.59(11) | | |
| $Sr/La-O_2 \times 2$ | 2.73(6) | 2.86(9) | | |
| $Sr/La-O_2 \times 2$ | 2,82(6) | 2,94(9) | | |
| (Sr/La-O) | 2.716 | 2.740 | (Sr/La-O) | 2.710 |
| $Mn/Cr-O_1 \times 2$ | 1.928(5) | 1.956(8) | Mn/Cr-O × 6 | 1.91(7) |
| $Mn/Cr-O_2 \times 2$ | 1.79(4) | 1.84(2) | | |
| $Mn/Cr-O_2 \times 2$ | 2.06(4) | 2.06(2) | | |
| (Mn/Cr-O) | | | | |
| Бұрыш (°) | 1.926 | 1.952 | (Mn/Cr-O) | 1.91 |
| $Mn/Cr-O_1-Mn/Cr$ | 167.9(2) | 160,8(3) | Mn/Cr-O-Mn/Cr | 179.03(3) |
| $Mn/Cr-O_2-Mn/Cr$ | 175.7(17) | 166.2(10) | | |
| Көлбеу жүйесі | $a^-a^-c^+$ | $a^-a^-c^+$ | | $a^-a^-a^-$ |
| | (Осьтер айналасындағы екі бірдей фазалық көлбеу $[100]_p$ және $[010]_p$, бір фазалық көлбеу $[001]_p$)<br>(Осьтер бойындағы үш фазалық көлбеу жүйе $[100]_p$, $[010]_p$ және $[001]_p$) | | | |
| $\phi_x^- = \phi_y^-$ | 2.15(17) | 6.9(10) | $\phi_x^- = \phi_y^- = \phi_z^-$ | |
| $\phi_z^-$ | 6.05(2) | 9.6(3) | | |

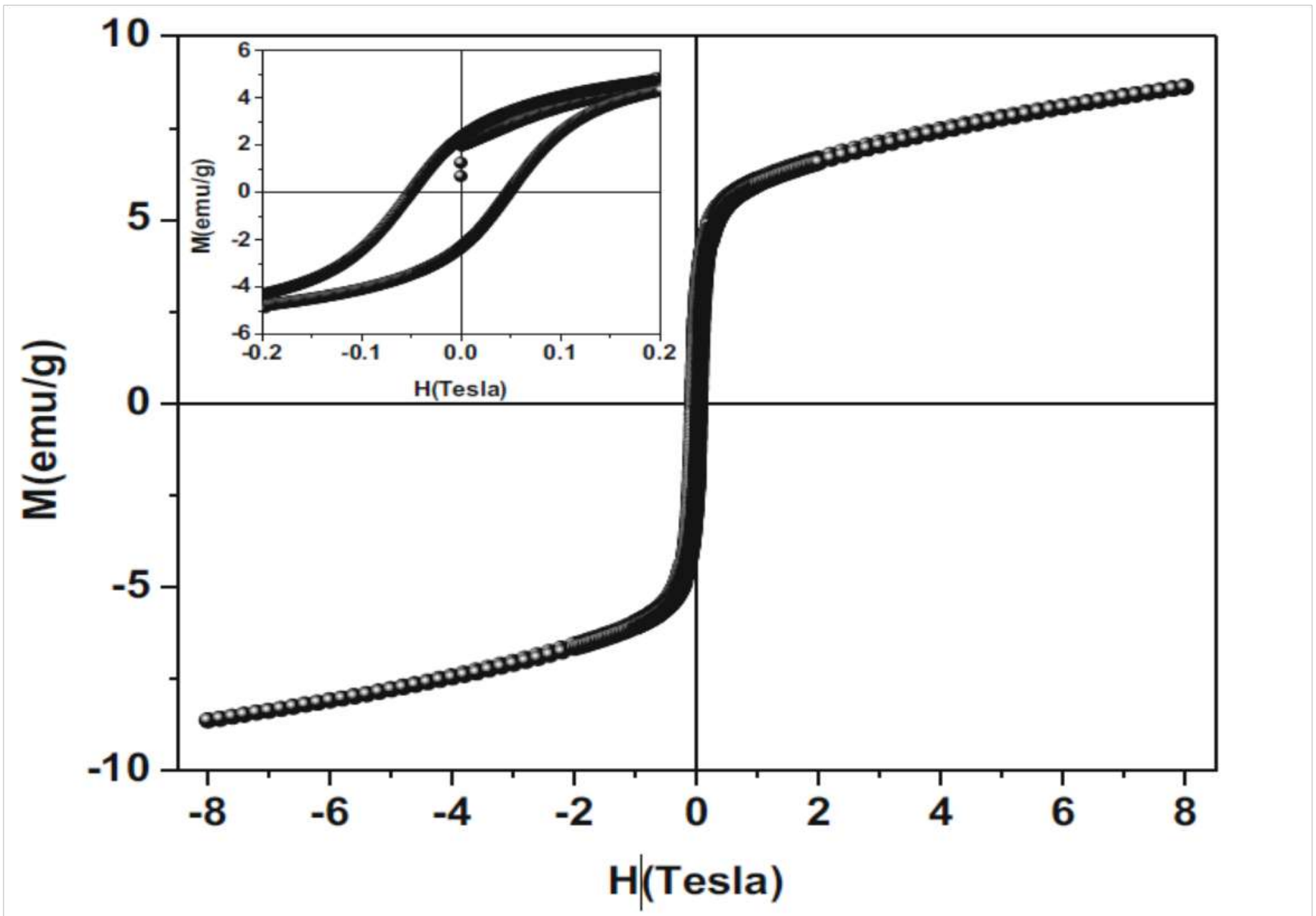
Бірнеше зерттеулер аралас валентті манганиттердегі Mn-пен орын алмастырудағы хромның ерекше қасиеттеріне куә болады және Cr иондары қосарлану механизміне ықпал етпейтіні дәлелденеді [120-122]. Бұл үлгідегі номиналды химиялық формула $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, яғни $Mn^{3+}$ иондары жоқ. $Cr^{3+}$ және $Mn^{4+}$ иондарының реттелуімен антиферромагниттік өзара әрекеттесу рөлінің маңыздылығы артады. 16 - суретте көрсетілгендей LSMCO үлгісі үшін 0.05 Т магнит өрісі кезінде магниттелудің өріске салқындатылған (FC) температураға тәуелділігі, температура төмендеген кезде магниттелудің үздіксіз өсуіне алып келеді және көрсеткілермен белгіленген екі ауытқуды көрсетеді. Бұл сипат фазалық бөліну (ФБ) құбылыстарына әкелетін шағын ферромагниттік аймақтарды құруға ықпал ететін $Cr^{3+}$ иондарының әсерінен болуы мүмкін. Манганиттерде байқалған магниттелудің күрт өзгеру қадамдарын түсіндіру үшін ФБ сценарийі қолданылады [123-125].

Cr-ды Mn-ге ауыстыру зарядтың реттелуіне кедергі келтіреді және B торындағы ретсіздіктің жоғарылауына әкеледі. $Cr^{3+}$ катионы $Mn^{4+}$ катионымен изоэлектронды $t_{2g}^3 e_g^0$ алмастыру белсенді Янь-Теллердің $Mn^{3+}$ катиондарының санын азайтады және заряд тасымалдаушыларды оқшаулағаннан кейінгі ұзақ әсер ететін ферромагниттік өзара әрекеттесуді басады [118]. Біздің жағдайда 0.05 Т өрісінде температура төмендеген кезде (150 К-нен 50 К-ге дейін) магниттелудің температураға тәуелділігі (сурет 16), $Cr^{3+}$ және $Mn^{4+}$ моменттері шағын ферромагниттік аймақтарды немесе нано-домендерді құра алады және АФМ матрицасына енгізілген осы магниттік фазалар арасында бәсекелестікке әкеледі. Айта кету керек, мұндай ауытқудың пайда болуы M(T) және ρ(T) әлі де даулы болып қала береді [126-127].




Сурет 16 - LSMCO үлгісі үшін 0.05 Т өрісте өлшенген магниттелу (M) мен температура (T) қисығы

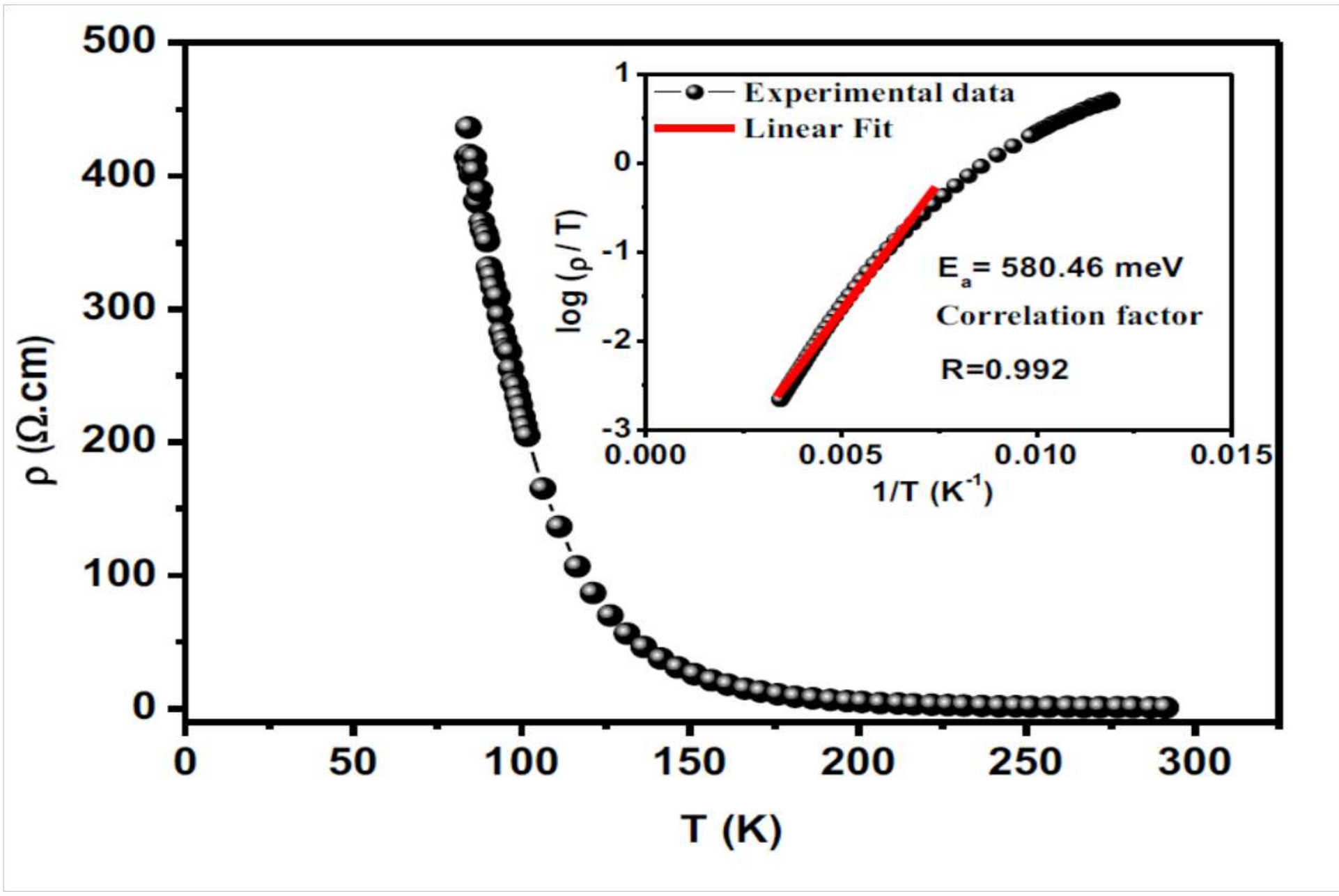
Алдыңғы [128] жұмысында зерттелген бастапқы қосылыс температураның төмендеуімен магниттелудің (M) жоғарылауымен байланысты айқын ферромагниттік-парамагниттік фазалық ауысуды көрсетеді. $T_C$ Кюри температурасы 352 К-ге сай келеді. Жартылай допирленген титандағы M (T) термомагниттік эволюция қисығының сипатындағы айтарлықтай айырмашылық $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ перовскиттің бөлігінде $Ti^{4+}$ төрт валентті магниттілігі жоқ титан элементінің допирленуіне байланысты, бұл $T_c$ өлшенетін мәндеріне қатты әсер етіп, оларды 80 К-ге дейін төмендетеді [129]. $Ti^{4+}$ диамагниттік иондары манганиттердің негізгі күйінде, хром иондарына қарағанда әлдеқайда әлсіз әсер етеді. 17 - суретте магниттелудің (M-H) өріске тәуелділігі 0-ден 8 Т-га дейін 10 К көрсетіледі. Қисық сызық 0 мен 1 Т арасындағы магниттелудің тез өсуін көрсетеді және одан да жоғары өрістерде (8 Т) қанықтылыққа жетуі қиындай түседі. Ішкі қисықта гистерезис тұзағы көрсетілген. Төменгі өрістер диапазонында тік көтерілуінен кейін магнит өрісі жоғарылаған сайын 2 Т-да магниттелуі өсе береді.




Сурет 17 - LSMCO үшін 10 К кезіндегі магниттелудің магнит өрісіне тәуелділігі

Басқаша айтқанда, ферромагниттік бөлік қанығуға бейім, ал антиферромагниттік бөлік сызықты түрде өседі, сондықтан магниттелудің қанықтылығы күтілмейді. Барлық осы ерекшеліктер жұмсақ ферромагнитке тән және ферромагниттік кластерлердің болуын болдырмайды. Сондықтан, егер ол бар болатын болса, шыныдан жасалған шыны компоненті басым механизм болып табылмайды. Онда байқалатын сипат кантеданти-

ферромагнетизмге тән деп саналады, онда шамалы ферромагниттік компонент басым антиферромагниттік өзара әрекеттесумен қатар жүреді [130]. Нөлдік өрісте өлшенген LSMCO үлгісінің меншікті кедергісінің температураға тәуелділігі 5-суретте көрсетілген. Бұл температураның барлық диапазонында жартылай өткізгіш сипатын көрсетеді, оны бәсекелес АФМ $Cr^{3+}$-O-$Cr^{3+}$, $Mn^{4+}$-O-$Mn^{4+}$ желілері және $Mn^{4+}$-O-$Cr^{3+}$ алмасуының аралас магниттік өзара әрекеттесуі нәтижесінде туындаған бұзылулармен түсіндіруге болады, мұндағы $Cr^{3+}$ иондары тұрақты және $e_g$ типті өткізгіштік электрондары хром бөлігі арқылы қозғала алмайды, сондықтан хром иондары тек орбиталық ішкі жүйеде тапшылық тудыруы мүмкін [123].




Сурет 18 - LSMCO үлгісі үшін нөлдік өріс температурасындағы меншікті кедергі

Бұл тәсілде хром иондары орбитальды және зарядтық тәртіпті бұзатын кездейсоқ өрістердің көзі болып табылады. Үлгілердің жартылай өткізгіштік сипаты үшін өткізгіштік Эмин-Гольдштейннің адиабатикалық шағын полярлы секіру моделінің теориясы тұрғысынан жұмыс істей алады [131], ол:

$$\rho(T) = BTexp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

мұндағы: B - меншікті кедергі коэффициенті, $E_a$ - активтендіру энергиясы, ал $k_B$ - Больцман тұрақтысы.

19 - суретте қисық сызығының сәйкес келуі LSMCO үлгісі үшін $E_a$ = 580.46 МэВ активтендіру энергиясын береді. [129] жұмысында Cr-ның

орнына Ti қоспағанда, бірдей құрамы бар үлгіге ұқсас қасиеттерін ұсынады. Шынында да, меншікті кедергі өсе береді, бірақ кенеттен T = 123 K температураның жоғарылауында ауысады. Тік көтерілумен нақты қарсылық жоғарылайды және оқшаулағыштың төменгі температурадағы әрекетін көрсетеді. Ti-ды допирлеу $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ ұзақ мерзімді реттілігі, ол кластерлер ретінде қалыптасады. Титанның деңгейі 0.50-ге жеткенде, $Mn^{4+}$ иондары болмайды, тек $Mn^{3+}$ иондары болады, яғни $e_g$ электрондарының локализациясы басылып, РК допирлену кезінде күрт өзгереді. Mn түйіндеріндегі Ti допирлеуіші жылжымалы тесік тасымалдағыштың құрамын тікелей төмендетеді, өткізуге тыйым салынған жолдарды енгізеді және магниттік кедергісінің жетіспеушілігінің салдарынан $Mn^{3+}$ және $Ti^{4+}$ арасындағы екіжақты өзара әрекеттесуді әлсіретеді, яғни $Ti^{4+}$ диамагниттік иондары манганиттің негізгі күйінде хром иондарына қарағанда әлдеқайда әлсіз болады.

Сурам бірлескен [132] жұмысында $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}Cr_{0.5-x}Fe_xO_3$ жұқа қабықшаларында x = 0 үшін $E_a$ = 270 МэВ активтендіру энергиясы бар екендігі анықталады, алайда x = 0.4 үшін $E_a$ = 313 МэВ ке тең. $E_a$ мәні Fe құрамының жоғарылауымен артады, бұл Ti/Cr/Fe катиондары мен t2g оттегі ρπ орбиталдары арасындағы π байланыстың әлсіреуі нәтижесінде пайда болады, бұл өз кезегінде $e_g$ электрон/поляронның секіру мүмкіндігін басады.

Девиндер және тағы басқалардың [133] жұмысында $La_{0.3}R_{0.2}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ үлгісінде La-түйіндеріндегі R = La, Nd, Sm және сирек жер элементі Gd-мен алмастырудың әсерін зерттейді. Бұл зерттеу [133] жұмысында көрсеткендей, R = La қоспағанда, барлық үлгілер жоғары температура аймағында Кюри-Вейс заңына бағынады және барлық үлгілер жартылай өткізгіш болып табылады, сонымен қатар тасымалдау қасиеттері адиабатикалық шағын полярлы секіру механизмі арқылы жүзеге асырылады.

[101] жұмысының зерттеу нәтижесінде ромбты және орторомбты фаза ішіндегі номиналды құрамы бар әр түрлі бір фазалы үлгіні қолдана отырып, бөлме температурасында жазылған рентгендік дифракция деректерін Ритвельдтің нақтылауына қарамастан, $R\bar{3}c$ және Pbnm симметриясының екі құрылымдық-фазалық қоспалары үшін ең жақсы сәйкестіктер алынады (42(1)%/57(1)%).

10 К-нен төменгі температурада үлгі орторомбты симметриямен бұрмаланады (Pbnm кеңістіктік тобы). 0.05 Т магнит өрісі кезіндегі магниттелудің өріске салқындатылған (M-T) температуралық тәуелділігі және 10-дан 0-ден 8 Т-ге дейінгі магниттелудің өріске тәуелділігі (M-H) оларда антиферромагниттік өзара әрекеттесулердің бар екендігін көрсетті. Сонымен қатар, бұзылуларға бәсекелес $Cr^{3+}$-O-$Cr^{3+}$, $Mn^{4+}$-O-$Mn^{4+}$ АФМ желілері немесе аралас $Mn^{4+}$-O-$Cr^{3+}$ жанама магниттік өзара алмасу әрекеттесуі себеп болуы мүмкін. Нөлдік өріске қарсылықтың температуралық тәуелділігі (ρ-T) температураның барлық диапазонындағы жартылай өткізгіштік сипатын көрсетеді, оны салыстырмалы түрде жоғары полярлы активтендіру энергиясы бар өрістің адиабатикалық шағын полярлы моделімен сипатталады.

## 2 - ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

### 2.1 Бастапқы шикізаттар және зерттеу әдістері

Күрделі аралас құрамды жаңа хромитті-манганиттерді синтездеудің тиімді жолы ретінде золь-гель әдісі қолданылды. Золь-гель әдісімен алынған жаңа күрделі аралас хромитті-манганиттердің құрамын анықтау мақсатында рентгендік фазалық зерттеу жүргізілді. РФТ әдіс арқылы поликристалдардың кристалдық тор сингониялары, ұяшық параметрлері, пикнометрлік және рентгенографиялық тығыздықтардың аралық байланысы зерттелді. Золь-гель әдісі арқылы алынған күрделі аралас хромитті-манганиттерге сандық және сапалық талдау жүргізу мақсатында сканерлеуші электронды микроскопта зерттеу жүргізілді. Күрделі аралас хромитті-манганиттердің жылу сыйымдылықтары 1500ºС температураға дейін есептелді. Сонымен қатар, 1.9-дан 300 К-ге дейінгі температура диапазонында және 0-50 кОе әртүрл магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігі М (Т) мен магниттік сезімталдығына зерттеу жұмыс жүргізілді. Хромитті-манганиттердің 3.8-ден 300 К температура диапазоны және f = 9.48 Ггц жиілігіндегі магниттік резонанс спектрлері зерттелді.

### 2.2 Күрделі аралас жаңа хромитті-манганиттерді синтездеу әдістері

$Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) қосылыстарын синтездеуде золь-гель әдісі қолданылды.

Бастапқы шикізат ретінде $Y_2O_3$, $Mn_2O_3$, $Cr_2O_3$ («х.т.») маркалы оксидтер және $CaCO_3$, $MgCO_3$, $BaCO_3$, $SrCO_3$ («х.т.») маркалы кабонаттар, дистилденген су қолданылды. Ал гель түзуші реагенттер ретінде үш атомды спирт – глицерин және лимон қышқылы қолданылды. Стехиометриялық есеппен алынған бастапқы заттар ең жоғарғы дәлдікпен аналитикалық таразыда өлшеніп, араластырылып, агат келісінде ұнтақталып, алунд тигеліне салынды және муфель пешінде 1100º С температураға дейін сатылап күйдірілді.

### 2.3 Рентгенфазалық талдау әдісі

Рентгенфазалық талдау «Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университетінде» Ке АҚ 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 зерттелді. Рентгенографиялық әдістің көмегімен золь-гель әдісімен алынған жаңа күрделі хромитті-манганиттердің кристалдық тор сингониялары, ұяшық параметрлері, пикнометрлік және рентгенографиялық тығыздықтары салыстырмалы түрде зерттелді.

Жазықтықтар арақашықтығы Вульф-Брэгг теңдеуі бойынша есептелінді:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \qquad (4)$$

мұндағы $\lambda$ – сәуленің толқын ұзындығы 1.5418 А;

$n$ – сыну көрсеткіші;
$\theta$ – 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 [134].

## 2.4 Күрделі аралас жаңа хромитті-манганиттердің тығыздықтарын анықтау

Синтезделіп алынған хромитті-манганиттердің тәжірибелік тығыздықтары пикнометр әдісімен 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 (0.0001 г дәлдікпен) пайдаланылды. Әдістің жүру [135] барысы:

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

Содан кейін заттың тығыздығы мына формуламен анықталды:

$$\rho = \frac{M_3 - M_\circ}{\frac{M_1 - M_2}{\rho_1} - \frac{M_4 - M_3}{\rho_2}} \qquad (5)$$

мұндағы: $\rho_1$ -20°С температурадағы судың тығыздығы (0.9983г/см$^3$)
$\rho_2$- пикнометрлік сұйықтың тығыздығы.
Пикнометрлік сұйықтың тығыздығы келесі формуламен анықталады:

$$\rho_2 = \frac{M_2 - M_o}{M_1 - M_o} \cdot \rho_1 \qquad (6)$$

Рентгендік тығыздықты дайын формула бойынша алынған рентгенографиялық мәліметтерді қолданып есептедік:

$$\rho_{рент} = \frac{1.66 \cdot M_c \cdot Z}{V_{тор}} \qquad (7)$$

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

## 2.5 Күрделі аралас хромитті-манганиттерді электронды микроскопия әдісі арқылы зерттеу

Золь-гель әдісі арқылы алынған жаңа құрамды хромитті-манганиттеріне сканерлеуші электронды микроскоп арқылы сынаманың бір нүктесі ауданының құрамына сандық және сапалық талдау жүргізілді.

Ресей, Красноярск қаласындағы Л.В. Киренский атындағы Физика институтында *JEOL JEM-2100 маркадағы* сканерлеуші электронды микроскоп құрылғысында үлгілердің беттік қабатының морфологиясына зерттеу жасалынды. Бұл микроскоптың тиімділігі қазіргі таңда кеңінен тараған микроскоп болып келеді және де микроскопия және микроталдау саласында күрделі мәселелерді шешуде қолайлы болып табылады. Сонымен қатар, зерттеу барысында зерттелетін үлгілердің құрылысын және химиялық құрамын өзгеріске ұшыратпайды. 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.

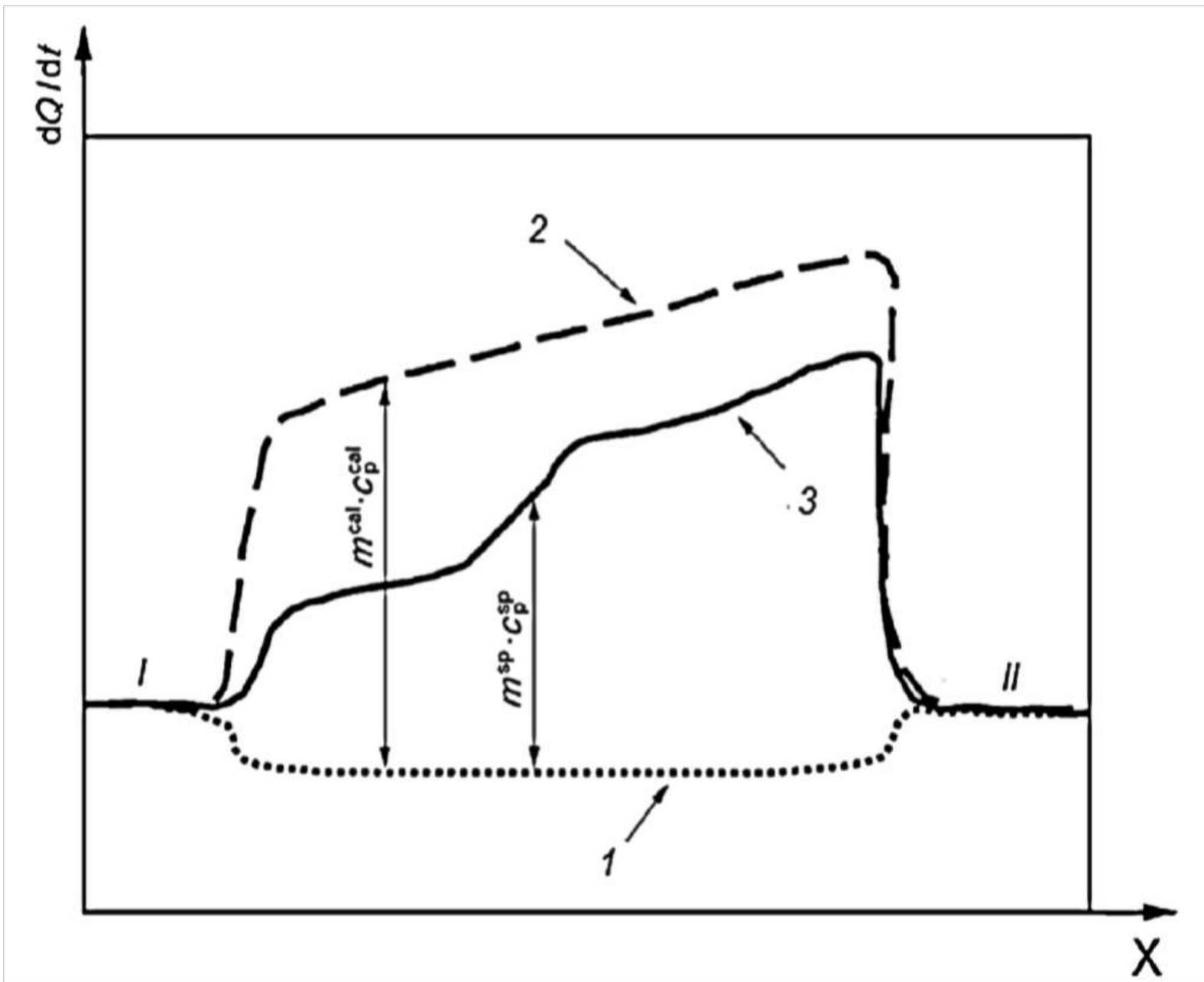
## 2.6 Хромитті-манганиттердің жылу сыйымдылығын анықтау әдістемесі

Синтезделген аралас күрделі хромитті-манганиттердің меншікті жылу сыйымдылығы LabSys Evo дериватографында $1500^0$ С температураға дейін өлшенді. LabSys Evo – ең жақсы сезімталдыққа ие және DTA/DSC/TG талдау дәлдігі жоғары заманауи дериватограф.

Заманауи технологиялы 3D сенсормен қамтылған, сынама алушы және газ ағынының реттегіштері LabSys Evo-де көптеген аналитикалық зерттеулерді алуға мүмкіндік береді. 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 жылу сыйымдылықты анықтау фазалық ауысу аймағынан тыс іске асырылады.

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

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




Сурет 19 - Меншікті жылу сыйымдылықты өлшеу үшін ДСК қисықтарының сызбанұсқасы. x – температура T және уақыт t; 1 – бос тәжірибе; 2 – колибрлік тәжірбие; 3 - үлгі бойынша тәжірибе; I – бастапқы температурадағы изотермиялық базалық сызық $T_s$; II – соңғы температурадағы изотермиялық базалық сызық $T_f$

**2.7 Күрделі аралас жаңа хромитті-манганиттердің әртүрл магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігі және магниттік сезімталдығын зерттеу**

Қатты денелердің және наноқұрылымдарының магниттік қасиеттерін зерттеуге арналған MPMS-XL қондырғысында магниттік қасиеттеріне зерттеу жүргізілді. Осы қондырғы үшін өлшеудің температуралық диапазоны 1.9-дан 400 К-ге дейін құрайды. Қосымша жоғары температуралы ендірмені пайдалана отырып, бұл диапазонды 800 К-ге дейін кеңейтуге болады. Қондырғы электр қасиеттерін өлшеуге, оптикалық өлшеулерді жүргізуге және үлгінің айналуына арналған қосымша ендірмелер жиынтығымен жабдықталған. Үлгілерге 1.9-ден 300 К-ге дейінгі температура диапазонында және 0-50 кОе әртүрл магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігі және магниттік сезімталдығы зерттелді.

**2.8 Магниттік резонанс әдісі арқылы анықталған қосылыстардың магниттік құрылысын зерттеу**

Магниттік резонанс әдісі заттың магниттік қасиетін зерттейтін жанама әдіс болып табылады. Бұл әдіс кристалдың макроскопиялық магниттік құрылысына ерекше сезімтал болып келеді және фазалық ауысуларды

зерттеуде қолдануға мүмкіндік береді. Электронды магниттік резонанс реттелген және реттелмеген магнетиктерде байқалады. Магниттік резонанстың жилікті – өрісті тәуелділіктерін зерттеу мен магниттік құрылысты зерттеуде, сонымен қатар, әртүрлі тиімді өрістерді (ауыспалы, анизатропты, дзялошинді және т.б.) зерттеуге қолдануға болады. Қатты денелердің және наноқұрылымдарының магниттік резонансын зерттеуге арналған Bruker E 500 CW-EPR қондырғысында спектрлерге резонанстық өлшеулер жүргізілді. Электрондық магниттік резонанс спектрлері (ЭМР) $\omega_{MWF}$= 9.48 Ггц жиілігінде әрекет ететін спектрометрімен өлшенді. Резонанстық өлшеулер 3.8-ден 300 K-ге дейінгі температура аралығында жүргізілді.

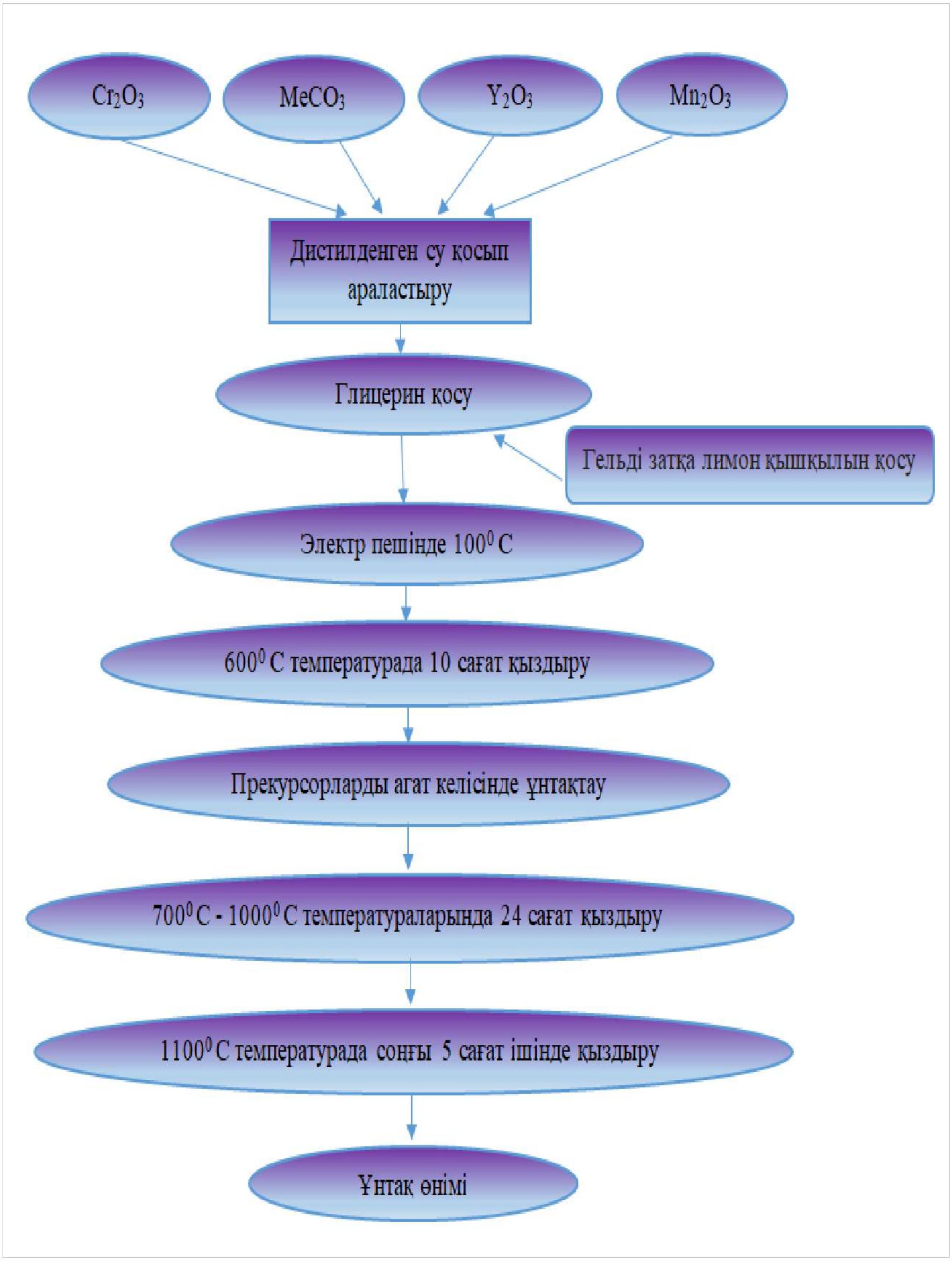
# 3 ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

## 3.1 Жаңа хромитті-манганиттерді золь-гель әдісімен синтездеу

Алғаш рет $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды қатты қоспалары золь-гель әдісімен синтезделді. Шикізат ретінде иттрий (III) оксиді, марганец (III) оксиді, хром (III) оксиді, кальций карбонаты, магний карбонаты, барий карбонаты, стронций карбонаты, лимон қышқылы және глицериннің «х.т.» маркасы пайдаланылды. Лимон қышқылы мен глицеринді тұндырғыш ретінде қолдану үлгілердің біртекті фаза түзуіне оң әсер етеді. Оксидтердің стехиометриялық мөлшері біртекті қоспа алғанға дейін агат келісінде ұсақталып, араластырылды. Алынған қоспаға тазартылған су, глицерин және лимон қышқылын қосылды. Гельді алу үшін масса электр пешінде қыздырылды. Осыдан кейін түзілген гель муфель пешінде 600-1100°С температура аралығында сағатына 100°С жоғарылатумен бірнеше рет күйдіруге ұшырады. Күйдіру алты кезеңге бөлінді. Бірінші кезең – 600ºС, екінші кезең – 700ºС, үшінші кезең – 800ºС, төртінші кезең – 900ºС, бесінші кезең – 1000ºС, алтыншы кезең – 1100ºС, жалпы ұзақтығы – 39 сағат. Синтездеудің әр кезеңінен кейін аралық ұнтақтау жүргізілді [136].

Бірқатар технологиялық мәселелерді шешу үшін ұнтақтар мен жұқа қабықшаларды алуға, сондай-ақ кеуекті құрамдас материалдармен толтыруға мүмкіндік беретін әмбебап тәсілдер қажет. Золь-гель әдісі допирлеген қоспаларды енгізу мен қатар алынған материалдардың қасиеттерін өзгертуге мүмкіндік береді. Золь-гель әдісінде золь – сұйық дисперсиялық орта және қатты нанодисперстік фазасы бар дисперсті жүйе болып табылады. Бұл әдісте қажетті элементі бар белгілі мөлшерде қышқыл немесе тұз ерітіндісін қосу арқылы жүзеге асырылады. Таңдалған ерітінді иондық немесе молекулалық күйде золь мен гельдің құрылымдық желісіне қосылады. Алынған нанокомпозитте допирлеуші нанобөлшектері жабынның бүкіл құрылымына біркелкі бөлінеді. Золь-гель әдісі көптеген артықшылықтарға ие. Үрдістердің қарапайымдылығы мен тиімділігі оларды өнеркәсіптік өндіріске, автоматтандыруға және механикаландыруға енгізуге септігін тигізеді. Зольдер мен гельдердің механикалық қасиеттері оларды кейіннен жұқа қабықшалар мен композиттер түзе отырып, субстратқа жағуға немесе кеуекті материалдарды сіңдіруге мүмкіндік береді.

$Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды күрделі аралас құрамды жаңа хромитті-манганиттерді синтездеу үшін золь-гель әдісі қолданылды. Әдістің сызбанұсқасы 20 - суретте келтірілген.




Сурет 20 - Золь-гель әдісімен жаңа хромитті-манганиттерді алу [136]

Осы сызбанұсқа бойынша золь-гель әдісі арқылы иттриймен допирленген хромитті-манганиттер синтезделді.

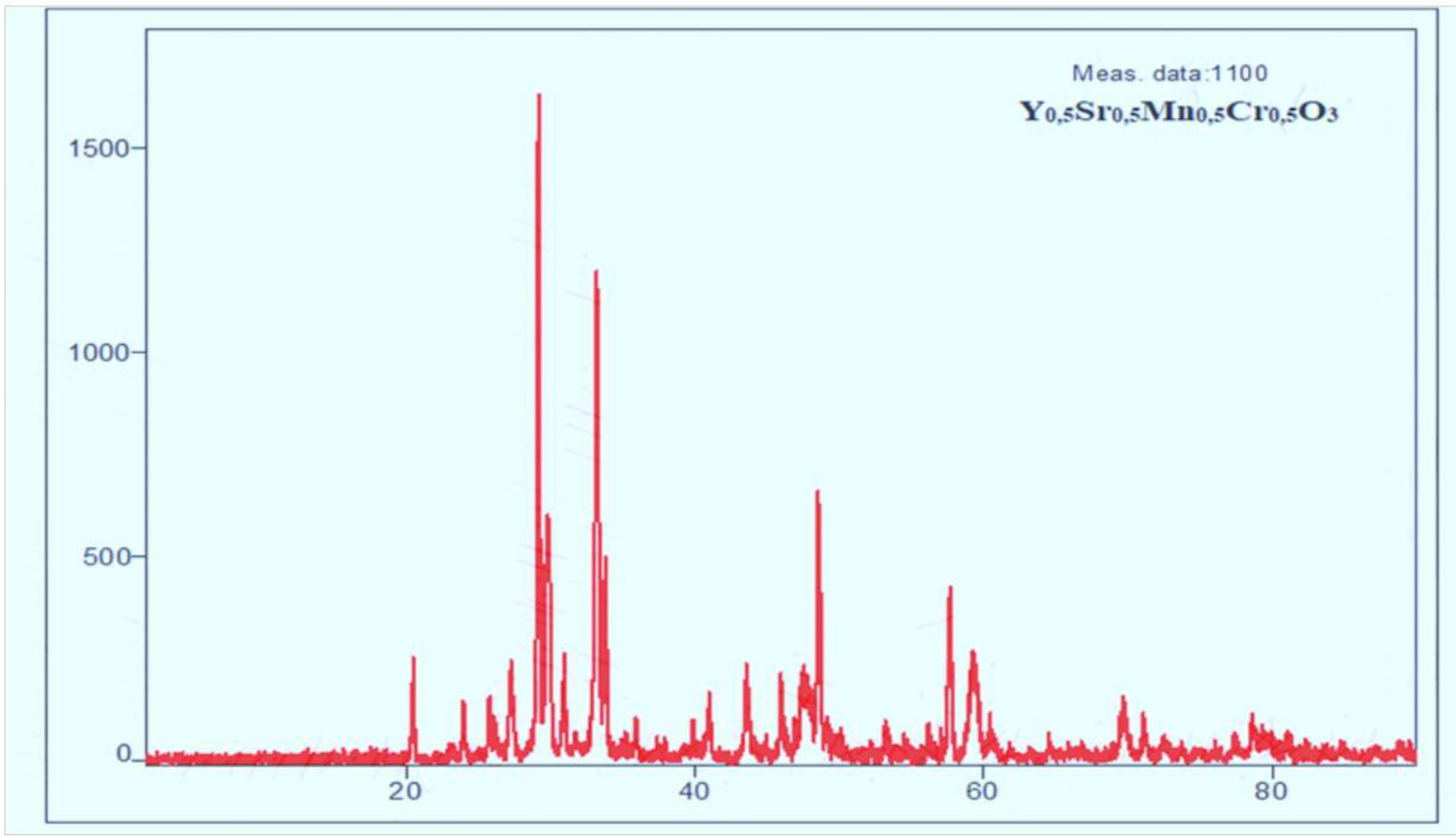
## 3.2 Иттриймен допирленген хромитті-манганиттердің рентгенографиялық зерттеулері

Кристалды денелердің фазалық құрамын анықтаудың заманауи әдістерінің бірі – рентгенфазалық талдау әдісі (РФТ). РФТ кристалды тордағы рентген сәулелерінің дифракция құбылысына негізделген. Сапалық және сандық фазалық талдауды жүргізу үшін заманауи рентген жабдықтары – рентгендік дифрактометр қолданылады, бұл талдауды тез және дәл жүргізуге мүмкіндік береді. Синтезделген күрделі оксидтердің идентификациясы және фазалық құрамын бақылау РФТ әдісі арқылы жүргізілді. Талдау CuKα-сәулесін пайдалау арқылы (U=30 кВ, J=10 мА, айналу жылдамдығы секундына 1000 импульс, уақыт тұрақтысы t=5 сек., 2θ бұрыштар интервалы 5 пен 900 аралығында болатын) фильтрмен сүзілген Miniflex 600 RIGAKU құрылғысында жүргізілді.

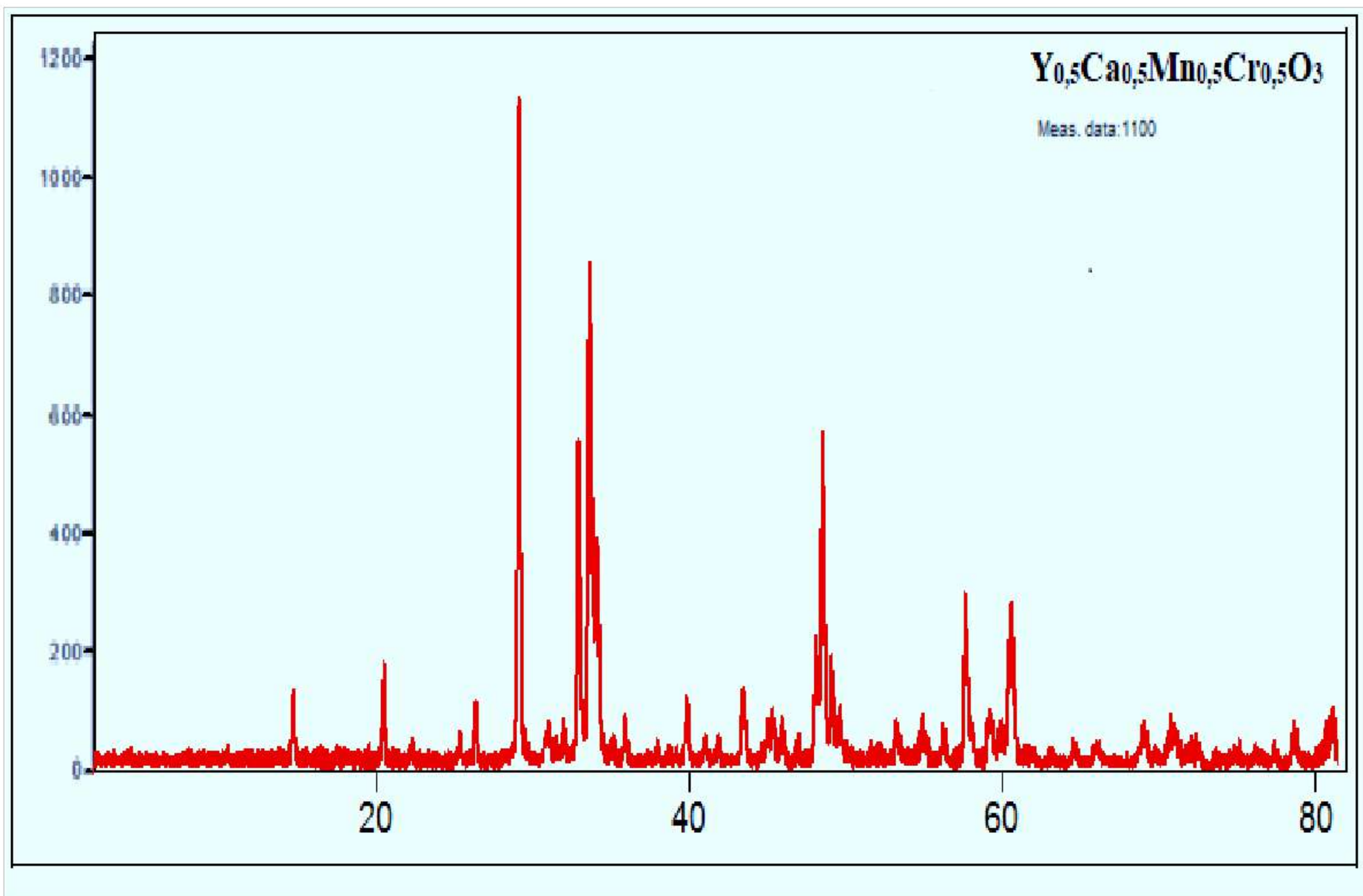
Хромитті-манганиттерді РФТ әдісі барысында алғашқы бірінші сатысынан кейінгі түсірілген рентгенограммадан бастапқы компоненттердегі карбонаттың ыдырау процесінің аяқталмағанын және үлгі аморфты күйде, кристалдану процесі басталмағандығын, золь-гель реакциясы жүрмегендігі байқалды. Бірінші түсірілген рентгенограммадан кейін бастапқы компоненттердегі карбонаттың ыдырау процесінің аяқталуының және үлгі аморфты күйден, кристалдану процесіне өту үшін золь-гельді реакцияның жүруін және синтез уақытын ұзарту қажеттігін көрсетті. Екінші және кейінгі сатыларда, 700-1100°С аралығында синтезделген аралас күрделі хромитті-манганиттерді рентгендік бақылау барысында үлгілерде аморфты күйдің төмендегенін, кристалдану процесінің толығымен жүру кезеңінде екендігі, золь-гель реакциясының жүру кинетикасы төмен екенін байқатты. Сонымен қатар, төменде көрсетілген (21-24 сурет) дифрактограммадан үлгілердің аморфты күйден толығымен поликристалды күйге ауысқанын, дербес фазаның толығымен түзілгені дәлелденді.

Синтезделген хромитті-манганиттердің рентгенограммалары гомологтік әдіс арқылы индицирленді (гомолог – перовкситтік құрылысы сығылған типі). Хромитті-манганиттердің тығыздығы ГОСТ 2211-65 бойынша пикнометрлік әдіспен анықталды. Индифферентті сұйықтық ретінде толуол қолданылды. Хромитті-манганиттердің тығыздығы 3-4 рет өлшеніп, орта мәні алынды.

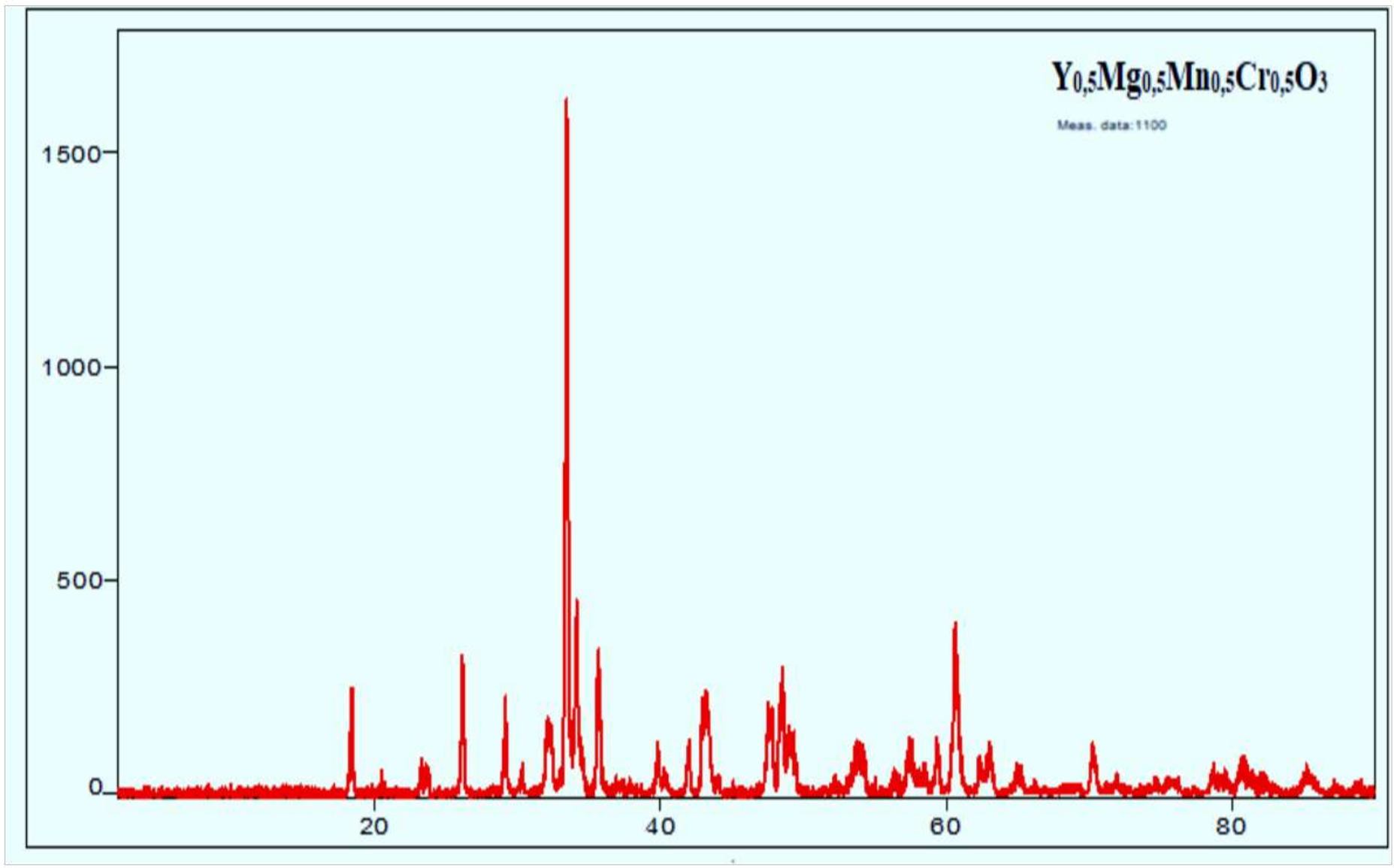
21-24 суреттерде синтезделген күрделі аралас хромитті-манганиттердің рентгендік дифрактограммасы көрсетілген. Сонымен қатар, рентгендік индицирлеу нәтижелері, ұяшық параметрлері (a, b және c), тор көлемі, тығыздығы, рентген фазалық талдау нәтижелері 4 - кестеде көрсетілген.



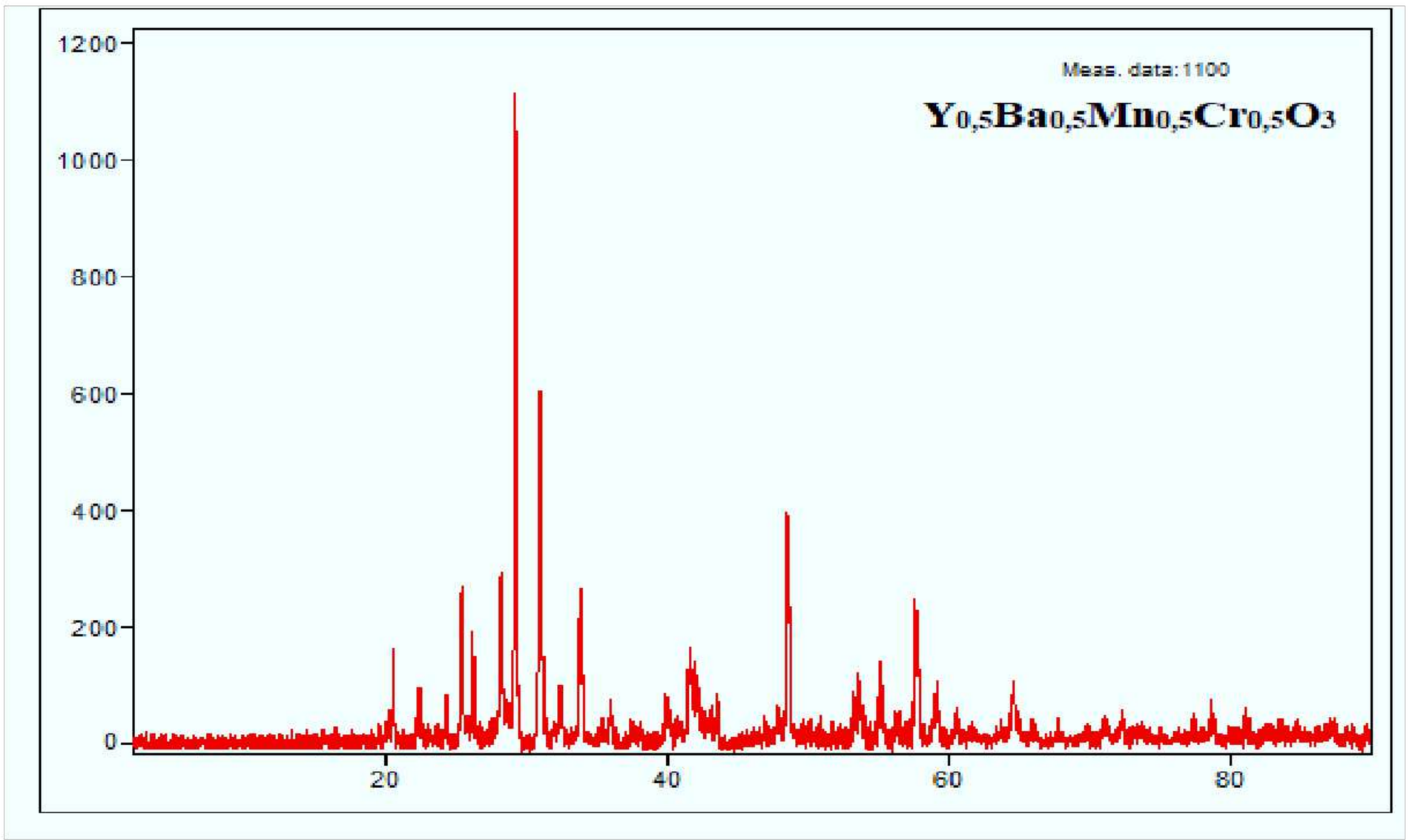

Сурет 21 - $Y_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ құрамды хромитті-манганиттің дифрактограммасы




Сурет 22 - $Y_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ құрамды хромитті-манганиттің дифрактограммасы [137]




Сурет 23 - $Y_{0,5}Mg_{0,5}Mn_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ құрамды хромитті-манганиттің дифрактограммасы [138]




Сурет 24 - $Y_{0,5}Ba_{0,5}Mn_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ құрамды хромитті-манганиттің дифрактограммасы [139]

Кесте 4 - Золь-гель әдісімен синтезделген $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганттердің рентгендік индицирлеу нәтижелері

| № | [°2Th.] | d[Å] | Int. [%] | $10^4/d^2$тәж. | hkl | $10^4/d^2$теор. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $Y_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ | | | | | | |
| 1 | 16.40 | 5.400 | 3.1 | 342.93 | (1,0,1) | 342.87 |
| 2 | 17.61 | 5.031 | 7.9 | 395.08 | (1,1,0) | 395.03 |
| 3 | 18.07 | 4.904 | 3.0 | 415.81 | (0,1,1) | 415.77 |
| 4 | 20.37 | 4.357 | 1.1 | 526.77 | (1,1,1) | 526.72 |
| 5 | 20.69 | 4.290 | 0.1 | 543.35 | (1,0,1) | 543.28 |
| 6 | 23.98 | 3.708 | 2.5 | 727.31 | (1,1,1) | 727.26 |
| 7 | 24.12 | 3.688 | 19.1 | 735.22 | (0,2,0) | 735.18 |
| 8 | 25.87 | 3.441 | 62.6 | 844.56 | (2,0,0) | 844.52 |
| 9 | 27.14 | 3.283 | 5.5 | 927.80 | (0,0,2) | 927.72 |
| 10 | 27.42 | 3.250 | 100.0 | 946.74 | (1,2,0) | 946.67 |
| 11 | 28.60 | 3.118 | 14.7 | 1028.60 | (2,1,0) | 1028.53 |
| 12 | 29.05 | 3.071 | 0.5 | 1060.33 | (-2,1,1) | 1060.25 |
| 13 | 29.30 | 3.045 | 0.6 | 1078.51 | (-1,2,1) | 1078.44 |
| 14 | 29.76 | 2.999 | 74.4 | 1111.85 | (0,1,2) | 1111.78 |
| 15 | 29.91 | 2.985 | 30.7 | 1122.30 | (-1,1,2) | 1122.26 |
| 16 | 31.98 | 2.797 | 1.4 | 1278.24 | (1,2,1) | 1278.21 |
| 17 | 33.15 | 2.700 | 19.4 | 1371.74 | (-2,0,2) | 1371.68 |
| 18 | 34.24 | 2.616 | 0.1 | 1461.25 | (2,1,1) | 1461.19 |
| 19 | 34.99 | 2.562 | 7.8 | 1523.50 | (1.1,2) | 1523.45 |
| 20 | 35.37 | 2.535 | 17.2 | 1556.12 | (-2,1,2) | 1556.08 |
| 21 | 35.66 | 2.516 | 6.0 | 1579.71 | (2,2,0) | 1579.68 |
| 22 | 36.03 | 2.491 | 1.6 | 1611.58 | (-2,2,1) | 1611.53 |
| 23 | 36.74 | 2.444 | 2.5 | 1674.16 | (-1,2,2) | 1674.12 |
| 24 | 38.50 | 2.336 | 5.8 | 1832.54 | (-3,0,1) | 1832.46 |
| 26 | 38.87 | 2.315 | 1.0 | 1865.94 | (1,3,0) | 1865.89 |
| 27 | 39.09 | 2.302 | 8.3 | 1887.07 | (0,3,1) | 1887.01 |
| $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ | | | | | | |
| 1 | 20.52 | 4.324 | 0.5 | 534.84 | (0,1,1) | 533.75 |
| 2 | 23.47 | 3.787 | 12.2 | 697.28 | (1,0,1) | 696.21 |
| 3 | 26.29 | 3.387 | 11.7 | 871.70 | (1,1,1) | 870.50 |
| 4 | 32.85 | 2.724 | 22.2 | 1347.68 | (2,0,0) | 1346.55 |
| 5 | 33.44 | 2.677 | 100.0 | 1395.41 | (1,2,1) | 1394.31 |
| 6 | 34.01 | 2.634 | 24.5 | 1441.34 | (0,0,2) | 1440.26 |
| 7 | 34.97 | 2.563 | 6.1 | 1522.30 | (2,1,0) | 1521.70 |
| 8 | 37.12 | 2.420 | 0.7 | 1707.53 | (2,0,1) | 1706.83 |
| 9 | 37.91 | 2.371 | 1.6 | 1778.84 | (1,0,2) | 1777.94 |
| 10 | 39.05 | 2.305 | 1.8 | 1882.16 | (2,1,1) | 1881.35 |
| 11 | 39.57 | 2.276 | 3.1 | 1930.43 | (0,3,1) | 1929.76 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 – кестенің жалғасы | | | | | | |
| 12 | 39.80 | 2.263 | 0.1 | 1952.67 | (1,1,2) | 1951.47 |
| 13 | 40.77 | 2.211 | 6.8 | 2045.60 | (2,2,0) | 2044.89 |
| 14 | 41.74 | 2.162 | 8.4 | 2139.38 | (0,2,2) | 2138.65 |
| 15 | 43.04 | 2.100 | 5.2 | 2267.57 | (1,3,1) | 2266.23 |
| 16 | 44.40 | 2.039 | 0.4 | 2405.27 | (2,2,1) | 2404.48 |
| 17 | 45.08 | 2.010 | 0.1 | 2475.18 | (1,2,2) | 2474.32 |
| 18 | 48.00 | 1.894 | 34.5 | 2787.66 | (2,0,2) | 2786.93 |
| 19 | 49.17 | 1.851 | 4.4 | 2918.68 | (2,3,0) | 2917.26 |
| 20 | 49.58 | 1.837 | 6.9 | 2963.34 | (2,1,2) | 2962.34 |
| 21 | 52.34 | 1.747 | 0.1 | 3276.53 | (2,3,1) | 3275.29 |
| 22 | 52.94 | 1.728 | 0.1 | 3348.97 | (1,3,2) | 3347.26 |
| 23 | 53.31 | 1.717 | 0.1 | 3392.02 | (3,0,1) | 3391.83 |
| 24 | 53.53 | 1.711 | 1.1 | 3415.85 | (0,1,3) | 3414.09 |
| 25 | 54.13 | 1.693 | 1.9 | 3488.88 | (2,2,2) | 3487.15 |
| 26 | 54.78 | 1.675 | 10.7 | 3564.26 | (3,1,1) | 3563.90 |
| 27 | 56.33 | 1.632 | 1.7 | 3754.56 | (1,1,3) | 3753.17 |
| $Y_{0.5}Mg_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ | | | | | | |
| 1 | 20.59 | 4.310 | 0.6 | 538.32 | (0,1,1) | 538.24 |
| 2 | 23.17 | 3.835 | 2.7 | 679.94 | (1,0,1) | 679.81 |
| 3 | 23.69 | 3.753 | 2.9 | 709.97 | (0,2,0) | 709.85 |
| 4 | 26.07 | 3.415 | 20.3 | 857.47 | (1,1,1) | 857.39 |
| 5 | 31.94 | 2.799 | 20.9 | 1276.42 | (2,0,0) | 1276.33 |
| 6 | 33.38 | 2.682 | 100.0 | 1390.22 | (1,2,1) | 1390.19 |
| 7 | 34.04 | 2.632 | 24.7 | 1443.54 | (0,0,2) | 1443.44 |
| 8 | 34.16 | 2.623 | 10.5 | 1453.46 | (2,1,0) | 1453.40 |
| 9 | 36.32 | 2.472 | 0.4 | 1636.45 | (2,0,1) | 1636.36 |
| 10 | 37.74 | 2.382 | 0.9 | 1762.45 | (1,0,2) | 1762.39 |
| 11 | 38.31 | 2.348 | 0.7 | 1813.86 | (2,1,1) | 1813.77 |
| 12 | 39.67 | 2.270 | 3.8 | 1940.65 | (1,1,2) | 1940.56 |
| 13 | 39.86 | 2.260 | 2.2 | 1957.87 | (0,3,1) | 1957.79 |
| 14 | 40.15 | 2.244 | 2.2 | 1985.88 | (2,2,0) | 1985.81 |
| 15 | 41.89 | 2.155 | 5.5 | 2153.30 | (0,2,2) | 2153.22 |
| 16 | 43.13 | 2.095 | 8.3 | 2278.41 | (1,3,1) | 2278.35 |
| 17 | 43.82 | 2.064 | 2.2 | 2347.36 | (2,2,1) | 2347.28 |
| 18 | 45.04 | 2.011 | 0.6 | 2472.72 | (1,2,2) | 2472.66 |
| 19 | 47.37 | 1.918 | 18.8 | 2718.33 | (2,0,2) | 2718.25 |
| 20 | 48.47 | 1.877 | 14.3 | 2838.38 | (0,4,0) | 2838.27 |
| 21 | 48.78 | 1.866 | 7.6 | 2871.95 | (2,3,0) | 2871.87 |
| 22 | 48.99 | 1.858 | 11.9 | 2896.73 | (2,1,2) | 2896.68 |
| 23 | 51.94 | 1.759 | 2.2 | 3231.98 | (3,0,1) | 3231.87 |
| 24 | 53.04 | 1.725 | 0.6 | 3360.64 | (1,3,2) | 3360.55 |
| 25 | 53.46 | 1.713 | 14.8 | 3407.89 | (3,1,1) | 3407.81 |
| 26 | 54.39 | 1.686 | 0.6 | 3517.91 | (1,4,1) | 3517.87 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 – кестенің жалғасы | | | | | | |
| 27 | 54.78 | 1.674 | 0.5 | 3568.53 | (1,0,3) | 3568.48 |
| $Y_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ | | | | | | |
| 1 | 15.49 | 5.714 | 1.0 | 306.28 | (1,0,1) | 306.22 |
| 2 | 19.47 | 4.556 | 6.3 | 481.76 | (2,0,0) | 481.87 |
| 3 | 20.10 | 4.415 | 13.0 | 513.02 | (0,1,1) | 513.96 |
| 4 | 22.36 | 3.973 | 41.2 | 633.52 | (1,1,1) | 633.48 |
| 5 | 22.96 | 3.871 | 5.1 | 667.35 | (2,0,1) | 667.27 |
| 6 | 24.25 | 3.668 | 26.6 | 743.26 | (0,0,2) | 743.21 |
| 7 | 25.31 | 3.516 | 92.4 | 808.91 | (2,1,0) | 808.86 |
| 8 | 26.17 | 3.403 | 52.2 | 863.52 | (1,0,2) | 863.47 |
| 9 | 28.12 | 3.171 | 100.0 | 994.51 | (2,1,1) | 994.45 |
| 10 | 30.83 | 2.898 | 58.2 | 1190.70 | (1,1,2) | 1190.62 |
| 11 | 31.28 | 2.857 | 1.5 | 1225.12 | (2,0,2) | 1225.08 |
| 12 | 31.86 | 2.807 | 9.6 | 1269.15 | (3,0,1) | 1269.12 |
| 13 | 32.36 | 2.764 | 45.8 | 1308.95 | (0,2,0) | 1308.89 |
| 14 | 35.33 | 2.538 | 12.9 | 1552.44 | (2,1,2) | 1552.38 |
| 15 | 35.85 | 2.503 | 2.3 | 1596.17 | (3,1,1) | 1596.11 |
| 16 | 36.07 | 2.488 | 1.2 | 1615.47 | (1,2,1) | 1615.38 |
| 17 | 38.05 | 2.363 | 9.2 | 1790.90 | (2,2,0) | 1790.82 |
| 18 | 38.45 | 2.340 | 3.6 | 1826.28 | (3,0,2) | 1826.17 |
| 19 | 39.52 | 2.278 | 1.5 | 1927.05 | (4,0,0) | 1927.00 |
| 20 | 40.05 | 2.249 | 18.2 | 1977.06 | (2,2,1) | 1977.01 |
| 21 | 40.30 | 2.236 | 2.1 | 2000.12 | (0,1,3) | 2000.06 |
| 22 | 40.85 | 2.207 | 4.5 | 2053.03 | (0,2,2) | 2053.00 |
| 23 | 41.47 | 2.176 | 45.0 | 2111.94 | (4,0,1) | 2111.87 |
| 24 | 41.55 | 2.172 | 42.1 | 2119.73 | (1,1,3) | 2119.69 |
| 25 | 41.90 | 2.155 | 35.9 | 2153.30 | (2,0,3) | 2153.25 |
| 26 | 42.08 | 2.145 | 42.9 | 2173.42 | (1,2,2) | 2173.36 |
| 27 | 42.90 | 2.106 | 10.7 | 2254.67 | (4,1,0) | 2254.59 |

Индицирлеу нәтижелерінің дұрыстығы жазықтық аралық қашықтықтың кері квадраттарының тәжірибелік және есептік мәндерінің ($10^4/d^2$) қанағаттанарлық сәйкестігімен, сондай-ақ зерттелетін қосылыстардың рентгендік және пикнометрлық тығыздықтарының мәндерінің сәйкес келу дәрежесімен расталады [136-139].

Кесте 5 - $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba ) құрамды хромиттi-манганиттердің кристалдық жүйедегі сингония типі және элементар ұяшықтың параметрлері

| № | Қосылыстар | Сингония типі | a, Å | b, Å | c, Å | $V_{э.ұ.}$, $Å^3$ | Z | $P_{рент.}$ | $P_{пик}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ | орторомбты | 7.065 | 7.375 | 6.741 | 342.12 | 4 | 3.95 | 3.87 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 – кестенің жалғасы | | | | | | | | | |
| 2 | $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ | орторомбты | 5.42 | 7.51 | 5.26 | 214.74 | 4 | 6.03 | 6.02 |
| 3 | $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ | орторомбты | 5.557 | 7.515 | 5.252 | 219.3 | 4 | 5.76 | 5.75 |
| 4 | $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ | орторомбты | 9.102 | 5.533 | 7.330 | 369.1 | 4 | 4.55 | 4.54 |

Синтезделген хромитті-манганиттің рентгенографиясын индицирлеу нәтижесінде хромитті-манганиттердің орторомбты сингонияда элементар ұяшықтардың келесі параметрлерімен кристалданатыны анықталды:

1. $Y_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ – a = 7.109, b = 7.436, c = 6.756 Å, Z = 4. $V_{эл.ұ.}$= 347.6 $Å^3$, $p_{рент.}$ = 3.95 г/см$^3$; $p_{пик}$ = 3.94г/см$^3$ .

2. $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ – a = 5.42 Å, b = 7.51Å, c = 5.26 Å, Z = 4, $V_{эл.ұ.}$= 214.74$Å^3$, $p_{рент.}$ = 6.03 г/см$^3$; $p_{пик}$ = 6.02 г/см$^3$;

3. $Y_{0.5}Mg_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ – a = 5.557, b = 7.515, c = 5.252 Å, Z = 4; $V_{эл.ұ.}$= 219.3 $Å^3$, $p_{рент.}$ = 5.76 г/см$^3$; $p_{пик}$= 5.75г/см$^3$;

4. $Y_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ – a = 9.102, b = 5.533, c = 7.330 Å, Z = 4; $V_{эл.ұ.}$= 369.1 $Å^3$, $p_{рент.}$ = 4.55 г/см$^3$; $p_{пик}$= 4.54 г/см$^3$ [136-139].

Кесте 6 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының симметриясы және элементарлы ұяшық параметрлері

| **Үлгі** | **$Y_{0,5}Sr_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$** |
|---|---|
| Кеңістік тобы | Pnma (62) |
| Ұяшық параметрі (Å) | |
| 3-кестенің жалғасы | |
| *a* = | 7.065 Å |
| *b* = | 7.375 Å |
| *c* = | 6.741 Å |
| $V_{эл.ұ.}$ = | 342.12 $Å^3$ |
| Шеррер формуласы бойынша кристалиттердің орташа мөлшер | 10.3 мк. μ |
| $P_{рентг.}$ | 3.953 г/см$^3$ |
| $P_{тығыз.}$ | 3.878 г/см$^3$ |

Шеррер формуласы бойынша кристалиттердің орташа мөлшерін келесідей жазуға болады:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad 8$$

мұндағы

- $d$ - кристалдардың орташа мөлшері;
- $K$ - бөлшектер пішінінің өлшемсіз коэффициенті (Шеррер тұрақтысы);
- $\lambda$ - рентген сәулесінің толқын ұзындығы;
- $\beta$ -жарты биіктіктегі рефлекстің ені (радианда және бірлікте 2θ)
- $\theta$ - дифракция бұрышы (Брэгг бұрышы) [140].

Золь-гель әдісімен синтезделген $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba ) күрделі аралас құрамды жаңа хромитті-манганиттерінің тәжірибе жүзінде және есептеу жұмыстары арқылы алынған $10^4/d^2$ шамаларының өзара сәйкес келетінін көруге болады. Золь-гель әдісімен синтезделген хромитті-манганиттердің рентгенограммаларын индицирлеудің нәтижелері бойынша орторомбты құрылымы бар екенін көрсетеді. Индицирлеу нәтижелерінің негізінде жаңа синтезделіп алынған күрделі жаңа хромитті-манганиттердің кристалдық тор сингониялары, ұяшық параметрлері, пикнометрлік және рентгенографиялық тығыздықтарының аралық байланысы анықталды.

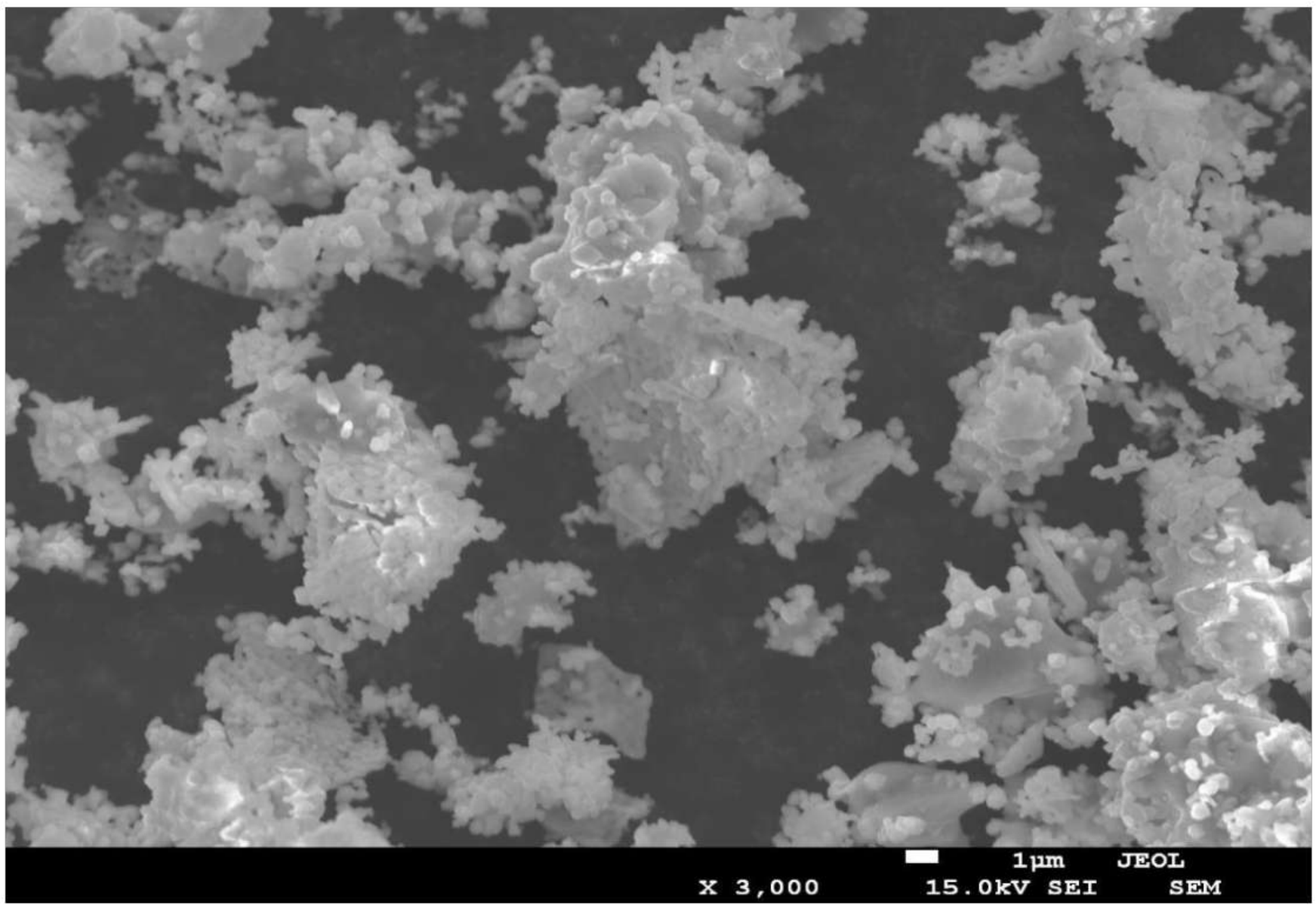
### 3.3 $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca) құрамды хромитті-манганиттерінің СЭМ нәтижелері

Сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) нысан бойынша бағытталған электронды сәулемен сканерлеу және электрондардың өзара әрекеттесуі нәтижесінде пайда болатын сигнал детекторын тіркеу арқылы нысанның үлкейтілген бейнесін алуға арналған. СЭМ наноқұрылымдарды зерттеу және талдау, металургия, тау-кен өндірісі, жартылай өткізгіш өндірісі, биология және жаңа материалдарды әзірлеу сияқты салалардағы, сондай-ақ әртүрлі өнеркәсіптік технологиялардағы зерттеулерде кеңінен қолданылады. Зондтың кішкентай диаметрі, тіпті төмен үдеткіш кернеулер мен жоғары токтарда да, талданатын аймақтың өлшемдері бірнеше ондаған нанометрмен үлгілерді элементтік талдауға мүмкіндік береді. Сәуленің ток детекторы микроскоптың бағанасында объективті линзаның саңылауынан төмен орналасқан, бұл талдау кезінде кез-келген уақытта сәуленің тогын бақылауға мүмкіндік береді.

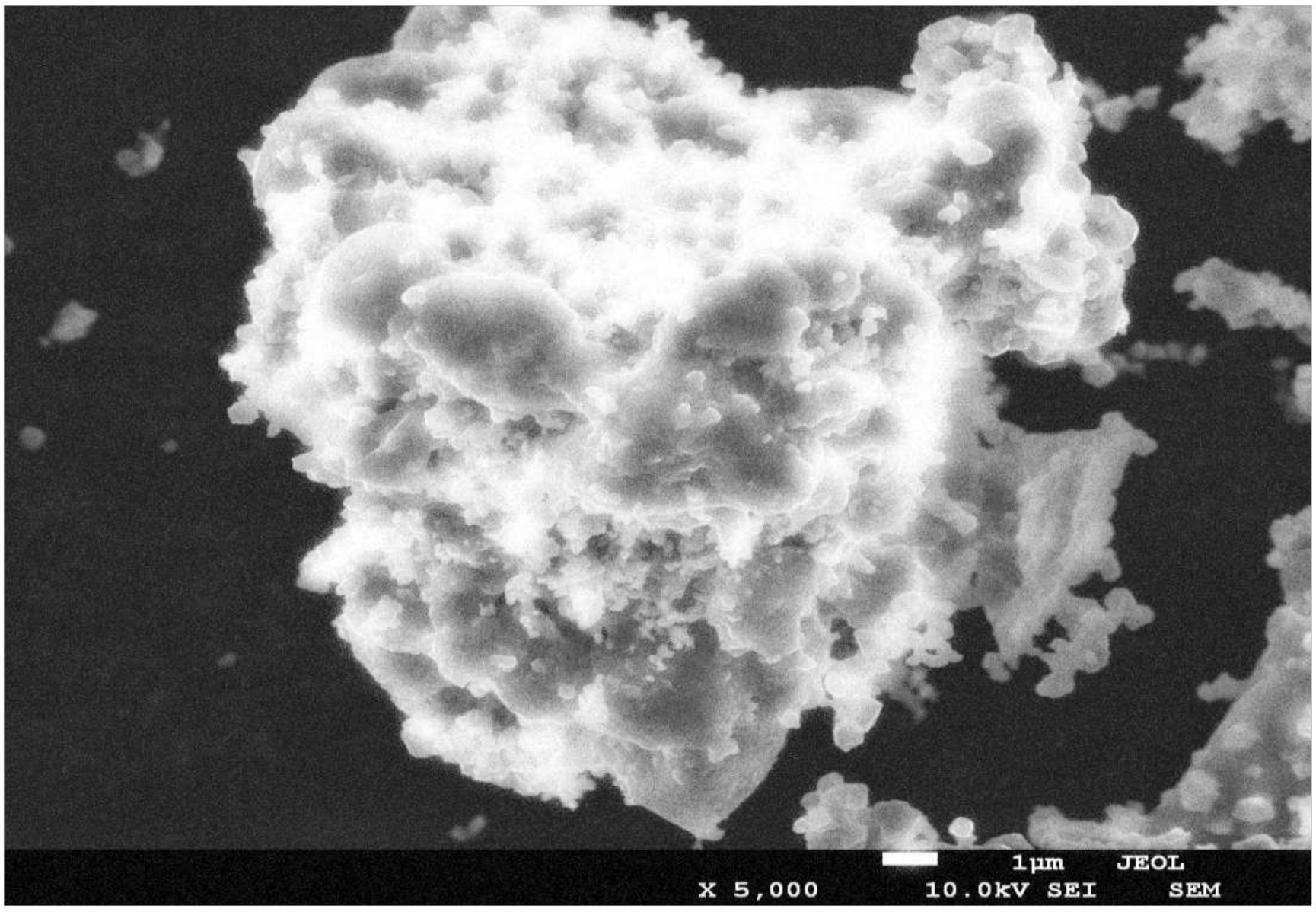
Золь-гель әдісімен синтезделіп алынған жаңа хромитті-манганит үлгілерінің беттік қабатының морфологиясын зерттеу үшін, электрлік дифракцияның суреті жарықтаушы микроқұрылымдарын сканерлейтін электрондық микроскобында алынды. Сканерлеуші электронды микроскоп көмегімен х20 000 дейін жақындатылып, үлгілерге элементтік талдау жүргізілді.

#### 3.3.1 $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ түріндегі қосылыстардың сканерлеуші электрондық микроскопта алынған микросуреттері

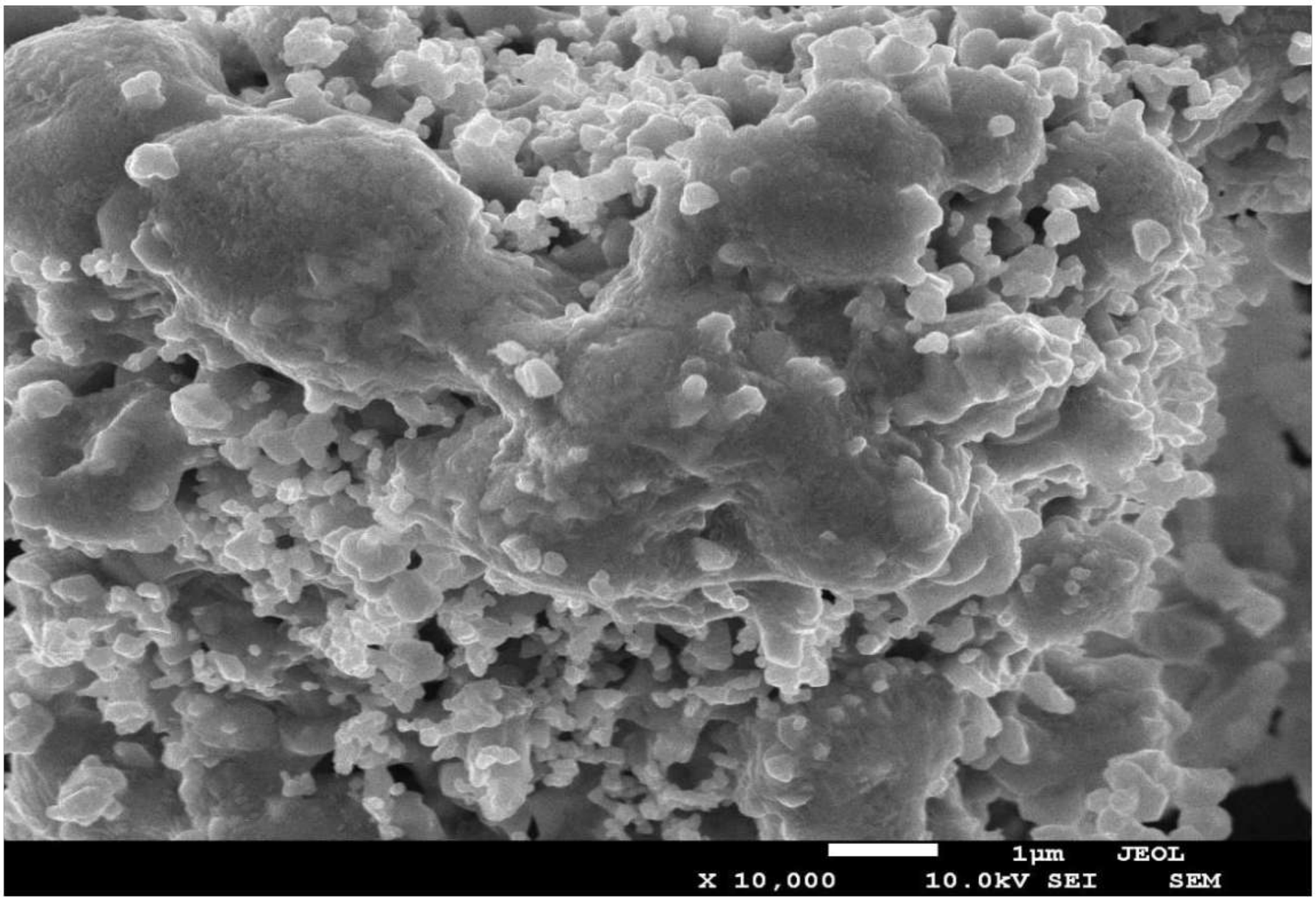
$Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ұнтағының СЭМ суреттері 25 - суретте көрсетілген.



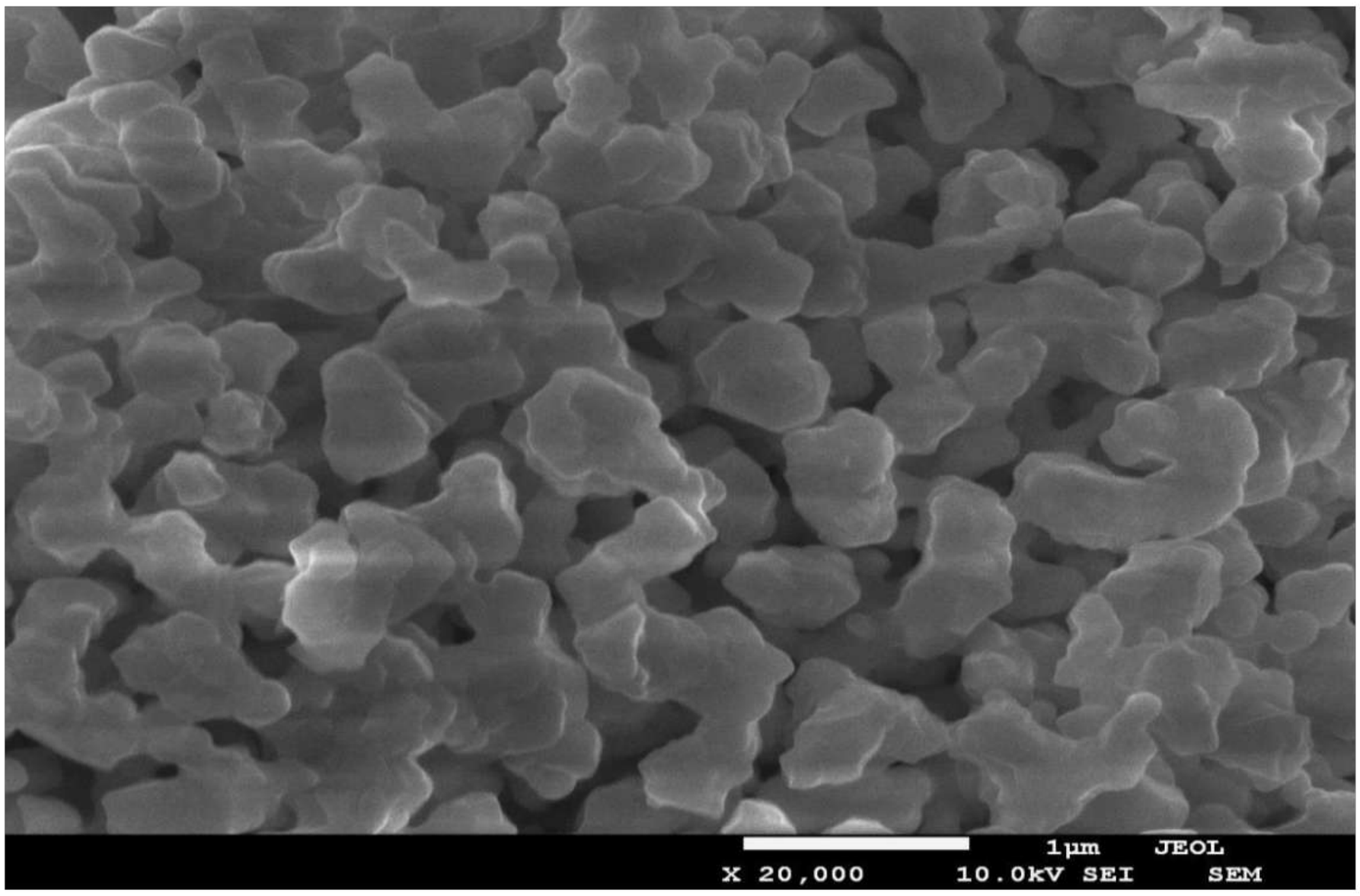

а) 3 000 есе ұлғайту




ә) 5 000 есе ұлғайту



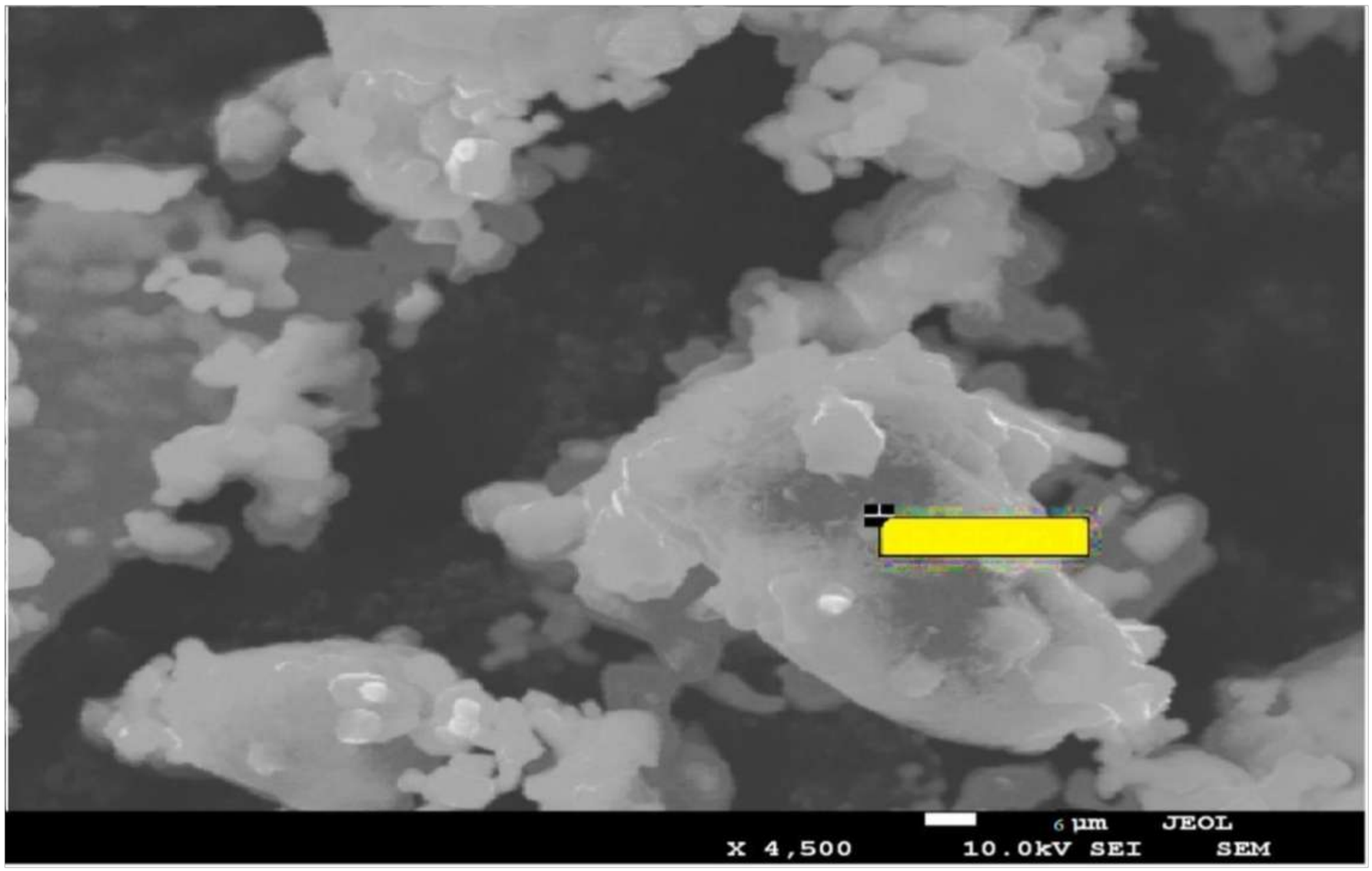

б) 10 000 есе ұлғайту



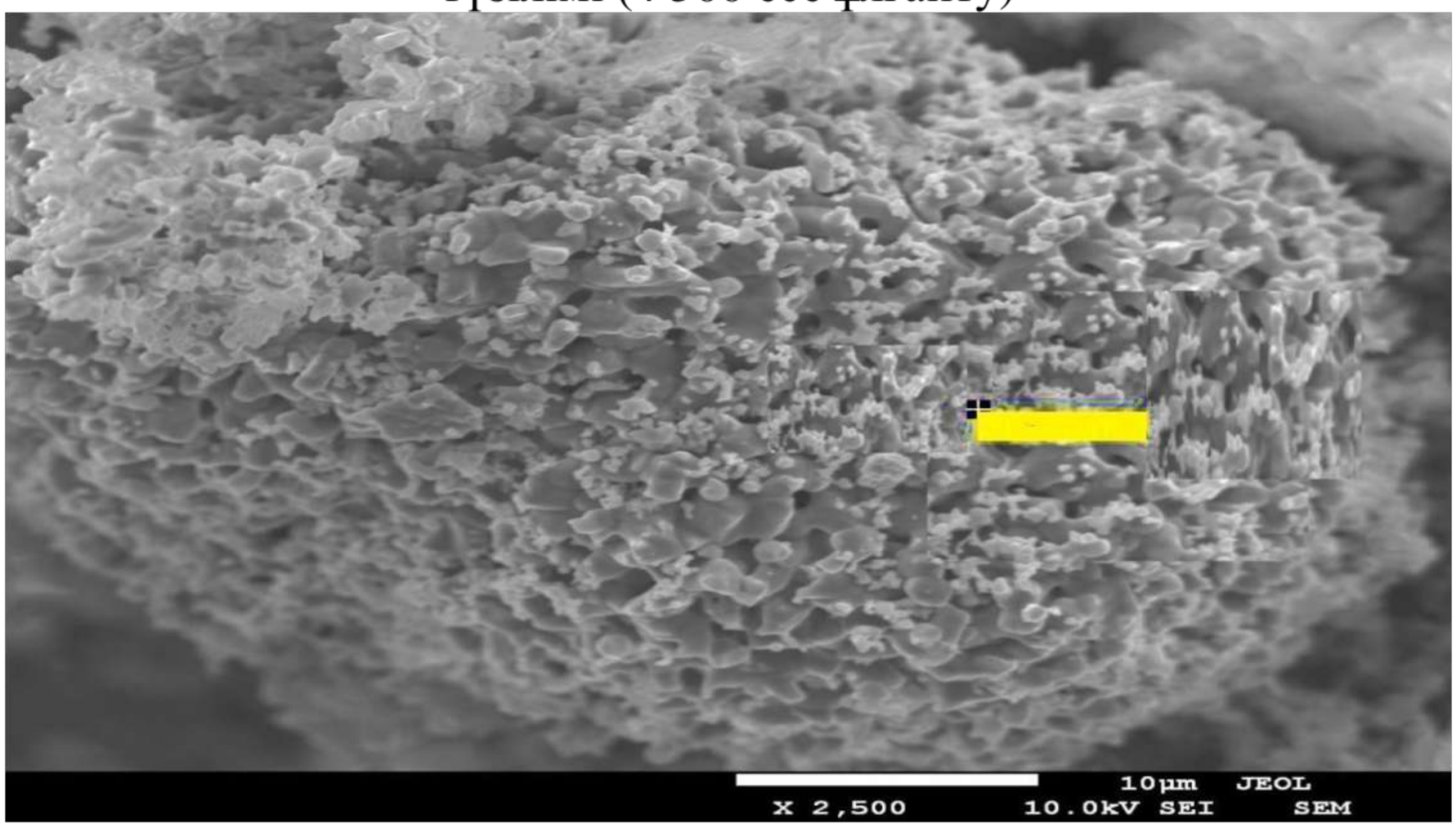

в) 20 000 есе ұлғайту

Сурет 25 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ұнтақтарының СЭМ микросуреттері:
а) 3 000-ге ұлғаюы, ә) 5 000-ге ұлғаюы, б) 10 000-ға ұлғаюы,
в) 20 000-ға ұлғаюы

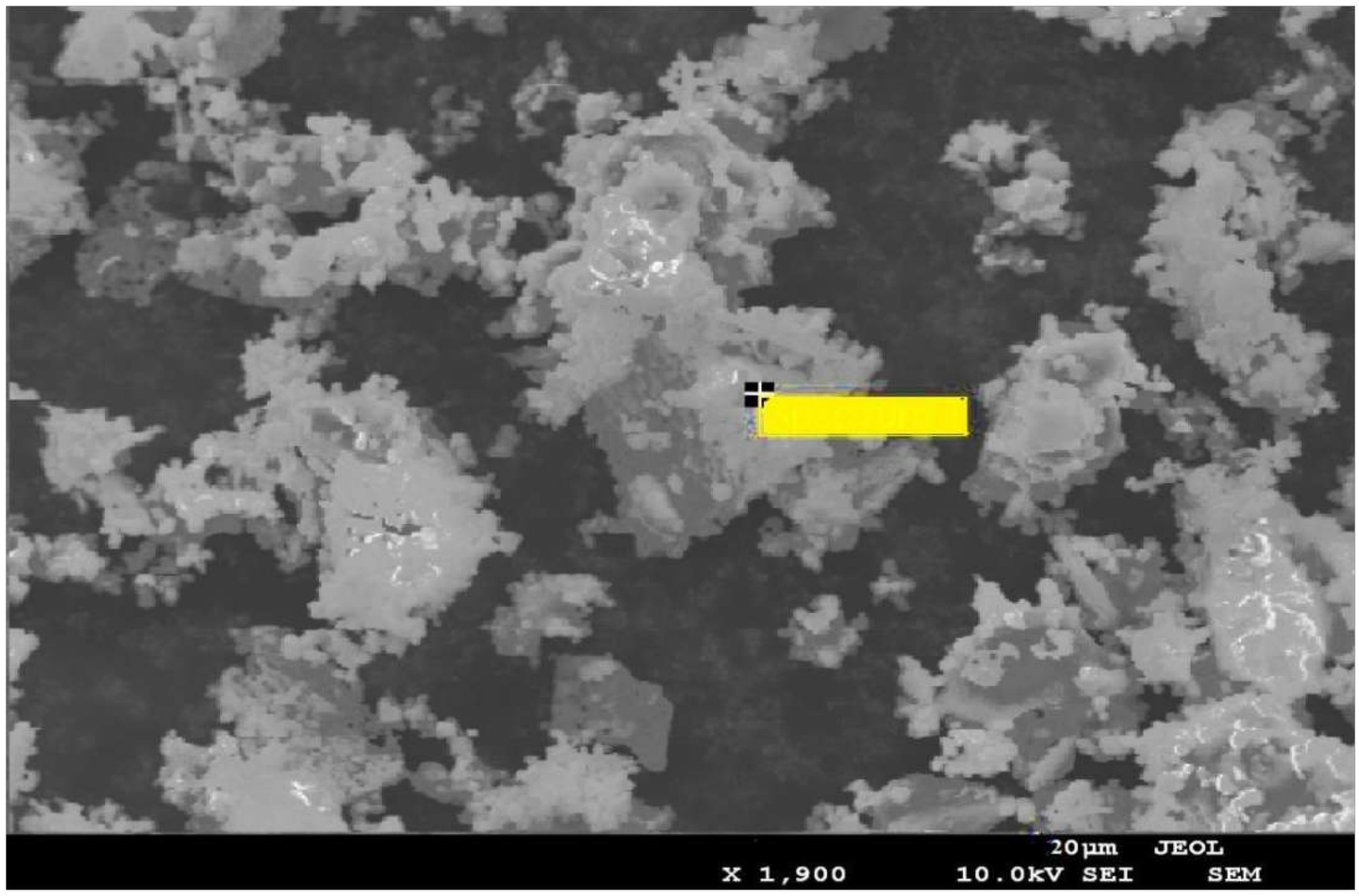
Жоғарыда келтірілген суреттерде $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ұнтақтарының 1 (мк. μ) - микронға дейінгі СЭМ микросуреттері 3 000, 5 000, 10 000, 20 000 есе үлкейтіліп түсірілген микросуреттерінің нәтижелері көрсетілді, сонымен қатар, күрделі хромитті-манганиттердің беттік қабатының жалпы түрі көрсетілді. Нәтижесінде қосылыстың кеуектілігі байқалады, төрт фазадан тұратындығы, құрылысының айқындылығы топография мен қосылыстың химиялық құрамымен анықталды.




Сурет 26 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының көлемді кристалдық түзілімі (4 500 есе ұлғайту)




Сурет 27 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының көлемді кристалдық түзілімі (2 500 есе ұлғайту)




Сурет 28 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының көлемді кристалдық түзілімі (1 900 есе ұлғайту)

26-28 – суреттерде $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ хромитті-мангнитінің беттік қабаты 6-20 мк. µ микронға дейінгі кристалдардан тұратын тығыз құрылымға ие екендігі көрсетілген. Үлгідегі элементтер мазмұнының бір нүктеден келесі нүктеге таралуы 5-6% болуы мүмкін. Жартылай сандық элементтік талдау нәтижесінде $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ құрамында иттрий, стронций, марганец пен хром және оттегі бар екендігі анықталды. СЭМ жүргізілген элементтік талдау элементтердің атомдық фракциялары іс жүзінде сәйкес келетінін көрсетті, бұл стронциймен допирленген иттрийдің хромитті-манганитінің $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ формуласына сәйкес келеді. Хромитті-манганиттің пайыздық арақатынасы 7 - кестеде келтірілген. Осы технологиямен алынған ұнтақтар практикалық монодисперсті болып табылады, бұл әдістің ерекшелігі болып табылады. Элементтік талдаудың мәліметтері химиялық құрамның теориялық мәліметтермен дәлме-дәл сәйкес келетінін көрсетеді.

Кесте 7 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісіне элементтік талдау

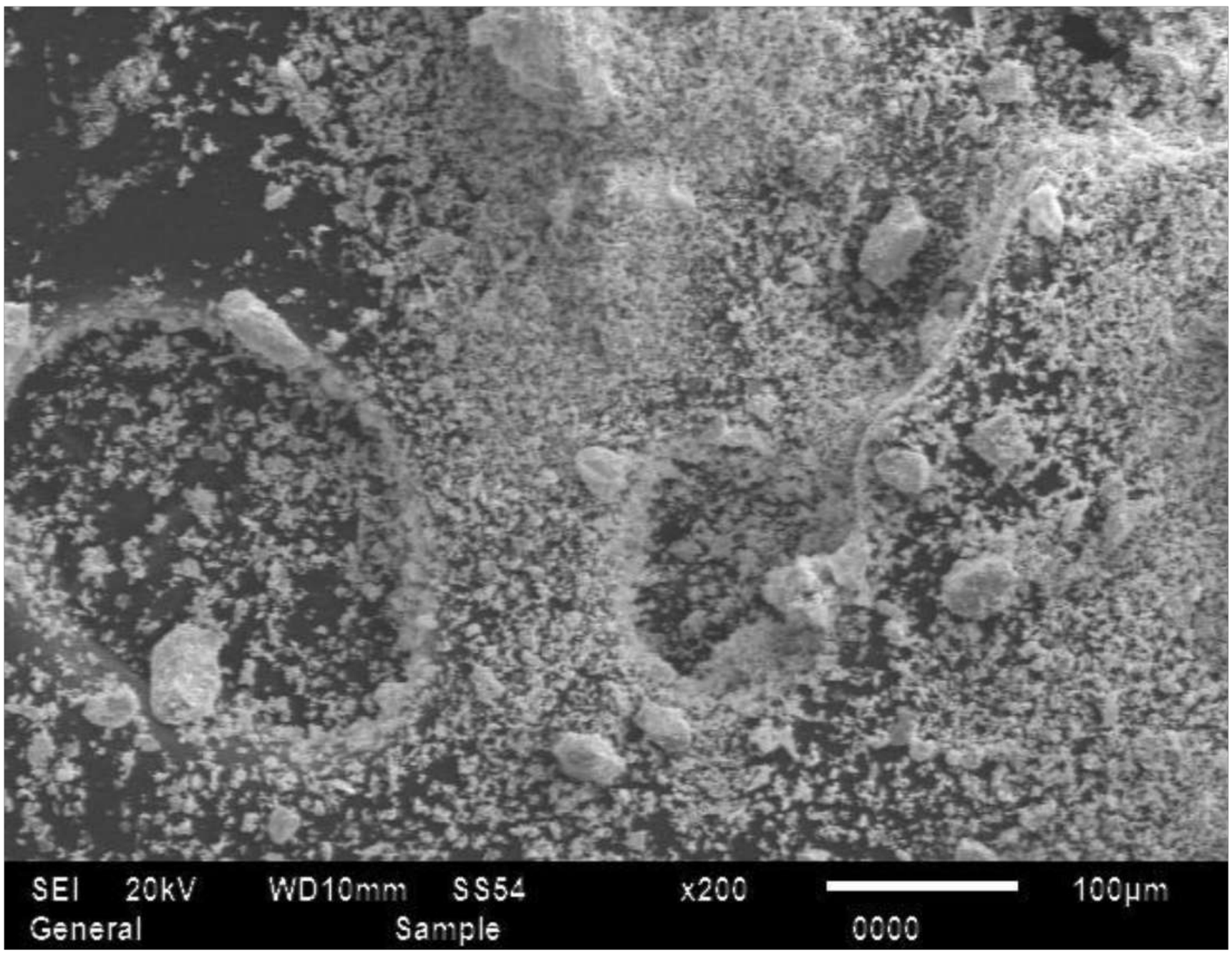
| № | Элементтер | Массалық үлесі, % | Атомдық құрамы % |
|---|---|---|---|
| 1 | O K | 25.26 | 57.47 |
| 2 | Cr K | 13.85 | 9.70 |
| 3 | Mn K | 12.23 | 8.10 |
| 4 | Sr L | 24.10 | 10.01 |
| 5 | Y L | 24.56 | 10.05 |
| Массалық (%) жалпы саны | | 100.00 | |

Зерттеу нәтижесінде синтез жағдайының өзгеруі иттрий оксидімен допирлеу нәтижесінде хромитті-манганит ұнтақтарының топографиялық құрамының өзгеруі орын алды. Зерттеу нәтижелері бойынша хромитті-манганиттің өлшемі – 1-20 мк. μ көрсетті. Золь-гель әдісімен синтезделген хромитті-манганиттер үшін күрделі текстуралық композицияның нәтижесі бөлшектердің көлденең және тік өлшемдерінің кең таралуы болады.

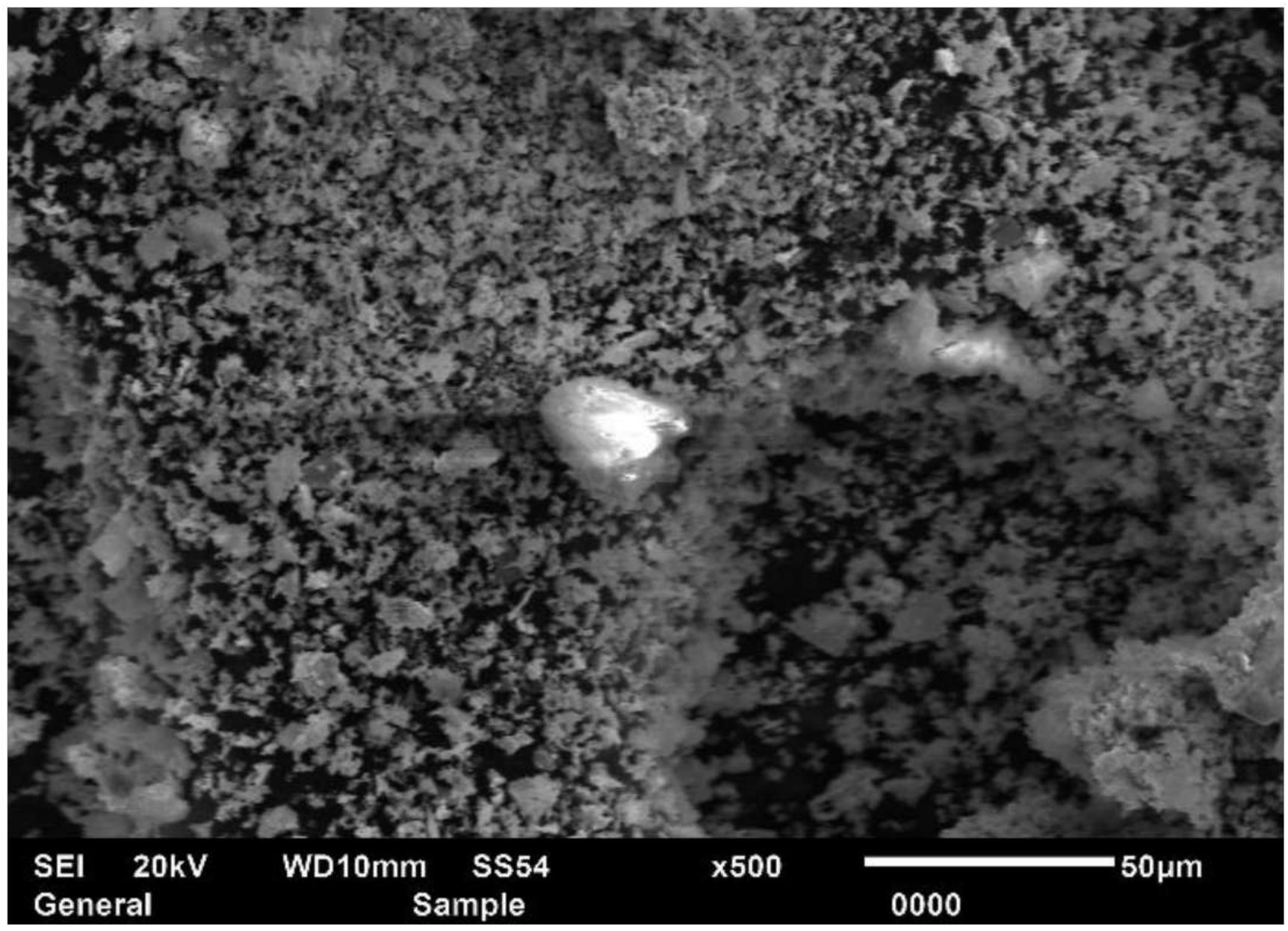
$Y_{0,5}Sr_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ үлгісін рентген сәулесінің толқын ұзындығы арқылы Шеррер формуласы бойынша кристаллиттердің орташа мөлшері 10.3 мк. μ, ал СЭМ нәтижесі бойынша орташа мөлшері 10 мк. μ құрайды. Бұл диссертациялық жұмыстың мақсатына сәйкес зерттеу жұмыстарының дұрыстығын дәлелдейді.

### 3.3.2 $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ түріндегі қосылыстардың сканерлеуші электрондық микроскопта алынған микросуреттері

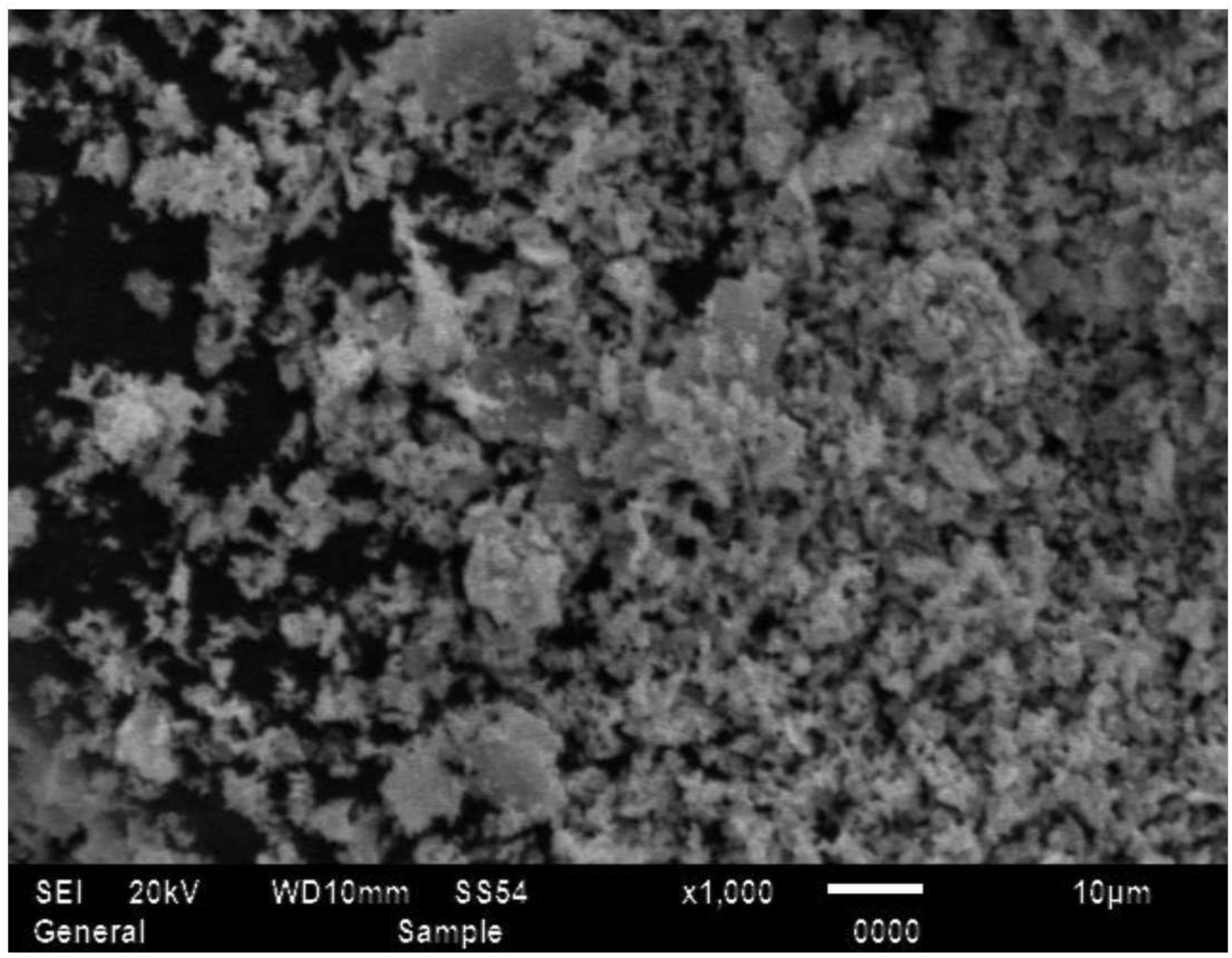
29 - суретте $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісінің СЭМ суреттері көрсетілген. Бетінде алынған жабынның мөлшері 5-100 микронға дейінгі кристалдардан тұратын тығыз құрылымы бар екенін көруге болады.



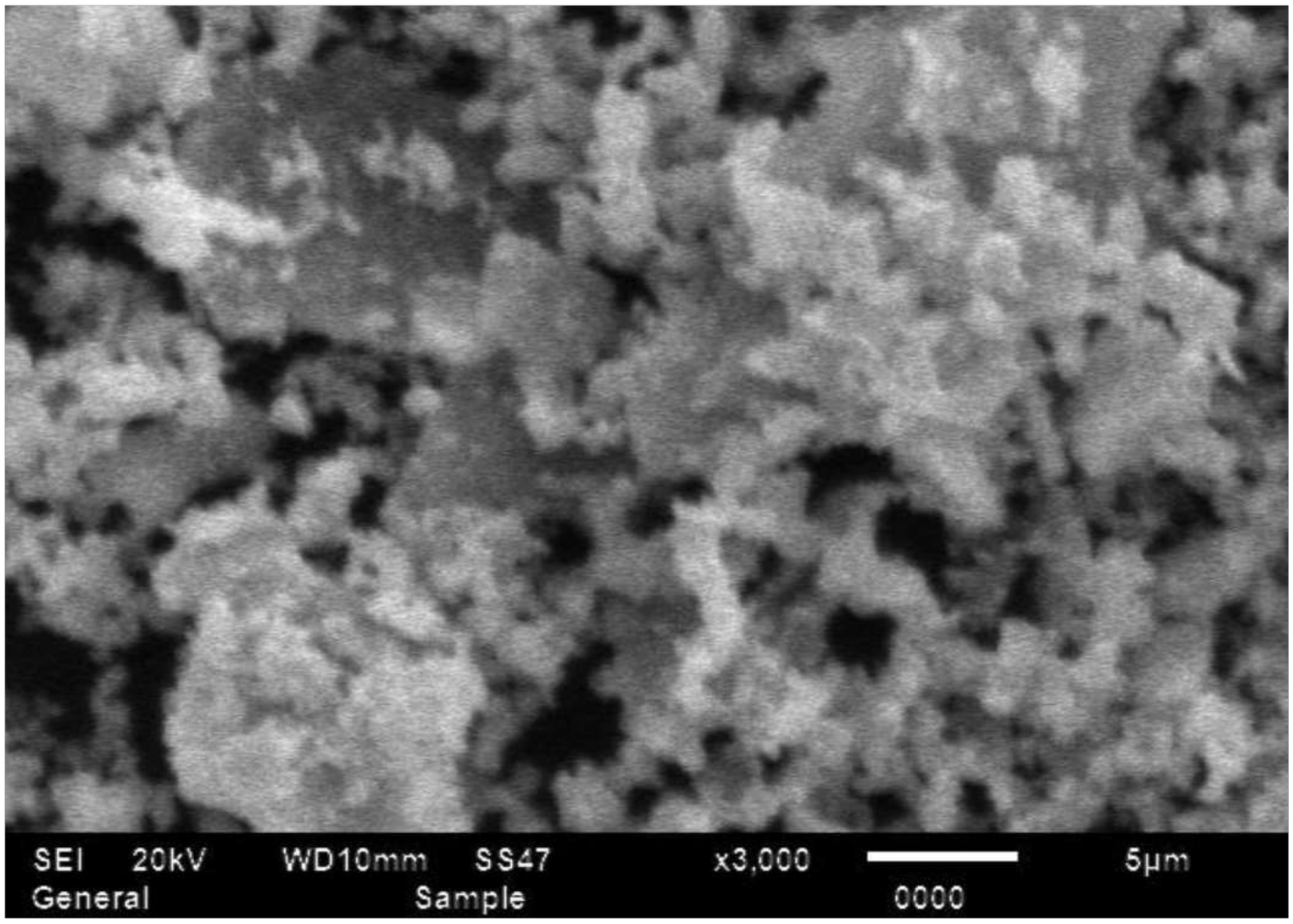

а) 200 есе ұлғайту




ә) 500 есе ұлғайту




б) 1 000 есе ұлғайту




в) 3 000 есе ұлғайту

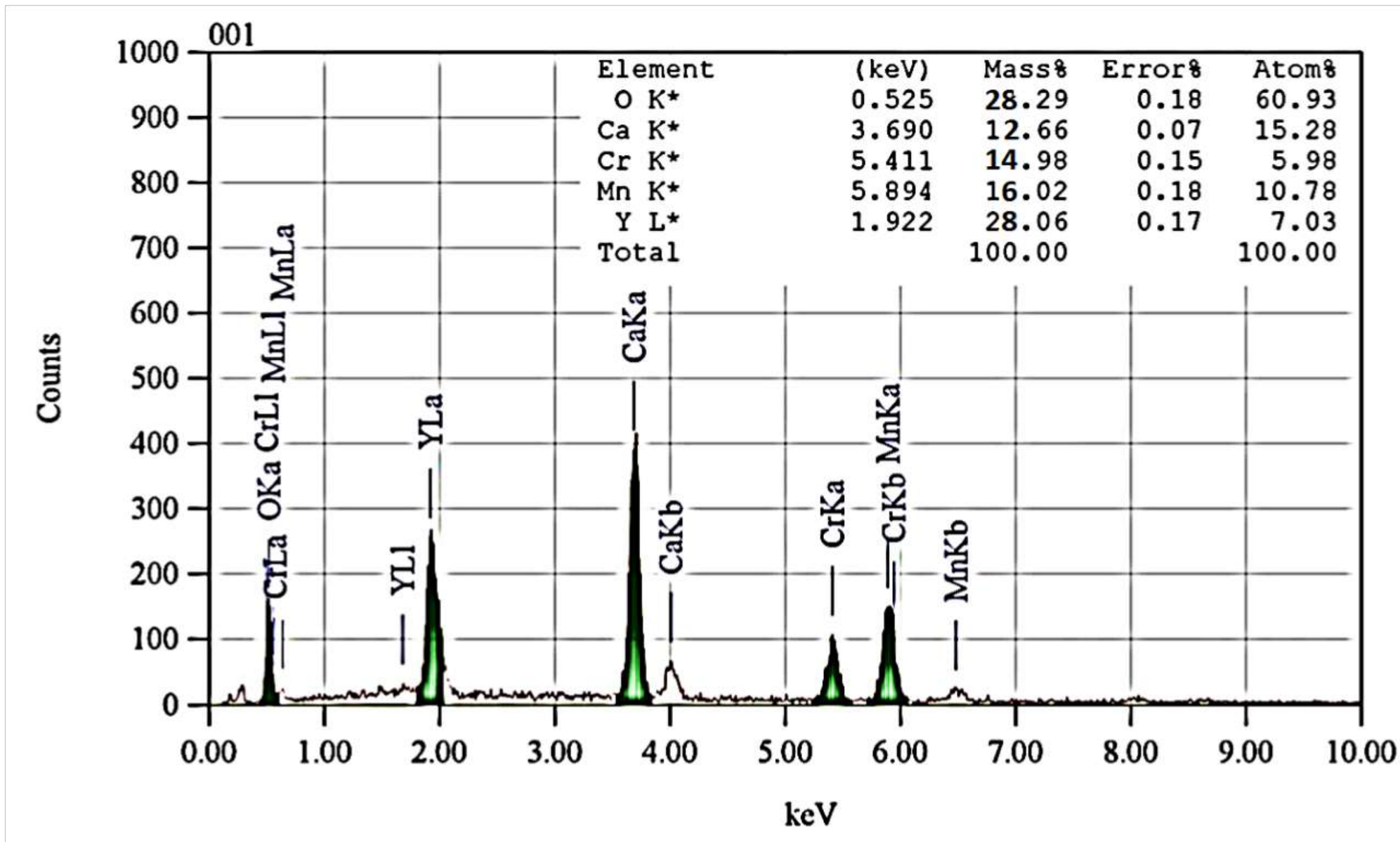
Сурет 29 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ұнтақтарының СЭМ микросуреттері: а) 200-ге ұлғаюы, ә) 500-ге ұлғаюы, б) 1 000-ға ұлғаюы, в) 3 000-ға ұлғаюы

29 - суретте $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ұнтағының жартылай сандық элементтік талдау әдісі көрсетіледі. Жартылай сандық элементтік талдау $YMnO_3$ құрылымында кальций мен хромның болатынын анықтады. Сканерлеуші электронды микроскопта жүргізілген элементтік талдау (сурет 30) элементтердің атомдық үлестері іс жүзінде сәйкес келетінін көрсетті, бұл хром және кальциймен допирленген иттридің хромитті-манганиті – $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ формуласына сәйкес келеді. $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ұнтақтары іс жүзінде монодисперсті болып табылады, бұл синтездеу әдісінің үлкен артықшылығы екендігінің дәлелі болып табылады.

Элементтік талдаудың мәліметтері химиялық құрамның теориялық мәліметтерімен дәлме-дәл сәйкес келетінін көрсетеді.

Кесте 8 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісіне элементтік талдау

| № | Элементтер | Массалық үлесі, % | Атомдық құрамы % |
|---|---|---|---|
| 1 | O K | 28.29 | 57.47 |
| 2 | Cr K | 14.98 | 9.70 |
| 3 | Mn K | 16.02 | 8.10 |
| 4 | Ca L | 12.66 | 10.01 |
| 5 | Y L | 28.06 | 10.05 |
| Массалық, атомдық (%) жалпы саны | | 100.00 | |



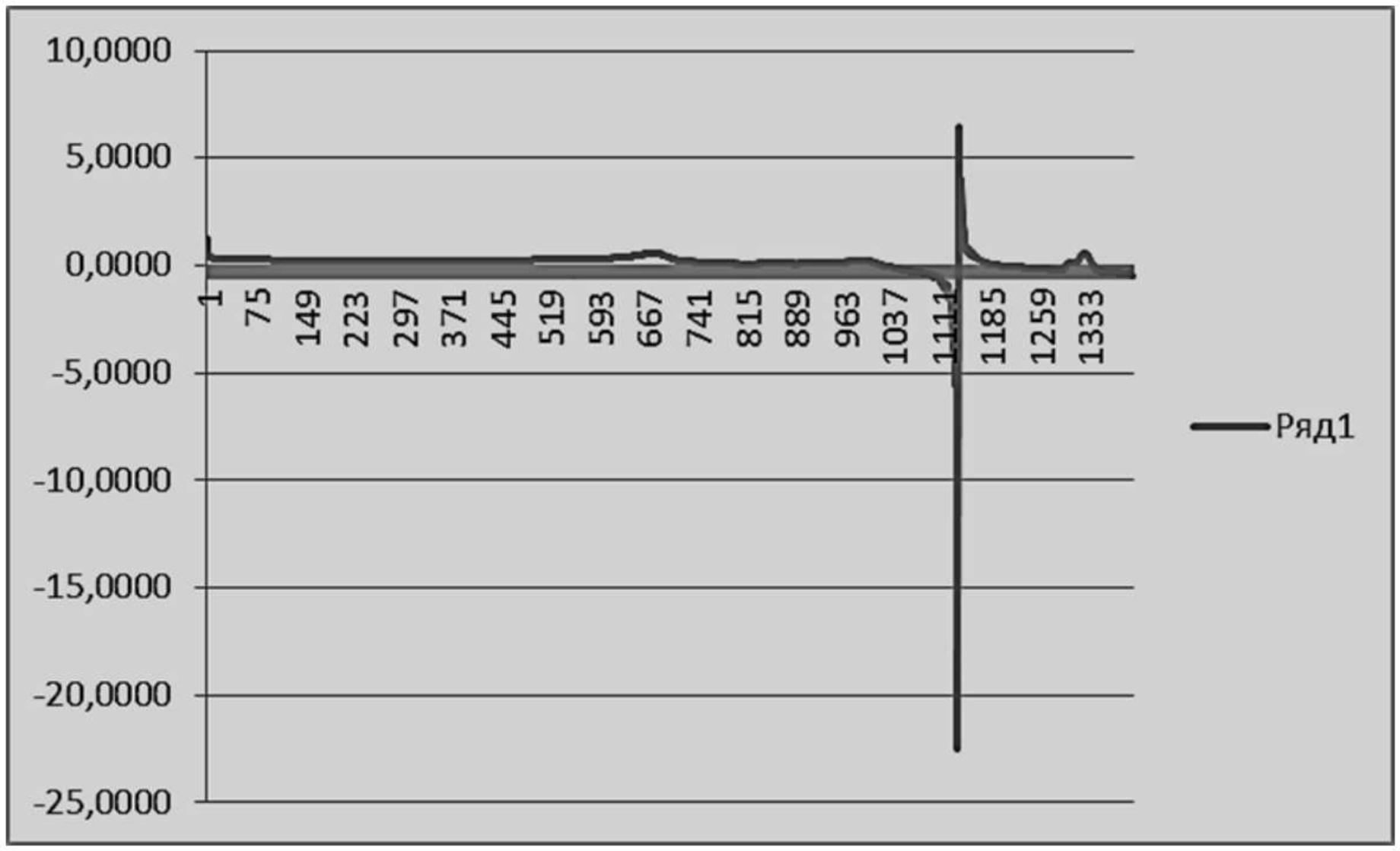

Сурет 30 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ұнтағына жартылай сандық элементтік талдау [141]

Зерттеу нәтижелері бойынша хромитті-манганиттің өлшемі – 5-100 мк. μ аралығында болатынын көрсетті. $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі кристаллиттерінің орташа мөлшері – 41.25 мк. μ, ал СЭМ нәтижесі бойынша орташа мөлшері – 45 мк. μ құрайды. Бұл диссертациялық жұмыстың мақсатына сәйкес зерттеу жұмыстарының дұрыстығын дәлелдейді.

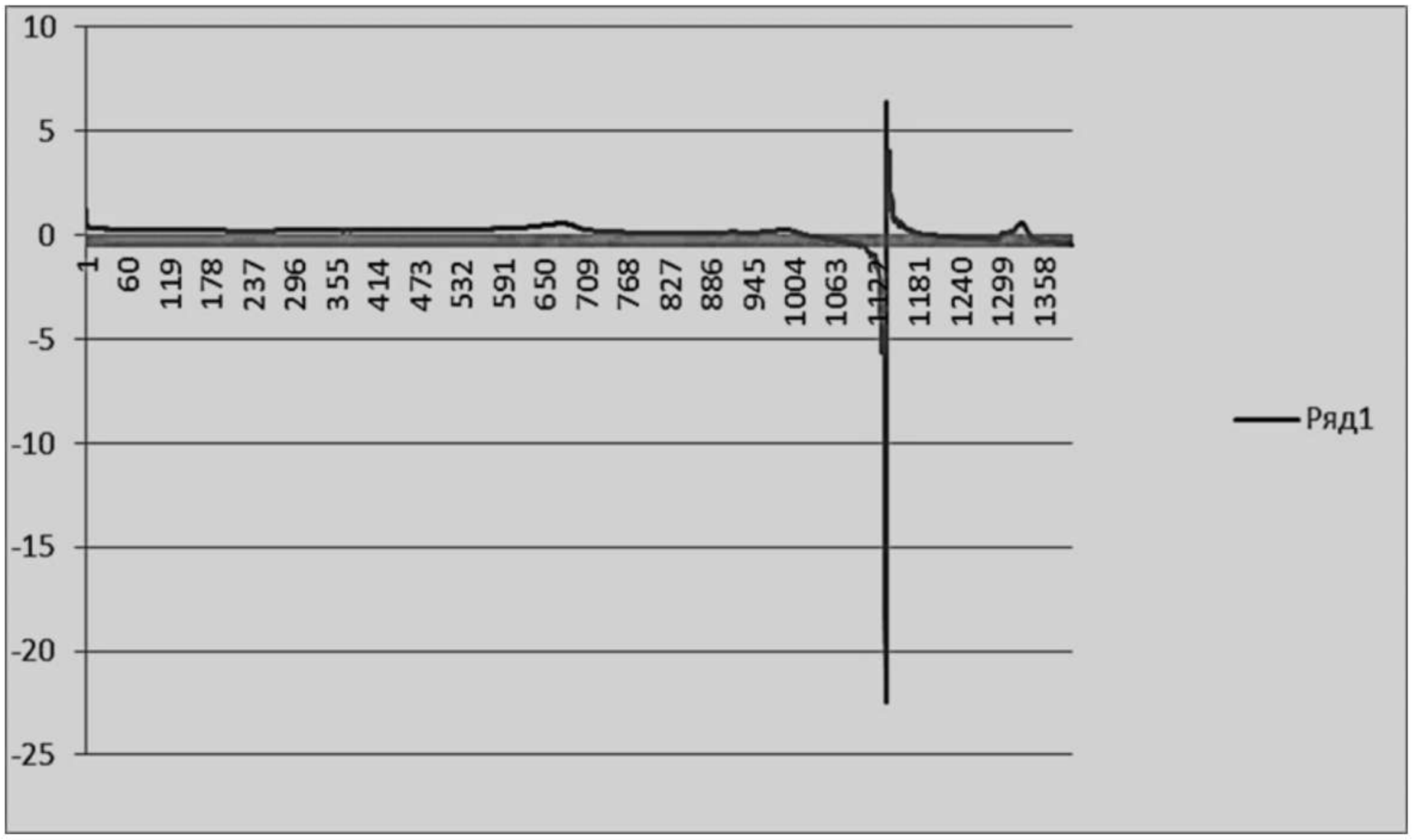
### 3.4 $Y_{0.5}Me_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганиттерінің жылу сыйымдылықтары

$Y_{0.5}Me_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганиттерінің меншікті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі 32.37ºC және 1502.70ºC температура аралығында тұрақты қысым кезінде диференциалды сканерлеуші калориметрия әдісімен зерттелді.

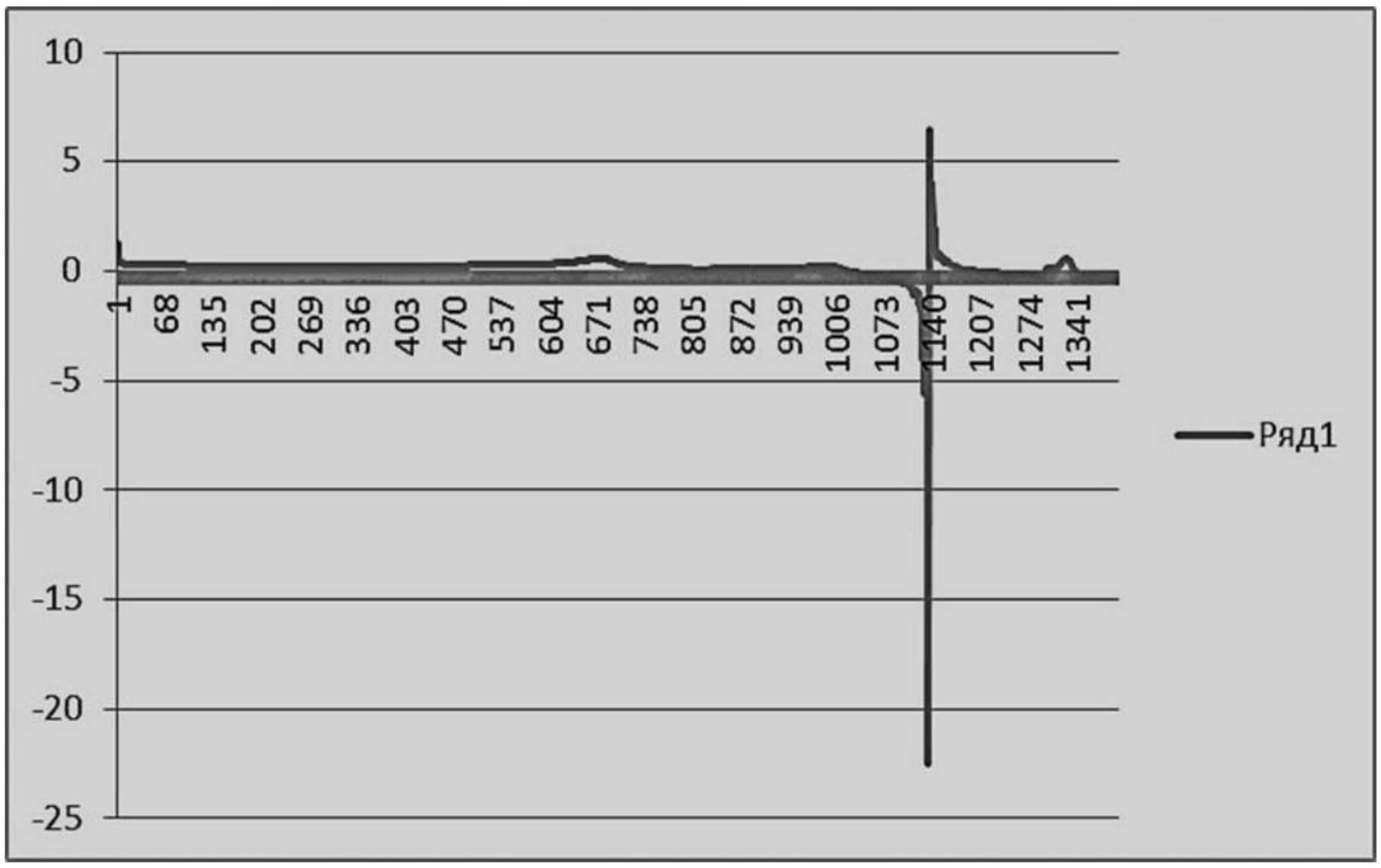
31-34 - суреттерде $Y_{0,5}Me_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганитінің меншікті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігінің дифрактограммасы көрсетілген.



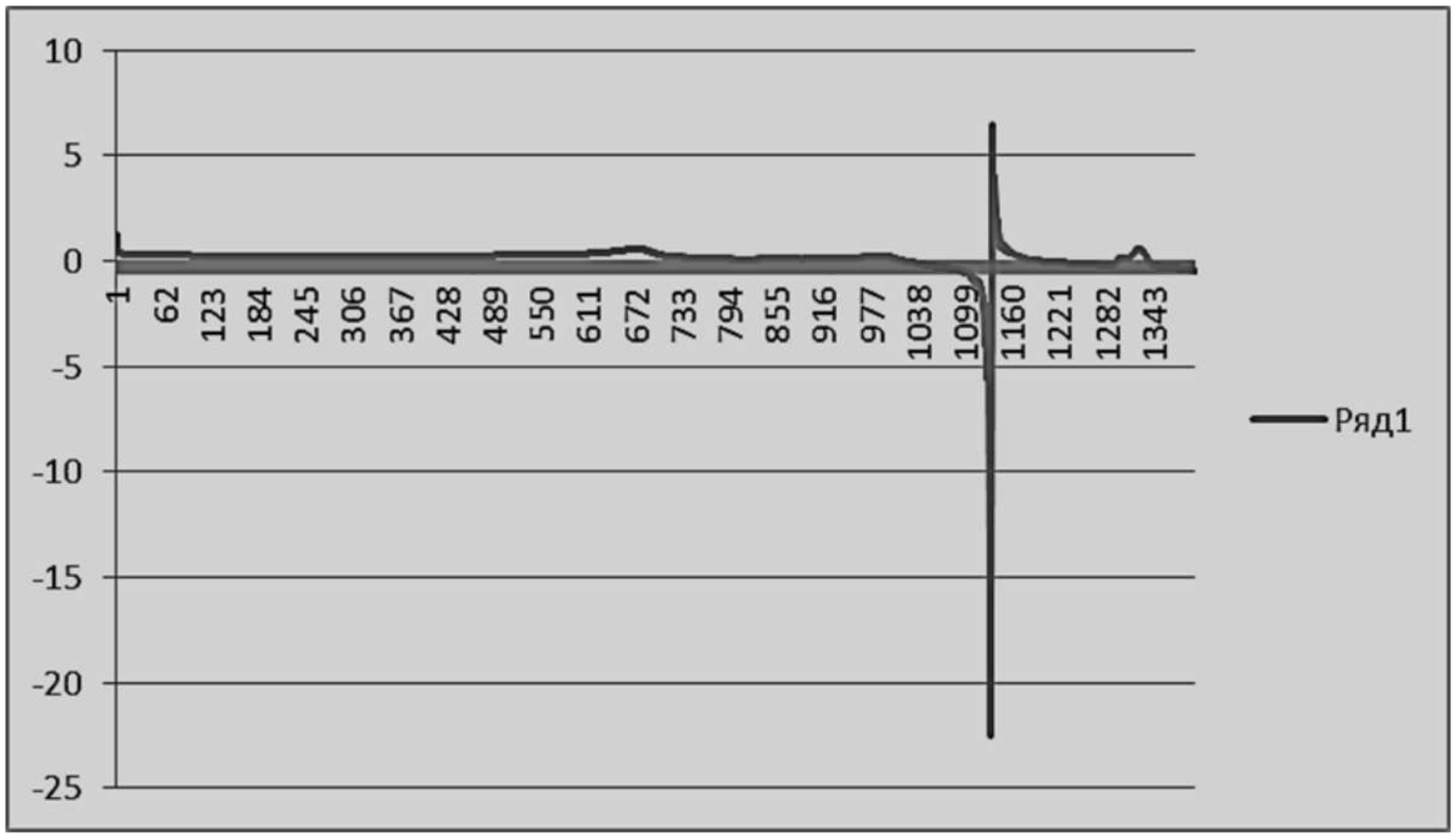

Сурет 31 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ құрамды хромитті-манганитінің меншікті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі




Сурет 32 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ құрамды хромитті-маганиттің меншікті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі [137]




Сурет 33 - $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ құрамды хромитті-манганиттің меншікті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділік диаграммасы [138]




Сурет 34 - $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ құрамды хромитті-манганиттің меншікті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділік диаграммасы [139]

31 - суретте 32.37ºС және 1502.02ºС температура диапазонында зерттеу нәтижесінде $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ хромитті-манганитінің 1111ºС температурада жылу сыйымдылығында секіріс бар екеніндігі анықталды.

32 - суретте 33.20ºС және 1502.7ºС температура диапазонында зерттеу нәтижесінде $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ құрамды хромитті-манганиттің 1121ºС температура диапазонында жылу сыйымдылығының жұтылуы байқалады.

33 - суретте 32.2ºС және 1501.6ºС температура диапазонында зерттеу нәтижесінде $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ құрамды хромитті-манганиттің 1140ºС температура диапазонында жылу сыйымдылығының жұтылуы байқалады.

34 - суретте 32.78º Сжәне 1502.4ºС температура диапазонында зерттеу нәтижесінде $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ құрамды хромитті-манганиттің 1099ºС температура диапазонында жылу сыйымдылығының жұтылуы байқалады.

Кесте 9 - $Y_{0.5}Me_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганитінің 32.37ºС және 1502ºС температура аралығындағы меншікті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігінің деректері

| **Температура** | **Меншікті жылу сыйымдылық** | **Температура** | **Меншікті жылу сыйымдылық** |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| ºС | $Дж·г^{-1}·К^{-1}$ | ºС | $Дж·г^{-1}·К^{-1}$ |
| $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ | | | |
| 32.370647 | 1.2588 | 788.765503 | 0.2144 |
| 63.57909 | 0.2993 | 820.030823 | 0.1561 |
| 95.199966 | 0.2889 | 851.395325 | 0.1184 |
| 126.64595 | 0.2638 | 882.731811 | 0.0818 |
| 158.18718 | 0.2431 | 914.377747 | 0.0933 |
| 189.663818 | 0.2254 | 946.129395 | 0.0950 |
| 221.183914 | 0.2215 | 977.979492 | 0.0999 |
| 252.345017 | 0.2105 | 1009.875122 | 0.1033 |
| 284.000977 | 0.2109 | 1041.543701 | 0.1533 |
| 316.023865 | 0.2184 | 1073.34021 | 0.2482 |
| 347.856873 | 0.2271 | 1116.79834 | -0.0615 |
| 380.097809 | 0.2222 | 1117.832642 | -0.0532 |
| 412.268219 | 0.2237 | 1118.928223 | -0.0696 |
| 444.353027 | 0.2233 | 1200.409546 | -0.8148 |
| 476.201508 | 0.2302 | 1232.088013 | 1.1752 |
| 507.947357 | 0.2383 | 1263.61145 | 0.1841 |
| 539.607117 | 0.2499 | 1295.136841 | -0.0093 |
| 570.973938 | 0.2778 | 1326.509888 | -0.0868 |
| 602.511597 | 0.2837 | 1358.037353 | -0.1583 |
| 633.586975 | 0.2968 | 1389.682373 | -0.1843 |
| 664.774536 | 0.3285 | 1421.158936 | 0.4629 |
| 695.718201 | 0.3959 | 1452.79895 | -0.2630 |
| 726.693665 | 0.5232 | 1484.308228 | -0.3597 |
| 757.863403 | 0.4676 | 1502.02832 | -0.4676 |
| $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ | | | |
| 33.20378 | 0.4752 | 775.973694 | 0.2273 |
| 63.264587 | 0.1781 | 807.204041 | 0.1987 |
| 93.825653 | 0.1776 | 838.633179 | 0.1828 |
| 124.882706 | 0.1752 | 870.019348 | 0.1685 |
| 155.182877 | 0.1684 | 901.80127 | 0.1587 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|
| 9 – кестенің жалғасы | | | |
| 185.696991 | 0.1697 | 933.74884 | 0.1502 |
| 215.706513 | 0.1710 | 965.383423 | 0.1444 |
| 246.084625 | 0.1646 | 997.481323 | 0.1302 |
| 276.610352 | 0.1693 | 1029.259644 | 0.1216 |
| 307.554016 | 0.1805 | 1060.880249 | 0.1173 |
| 338.473816 | 0.1936 | 1092.750732 | 0.1257 |
| 369.297089 | 0.2005 | 1124.65686 | 0.1617 |
| 400.371491 | 0.2019 | 1156.495361 | 0.2572 |
| 431.270691 | 0.2074 | 1188.245728 | 0.1928 |
| 463.287201 | 0.2108 | 1219.973145 | 0.2850 |
| 494.851563 | 0.2163 | 1251.647217 | -0.0920 |
| 526.49707 | 0.2286 | 1283.216919 | -0.0130 |
| 557.862732 | 0.2478 | 1314.803345 | 0.0109 |
| 589.217651 | 0.2548 | 1346.378662 | 0.0184 |
| 620.43158 | 0.2596 | 1378.17749 | 0.0380 |
| 651.540649 | 0.2611 | 1409.698975 | 0.0724 |
| 682.53717 | 0.2653 | 1441.266968 | 0.1314 |
| 713.504517 | 0.2557 | 1473.115845 | 0.2396 |
| 744.669373 | 0.2403 | 1502.709228 | 0.4557 |
| $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ | | | |
| 33.203777 | 0.7023 | 789.592285 | 0.5751 |
| 64.309509 | 0.5758 | 820.718689 | 0.5425 |
| 95.855476 | 0.5876 | 852.205872 | 0.5666 |
| 128.082298 | 0.5858 | 883.812317 | 0.6164 |
| 159.256409 | 0.5698 | 915.618469 | 0.6631 |
| 190.860672 | 0.5679 | 947.468079 | 0.5883 |
| 221.980835 | 0.5726 | 979.268189 | 0.5869 |
| 253.352875 | 0.5741 | 1011.316772 | 0.5610 |
| 285.032623 | 0.5731 | 1042.853516 | 0.5998 |
| 317.013611 | 0.5816 | 1074.782471 | 0.6220 |
| 348.941711 | 0.5838 | 1106.616699 | 0.5685 |
| 381.155884 | 0.5708 | 1138.424316 | 0.5562 |
| 413.286224 | 0.5600 | 1170.301514 | 0.4793 |
| 445.177887 | 0.5558 | 1202.01477 | 0.8273 |
| 476.86615 | 0.5512 | 1233.571045 | -1.2865 |
| 508.559326 | 0.5664 | 1265.430908 | -0.2688 |
| 540.044312 | 0.5777 | 1328.491333 | 0.1163 |
| 571.549011 | 0.6010 | 1360.09668 | 0.1597 |
| 602.721191 | 0.6301 | 1391.825439 | 0.1342 |
| 633.85083 | 0.6365 | 1423.392822 | 0.0004 |
| 664.94989 | 0.6473 | 1455.025391 | -0.1508 |
| 695.872375 | 0.6387 | 1486.802856 | -0.2343 |
| 727.033997 | 0.6226 | 1498.510742 | -0.2663 |
| 758.200195 | 0.6032 | 1501.660278 | -0.2616 |
| $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ | | | |
| 32.78473 | 0.7084 | 789.6775 | 0.0693 |
| 63.92268 | 0.2009 | 821.2802 | 0.0427 |
| 95.32166 | 0.1902 | 852.7264 | 0.0014 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|
| 9 – кестенің жалғасы | | | |
| 127.338 | 0.1796 | 884.6338 | -0.0308 |
| 158.8097 | 0.1725 | 916.231 | -0.0968 |
| 190.1138 | 0.1714 | 947.8348 | -0.1200 |
| 221.5933 | 0.1829 | 979.7197 | -0.1437 |
| 252.9713 | 0.1717 | 1011.608 | -0.2009 |
| 284.8178 | 0.1691 | 1043.542 | -0.2652 |
| 317.0358 | 0.1746 | 1075.514 | -0.2932 |
| 348.9045 | 0.1893 | 1107.33 | -0.2996 |
| 380.9067 | 0.1932 | 1139.14 | -0.3456 |
| 413.1675 | 0.2006 | 1170.836 | -0.1027 |
| 445.0442 | 0.2052 | 1202.241 | 0.9942 |
| 477.0981 | 0.2069 | 1233.813 | 1.2706 |
| 508.7949 | 0.2045 | 1265.584 | 0.3094 |
| 540.3638 | 0.2064 | 1297.117 | -0.0151 |
| 571.8201 | 0.2115 | 1328.767 | -0.1125 |
| 603.1105 | 0.2095 | 1360.347 | -0.1863 |
| 634.2285 | 0.2026 | 1391.835 | -0.0525 |
| 665.1551 | 0.1844 | 1423.401 | 0.0721 |
| 695.9747 | 0.1519 | 1455.083 | -0.1549 |
| 727.1924 | 0.1114 | 1486.665 | 0.4244 |
| 758.2379 | 0.0827 | 1502.433 | 1.0834 |

$Y_{0.5}Me_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганиттерінің меншікті жылу сыйымдылығы 1099-1140 ºС температура аралығында байқалды. Бұл ішкі құрылымның тұрақтылығын және зерттелетін үлгінің полиморфты түрлендірулерінің болуын дәлелдейді [137-139].

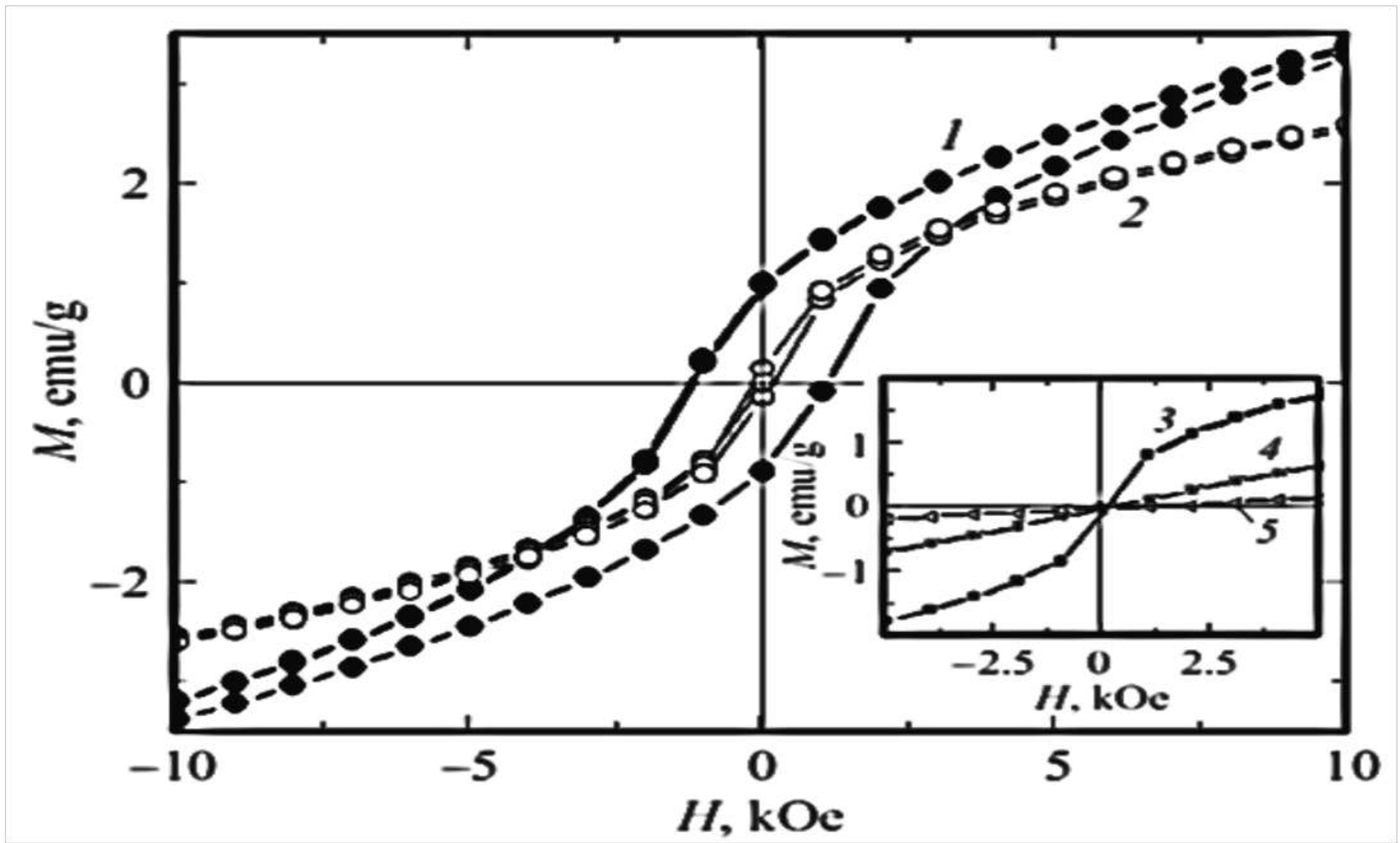
### 3.5 Жаңа синтезделген күрделі хромитті-манганитттердің әртүрлі магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігі

Үлгілерге MPMS негізгі жүйесі – сезімталдығы $1 \times 10^{-8}$ электромагниттік бірлікке ие SQUID магнитометрінде зерттеу жүргізілді. Температура диапазоны 1.9-ден 300 К-ге дейін және 0-50 кОе әртүрлі магнит өрістерінде $Y_{0,5}Me_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганиттердің темпаратураға тәуелділіктері анықталды. Үлгілердің ұзындығы 40 мм және диаметрі 9 мм цилиндрлік камераға орналастырылады, онда магнит өрісі мен температура бойынша біркелкілігі қамтамасыз етіледі.

#### 3.5.1 $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының әртүрлі магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігі

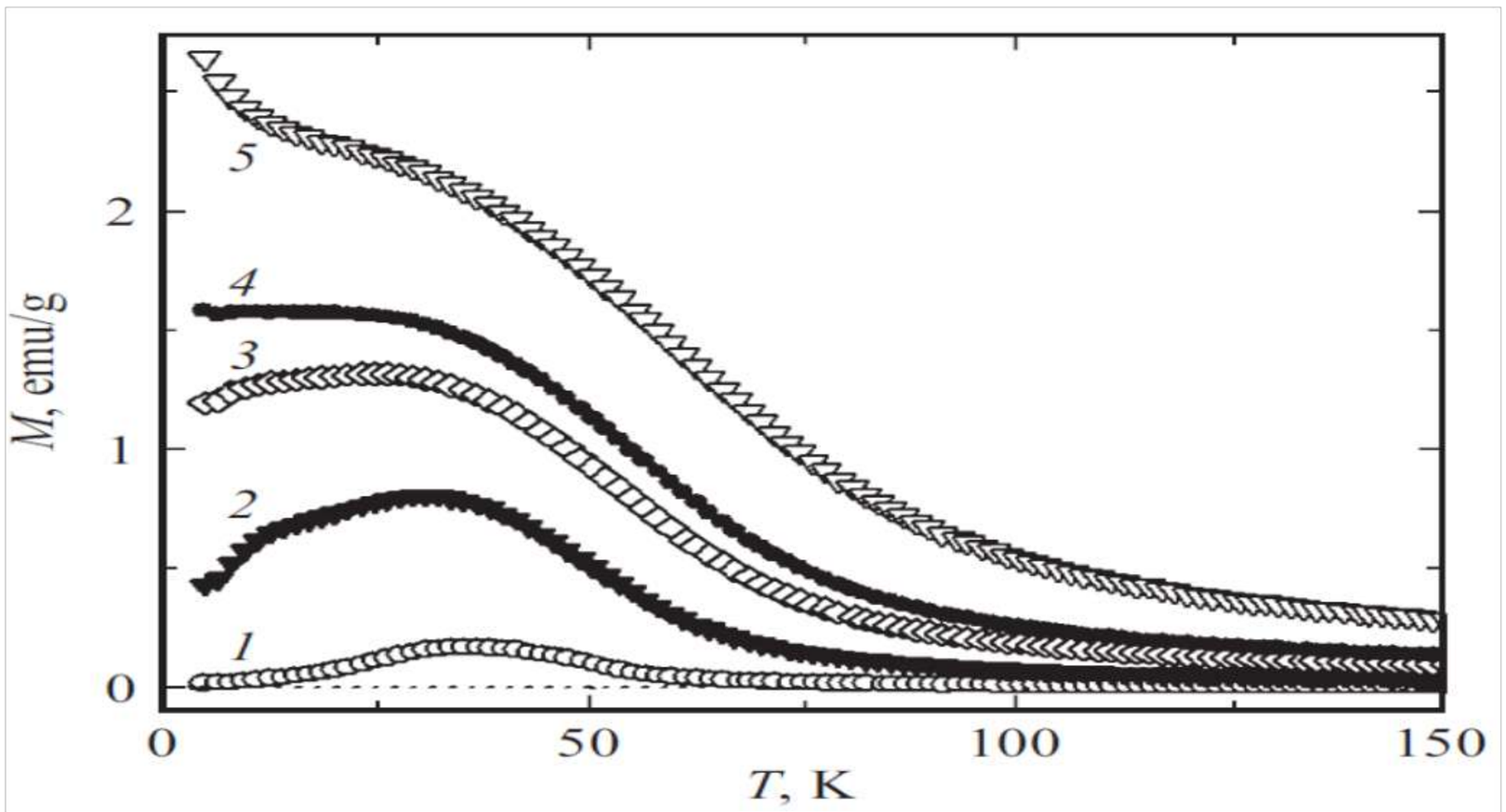
Магнитостатикалық өлшеулер нәтижесінде төменгі температурада магниттелудің гистерезис тұзақтары байқалатыны анықталды (сурет 35). 30 К төменгі температурада гистерезис тұзағы ашық, бірақ $H \geq 50$ кОе өрістеріне дейінгі магниттелудің қанықтылығына қол жеткізілмейді. $T > 35$ К температурасында магниттелу қисығы бейгистерезисті және парамагнитті

қасиетке ие, өлшену температурасына байланысты тәуелді түзу сызықты болады. Үлгіні M(T) қыздыру арқылы алынған магниттелудің температуралық қисықтары бастапқты зерттеулеріне байланысты: магнит өрісінде (FC) немесе нөлдік магнит өрісінде (ZFC) салқындату режимінде жүреді. Төменгі магнит өрістеріндегі ZFC режимінде T ≈ 35 K температурасында максималды M (T) тәуелділікте болады. Шамамен 2.5 кОе өрістерінде магниттелудің төменгі температурасында «құйрық» пайда болады, оның нақты салмағы өлшеу өрісінің жоғарылауымен артады [143].




Сурет 35 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ поликристалының магниттелуінің өріске тәуелділігі: 170 K, T = 4.5, 25, 35, 75 – ға сәйкес 1, 2, 3, 4, 5 қисықтары

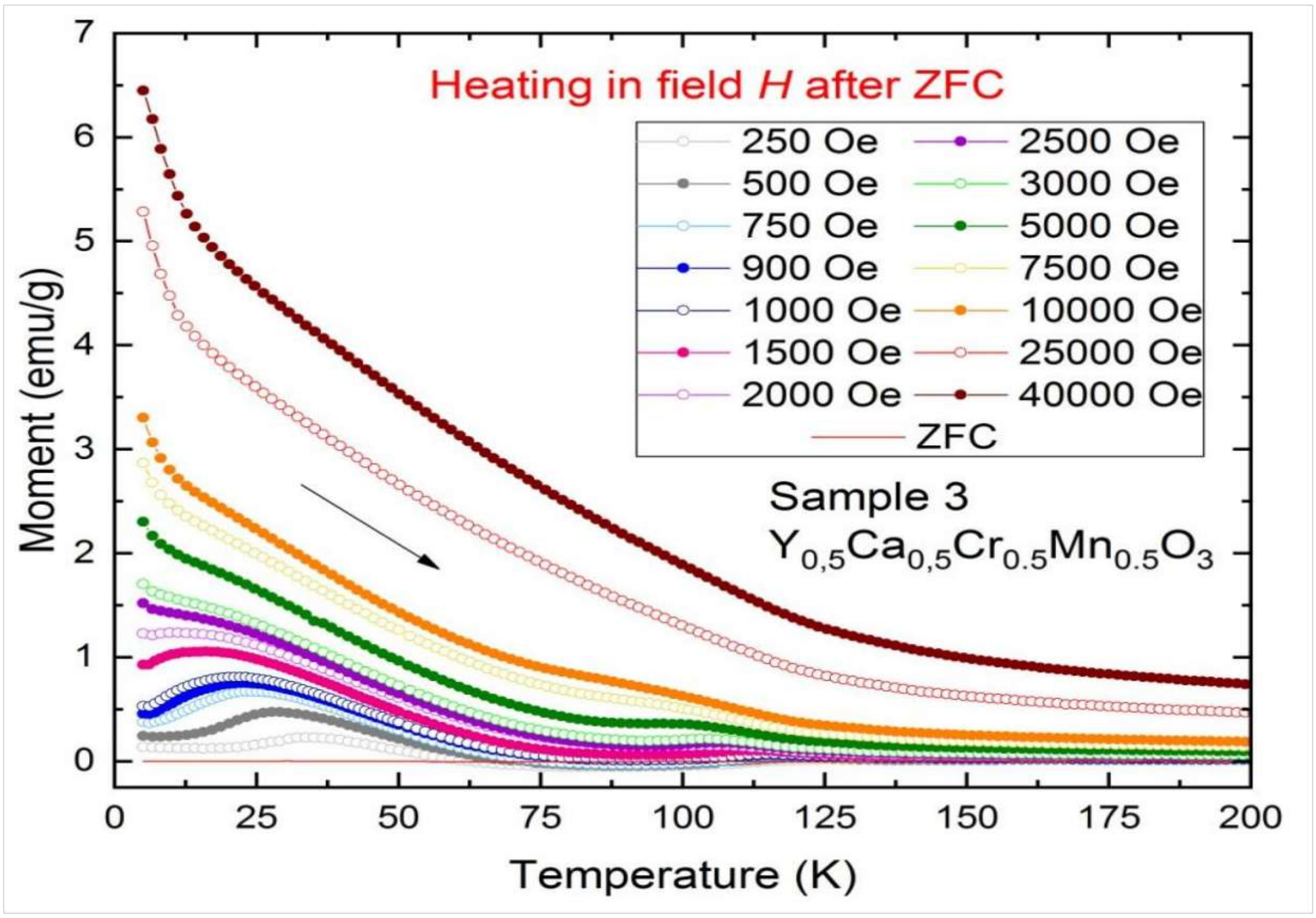
Жоғары өлшеу өрістерінде максималды тегіс келеді, ал H > 40 кОе өрістерінде ол іс жүзінде көрінбейді (сурет 36).




Сурет 36 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ поликристалының магниттелуінің өріске тәуелділігі: 7.5 kOe, H = 0.15, 1.0, 2.5, 3.5-ке сәйкес 1, 2, 3, 4, 5 қисықтары

Қазіргі таңдағы әдебиеттерде аралас құрамды жаңа хромитті-манганиттерді зерттеу бойынша деректер іс жүзінде жоқ, ал қолда бар деректер лантанды қосылыстарға жатады [143]. Лантан-стронций манганиттерінде фазалық диаграммаға сәйкес x = 0.5 концентрациясы ферромагнитті фаза мен антиферромагитті фаза арасындағы шекара болып табылады. Сондықтан хром иондарының енгізілуі және кристалиттердің мезоскопиялық деңгейіне өтуі ферромагнеттік-антиферромагнетикалық фазалық ауысудың шекарасын сол немесе келесі бір бағытқа ауыстыра алады. Монокристалды манганиттер үшін, ұяшықтық әсерлесу мен ұяшықаралық әсерлесудің ішінде үлкен айырмашылық болады. Біздің жағдайда кристаллиттердің орташа мөлшері (≈10.3 мк. μ) өте үлкен мәнге ие. Мұнда кристаллиттер ішіндегі магниттік тәртіппен қатар кристалиттер ішіндегі алмасумен салыстыруға болатын кристалааралық алмасу әрекеттестігі жүреді, содан кейін өзара әрекеттесудің бәсекелестігі жүреді. Үлкен магнит өрістеріндегі төменгі температурада магниттелу құйрығының болуы суперпарамагнитті ішкі жүйенің болуын көрсетеді және [143] жұмысында көрсетілгендей, әлсіз магнит өрістерінде бір реттілікпен La−Sr−Mn-Cr жүйесінде спин-шыныға ұқсас (Cr аз мөлшерде) жүреді. Бұл түйіршіктер ферромагнитті кеңістікте кездейсоқ бағытталған және түйіршіктер арасында антиферромагнитті өзара әрекеттесу бар деп санауға негіз береді. Бұл жағдайда кристаларалық алмасу әрекеттестігі кристалішіліктен аз болуы керек. Мұндай жүйеде кристаларалық өзара әрекеттесулер арасындағы бәсекелестік болатыны анық. Содан кейінгі шағын магнит өрістерінде магниттелу $H \leq H_{EX}$, (мұндағы $H_{EX}$ - кристаларалық өзара әрекеттесудің алмасу өрісі), ферромагнитті кристалиттердің магниттік моменттерінің айналуымен анықталады, ал мұнда магниттелу әрекеті спин-шыныға ұқсас (35 - сурет, 1, 2 қисықтар) келеді. Жоғары магнит өрістеріндегі реттіліктер ($H > H_{EX}$) кристалға қарсы антиферромагниттік өзара әрекеттесуді жеңіп және кристалиттердің магниттік моменттерін сыртқы магнит өрісінің бағыты бойынша бұру арқылы анықталады (35 - сурет, 3, 4 қисықтар). Күшті магнит өрістеріндегі магниттелу ішінара магниттік анизотропиялардың ішіндегі ең күшті өзара әрекеттесу орын алады (35 - сурет, 5 қисықтар). Белгілі болғандай [144], нанобөлшектердегі және поликристалды күйдегі хромитті-манганиттер бөлшектерінің ядросы беткі қабықпен қоршалған кезде кеңістікте біртекті болмайды, олар, әдетте құрамы әртүрлі, тіпті құрылымы да басқа болуы мүмкін. Содан кейінгі өзара әрекеттесетін бөлшектердің ансамблін екі фазалы (ішкі көлем және қабық) магниттік жүйе ретінде елестетуге болады.

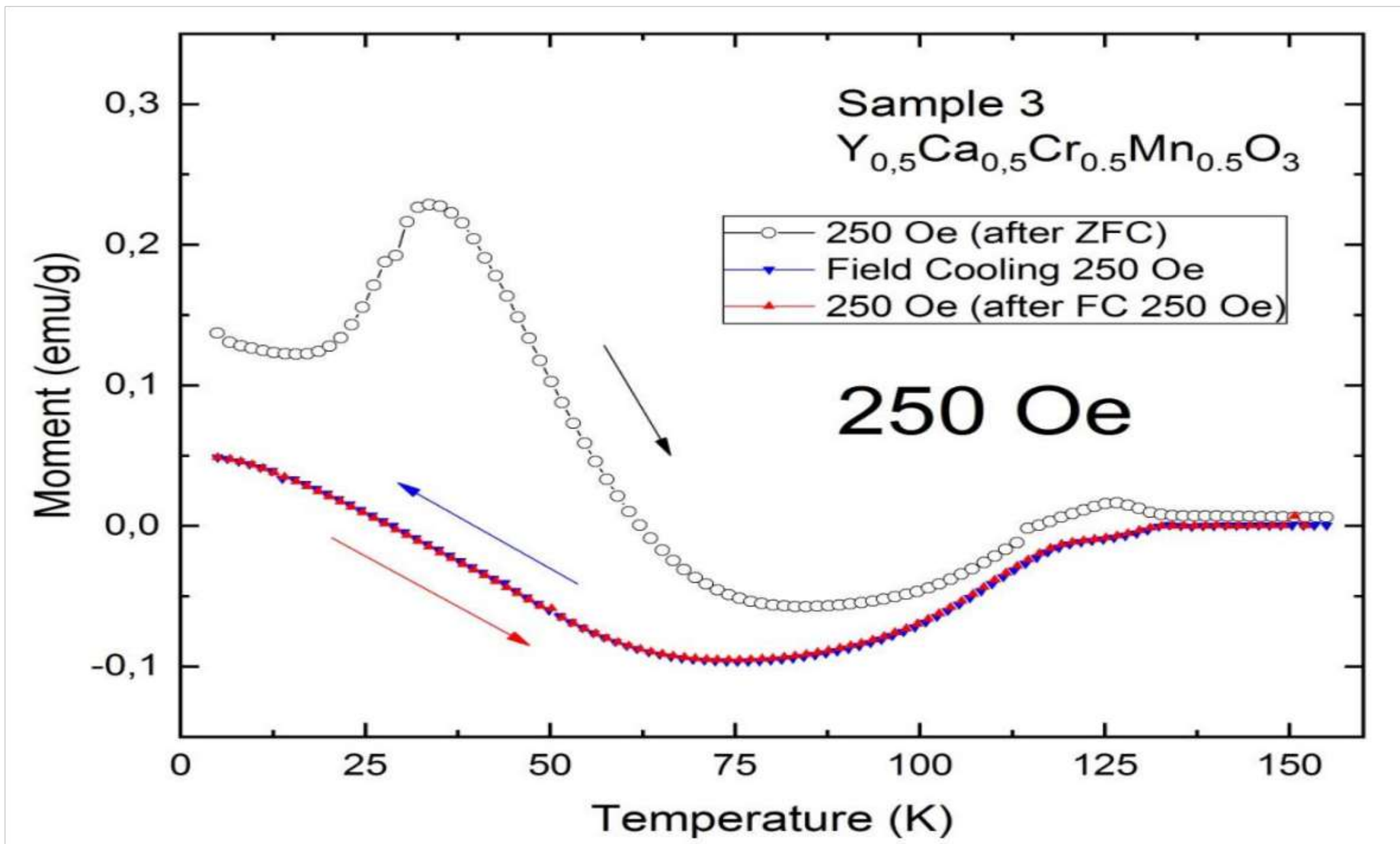
### 3.5.2 $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының әртүрлі магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігі



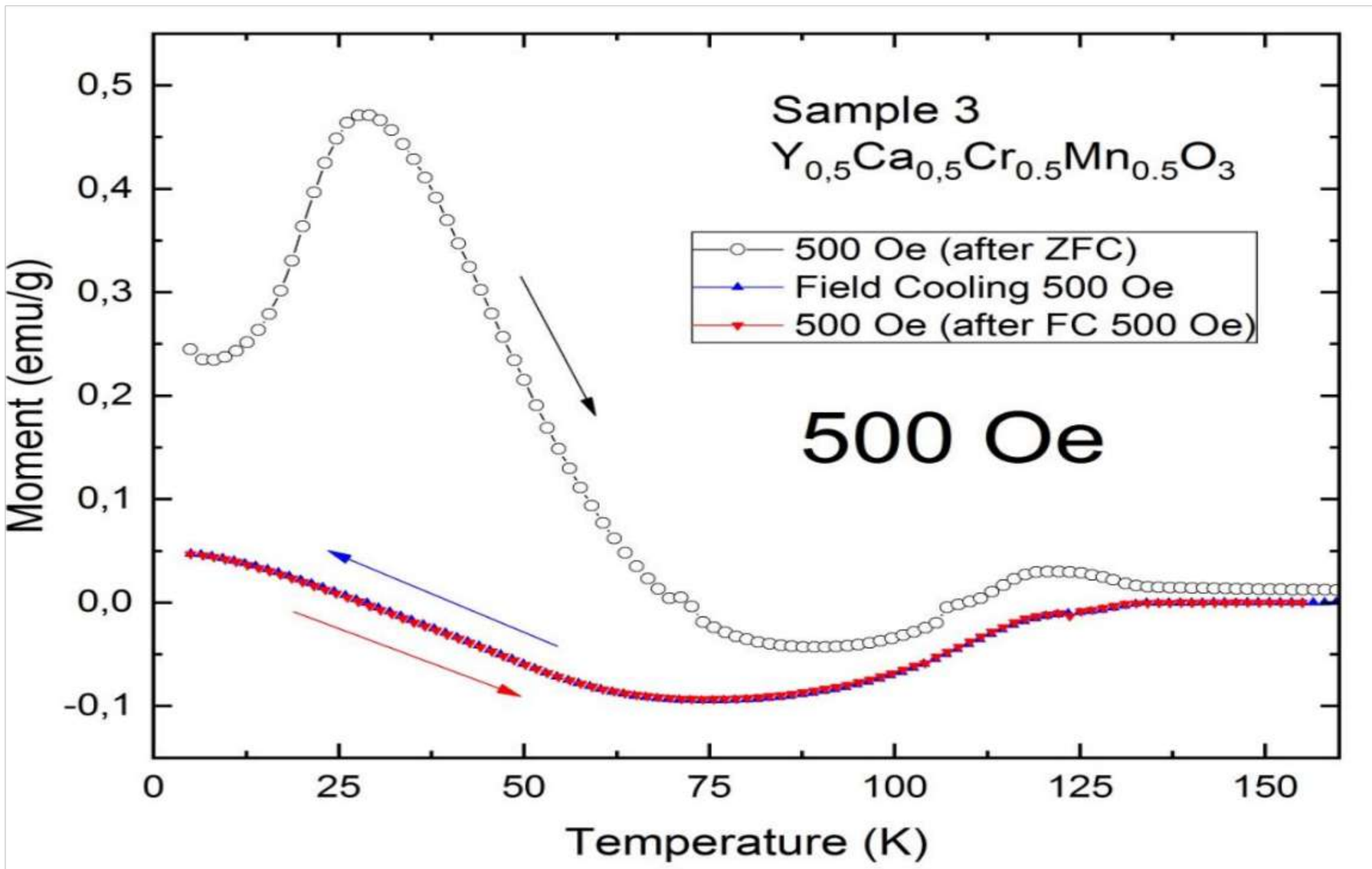

Сурет 37 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі үшін ZFC-ден кейін H өрісінде қыздыру кезіндегі термиялық магниттелу қисығы

37 - суретте $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі үшін ZFC-ден кейін 40 000 - 250 Oe өрістерінде 200-2 K температура диапазонында қыздыру кезіндегі термиялық магниттелу қисықтары келтірілген. $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі қисығында температураға тәуелділігін келесіден аңғаруға болады: 40 000 - 25 000 Oe магнит өрісі жағдайында T = 200-136 K температура аралығында магнит өрісі бір қалыпты жүреді, T = 120-2 K температура аралығында үздіксіз жоғарылайды. 40 000 Oe магниттік өрісіндегі аралықта – 6.5 emu/g, ал 25 000 Oe магниттік өрісі жағдайында – 5.3 emu/g магниттік моментке ие болады. 10 000 Oe магниттік өрісі жағдайында T = 200-125 K температура аралығында магнит өрісі бір қалыпты жүреді, ал T = 115 K температурада баяу жоғарылап, T = 75 K ге дейін қайта баяу төмендейді, содан соң T = 70-2 K температура аралығында бірден үздіксіз жоғарылағанда, магниттік момент 3.4 emu/g тең болады. 5 000 Oe магниттік өрісі жағдайында T = 200-120 K температура аралығында магнит өрісі бірқалыпты жүреді, T = 115 K температурада әлсіз жоғарылап, T = 90 K-ге дейін қайта төмендеуі байқалады. T = 75-2 K температура аралығында үздіксіз жоғарылағанда – 2.4 emu/g магниттік моментке тең. 3 000-2 000 Oe магниттік өрісі жағдайында T = 200-115 K температура аралығында магнит өрісі бірқалыпты жүреді, T = 110 K температурада әлсіз жоғарылап, T = 75 K-ге дейін қайта төмендеуі байқалады.

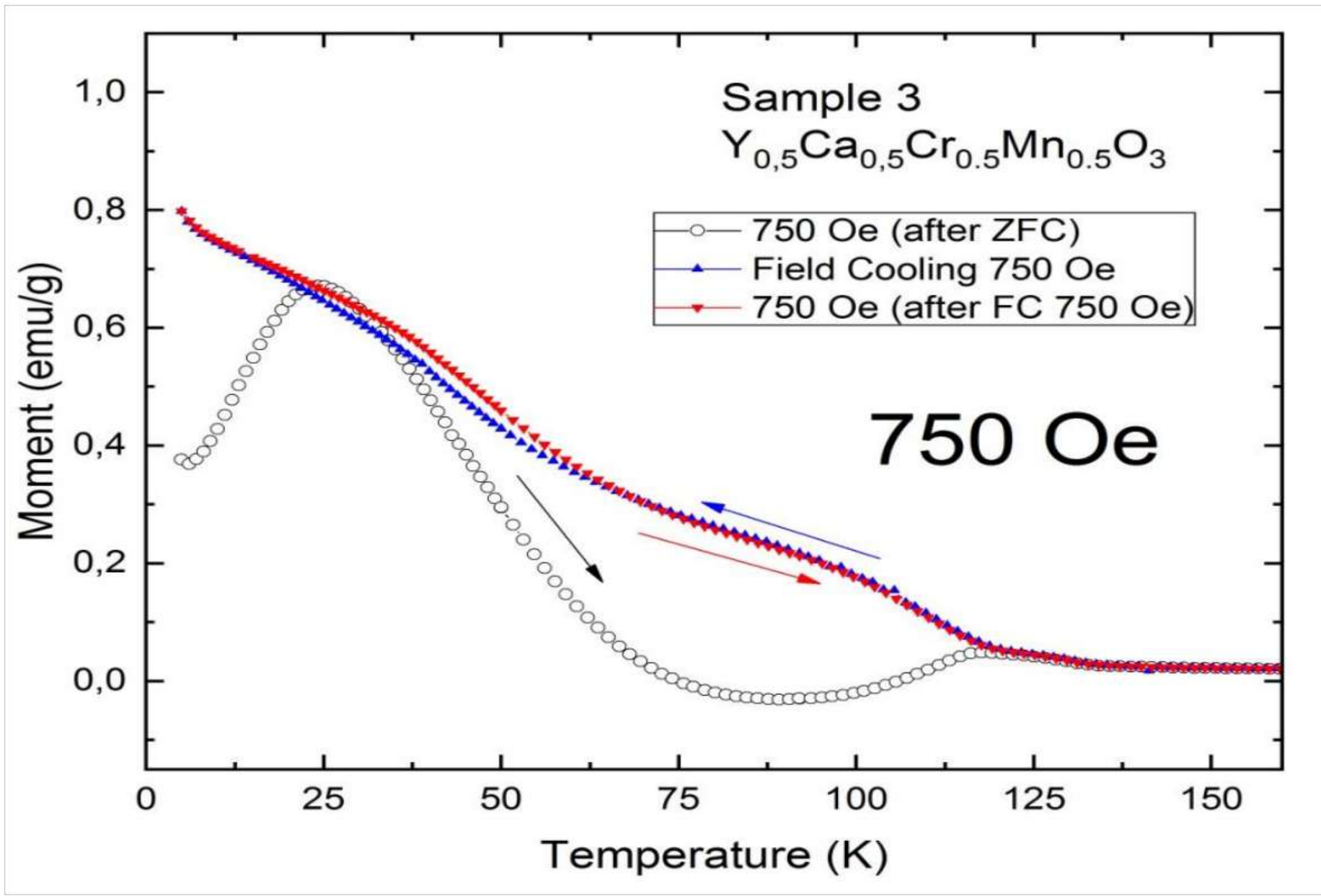
T = 65-2 К температура аралығында үздіксіз жоғарылағанда, 3 000 Ое магниттік өрісіндегі аралықта – 1.7 emu/g, 2 500 Ое магниттік өрісі жағдайында – 1.5 emu/g, 2 000 Ое магниттік өрісі жағдайында – 1.2 emu/g магниттік моментке ие. 1 500 Ое магниттік өрісі жағдайында T = 200-75 К температура аралығында магнит өрісі бірқалыпты жүреді, T = 70-20 К температурада үздіксіз жоғарылайды, содан соң T = 15-2 К-ге дейін қайта төмендегенде магниттік момент – 0.9 emu/g тең. 1 000-750 Ое магниттік өрісі жағдайында T = 200-75 К температура аралығында магнит өрісі бірқалыпты жүреді, T = 50-25 К температурада үздіксіз жоғарылайды, ал T = 20-2 К-ге дейін қайта төмендегенде 1 000 Ое магниттік өрісіндегі аралықта – 0.6 emu/g, 900 Ое магниттік өрісі жағдайында – 0.5 emu/g, 750 Ое магниттік өрісі жағдайында – 0.4 emu/g магниттік моментке ие. 500 Ое магниттік өрісі жағдайында T = 200-65 К температура аралығында магнит өрісі бірқалыпты жүреді, T = 70-20 К температурада үздіксіз жоғарылап, T = 60-20 К-ге дейін қайта төмендейді, содан соң T = 20-20 К бірыңғай тегіс жүреді. Бұл сәтте магниттік момент – 0.3 emu/g тең. 250 Ое магниттік өрісі жағдайында T = 200-60 К температура аралығында магнит өрісі бірқалыпты жүреді, T = 60-35 К температурада үздіксіз жоғарылап, T = 30-20 К аралығында қайта төмендейді, T = 20-2 К-де бірыңғай тегіс болғанда, магниттік момент – 0.2 emu/g тең. 10 000 Ое магниттік өрісі жағдайында Неель температурасына ($T_N$=115 К) сәйкес бұл аралықта – 0.5 emu/g, ал 7 500 Ое магниттік өрісі жағдайында – 0.45 emu/g, 5 000 Ое және 2000 Ое магниттік өрісі жағдайлары аралығында – 0.3 emu/g, 1 500 Ое және 250 Ое магниттік өрісі жағдайлары аралығында – 0.1 emu/g магниттелуі байқалады (38-42 суреттер). ZFC жағдайында $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі магниттік қасиетін жоғалтып, парамагнитке айналады, бұл ретте екінші ретті фазалық ауысу орын алады.



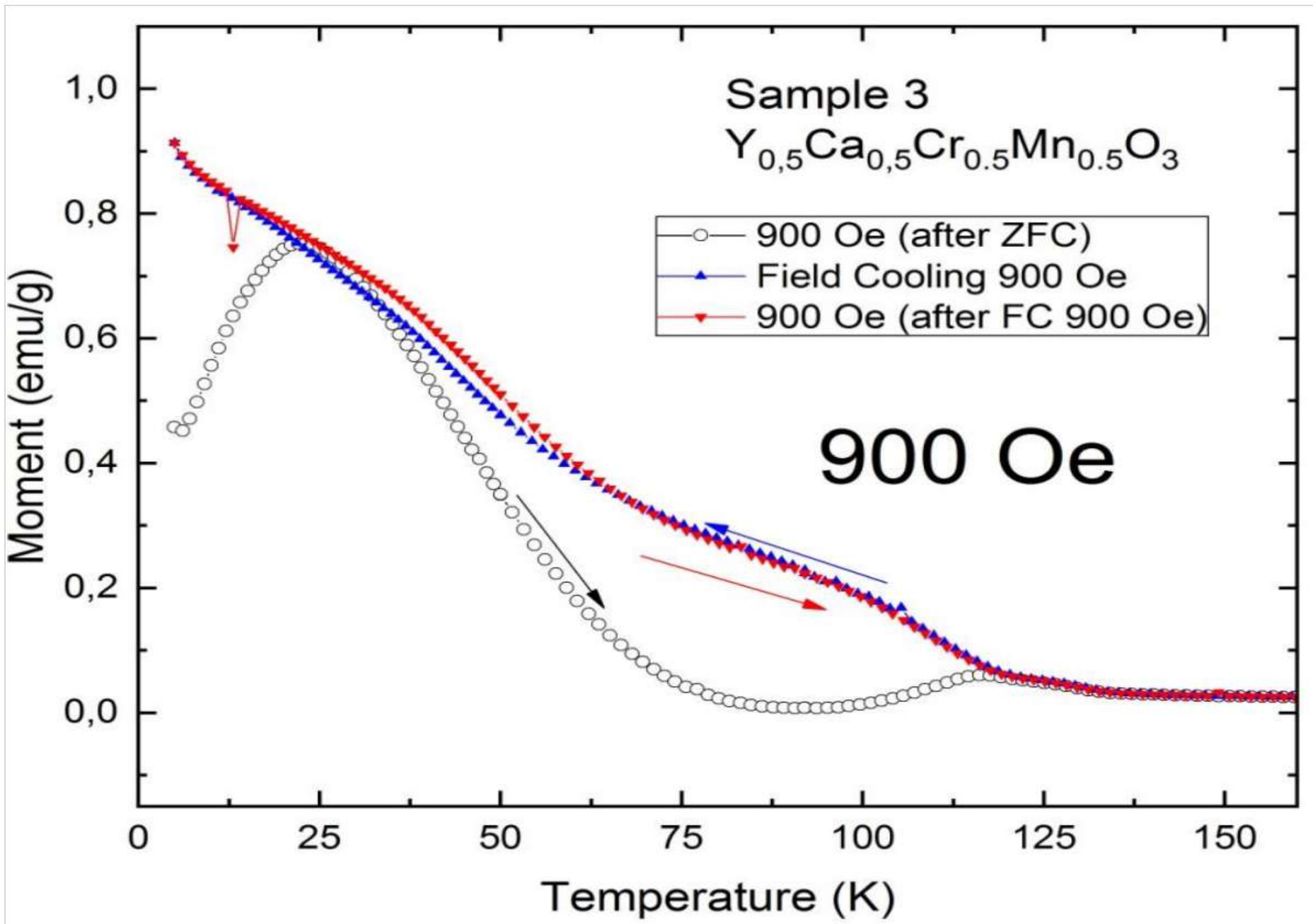

Сурет 38 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының (250 Ое) өрісте салқындату кезіндегі магниттік моментінің температураға тәуелділігі (0 және 150 К)



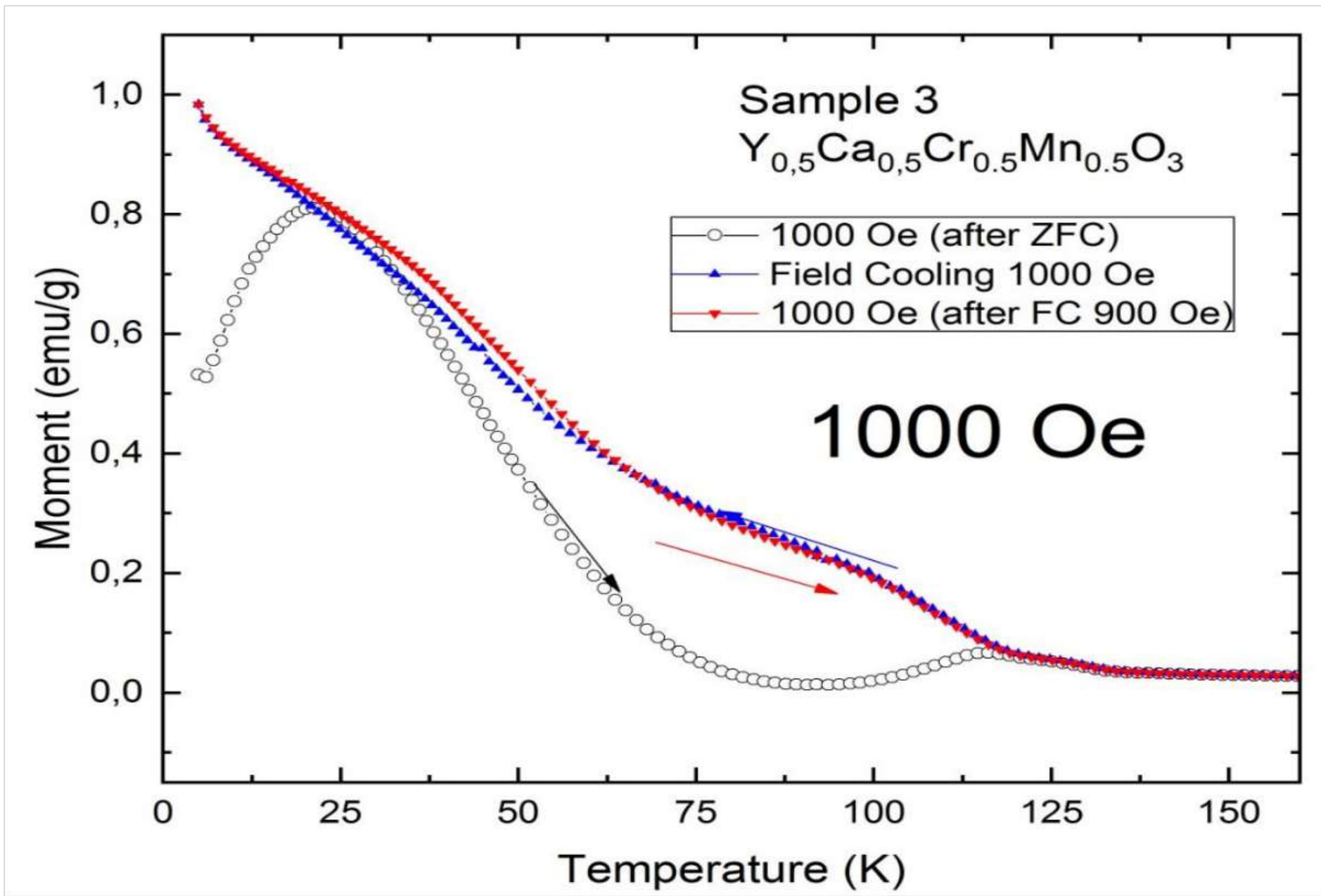

Сурет 39 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының ( 500 Oe) өрісте салқындату кезіндегі магниттік моментінің температураға тәуелділігі (0 және 150 К)




Сурет 40 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының (750 Oe) өрісте салқындату кезіндегі магниттік моментінің температураға тәуелділігі (0 және 150 К)



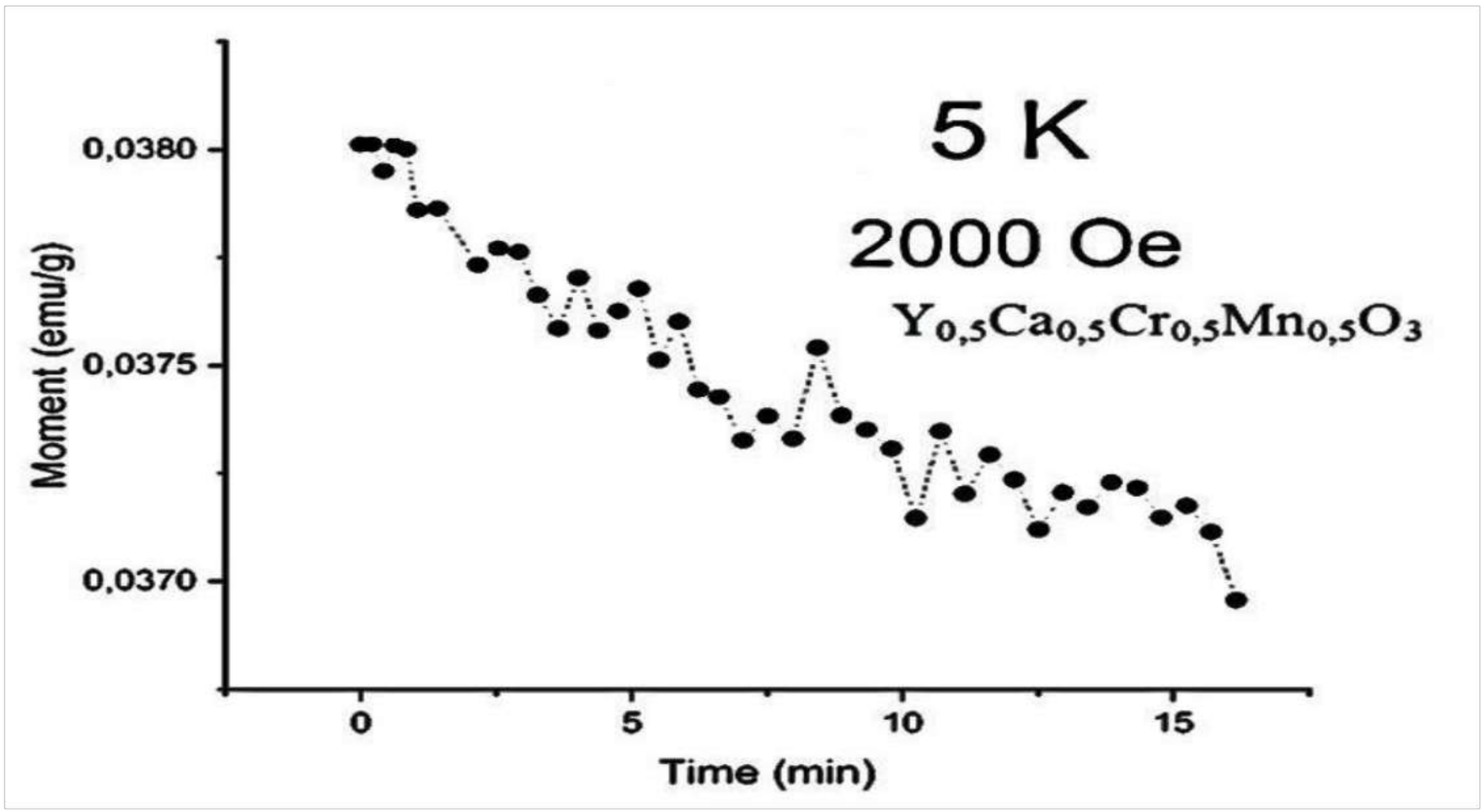

Сурет 41 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының (900 Oe) өрісте салқындату кезіндегі магниттік моментінің температураға тәуелділігі (0 және 150 К)



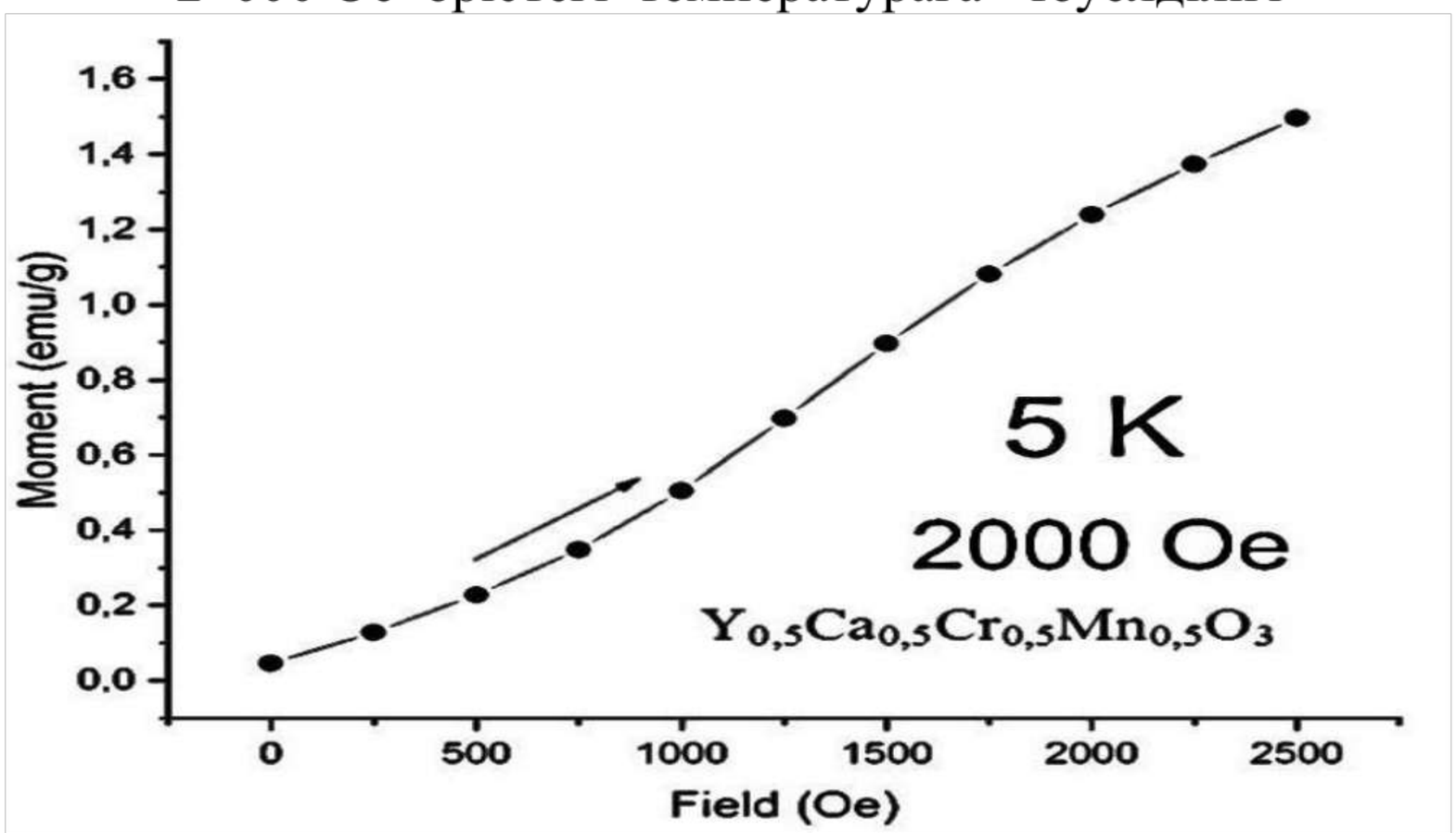

Сурет 42 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының (1 000 Oe) өрісте салқындату кезіндегі магниттік моментінің температураға тәуелділігі (0 және 150 К)

Магниттік моменттің температуралық және өрістік жағдайы 130 К температурадан төмен болуы алдыңғы зерттелу тарихына байланысты. Бастапқы бірдей температурада және бірдей қолданылатын өрісте температураға тәуелділік әртүрлі болады. Сонымен қатар, бастапқы моментте оң және теріс болуы да мүмкін.

Біріншіден, 43 - суретте өрістің басқа бағытқа өзгеруіне әрдайым жауап алмайтындығы анықталды. Егер сынама өріссіз салқындатылған болса, температурасы Т = 200-5 К-ге дейін және одан 2 000 Ое өрісі берілген болса, онда магниттік моменті аз болады (шамамен 0.038 emu/g). Сонымен қатар, уақыт өте келе магниттік моменттің кішігірім әлсіреуі байқалды (44 сурет). Егер сыртқы өрісті 250 Ое қадамымен бірте-бірте ұлғайтса, онда 2 000 Ое кезінде – 1.2 emu/g дейін өседі (сурет 44).

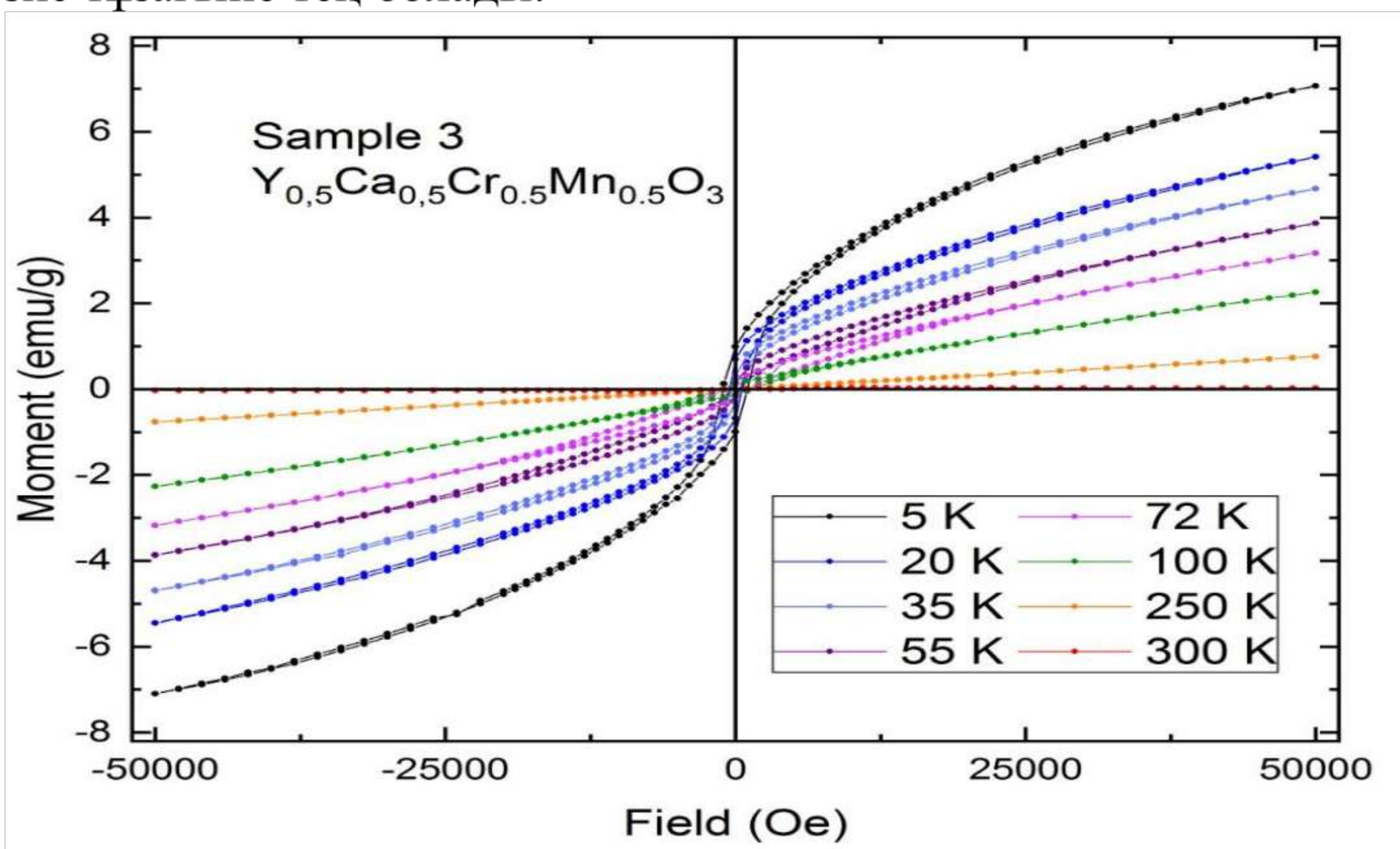



Сурет 43 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының магниттелуінің Т = 5 К, 2 000 Ое өрістегі температураға тәуелділігі



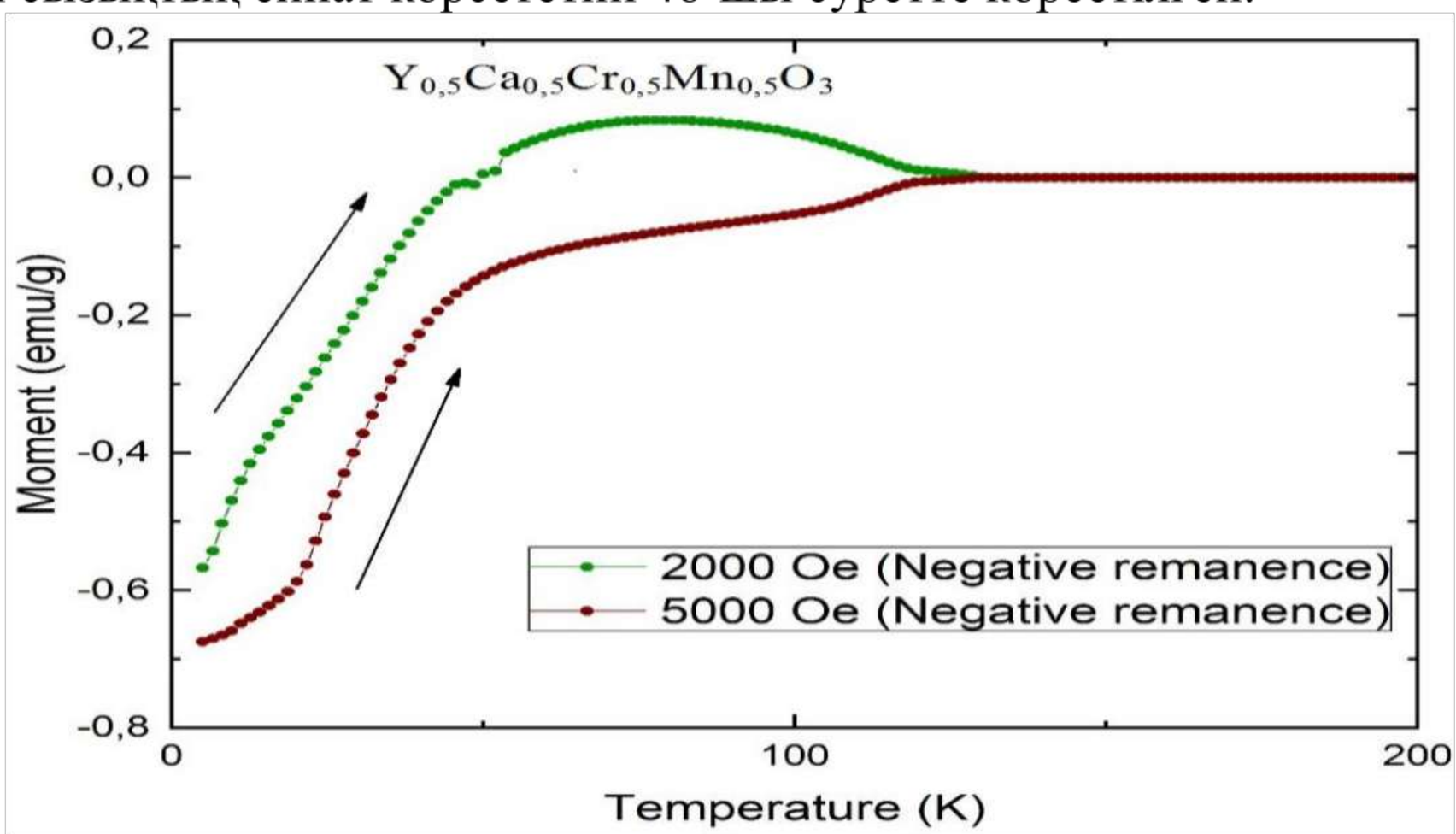

Сурет 44 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының магниттелуінің Т = 5 К, (250 Ое қадамымен бірте-бірте ұлғайтылуы) 2 000 Ое өрістегі температураға тәуелділігі

Екіншіден, бастапқы моментте магниттік алдын-ала алынған алғашқы зерттеу мәліметтеріне байланысты 45 - суретте көрсетілгендей, 2 000 Ое және 5 000 Ое өрісінде T = 5 K температурада магниттік момент оң болып табылмайды. Бұл тәуелділіктер үлгі үлкен теріс өрісте болғаннан кейін алынды. Мұндай бастапқы момент шамамен T = 5 K температурадағы гистерезис тұзағына тең болады.



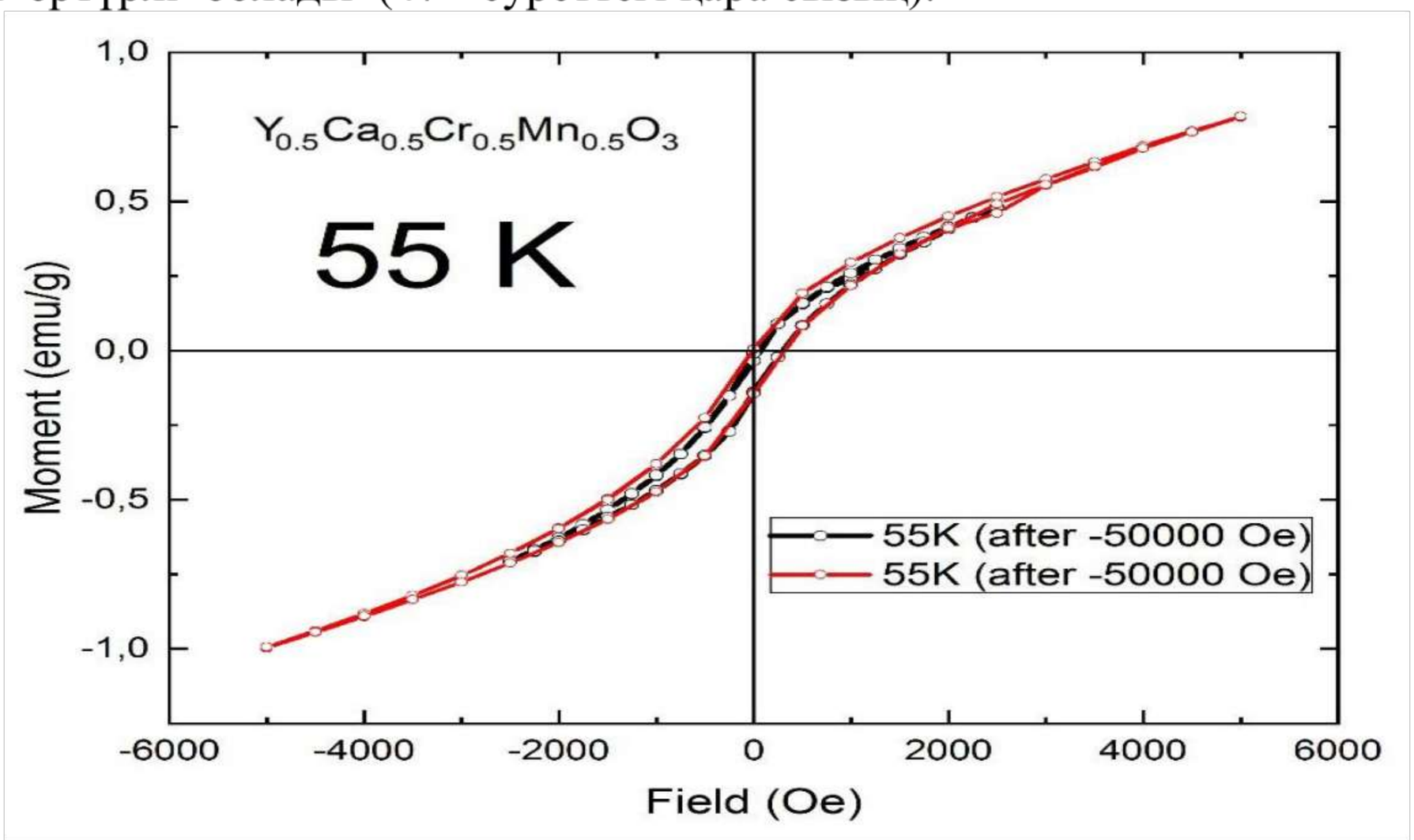

Сурет 45 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының шағын магнит өрістеріндегі T = 300-5 K магниттелудің температуралық тәуелділігі

Ферромагниттік моменттер $T_N$-нан төмен T = 10-5 K температура аралығында магниттік моменттің өріске тәуелділігіндегі гистерезис қисықтарымен расталды (сурет 46), ал T = 250 K және T = 300 K-де $T_N$-ден жоғары сызықтық сипат көрсететіні 46-шы суретте көрсетілген.

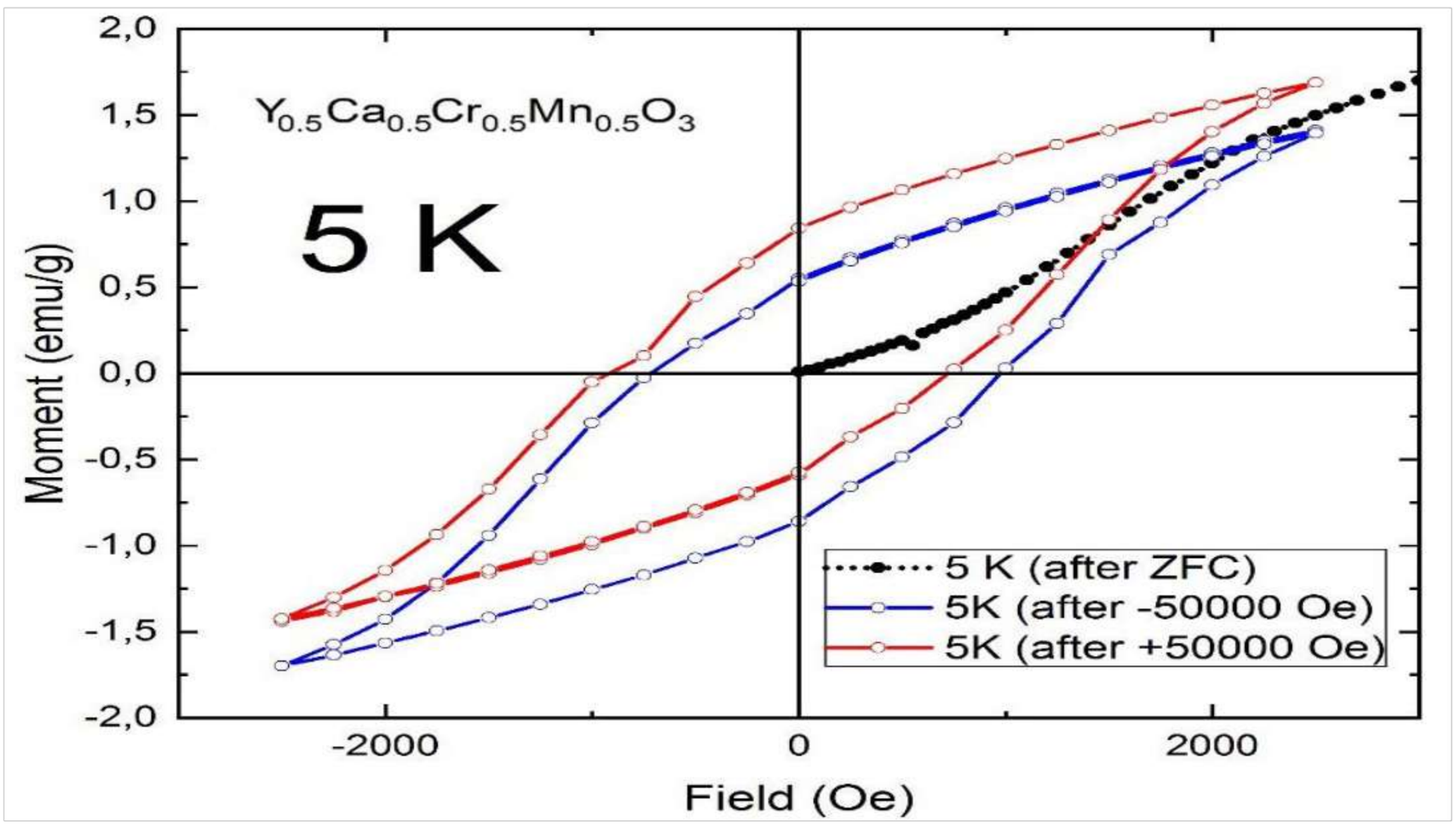



Сурет 46 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының үлкен теріс өрістен кейінгі өрістегі жылудың температураға тәуелділігі

Сондай-ақ, әртүрлі алдыңғы зерттеулер нәтижесінде жеке гистерезис тұзақтары алынды. Мұнда тұзақ орталығының ығысуы анықталды. Мысалы, T = 55 K температурада, - 50 000 Oe теріс өрісте тұзақ бастапқыдан төмен орналасады (сурет 47). - 50 000 Oe өрісін алып тастағаннан кейінгі қалдық момент шамасына дейін төмендетілді. 50 000 Oe оң өрісінде тұрғаннан кейінгі тұзақ орталығының жоғары бөлігіне қарай жылжиды (сурет 47). T = 200 K температурада нөлдік өрісте салқындағаннан кейін магниттелу үрдісі әртүрлі болады (47 - суреттегі қара сызық).

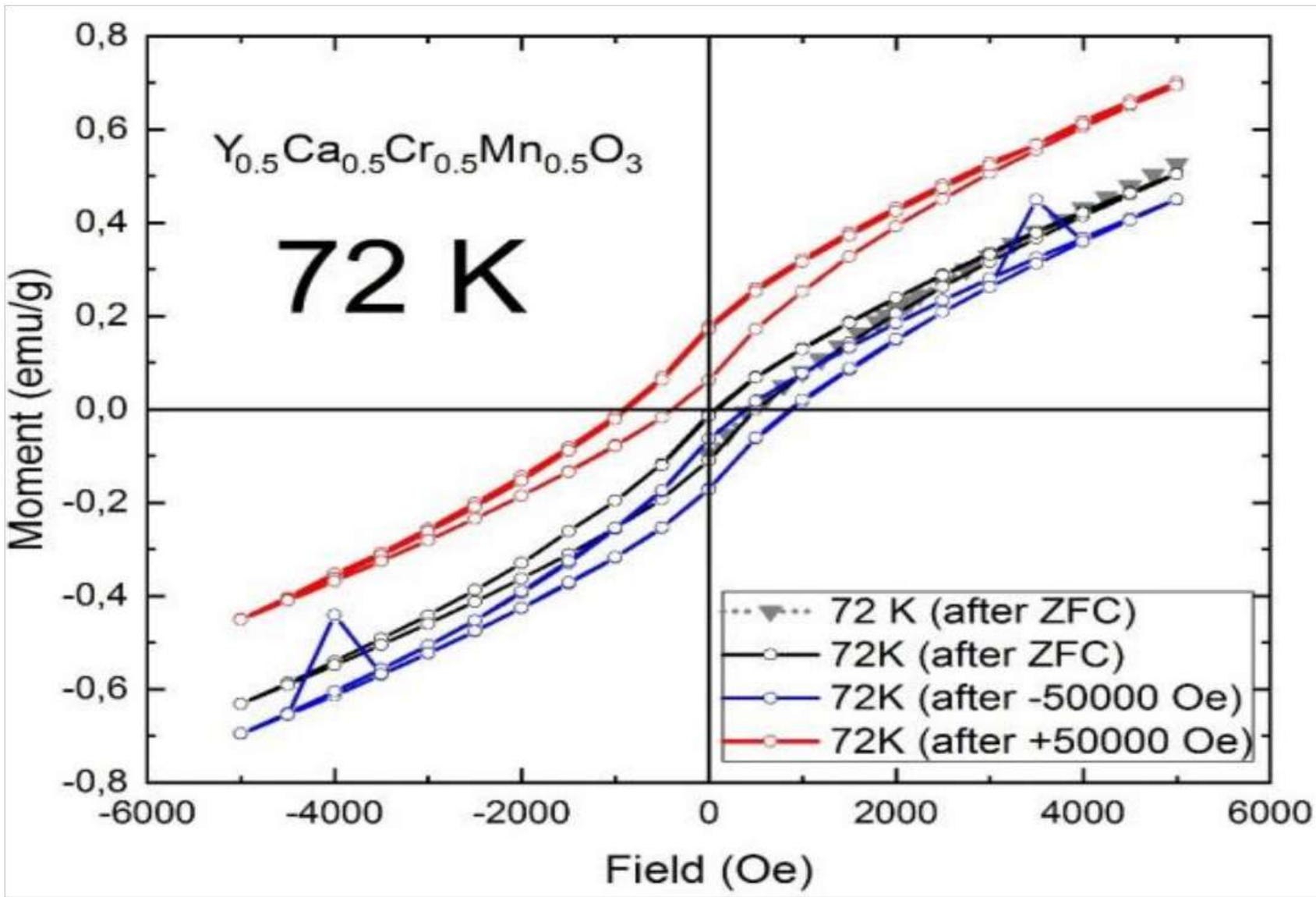



Сурет 47 - T = 55 K температурадағы $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының жеке гистерезис тұзақтары

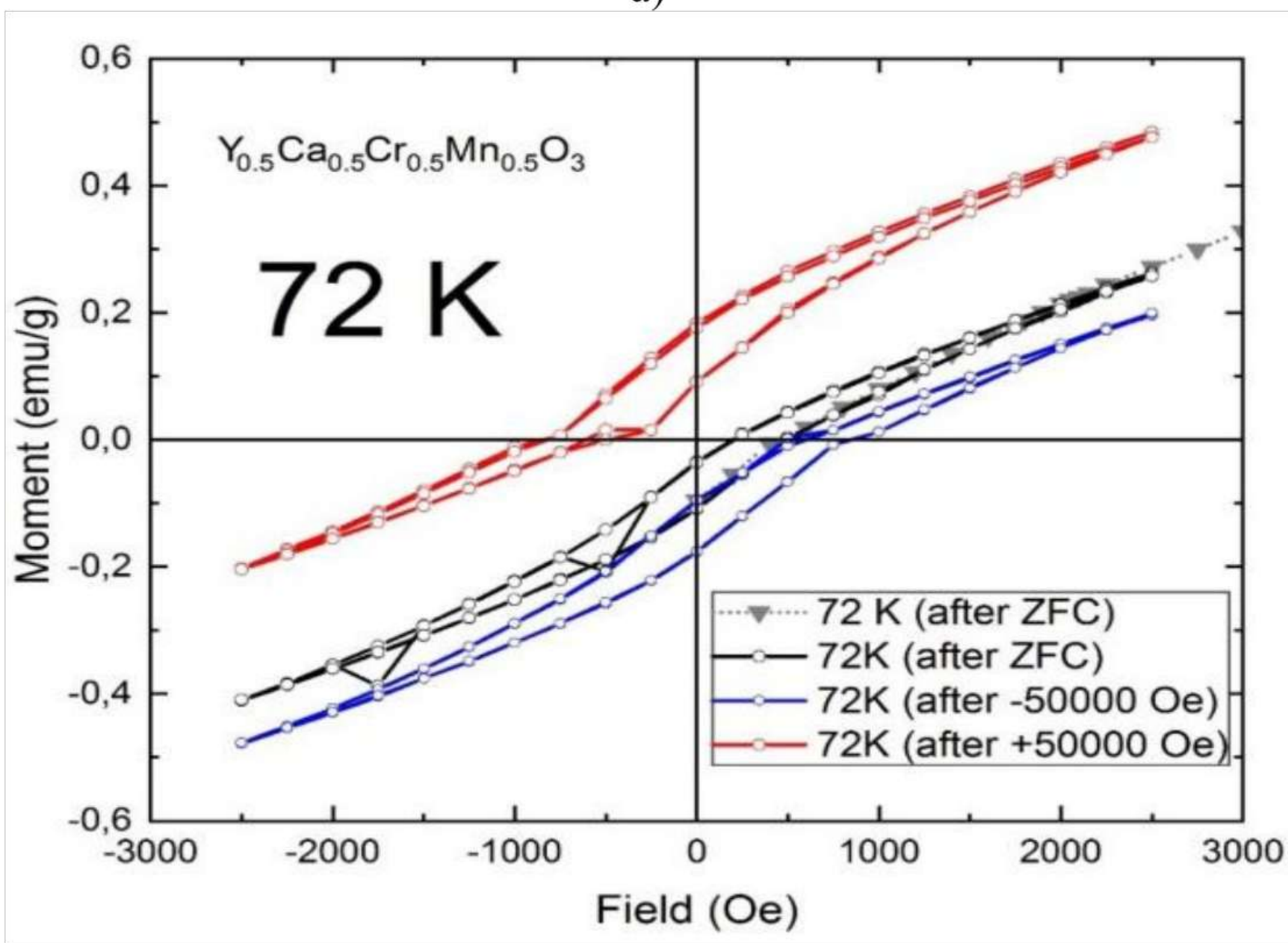



Сурет 48 - T = 5 K температурадағы $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының жеке гистерезис тұзақтары. Қара түс - нөлдік өрісте салқындағаннан кейінгі магниттелу қисығы

49 - суретте 72 К температурадағы $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының жеке тұзақтары көрсетілген.



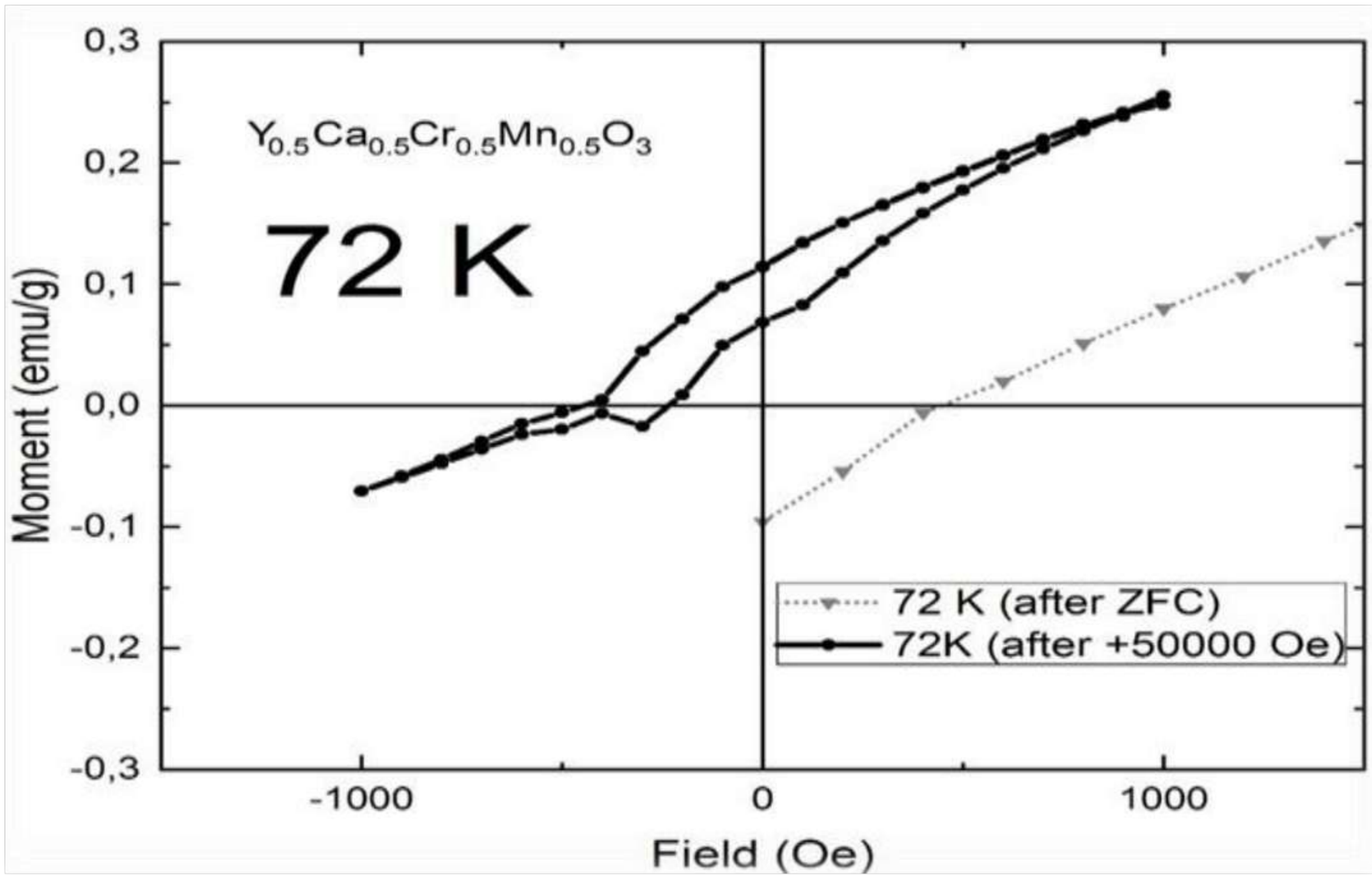

а)




ә)

Сурет 49 - Т = 72 К температурадағы $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының жеке гистерезис тұзақтары. Сұр түс - нөлдік өрісте салқындағаннан кейінгі магниттелу қисығы

50 - суретте орын ауыстырудан басқа, мұнда сыртқы өрістің кіші диапазонындағы тұзақтың күшті асимметриясы табылды

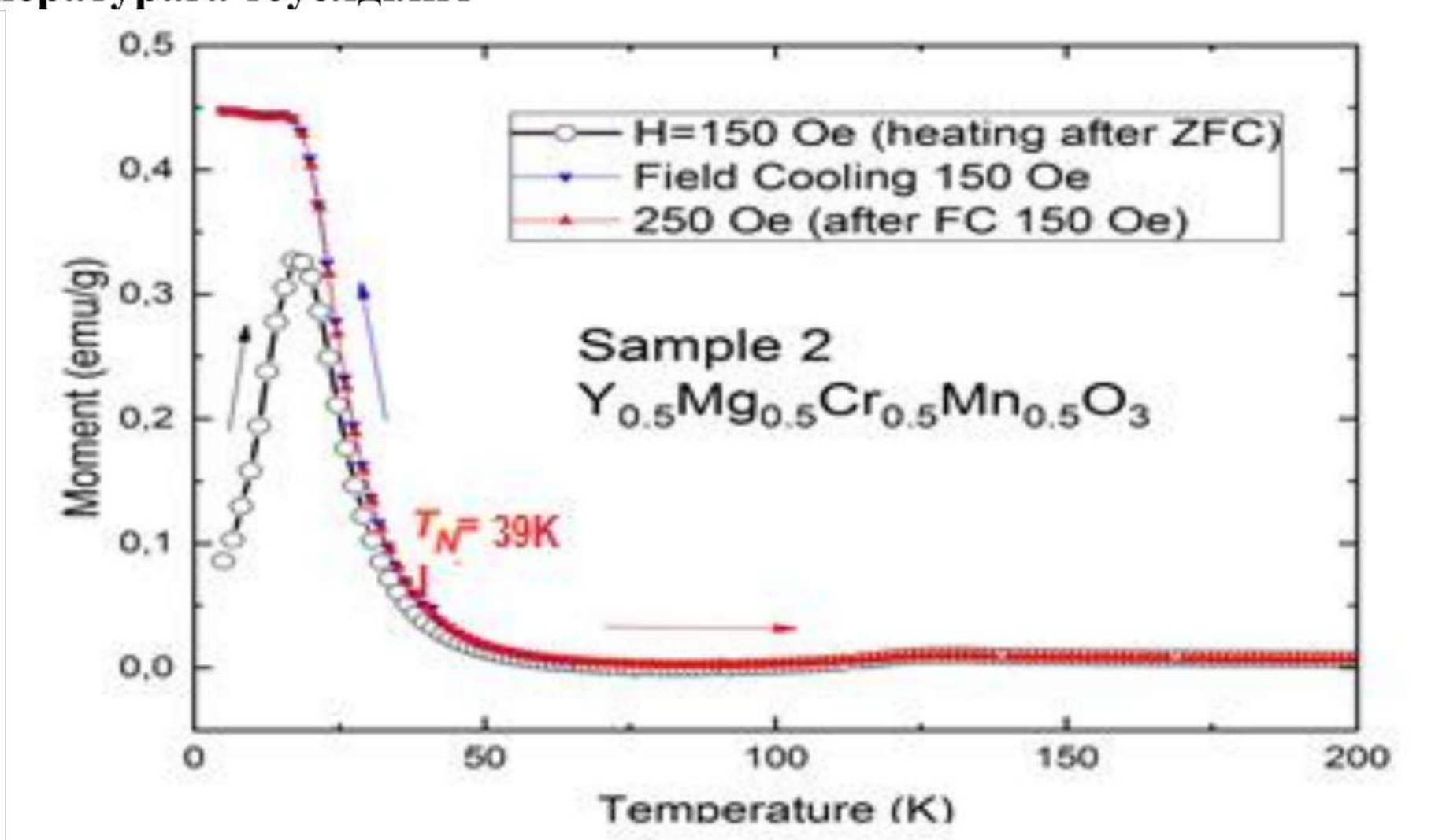



Сурет 50 - Төменгі өрісте T = 72 K температурадағы $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының жеке гистерезис тұзақтары

Зерттеу нәтижелері бойынша $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ кристалдарының ферромагнитті қасиетке ие екендігі анықталды. Сонымен қатар олар кеңістікте белгілі-бір ретпен бағытталады және кристалдар арасында антиферромагнитті өзара әрекеттесу бар екенін көрсетті. Бұл жағдайда кристалааралық алмасу әрекеттестігі кристалішіліктен аз болады. Мұндай жүйеде кристаларалық өзара әрекеттесулер арасындағы бәсекелестік болады. Төменгі магнит өрістеріндегі магниттелу $H \leq H_{EX}$ (мұндағы $H_{EX}$ - кристаларалық өзара әрекеттесудің алмасу өрісі) ферромагнитті кристалиттердің магниттік моментінің айналуымен анықталады, ал мұндағы магниттік қозғалуы «спин-шыныға» ұқсас болады. Жоғары магнит өрістеріндегі магниттелуі ($H > H_{EX}$) антиферромагнитті кристалиттердің магниттік моменттерін сыртқы магнит өрісінің бағыты бойынша айналдыру арқылы анықталады. Күшті магнит өрістерінде магниттелу күшті бөлшектер арасындағы өзара әрекеттесуді жеңумен және ішінара магниттік анизотропиямен байланысты.

Хромитті-манганиттер нанобөлшектерінің динамикалық магниттік гистерезис тұзақтары алғаш рет эксперименталды түрде зерттелді. Осы материалдардың үлкен анизотропиялық өрістерін ескере отырып (~ 50 кОэ), динамикалық магниттелудің кері айналу процестері туралы ақпарат алу үшін күші 50 кОэ дейін импульсті магнит өрістерінде магниттелуді өлшеу әдісі қолданылды. Магниттік гистерезис тұзақтары T = 300 K, 250 K, 100 K, 72 K, 20 K және 5 K кезінде алынды.

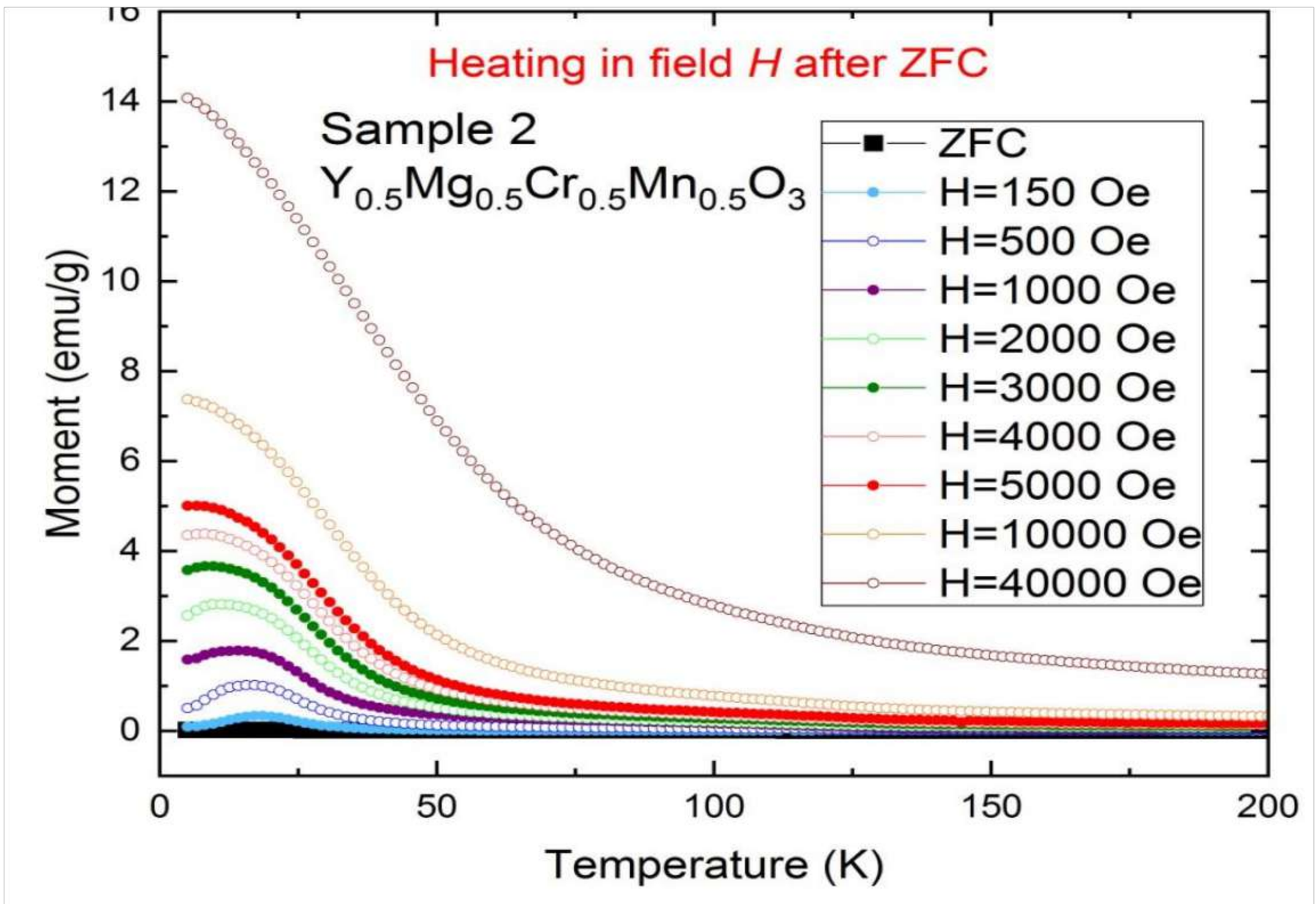
### 3.5.3 $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ әртүрлі магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігі




Сурет 51- $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі үшін ZFC және FC режиміндегі 150 Ое өрісі қолданылатын термиялық магниттелу қисығы

51 - суретте $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі үшін T = 200-2 K температура диапазонында 150 Ое өрісі қолданылған кезде ZFC және FC жағдайларында магниттелуінің температураға тәуелді қисықтары келтірілген. $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі қисығында температураға тәуелді сипат бар екенін көруге болады. T = 200-125 K температура аралығында шамамен 0.04 emu/g шамалы магниттелу байқалады, бұл $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ хромитті-манганитте парамагниттік және спинді-ретсіз күйлердің болуын көрсетеді. Температура T = 50 K дейін төмендеген кезде сатылы өзгеріс пайда болады, содан кейін момент шамамен T = 22 K шыңына дейін артады. ZFC жағдайында T = 22 K-нен төмен, ол кенеттен азаяды, 10 K-ге жақын аздап иілу жүреді, ал 250-150 Ое магниттік өрістері жағдайында T = 12-10 K температура аралығында аздап жоғарылайды. Жалпы, үлгінің FC/ZFC жағдайларында төменгі температурада магниттелуі жоғарылайды және максимум – 0.34 emu/g (ZFC) және 0.45 emu/g (FC) 22 K-ге дейін жетеді, содан кейін ZFC жағдайында T = 0.9 K-ге дейін төмендей бастайды. [145] жұмыстарынын авторлары хром иондары барлық хромды қосылыстар үшін Г4 ($G_x$, $A_y$,$F_z$, $F^R_z$) конфигурациясында $T_N$=133 K-ге тең деп санайды. Суреттегі магниттелудің температуралық тәуелділігімен бірге $T_N$ = 39K айналасында әлсіз ферромагниттік реттелген көлбеу антиферромагниттік ауысудың пайда болуын көрсетеді, ол $Cr^{3+}$ және ($Mn^{3+}$, $Mn^{4+}$) спиндерінің антиферромагниттік реттілігімен қозғалады. $T_N$=133 K температурасыныңың төмендеуімен $Cr^{3+}$ және ($Mn^{3+}$, $Mn^{4+}$) субқұрылымының моменттері Г4 ($G_x$, $A_y$,$F_z$; $F^R_z$) конфигурациясында реттеледі және $Y^{3+}$ пен $Mg^{2+}$ моменттеріне жергілікті өрісті қолданады. Осылайша, $Y^{3+}$ пен $Mg^{2+}$ субқұрылымы $Cr^{3+}$ және ($Mn^{3+}$, $Mn^{4+}$) иондарының субқұрылымына

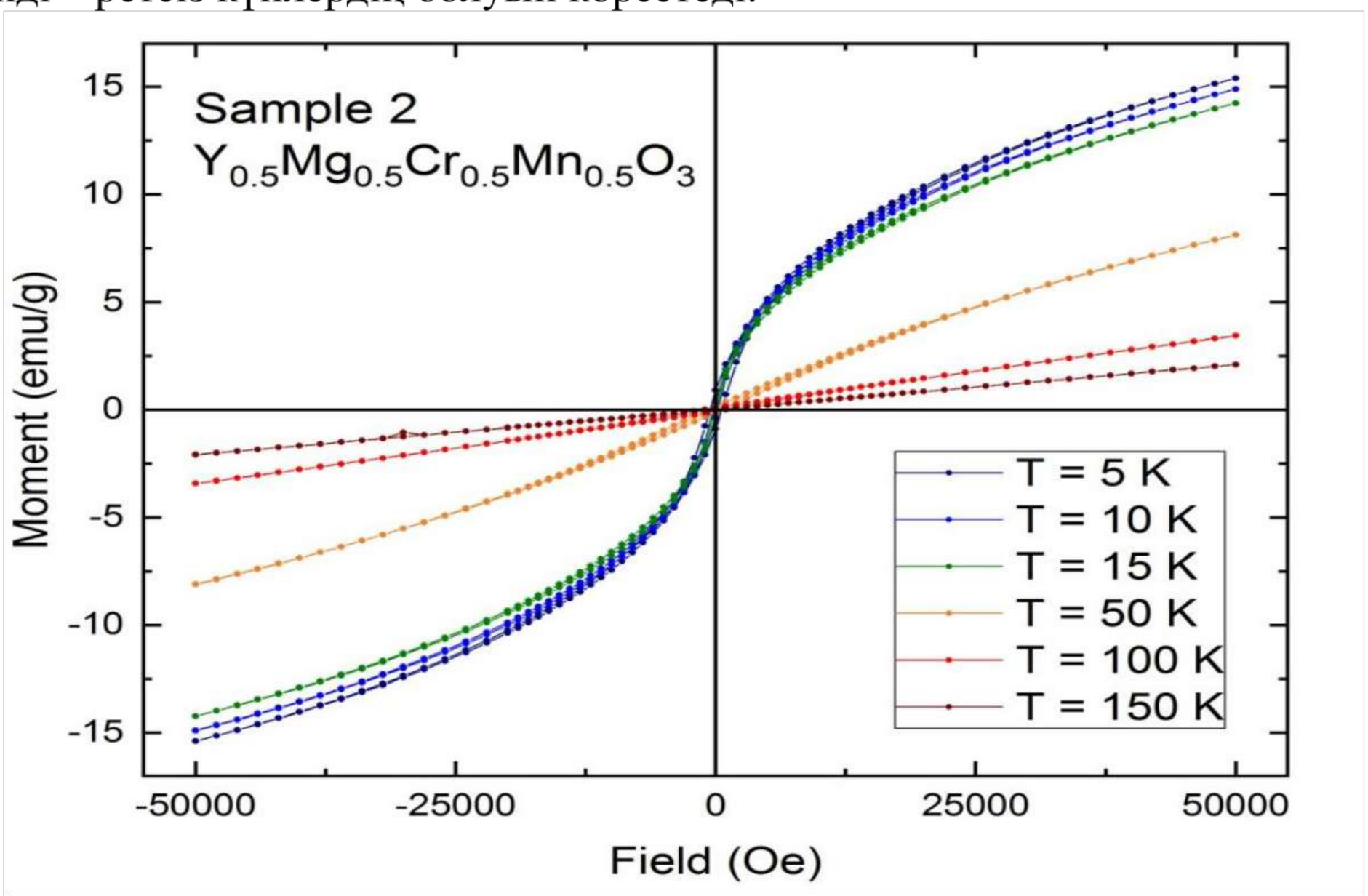
байланысты ішкі өрістің және өрістің қатысуымен салқындауға байланысты сыртқы өрістің қосындысы болып табылатын жергілікті өрісте жүреді. $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ монокристалы үшін өріс пен температураның әсерінен спинді қайта бағыттау температурасы $T_{SR}$ = 9.8 К кезінде пайда болады, ол Г4 ($G_x$, $A_y$,$F_z$; $F^R_z$) - ден Г1 ($A_x$, $G_y$, $C_z$; $C^R_z$) - ге дейін көрінеді; онда әлсіз ферромагниттік момент жоғалады. Осылайша, толық немесе алынған магниттелу – бұл $Cr^{3+}$ және ($Mn^{3+}$, $Mn^{4+}$) және $Y^{3+}$ пен $Mg^{2+}$ құрылымдарының магниттелуінің суперпозициясы. Ал Г2 ($F_x$, $G_y$, Cz; $F^R_x$, $C^R_y$) конфигурациясын сыртқы магнит өрісі мен температурасы арқылы $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ -те индукциялауға болады, бұл температура төмендеген кезде T = 22 К-ге дейін біртіндеп жоғарылайтын магниттік күшті көрсететін айнымалы токқа сезімталдықты өлшеу мәліметтерінен де көрінеді. $T_{SR} \approx 22$ К (шамасы 9.3 К, 22 К және 16.8 К, мүмкін сыртқы магнит өрісінің әсерінен), поликристалды $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі $Cr^{3+}$ және ($Mn^{3+}$, $Mn^{4+}$) және $Y^{3+}$ пен $Mg^{2+}$ арасындағы магниттік өзара әрекеттесудің анизотропты бөліктері нәтижесінде пайда болатын Г4 ($G_x$, $A_y$,$F_z$; $F^R_z$)-ден Г1 ($A_x$, $G_y$, $C_z$; $C^R_z$)-ге [145-150] спиндік қайта бағдарланудан өтеді. Содан кейін $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ жүйесі біртіндеп әлсіз ферромагниттік фазадан антиферромагниттік фазаға ауысады және магниттелу күрт төмендейді.




Сурет 52 - $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі үшін ZFC-ден кейін H өрісінде қыздыру кезіндегі термиялық магниттелу қисығы

52 - суретте $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі үшін ZFC-ден кейін 40 000 - 150 Oe өрістерінде T = 200-5 К температура диапазонында қыздыру кезіндегі термиялық магниттелу қисықтары келтірілген. $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі қисығында температураға тәуелді сипат бар екендігі байқалды. 40 000 Oe

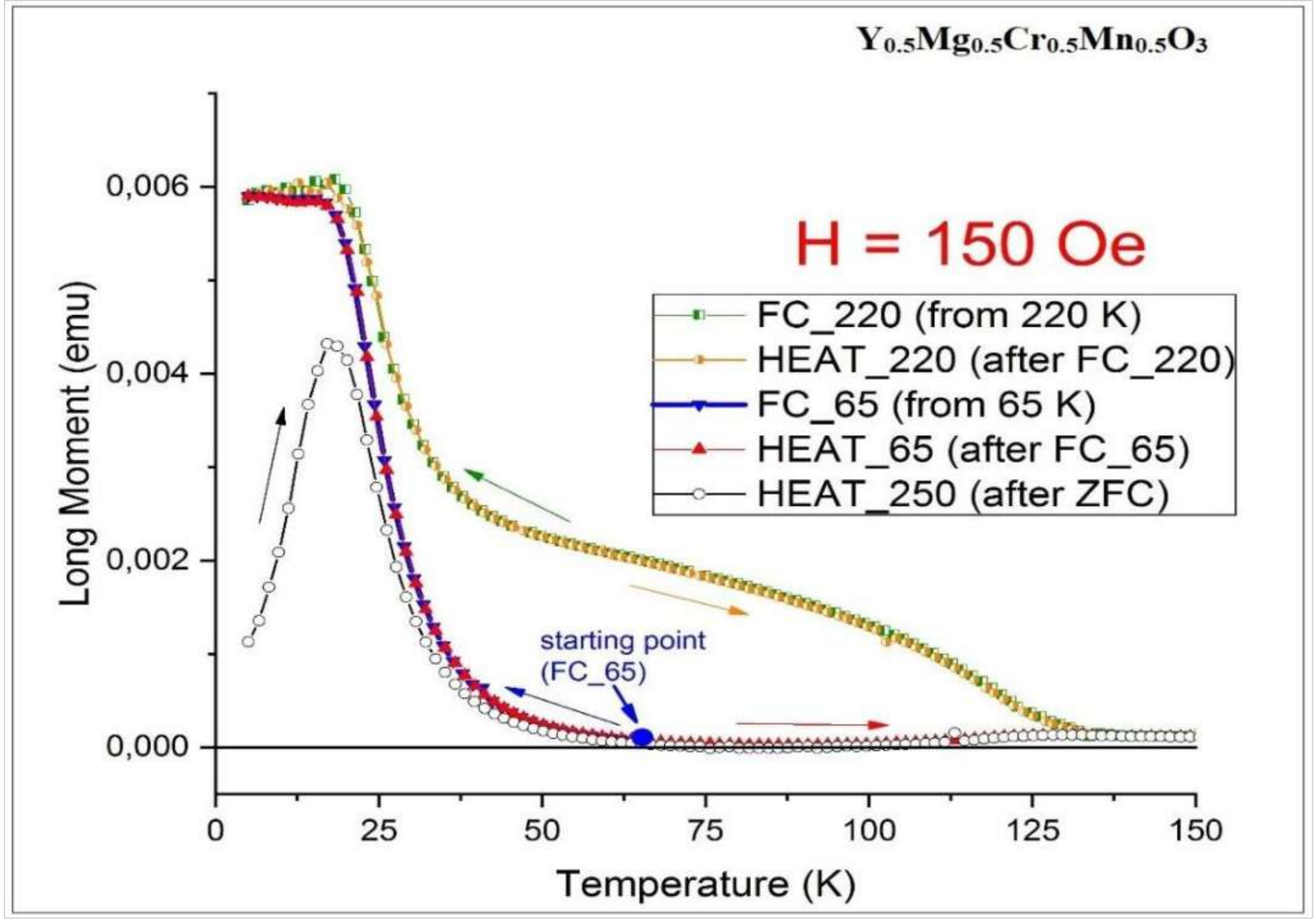
магниттік өрісі жағдайында T = 200-125 К температура аралығында магнит өрісі бір қалыпты болып, T = 100-2 К температура аралығында үздіксіз жоғарылайды. 40 000 Ое магниттік өрісі жағдайында – 14.1 emu/g магниттік моментке ие. 10 000 Ое магниттік өрісі жағдайында T = 200-75 К температура аралығында магнит өрісі бір қалыпты тегіс, ал 60 - 2 К температура аралығында үздіксіз жоғарылап, магниттік моментке – 6.8 emu/g тең болады. 5 000-1 000 Ое магниттік өрістері жағдайында T = 200-60 К температура аралығында магнит өрісі бір қалыпты тегіс, ал T = 50-2 К температура аралығында үздіксіз жоғарылайды. 5 000 Ое магниттік өрісіндегі аралықта – 4.5 emu/g, 4 000 Ое магниттік өрісі жағдайында – 4.2 emu/g, 3 000 Ое магниттік өрісі жағдайында – 3.5 emu/g, 2 000 Ое магниттік өрісі жағдайында – 2.5 emu/g, 1 000 Ое магниттік өрісі жағдайында – 1.5 emu/g магниттік моментке ие. Жалпы, үлгінің 500 және 150 Ое төменгі магнит өрістерінде T = 200-50 К температура аралығындағы магнит өрісі бір қалыпты, ал T = 30-18 К температура аралығында магниттелуі бірден жоғарылайды, содан соң T = 18-2 К температура аралығында магниттелуі төмендейді, бұл аралықта 5 00 Ое магниттік өрісі жағдайында – 0.5 emu/g, 150 Ое магниттік өрісі жағдайында – 0.1 emu/g магниттік момент орын алады. ZFC жағдайында $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі магниттік қасиетін жоғалтып, парамагнетке айналады, бұл ретте екінші ретті фазалық ауысу орын алады. Бұл $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ хромитті-манганитінде парамагниттік және спинді – ретсіз күйлердің болуын көрсетеді.




Сурет 53 - $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының шағын магнит өрістеріндегі T = 300-5 К магниттелудің температуралық тәуелділігі

53 - суретте магнит шағын өрістеріндегі T = 300-5 К магниттелудің температуралық тәуелділігі көрсетілген. $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі басқа үлгілерден температуралық реттілігімен ерекшеленеді.

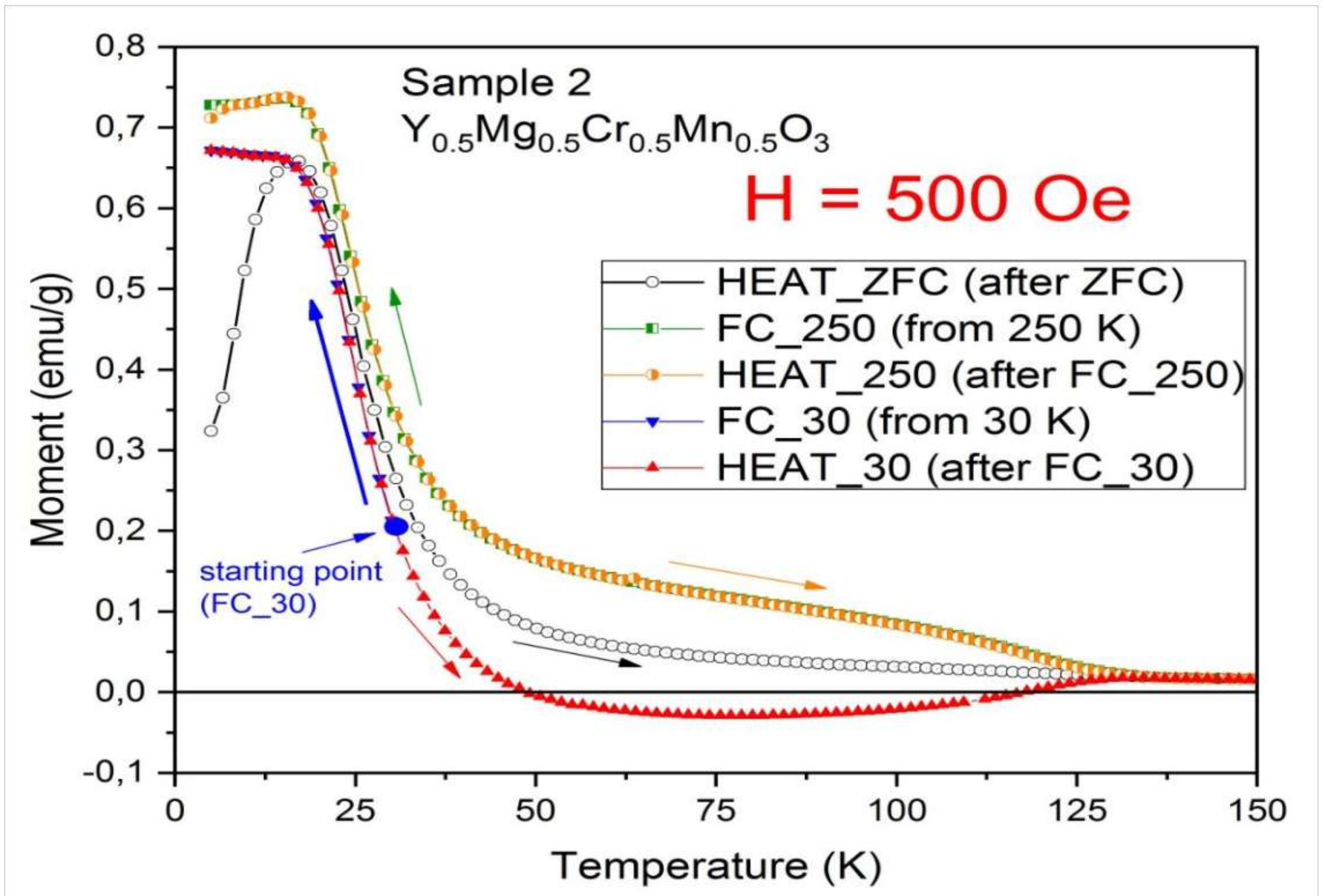
54 - суретте T = 5 температураға тәуелділік бар: T = 220 K температурада салқындату ($FC_{220}$), өрістегі келесі қыздыру ($HEAT_{220}$), 65 K ($FC_{65}$) температурадағы өрістегі салқындату, өрістен кейінгі қыздыру ($HEAT_{65}$) және нөлдік өрісте салқындағаннан кейін өрістегі қыздыру ($HEAT_{ZFC}$). Егер өрістегі салқындату T = 130 K-нен ($FC_{65}$) төмен басталса, онда бұл тәуелділік өрісте салқындату үшін өзгеше болады, бірақ T = 130 K-нен жоғары температурамен ($FC_{220}$) ерекшеленеді. Сондай-ақ, сол өрістегі қыздыруға дейінгі температуралық тәуелділіктер FC - пен сәйкес келеді.




Сурет 54 - $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының (150 Oe) өрісте салқындату кезіндегі магниттік моментінің температураға тәуелділігі (65 және 220 K)

Төменгі температура аймағында ZFC-ден кейін бірдей өрістегі қыздыру өрістегі салқындағаннан кейін қыздырудан ерекшеленеді. Температураның $HEAT_{ZFC}$ жоғарылауымен $FC_{65}$ тәуелділігіне жақындайды. $FC_{220}$ тәуелділігі және өрістегі келесідегідей жылумен сәйкес келеді, T = 130-40 K температура аралығында айтарлықтай жоғарылайды, ал $FC_{65}$ және $HEAT_{65}$ үшін бұл жерде кішкене шөгу байқалады.

Сондай-ақ 500 Oe өрісінде ұқсас өлшемдер бар (сурет 55). Өрісте салқындату T = 250-30 K-ге дейін жүргізілді. Нәтижесінде 150 Oe өрісі үшін алдыңғы сипатталған үлгіге ұқсас болды. T = 130-40 K температура диапазонындағы әлсіз 150 Oe өрісіне қарағанда анағұрлым айқын және теріс аймақта орналасады.

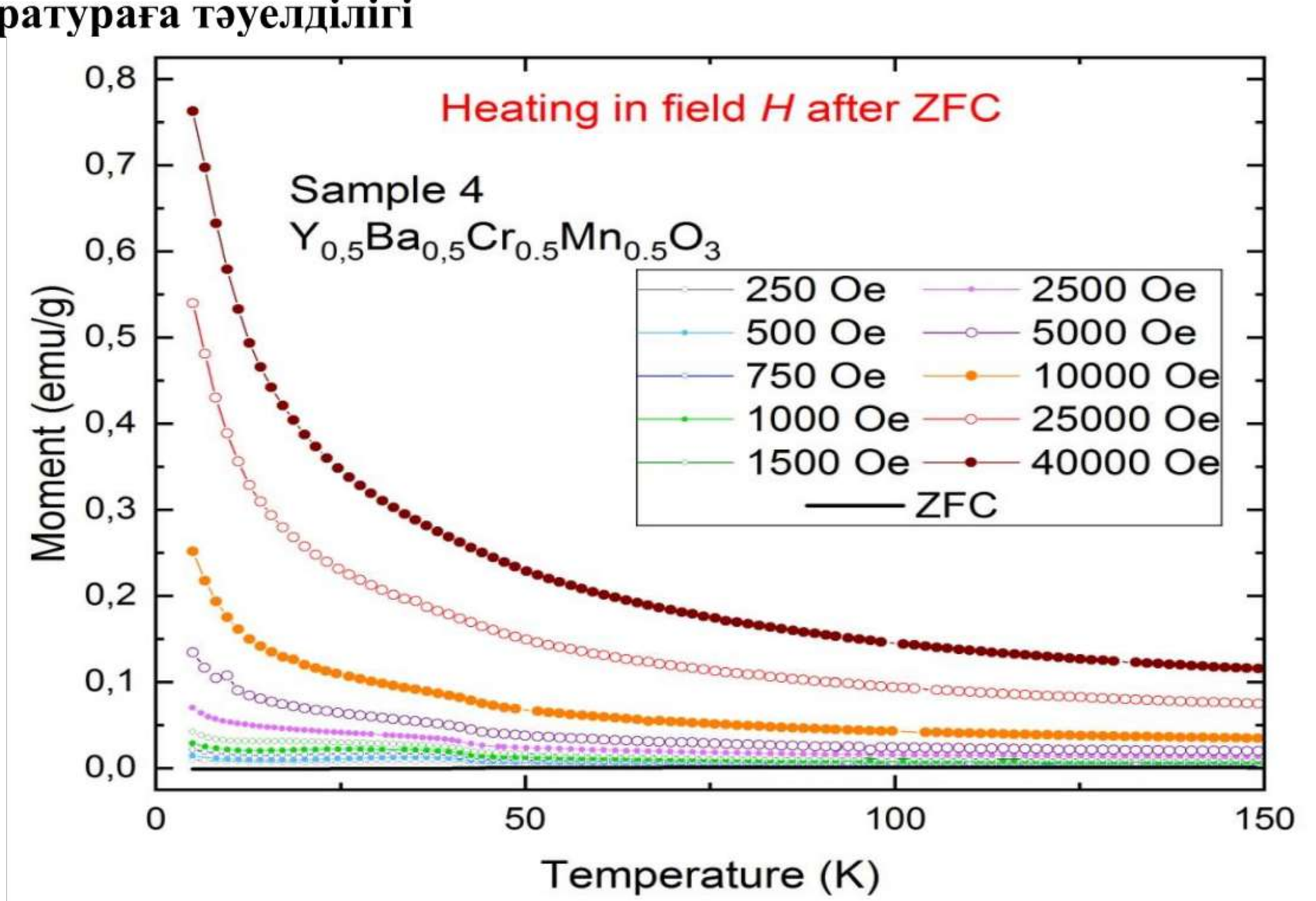



Сурет 55 - $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының (500 Oe) өрісте салқындату кезіндегі магниттік моментінің температураға тәуелділігі (30 және 250 К)

Төменгі температура аймағында ZFC-ден кейін бірдей өрісте қыздыру кезінде және өрісте салқындатқаннан кейін температураның жоғарылауына тәуелді болады. Температураның $HEAT_{ZFC}$ жоғарылауымен $FC_{250}$ байланысты жақындайды. $FC_{30}$ жоғарылатқан сайын магнитті моменті төмендеп, 50-110°С аралығында магнитті момент 0-ден төмен болады. $FC_{250}$ тәуелділігі және өрістегі келесідегідей жылумен сәйкес келеді, Т = 125-20 К температура аралығында айтарлықтай жоғарылайды, ал $FC_{30}$ және $HEAT_{30}$ үшін бұл жерде кішкене шөгу байқалады.

$Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ құрамды хромитті-манганиттері парамагнитті қасиетке ие және мұнда спинді-ретсіз күйлердің болуы көрінеді. $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының басқа үлгілерден айырмашылығы температуралық реттілігімен ерекшеленеді.

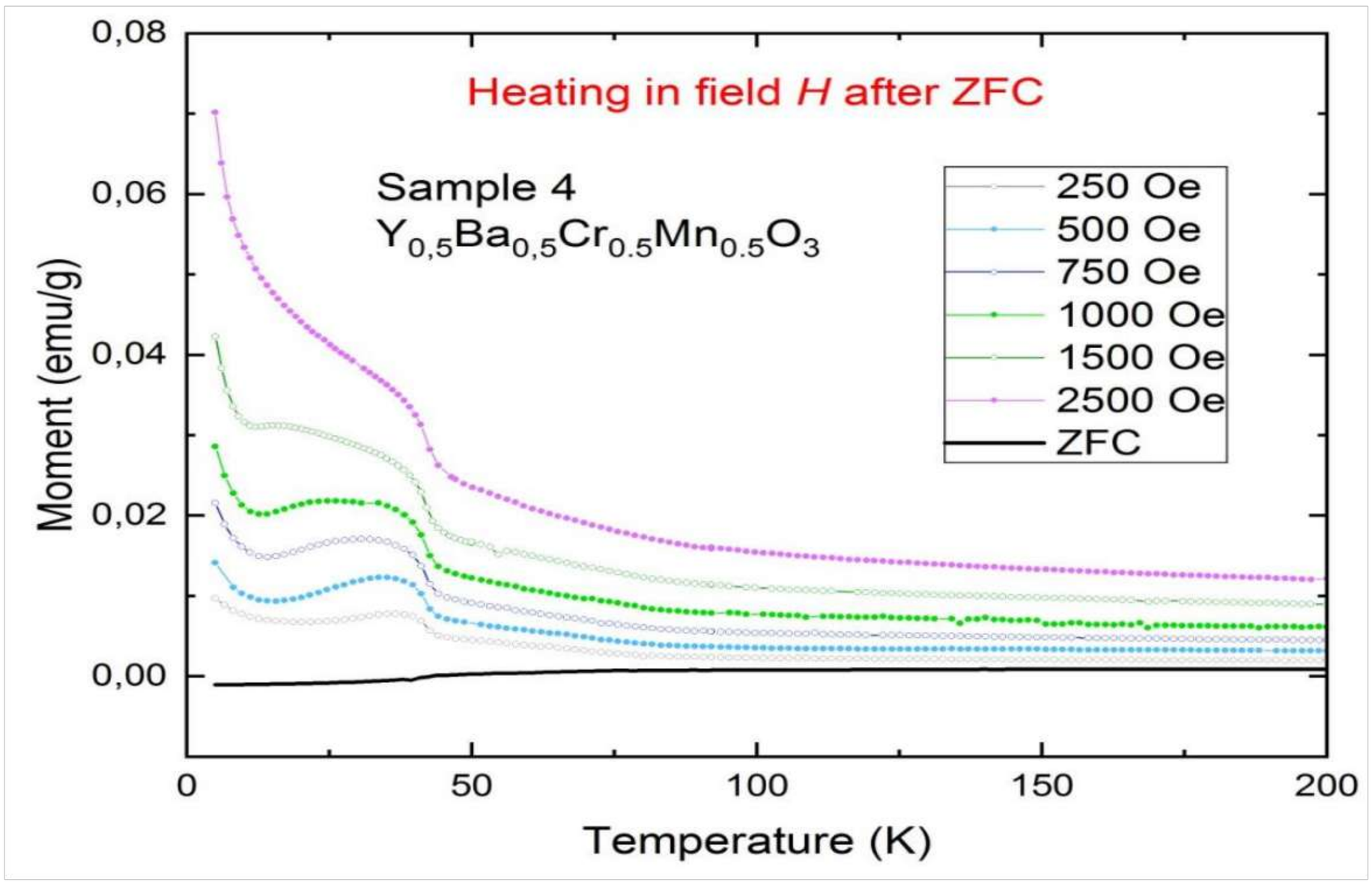
### 3.5.4 $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ әртүрлі магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігі




Сурет 56 - $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі үшін ZFC-ден кейін H өрісінде қыздыру кезіндегі термиялық магниттелу қисығы

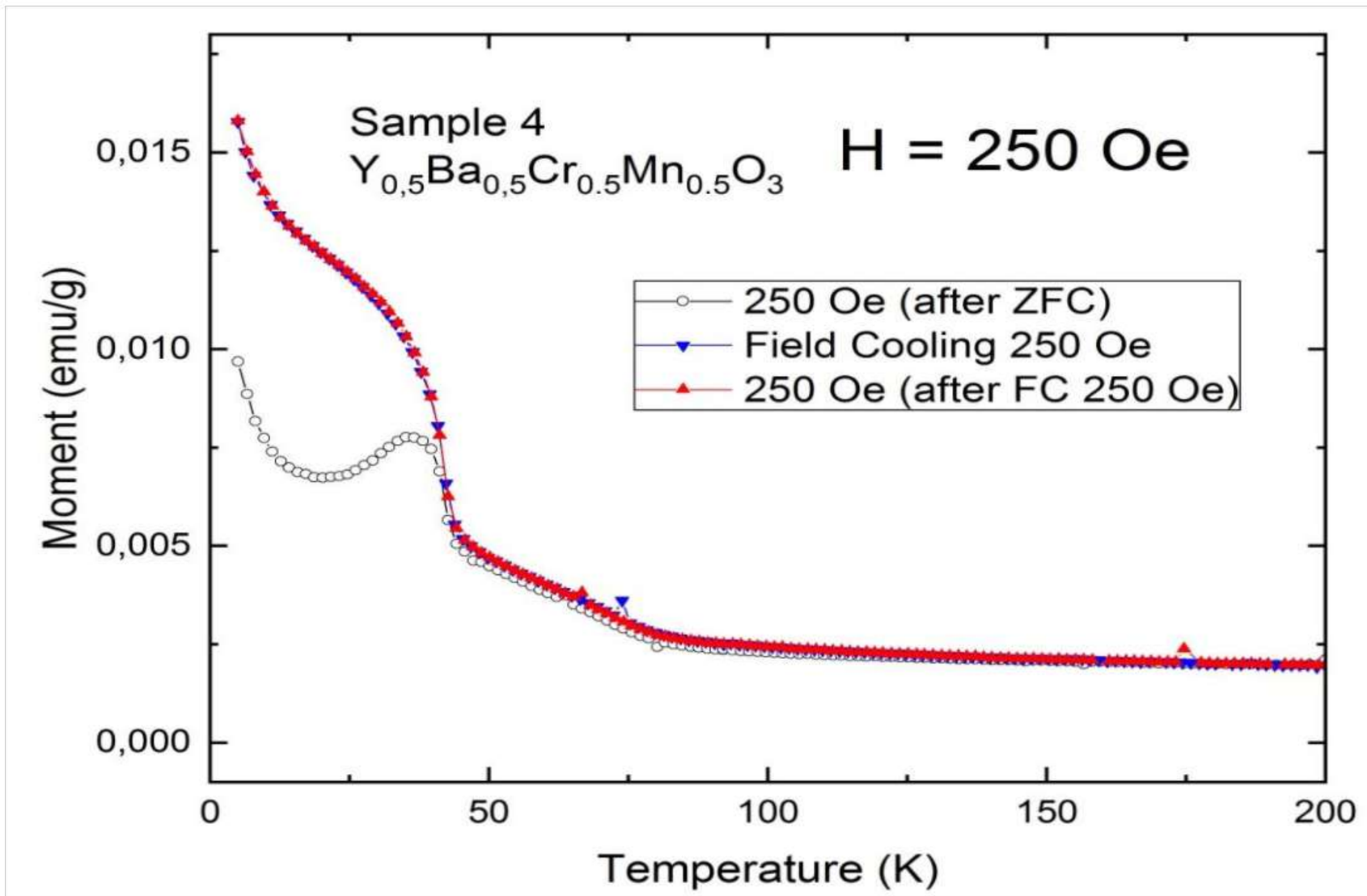
56 - суретте $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі үшін ZFC-ден кейін 40 000-250 Oe өрістерінде T = 150-2 K температура диапазонында қыздыру кезіндегі термиялық магниттелу қисықтары келтірілген. $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі қисығында температураға тәуелді сипат бар екенін көруге болады. 40 000 Oe магниттік өрісі жағдайында T = 150 -130 K температура аралығында бырыңғай тегіс, ал T = 120-50 K температура аралығында әлсіз жоғарылайды, T = 50-2 K температура аралығында үздіксіз жоғарылағандағы магниттік момент – 0.77 emu/g тең. 25 000 Oe магниттік өрісі жағдайында T = 90-65 K температура аралығында әлсіз жоғарылау байқалады, ал T = 30-2 K температура аралығында үздіксіз жоғарылағанда – 0.54 emu/g магниттік момент ие. 10 000 Oe магниттік өрісі жағдайында T = 150-65 K температура аралығында әлсіз жоғарылау байқалады, одан әрі T = 20-2 K температура аралығында үздіксіз жоғарылайды, бұл сәттегі магниттік момент – 0.27 emu/g тең болады. 5 000 Oe магниттік өрісі жағдайында T = 150-50 K температура аралығында бірыңғай тегіс, T = 40-10 K әлсіз жоғарылайды, одан әрі 10 K температурадан 2 K температура аралығында үздіксіз жоғарылайды, бұл сәттегі магниттік момент – 0.14 emu/g болады. 2 500 Oe магниттік өрістері жағдайында T = 150-38 K бірыңғай тегіс, T = 38 K температурадан T = 2 K температура аралығында үздіксіз жоғарылағандағы магниттік момент – 0.08 emu/g тең. 1 500-250 Oe магниттік өрістері жағдайында T = 150-45 K температурасы аралығында өрістерінде максималды тегіс келеді, ал T = 40-2 K температура аралығында баяу жоғарылайды, бұл сәтте магниттік момент 1 500 Oe магниттік өрісіндегі

аралықта – 0.15 emu/g, 1 000 Oe магниттік өрісі жағдайында – 0.14 emu/g, 750 Oe магниттік өрісі жағдайында – 0.13 emu/g, 500 Oe магниттік өрісі жағдайында – 0.12 emu/g, 250 Oe магниттік өрісі жағдайында – 0.11 emu/g магниттік моменті орын алады. ZFC жағдайында $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісі магниттік қасиетін жоғалтып, парамагнитке айналады, бұл ретте екінші ретті фазалық ауысу орын алады. Бұл $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ хромитті-манганит радиусының парамагниттік және спинді ретсіз күйлердің болуы, $Ba^{2+}$ ионының атомдық ерекшелігімен байланыстырылады.

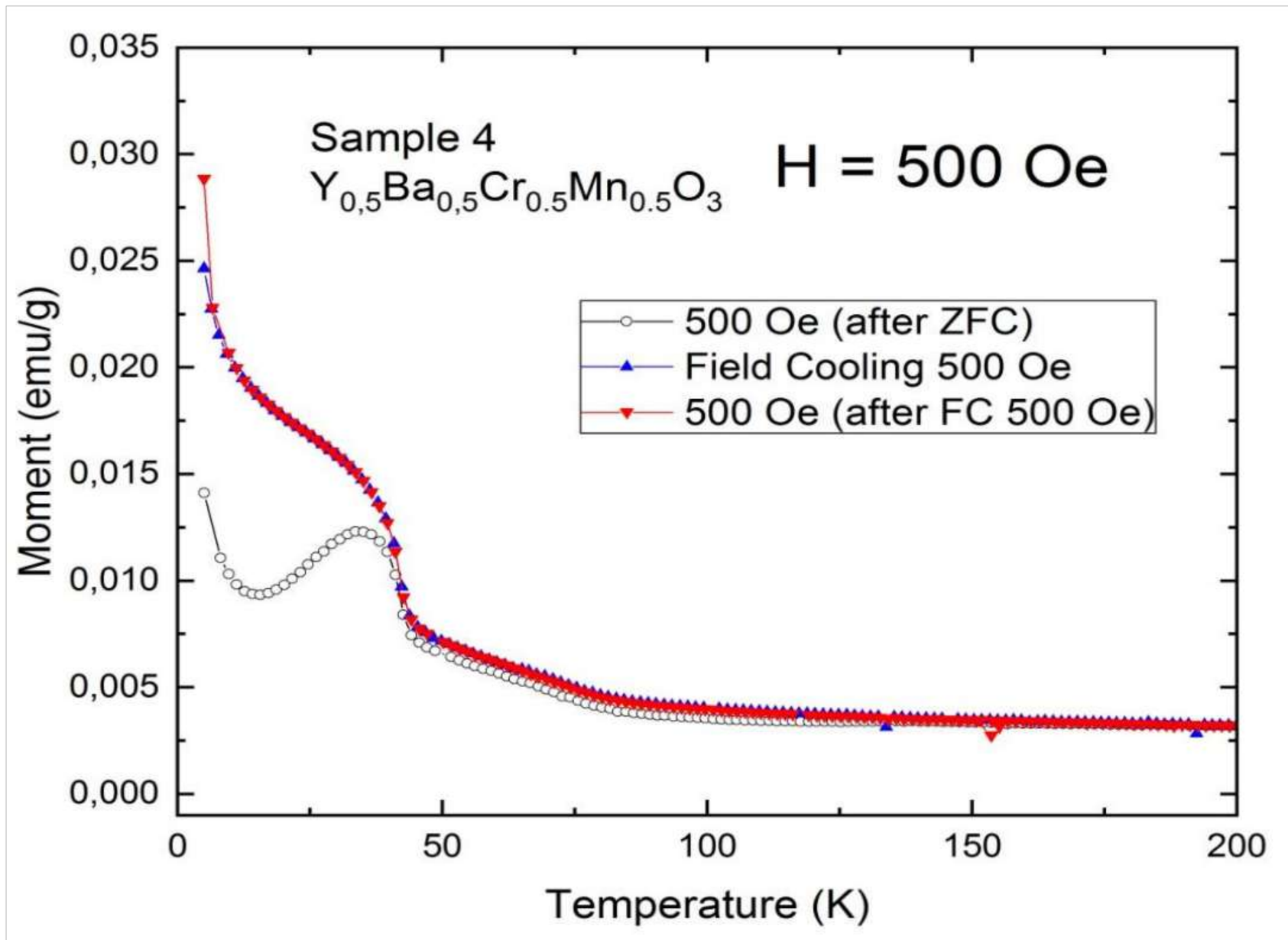



Сурет 57 - $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының шағын магнит өрістеріндегі магниттелуінің температуралық тәуелділігі

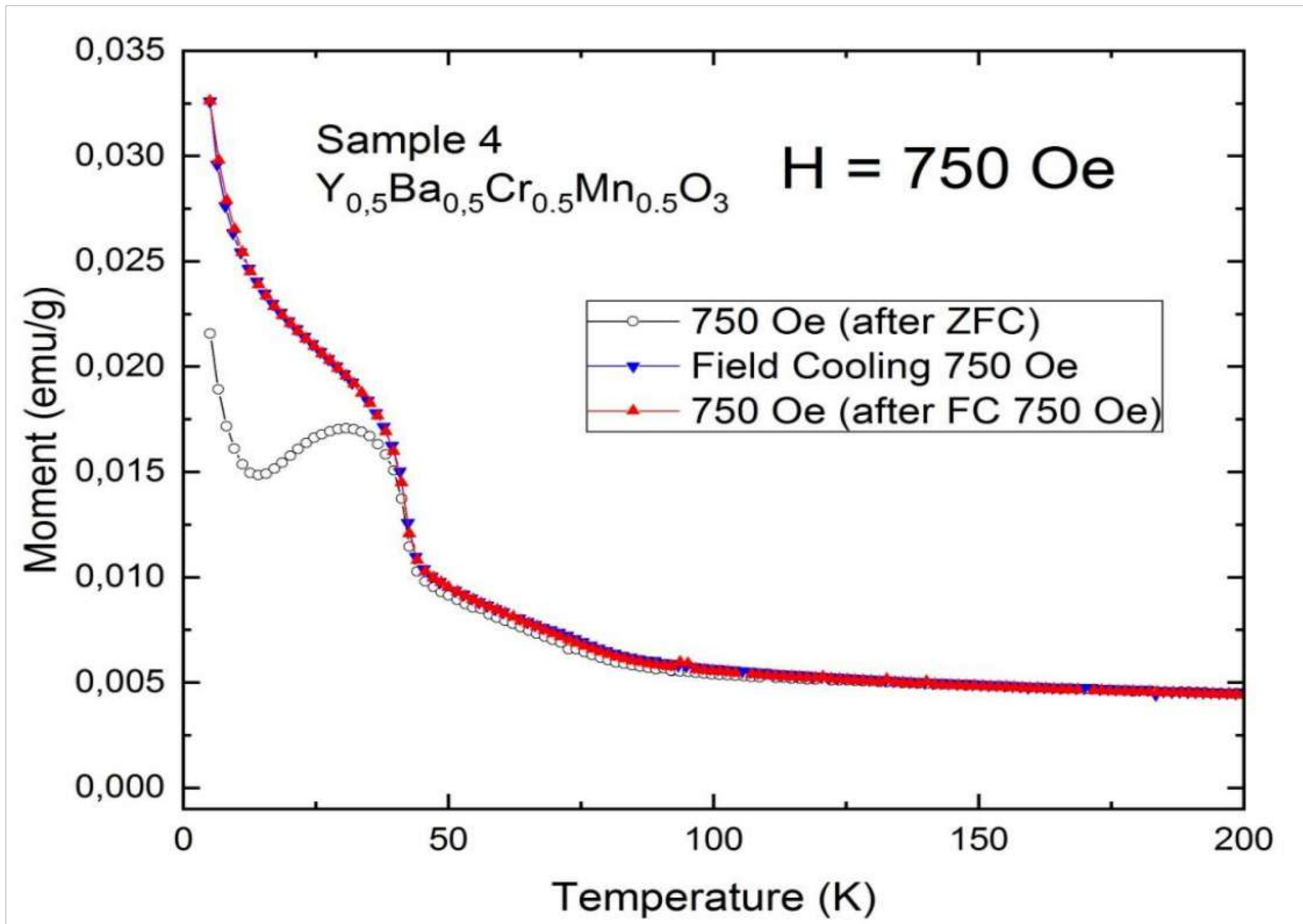
Шағын өрістерде қыздыру кезінде магниттелудің жеке максимумы байқалады. Мұндай тәуелділікті спинді шыны сияқты күйде байқауға болады. Осы тәуелділіктердегі магниттік реттелу температурасы шамамен $T_S \approx 48$-45 К құрайды (сурет 57).



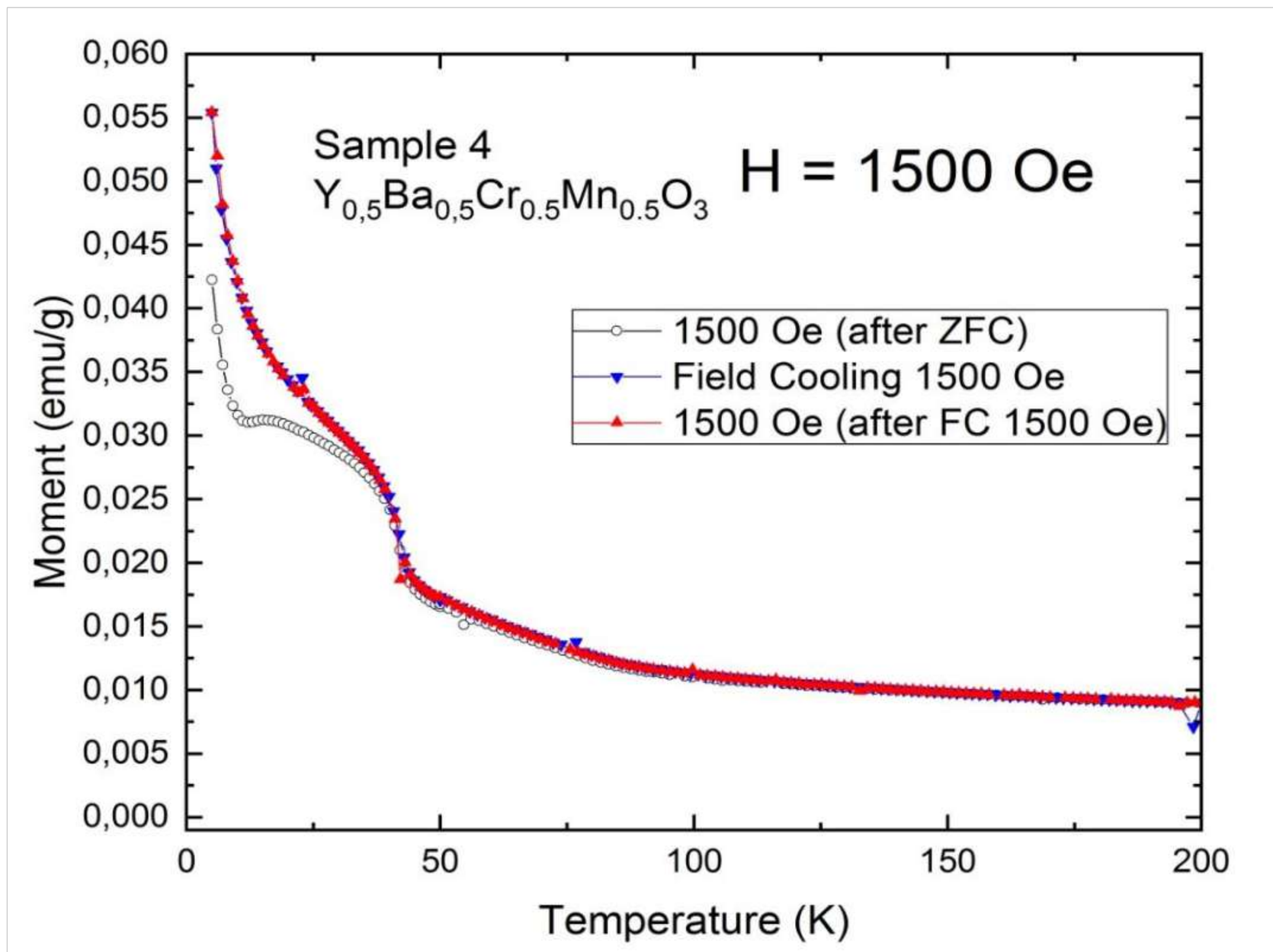

Сурет 58 - $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының (250 Oe) өрісте салқындату кезіндегі магниттік моментінің температураға тәуелділігі (0 және 200 К)




Сурет 59 - $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының (500 Oe) өрісте салқындату кезіндегі магниттік моментінің температураға тәуелділігі (0 және 200 К)



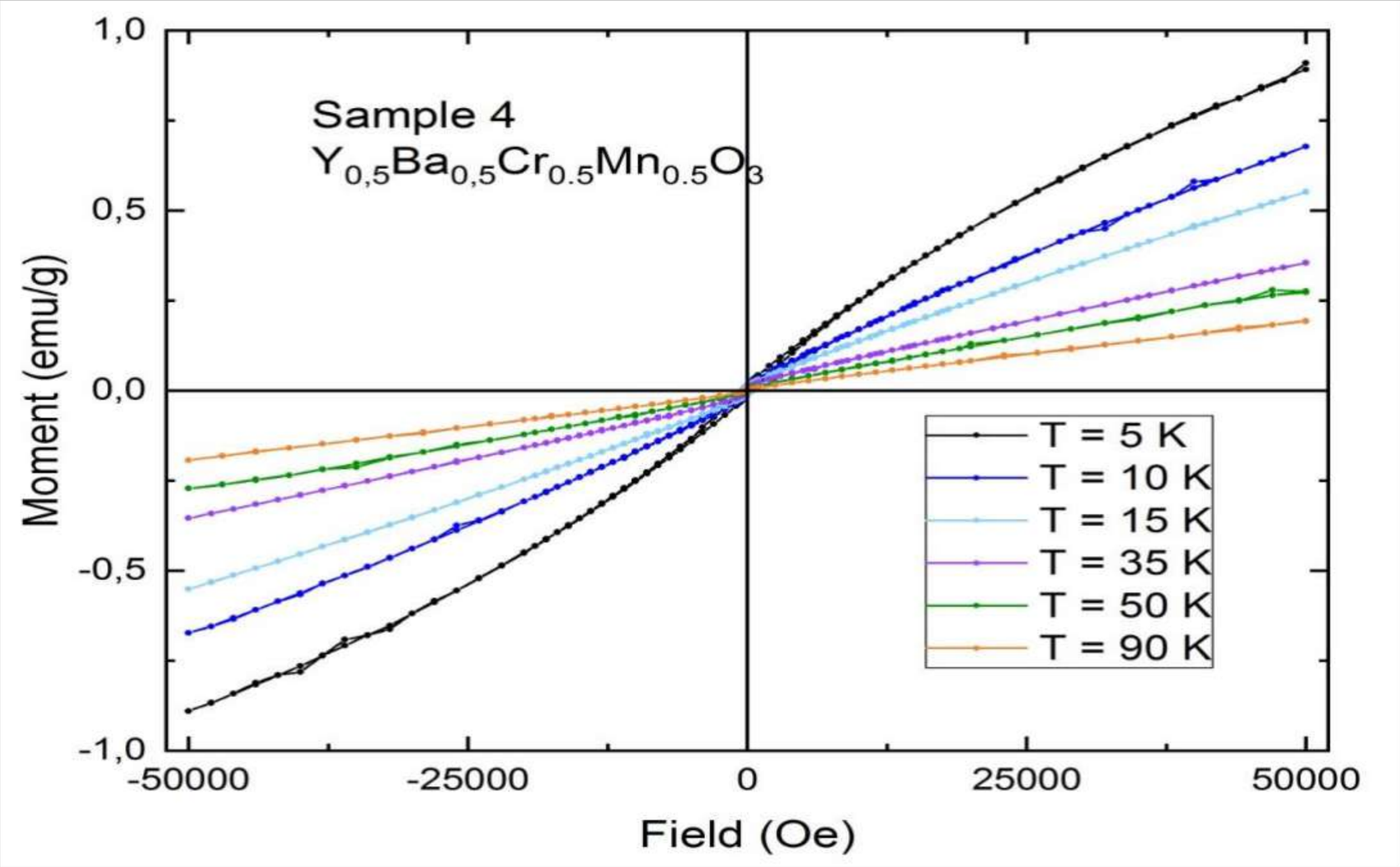

Сурет 60 - $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының (750 Oe) өрісте салқындату кезіндегі магниттік моментінің температураға тәуелділігі (0 және 200 К)




Сурет 61 - $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының (1500 Oe) өрісте салқындату кезіндегі магниттік моментінің температураға тәуелділігі (0 және 200 К)

Магниттелудің температуралық тәуелділігі өрісте (FC) және нөлдік магнит өрісінде (ZFC) салқындату режимінде алынады. 58-61 суреттерде

1500-250 Oe салқындатудың әртүрлі бағыттары көрсетілген. Өрістегі бөлшектердің магниттік моменттері көбінесе сыртқы магнит өрісінің бағыты бойынша тураланады.




Сурет 62 - $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының T = 90-5 К температурадағы магниттелудің өріске тәуелділігі

T > 15 K-ден жоғары температурада тәуелділік сызықтық сипатта болады, ал осы температурадан төменгі температураларда сызықтық емес тәуелділік байқалады. Көріп отырғанымыздай, температура магниттелуге тура пропорционал (сурет 62) болады.

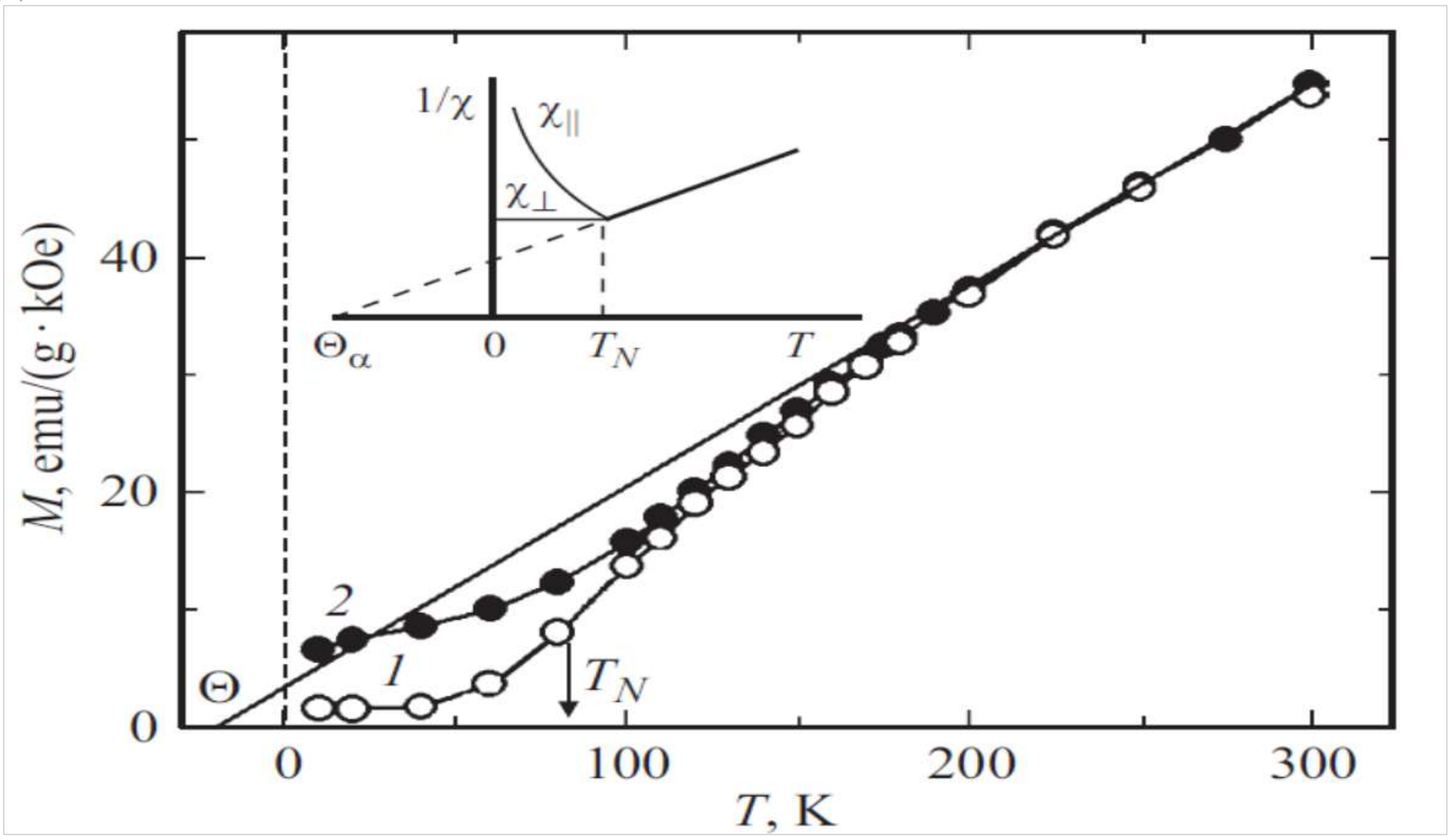
$Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ құрамды хромитті-манганиттері парамагниттік қасиетке ие және ондағы спинді ретсіз күйлердің болуы, $Ba^{2+}$ ионының атомдық ерекшелігіне байланысты болады.

### 3.6 $Y_{0.5}Me_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Ba) құрамды хромитті-манганиттерінің магниттік сезімталдығы

Магниттік сезімталдықты өлшеу Quantum Design MPMS-XL Кальмар магнитометрінде жүргізілді. Үлгілер нөлдік қолданылатын өрісте салқындатылып, түсірілген ағынға байланысты өріс нөлге (±0,5 г) ауыстырылды. Түсірілген ағынды жылжыту үшін қажет өріс парамагниттік күйде кез-келген магниттік ауысудан едәуір жоғары температурада өрісті сканерлеу арқылы анықталды.

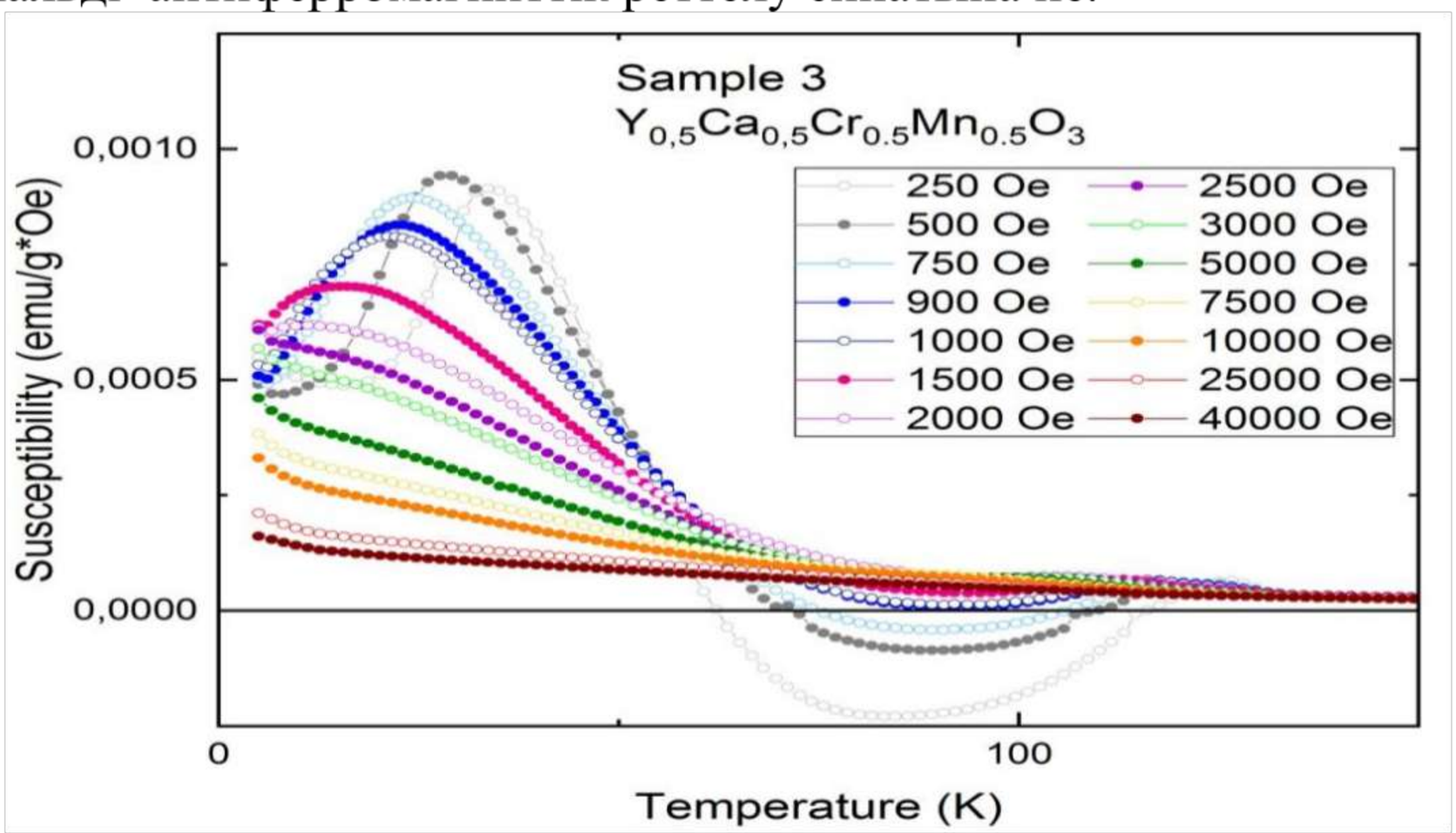
63 - суретте әртүрл магнит өрістерінде алынған кері сезімталдықтың (1/χ) температуралық тәуелділігі көрсетілген (стандартты екі торлы антиферромагниттер үшін $\chi = C/(T - 2)$, мұндағы c - константасы, t - температура, 2 - асимптотаның абсцисса осімен қиылысу нүктесі, бұл ішкі және ішкіаралық алмасулардың қатынасына байланысты). H = 2.5 кОе өлшеу өрісі үшін 1/χ(t) қисығындағы иілу $T_N \approx$ 75-90 K аймағында айқын көрінеді, оны Неель температурасымен байланыстыруға болады. Барлық өлшеу

өрістерінің мәні 2 = −27 K, ал $T_N$ - температураның өлшеу өрісіне байланысты болады.

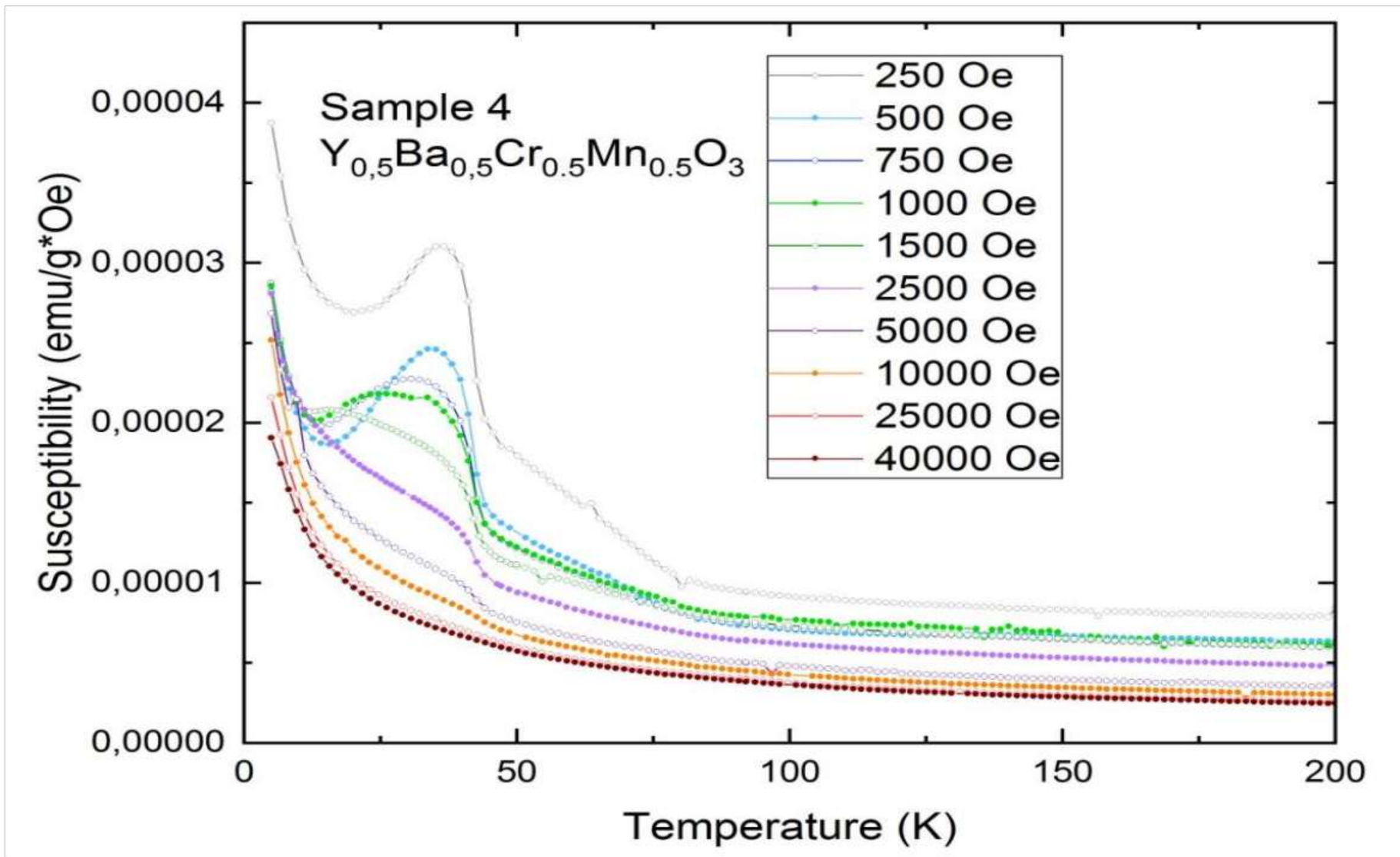



Сурет 63 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ поликристалы магниттелуінің кері сезімталдығының температуралық тәуелділігі: 1 - 2.5 kOe, 2 - 40 кОе

64 - суретте $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының әртүрл магнит өрістеріндегі (40 000-250 Oe) T = 150-10 K температура аралығындағы магниттік сезімталдығы зерттелді. Бұл қисықтың пішінін келесідей түсіндіруге болады. Төменгі 3000-250 Oe магнит өрістерінде қосылыстың магниттік сезімталдығы T = 50 K температураға дейінгі аралықта айқын байқалады 0,0005 emu/g жоғары, ал жоғары магнит өрістерінде магниттік сезімталдық 0,0005 emu/g төмен әлсірейтіні 64 - суретте көрінеді. Төменгі 15 000 - 250 Oe магнит өрістерінде қосылыстың магниттік сезімталдығы T = 80 K температурадан төмен локальді антиферромагниттік реттелу сипатына ие.




Сурет 64 - $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының әртүрл магнит өрістеріндегі (40 000 – 250 Oe) температураға тәуелді магниттік сезімталдығы




Сурет 65 - $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының әртүрл магнит өрістеріндегі (40 000 – 250 Oe) температураға тәуелді магниттік сезімталдығы

$Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының әртүрл магнит өрістеріндегі (40 000-250 Oe) T = 200-5 K температура аралығындағы магниттік сезімталдығы зерттелді. 65 - суретте төменгі 250 Oe магнит өрістерінде қосылыстың магниттік сезімталдығы T = 75 K температураға дейінгі аралықта айқын байқалады 0.00003 emu/g дан жоғары болады. Төменгі 2 500-500 Oe магнит өрістерінде қосылыстың магниттік сезімталдығы T = 50 K температураға дейінгі аралықта айқын байқалады, бұл 0.0002-0.00003 emu/g аралығындағы мәнге ие, ал жоғары магнит өрістерінде – 40 00-5 000 Oe магниттік сезімталдық 0,0002 emu/g -дан төмен әлсірейтіні 65 - суретте айқын көрінеді.

$Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ және $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылыстарында температура жоғарылаған сайын магниттік сезімталдық әртүрлі магнит өрістеріне қарамастан төмендейтіндіні байқалады. Магниттік сезімталдықтың осы сипаты антиферромагниттік заттарға тән. Яғни, төменгі температурада және төменгі магниттік өрістерде хромитті-манганиттер антиферромагнитті қасиетке ие екені дәлелденді.

### 3.7 Жаңа хромитті-манганитті қосылыстардың магниттік резонанс спектрлерін анықтау

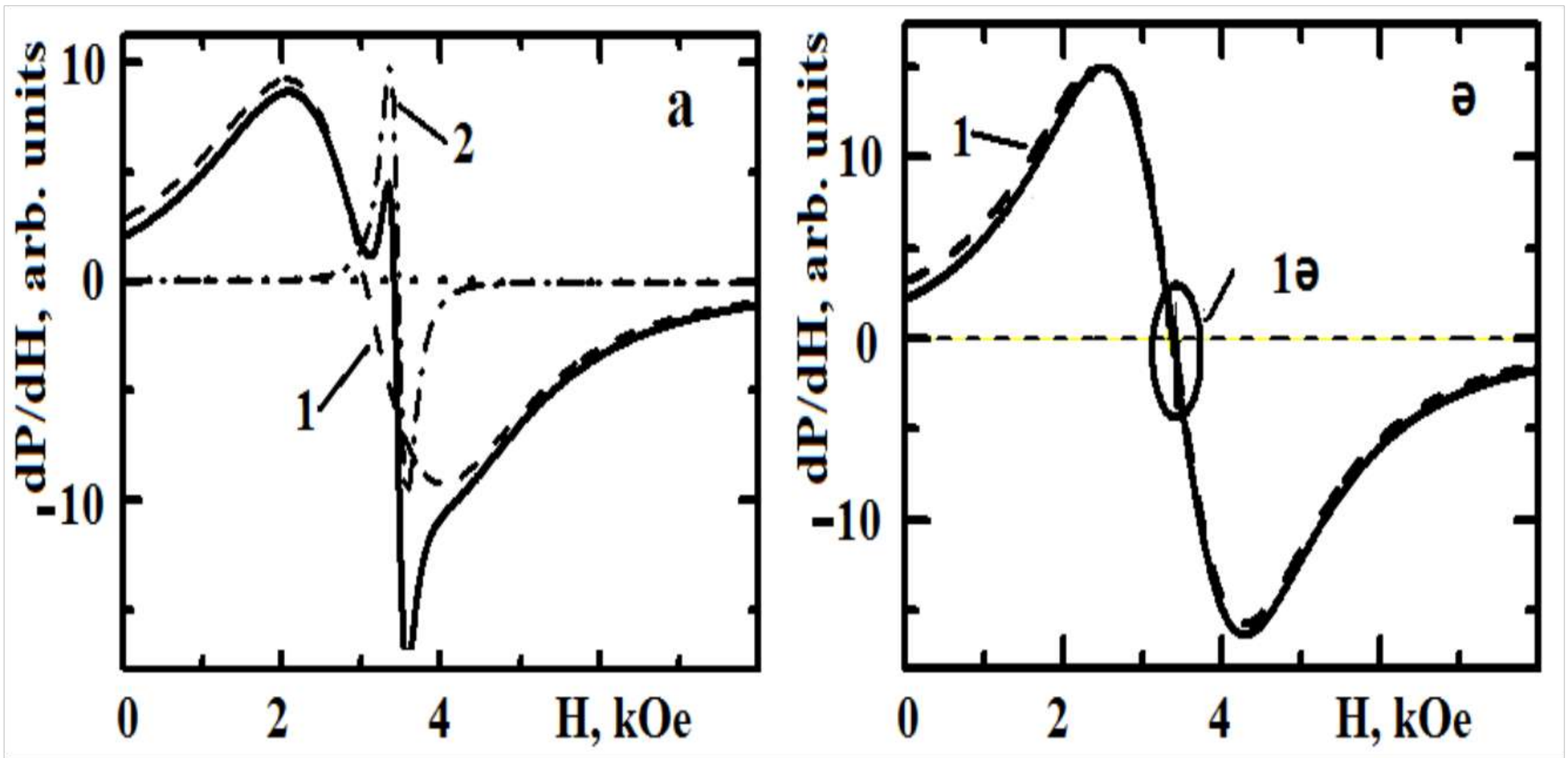
Магниттік реттелген аймақтағы магниттік-резонанстық спектр екі сызықтан тұрады. Жоғарғы өріс сызығы поликристалит қабықтарының өзара әрекеттесетін бөліктеріне жатады, ал төменгі өріс шыңы ретсіз ферромагниттік бөлшектер жүйесімен байланысты болады. Парамагниттік аймаққа ауысқан кезде сызықтардың бірі жоғалады, бірақ $Mn^{2+}$ иондарының қосындысына жататын әлсіз сызықтар жиынтығы пайда болады. Бір ионды релаксация теориясы шеңберінде негізгі шыңның сызық енінің температуралық тәртібіне талдау жүргізіледі. Төменгі температура шыңына $Mn^{3+}$ иондары, ал жоғары температура шыңына $Cr^{4+}$ иондары жауап беретіні анықталды. $Mn^{3+}$ және $Cr^{4+}$ иондарының ішкі жүйелерінде әрекет ететін молекулалық өрістердің тұрақтылары анықталады.

#### 3.7.1 $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының магниттік резонанс спектрлері

66 - суретте поликристалды үлгінің T = 39 K және T = 270 K кезіндегі микротолқынды сіңіру спектрлері көрсетілген. T < 80 K температурада спектр екі резонанстық сіңіру сызығынан тұрады (а - бөлігі), ал жоғарғы температура аймағында бір сызық (ә - бөлігі), төменгі өрісте (1-сызық) байқалады. Температураның жоғарылауымен қарқындылығы едәуір төмендейтін жоғары өріс сызығы T ~ 80 K аймағында жоғалады, бұл шамамен $T_N$ аймағымен сәйкес келеді. Сапалы нәтижелерді екі жақты антиферромагнетиктер моделі аясында түсінуге болады. Егер $J_1 > 0$ және $J_2 < 0$ ішкі және аралық алмасу өзара әрекеттесуі болса, онда сәйкес $2 = J_1 + J_2$, ал $T_N = J_1 - J_2$ және $T_N$ эксперименттік мәндерін қолдана отырып, бұл жағдайда біз $J_1 \approx +29$ K және $J_2 \approx -56$ K аламыз [142].

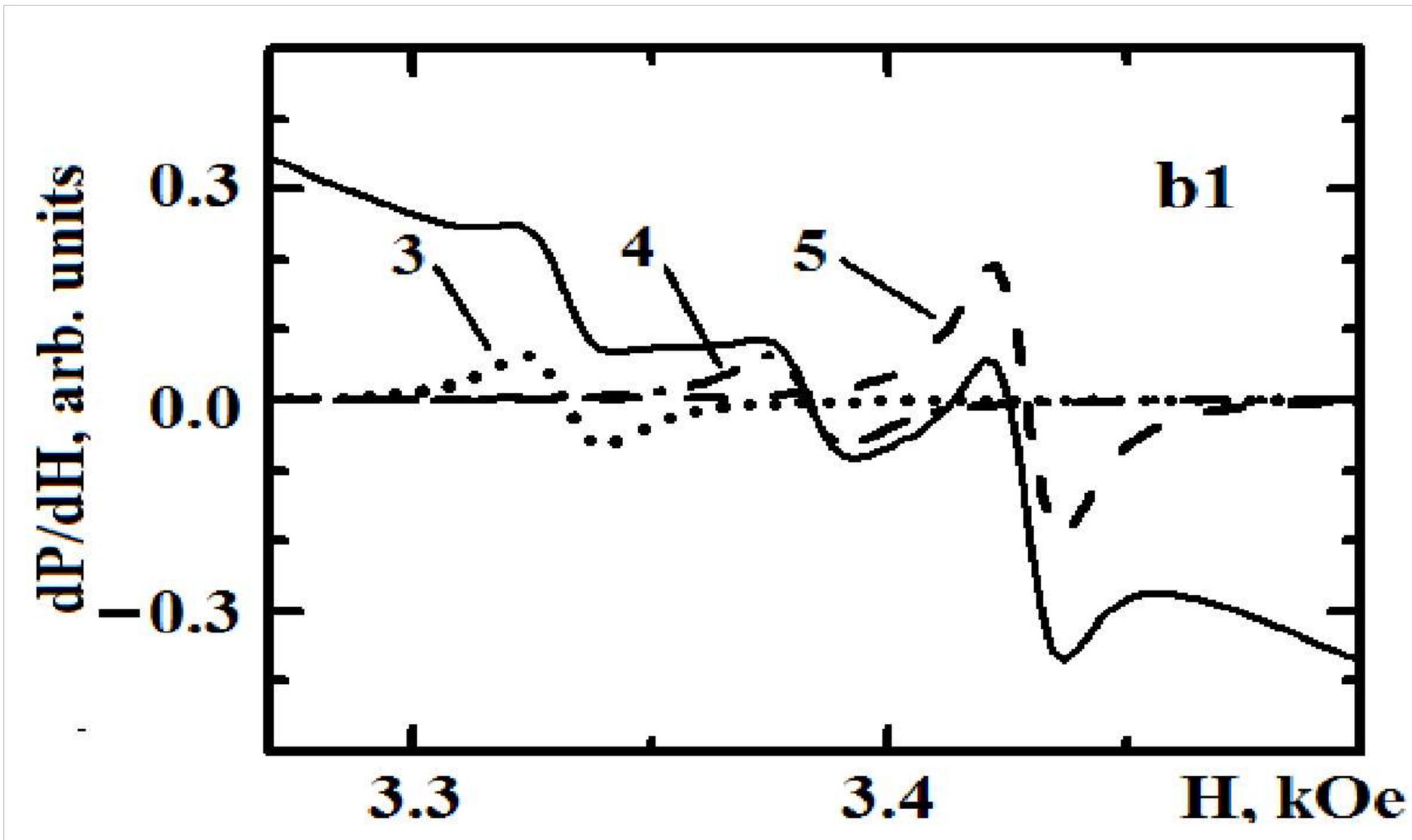
Резонанстық сіңіруді өлшеу кезінде төмен температурада спектр 1 және 2 екі сызықтан тұратындығы анықталды (сурет 66, а - бөлігі). Жоғары өріс сызығының ($H_{r2}$) резонанстық өрісі іс жүзінде температураға тәуелді емес, бұл сызықтың интенсивтілігі (қисық астындағы аудан ретінде анықталады және сіңіру орталықтарының санына пропорционал шамасында азаяды және ал T ≈ 80 K аймағында сызық жоғалады).

Бұл температура магнитостатикалық өлшеулердегі үлгідегі магниттік реттелу температурасы ($T_N$) ретінде анықталатын температураға сәйкес келеді. 66 а - суретте көрсетілгендей бұл сызық салыстырмалы түрде тар енге ие. 1 - сызық кең және зерттелген температураның барлық диапазонында байқалады. 2 - сызық жоғалғаннан кейінгі температура жоғарылаған кезде, оның орналасқан жеріне жақын жерде 3 айқын сызықтардың жиынтығы пайда болады (сурет 67, 1 - ә бөлігі), бірақ қарқындылығы өте төмен болады.



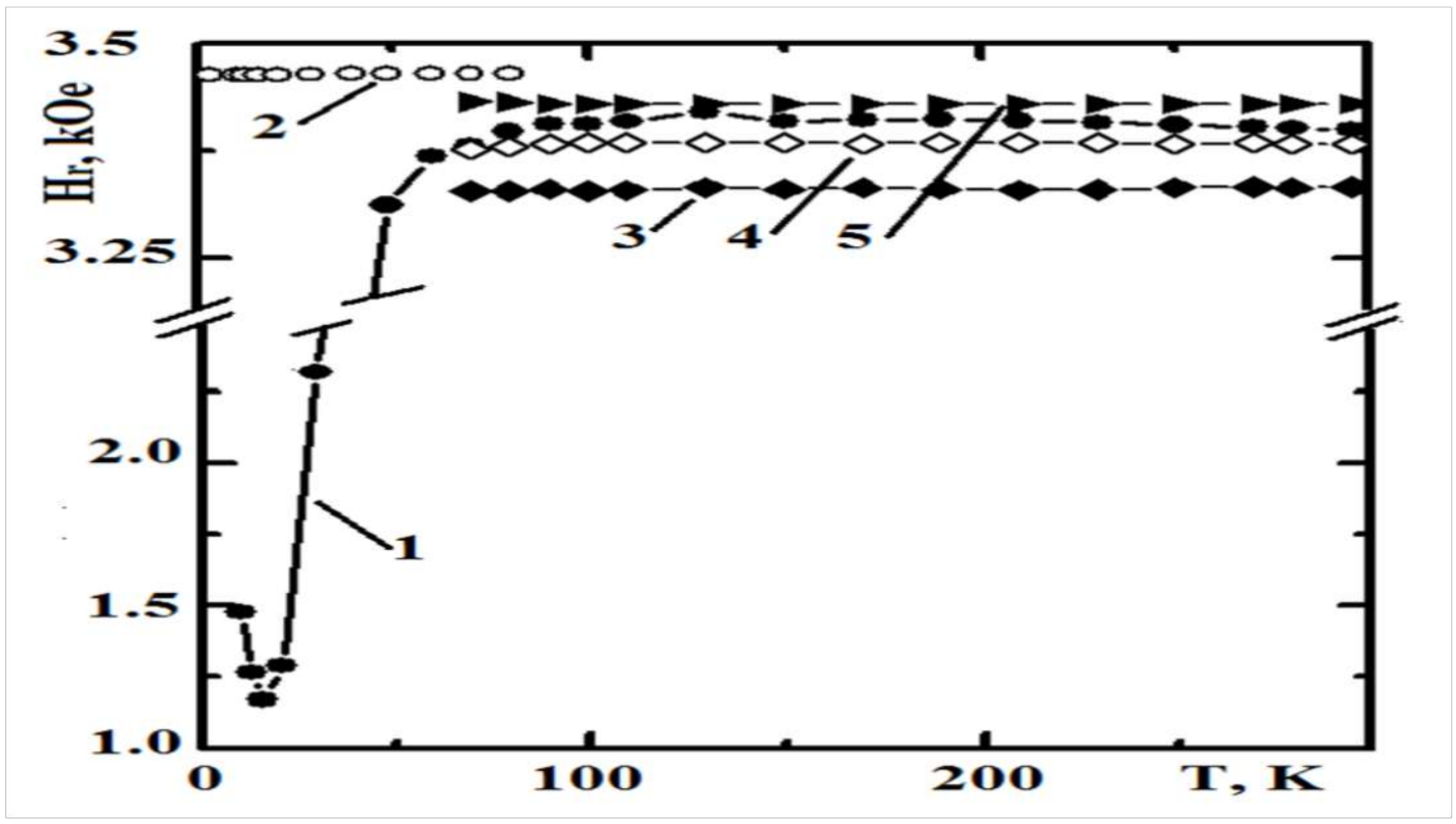

Сурет 66 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ поликристалындағы резонанстық жұтылу спектрі: (а) - T = 39.5 K, (ə) - T = 270 K. 1, 2 - Лоренц қисықтары бойынша сәйкестендіру, тұтас сызық - эксперименттік қисық

Микротолқынды сіңіру ($H_r$) резонанстық өрістерінің температуралық тәуелділігі 67 - суретте көрсетілген. 2, 3, 4, 5 - сызықтары үшін $H_r$ мәні олардың өмір сүруінің барлық диапазонындағы температураға тәуелді емес екенін көруге болады. 1 - сызық үшін резонанстық өріске тәуелділік температураның жоғарылауымен күшті өсуге ие, бірақ T > 80 K кезінде оның мәні температураға тәуелді болмайды.




Сурет 67 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ поликристалының таңдалған аймақ спектрінің ұсақ құрылымы. Тұтас сызықты эксперимент. 1, 2, 3 - Лоренц сызықтары

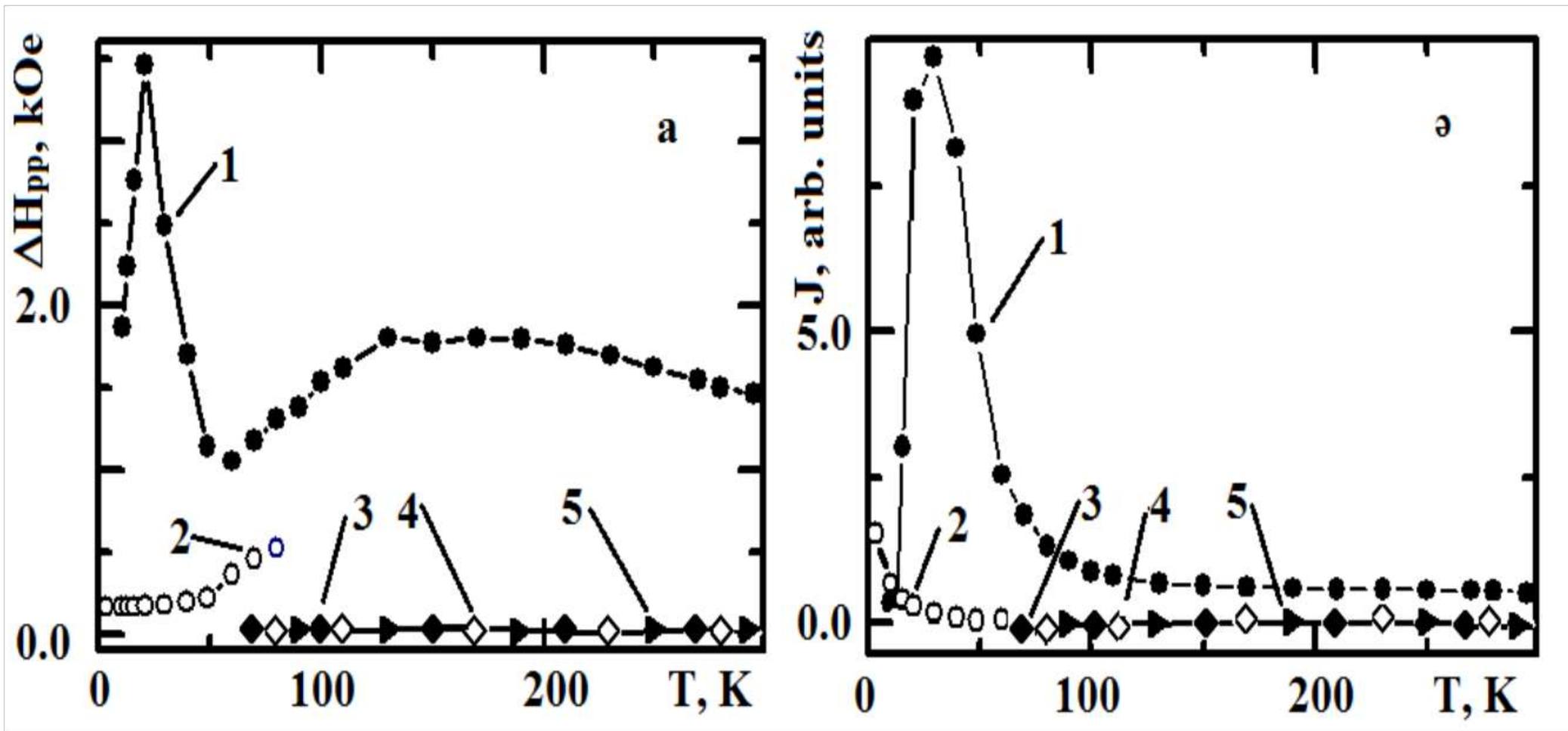
Жоғары температурадағы сіңіру сызықтарының (сурет 68) интенсивтілігінің (J) әрекеті көп жағдайда резонанс өрістерінің сипатына ұқсас келеді. 2 сызығының (T < 80 K) кездесетін температура аймағында температураның жоғарылауымен оның қарқындылығының төмендеуі байқалады, ал негізгі резонанстың қарқындылығы (1 - сызық) төмен температурада максимумнан өтіп, жоғары температура аймағында температураға тәуелсіз болады.




Сурет 68 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ поликристалының резонанстық өрістердің температуралық тәуелділігі. Қисықтардың белгілері суреттегі сызықтарға сәйкес келеді ( 66 және 67 сурет)

Резонанстық сіңіру сызықтарының ені (ΔH) күрделі сипатты көрсетеді. 3, 4, 5 сызықтары тар және температураға тәуелді емес. 2-сызықтың ені $T_N$ температурасына жақындаған кезде аздап артады. 1 сызық үшін ΔH екі айқын максимумға ие. Парамагниттік аймақта бір, тар және қарқынды және кең болады. Магнитті резонанстық қасиеттерді талқылау кезінде біз магнитостатикалық өлшеулердің нәтижелерін қолданамыз. Магниттік өлшеулердің нәтижелерінен жеке ферромагниттік кристаллиттердің антиферромагниттік өзара әрекеттесуімен ($T < T_N$ кезінде) өзара байланысты екендігін көрсетеді. Белгілі допирленген манганиттерде нано немесе микро аймаққа ауысқан кезде беткі қабатта бұрмаланған құрылымы бар қабық пайда болады. Бұл жағдайда, мысалы, La-Sr-Mn-O жүйесі үшін мөлшері 200 нм-ден асатын түйіршіктердің магниттелуі сусымалы материалдың магниттелуімен сәйкес келеді. Резонанстық сіңіру қарқындылығының температуралық сипатын салыстырғанда (69 б - сурет 1 және 2, қисықтар) 2-сызық бар аймақта оның қарқындылығы негізгі сызықтың интенсивтілігінің шамасы бойынша аз болады. 2-сызықты (69 а - сурет) кристаллиттің сыртқы қабығына жататын сызық ретінде анықтауға болады. Оның күрт жоғалып кетуі, шамасы, ауысудың

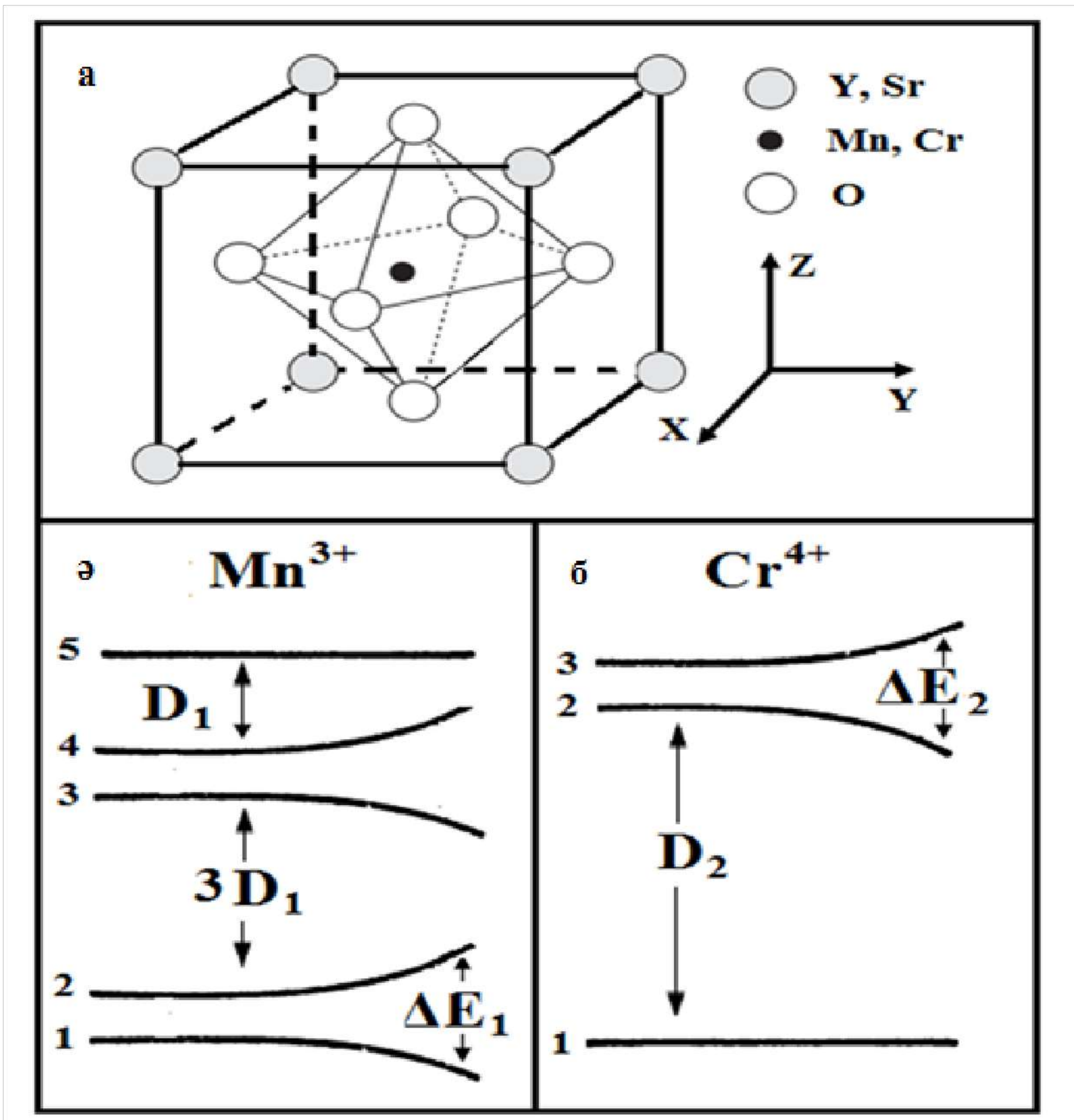
бірінші ретті фазалық ауысу екенін көрсетеді, оны ірі түйіршіктері бар жүйеде байқауға болады [142].




Сурет 69 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ поликристалының температураға тәуелділіктері: а - резонанстық қисықтардың сызықтық ені, ə - сызықтық интенсивтілігі. Қисықтардың нөмірленуі 66-67 - суреттердегі сызықтарға сәйкес келеді

67 - суреттегі жұқа құрылымды $Mn^{2+}$ иондарының болуымен түсіндіруге болады. Сонымен, жұмыста [148] марганец шағын кластерлерінің пайда болуымен байланысатын гетерогенді түйіршіктердің ядросын қоршап тұрған қабықта мөлдір электронды микроскопия әдісі табылғандығы туралы хабарланады. Сондай-ақ, рентгендік абсорбциялық спектроскопияны пайдаланып жұқа қабықша бетінде локализацияланған $Mn^{2+}$ иондарының болуына тікелей дәлелдер [150] бар. Осылайша, құрылымның жетілмегендігіне байланысты екі валентті марганецтің иондары пайда болады.

1-сызық ені 69 а - суретте суперпарамагнитті бөлшектер ансамбліне тән сипатқа сәйкес келмейді [151], мұнда төмен температурада абсорбция сызығының едәуір кеңеюі және оның блоктау температурасынан жоғары температурада тарылуы тән. Біздің жағдайда ΔH температураға тәуелділік формасы сапалы түрде байқалады, мысалы, $Mn_xFe_y0_4$ кристалдарында [152], онда сызық енінің әрекеті иондық релаксация процестерімен сипатталады [153].




Сурет 70 - Манганиттің (а) бірлік ұяшығы және орторомбты бұрмалануларды ескере отырып, $Mn^{3+}$ (ә) және $Cr^{4+}$ (б) иондарының төмен деңгейлерінің энергетикалық құрылымы

Белгілі болғандай [154] манганиттің идеалды кристалдары 70 а - суретте көрсетілген құрылымға ие. Магнит иондары октаэдрлік орынды алады, ал бір ұяшыққа бір магнит ионы келеді. $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысы $N_0 \approx 2.85 \cdot 10^{21}$ $см^{-3}$ магнит иондарының жалпы концентрациясына сәйкес келетін бірлік ұяшық көлемінің $V_{el} \approx 0.35$ $см^{-3}$ болатын орторомбты симметрияға ие. $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ кристалында $Sr^{2+}$ иондарының енуіне байланысты $Mn^{3+}$ және $Cr^{3+}$ иондарымен бірге $Mn^{4+}$ және $Cr^{4+}$ иондары түзіледі. Жоғарыда айтылғандай, кристалдың құрамы номиналды құрамға сәйкес келеді, яғни магниттік иондардың әр түрі $N_k = N_0/4 = 7.12 \cdot 10^{20}$ $см^{-3}$ (k = 1, 2, 3, 4) концентрациясына сәйкес келеді. Магниттік иондардың барлық жиынтығынан $Mn^{3+}$ және $Cr^{4+}$ сияқты жұп санды электрондары бар иондар

жоғары анизотропты болып табылады. Олар магниттік резонанс сызығының еніне негізгі үлес қоса алады. Магниттік реттелген кристалдардағы иондық релаксация теориясының жалпы негіздерін Клогстон салған [155]. Бұл теорияның идеяларына сәйкес магниттік резонанс сызығының ені магниттік матрицамен алмасатын аралас ішкі жүйенің энергия деңгейінің модуляциясына байланысты. Алынды, бұл:

$$\Delta H=(1/2 \cdot M_0) \cdot [\omega\tau/(1+ (\omega\tau)^2)] \cdot P \qquad 10$$

мұндағы ω-магниттелудің тербеліс жиілігі, τ – деңгей популяциясының релаксация уақыты, $M_0$ - магниттелу.

$$P = - \Sigma_j [(\partial n_j /\partial\Theta) \cdot(\partial\varepsilon_j/\partial\Theta) + (\partial n_j/\partial\varphi)\cdot(\partial\varepsilon_j/\partial\varphi)] \qquad 11$$

εj-қоспалық иондардың энергия деңгейлері, nj-осы деңгейлердің тепе-теңдік популяциясы, тұрақты және тұрақты-полярлық және азимуттық бұрыштар. Ең тиімді магниттік релаксация ωτ = 1 қатынасында болады. Болашақта біз дәл осы жуықтауды қолданамыз.

Ерте зерттеулерден белгілі болғандай [152], төменгі температуралы (T ~ 15-20 K) магниттік тәртіптелген марганеці бар ферриттердегі сызықтың максималды ені $Mn^{3+}$ иондарының иондық релаксациясымен байланысты. Бұл ионның $3d^4$ конфигурациясы және L = 2 және S = 2 болатын 5D электронды термині бар. Октаэдрлік симметрияның кристалды өрісінде D-мүшесі дублетті және төмен жатқан триплетке бөлінеді [25], бұл біртектес бұрмаланулар мен күшті Янь-Теллердің өзара әрекеттесуінен ($E_{JT}$ ~ 0.25 eV, 2900 K) синглеттерге бөлінеді [26], Әдетте, Янь - Теллер иондары күшті анизотропты сипатын көрсетеді, сондықтан S = 2 ионы үшін гамильтониан негізгі деңгей [156]:

$$W_1 = - S_Z \cdot (g \cdot H + \lambda_1 \cdot M) \cdot \cos(\Theta + \alpha) - D_1\cdot\{S_Z^2 – (1/3) S(S + 1)\} \qquad 12$$

Si (i = X, Y, Z) - спин компоненттері, H - сыртқы магнит өрісі, $\lambda^1 \cdot M$ - барлық басқа магнит иондарынан $Mn^{3+}$ ионына әсер ететін молекулалық өріс, $D_1$ - кристалл өрісінің параметрі, Θ - бағытты анықтайтын бұрыш сыртқы магнит өрісі, кристалдың Z осінен өлшенген, α - бұл жергілікті кванттау осі мен кристаллдың Z осі арасындағы бағыт, ол әдетте Янь-Теллердің бұрмалануымен анықталады [27]. Берілген | D1 | >> | SZ • (g • H + λ1 • M) I бірінші жуықтауда келесі энергетикалық күйлерді аламыз (33 ә - суретті қараңыз):

$$\varepsilon_1^{1,2} = - 2 \cdot D_1 \pm (G_1(T)\cdot \gamma) \qquad 13$$
$$\varepsilon_1^{3,4} = + D_1 \pm (G_1(T)\cdot\gamma),$$
$$\varepsilon_1^{5} = + 2\cdot D_1,$$

Мұндағы $G_1(T) = \xi_1 \cdot (g \cdot H + \lambda_1 \cdot M)$ магниттік үлес, температураға байланысты, ξ1 - ионның магниттік моментінің максималды мәні, γ = cos

($\Theta + \alpha$). Жоғары деңгейдегі $\varepsilon_1^{3,4}$ және $\varepsilon_1^5$ деңгейлерінің үлесін шамалы деп есептей отырып, біз $\varepsilon_1^{1,2}$ негізгі дублетімен шектелеміз.

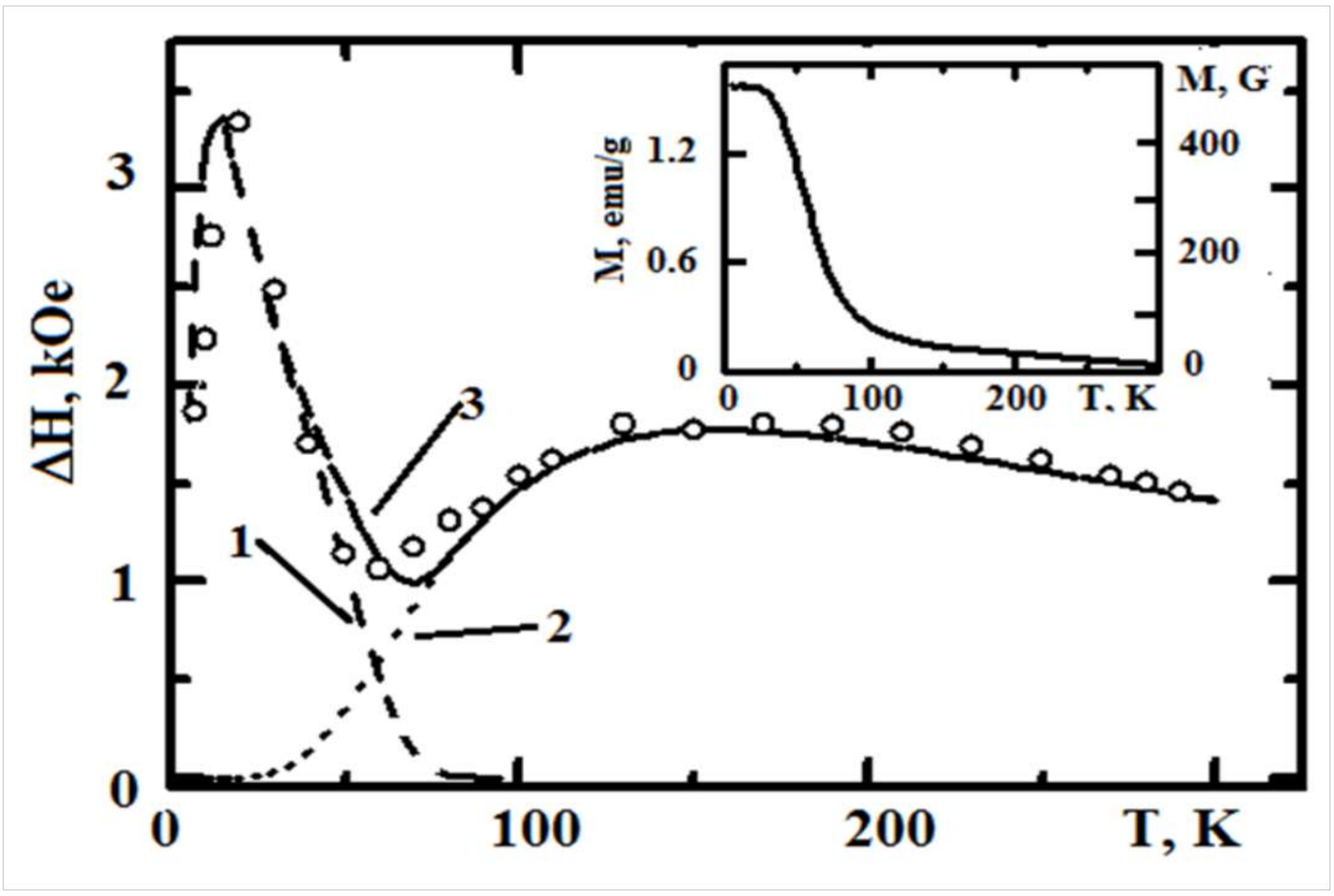
$\delta_1 \bullet (S_x^2 - S_y^2)$ кіші ромбты бұрмалануларды есепке алу деңгей энергиясының түріне әкеледі:

$$\varepsilon_1^{1,2} = -2 \bullet D_1 \pm [(G_1(T) \bullet \gamma)^2 + (\delta_1)^2]^{1/2} \qquad 14$$

Иондық ішкі жүйенің осындай электронды құрылымына сүйене отырып және жоғары деңгейлерден өз үлесін алып тастай отырып, біз белгілі нәтижеге қол жеткіземіз [23].

$$P_1 = [N_1/(4 \bullet K_B \bullet T)] \bullet (\partial \Delta E_1/\partial \Theta)^2 / \{\exp[\Delta E_1/(2 \bullet K_B \bullet T)] + \exp[-\Delta E_1/(2 \bullet K_B \bullet T)]\}^2 \qquad 15$$

мұндағы $K_B$-Больцман тұрақтысы, $\Delta E_1 = \varepsilon_1^2 - \varepsilon_1^1$




Сурет 71 - $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ поликристалының негізгі резонанс сызығының енінің температураға тәуелділігі (1-қисық, сурет 32). 1 - $Cr^{4+}$ иондарының үлесі, 2 - $Mn^{3+}$ иондарының үлесі, 3 - қисық (есептеу). Бос шеңберлер - бұл эксперимент. Кірістіруде H = 3.5 кОе өрісінде алынған магниттелудің температуралық тәуелділігі көрсетілген

$\Delta H(Mn^{3+})$ үшін қанағаттанарлық нәтижелер келесі шамалар үшін алынады: $\delta_1 = 1.035 \bullet 10^{-15}$ erg (~7.5 K), $G_1(T=5\ K) = 7.73 \bullet 10^{-15}$ erg (~56 K), $M_0 = 499$ G - H = 3.5 кОе кезіндегі магниттелу. Сандық есептеуде магниттелудің температуралық тәуелділігі (және, тиісінше, молекулалық өріс) эксперименттен алынды (сурет 34). Бұл нәтижені бір кристалитке жатқызуға болады. Барлық үлгі үшін стандартты түрде 0 градус диапазонындағы бұрыштан орташа мән алу керек. 90 градусқа дейін 71 - суретте (1 қисық) $Mn^{3+}$ иондарының кіші жүйесінен орташа ендіруден кейінгі сызық еніне үлес үшін есептеу нәтижесі

келтірілген (салыстыру үшін сол жерге эксперименттік нүктелер қолданылады). Эксперимент пен есептеу арасындағы ең жақсы келісім $\alpha = \pi/6$ кезінде алынады. Бұл факт октаэдрдің Янь-Теллер бұрмалануының болуын көрсетеді.

Егер сызық еніне байланысты ретінде жоғары температура максимумына назар аударатын болсақ, онда оның ықтималдық себебі $Cr^{4+}$ иондарының ішкі жүйесінен алынған үлес болуы мүмкін. Бұл ионның $3^{d2}$ конфигурациясы және L = 3 және S = 1 болатын электронды $F^3$ термині бар. Октаэдрлік симметрияның кристалдық өрісінде бұл термин синглетке және екі аласа триплетке бөлінеді [156]. Симметрияның одан әрі төмендеуімен, бастысы – орбиталық сингл, ол үш есе спин дегенерацияға ие, ал қалған орбиталық деңгейлер жоғары және негізгі синглеттің күйіне айтарлықтай әсер етпейді. Спиннің деградациясы спин-орбитаның өзара әрекеттесуі және кристалл өрісінің төмен симметриялы үлесі арқылы жойылады, бұл $Cr^{4+}$ ионының «квази-исингтік» сипатына әкеледі [156]. Мұндай жағдай үшін спиндік гамильтониан пайда болады:

$$W_2 = - S_Z\bullet(g\bullet H + \lambda_2\bullet M)\bullet\cos(\Theta) + D_2\bullet\{S_Z^2 - (1/3)\, S(S + 1)\} + \delta_2\bullet(S_x^2 - S_y^2) \qquad 16$$

барлық белгілер жоғарыда келтірілген.

$D_2 > 0$ шарты бойынша өрнектің диагонализациясы меншікті мәндерді береді:

$$\varepsilon_2^{2,3} = + (1/3)\bullet D_2 \pm [(G_2(T)\bullet\gamma)^2 + (\delta_2)^2]^{1/2} \qquad 17$$
$$\varepsilon_2^{1} = - (2/3)\bullet D_2$$

мұндағы $G_2(T) = \xi_2\bullet(g_2\bullet H + \lambda_2\bullet M)$,, магниттік үлес, температураға байланысты, $\xi_2$ - ионның магниттік моментінің максималды мәні, $\gamma_2 = \cos(\Theta$. $3^{d2}$ конфигурациясының төмен деңгейлеріне арналған энергия деңгейінің схемасы 70 - суретте көрсетілген. Бұл жағдайда жердің деңгейі магниттік емес, ал магнетизмге жауап беретін деңгейлер қозған күйде болады. Демек, $Cr^{4+}$ ішкі жүйесінен сызық еніне үлесті есептеу кезінде спиндік мультиплет деңгейлерінің барлық жиынтығын ескеру қажет.

Өрнектегі р көбейткіш өрнегі (2) енді келесідей болады:

$$P_2 = [N_2/(4\bullet K_B\bullet T)] \bullet (\partial\Delta E_2/\partial\,\Theta)^2 \bullet \{\exp(D_2/(2 \bullet K_B\bullet T))\bullet[\exp(\Delta E_2/(2\bullet K_B\bullet T))+ \exp(-\Delta E_2/(2 \bullet K_B\bullet T)) +4\}/\{ \exp(D_2/(2\bullet K_B\bullet T))+ \exp(\Delta E_2/(2\bullet K_B\bullet T))+ \exp (-\Delta E_2/(2\bullet K_B\bullet T))\}^2, \qquad 18$$

мұндағы $\Delta E_2 = \varepsilon_2^3 - \varepsilon_2^2$, $G_2(T=100\ K) = 9.177\bullet10^{-16}$ erg (~6.65 K), $\delta_2 = 3.45\bullet 10^{-16}$ erg (~2.5 K), $D_2 = 3.726\bullet10^{-14}$ erg (~230 K), $M_0 = 5$ G.

Мұнда, алдыңғы жағдайдағыдай, Θ бұрышының жоғарғы жарты шарында орташалау жүргізілді, бірақ бұл жағдайда $\alpha = 0$ кезінде ең жақсы нәтижелер алынды.

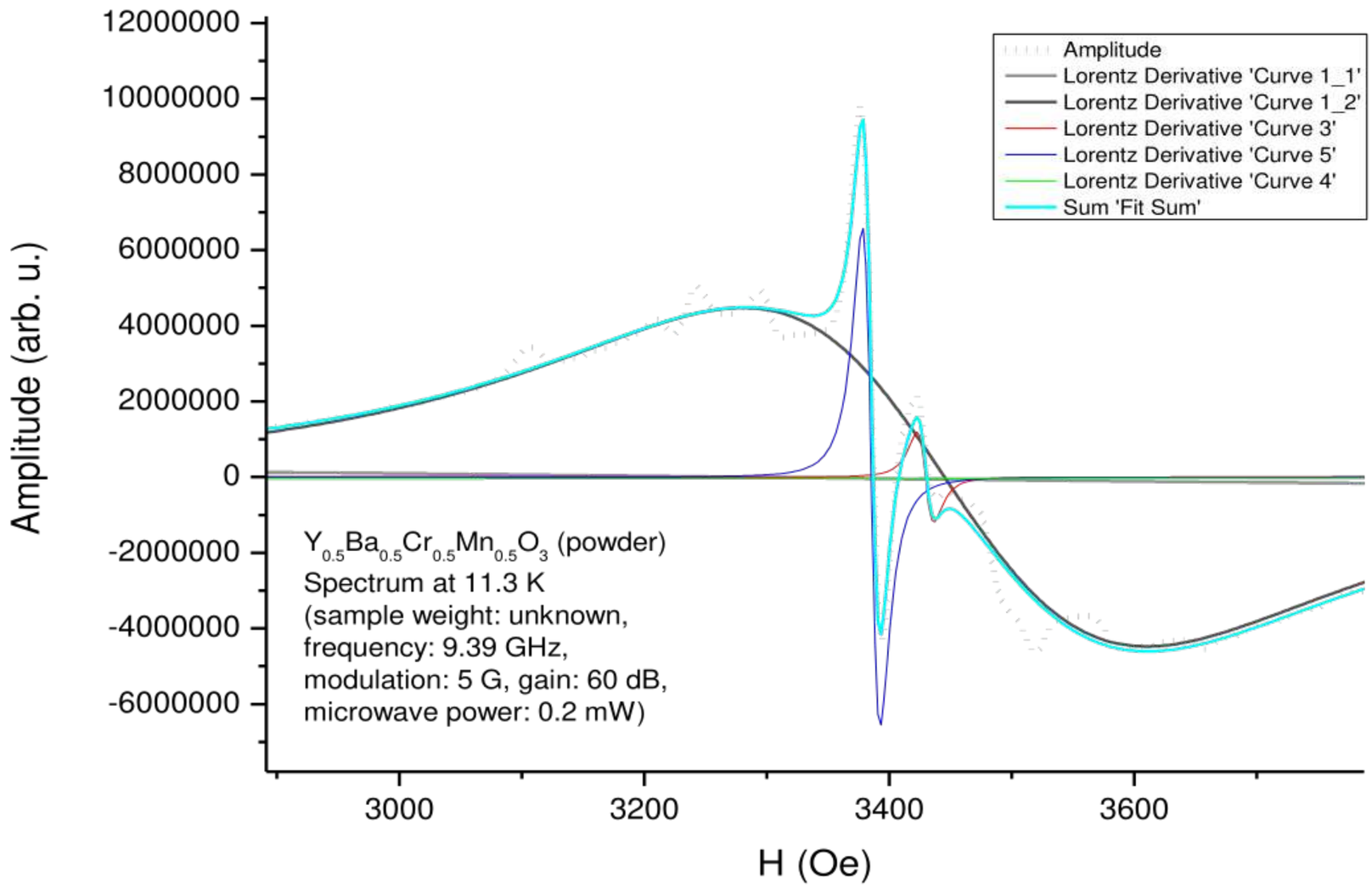
(8) коэффициентімен (1) формула бойынша $\Delta H(Cr^{4+})$ сызығының енін есептеу 71 - суретте көрсетілген (2 қисық). 71 - суреттегі 3 - қисық - бұл $Mn^{3+}$ және $Cr^{4+}$ иондарының қосалқы жүйелерінен алынған екі үлестің қосындысы,

және біз көріп отырғанымыздай, есептеу мен тәжірибе арасында жақсы келісімділік барын көруге болады.

67 - суреттегі ұсақ құрылым $Mn^{2+}$ ионына тән [156]. Біздің жағдайда жұқа құрылымның сызықтарының қарқындылығы магниттік фазалармен сіңу қарқындылығымен салыстырғанда шамалы, сондықтан $Mn^{2+}$ иондарының магниттік қасиеттеріне әсерін ескермеуге болады. 2-жолдың фонында құрылымның сызықтары көрінбейді. Бұл иондар қоспалар ретінде енеді, бәлкім, стоихиометрияға немесе кристаллит бетіндегі бұрмаланларға байланысты ([154] - мен салыстырыңыз). Бұл жанама түрде құрылымның максималды бұрмаланулары болуы керек ядроның қабығынан резонанс аймағына ұсақ құрылым сызықтарының түсуімен көрінеді. Магнитті-резонанстық зерттеулердің алынған нәтижелері магнитостатикалық өлшемдер мәліметтерімен қанағаттанарлықтай сәйкес келеді [141]. Үлгі – бұл интерфейстерде өзара әсерлесетін кристалиттер жиынтығы. Бұл жағдайда өткелге жақын аймақтағы резонанстық жұтылу сызықтарының 1 және 2 интенсивтілігінің температуралық тәуелділіктерін салыстырудан ($T_N \approx 80$ K), ядро (ішкі ядро) мен қабықтың (сыртқы қабық) көлемдерін бағалауға болады. Сіңіру сызығының қарқындылығы магниттік фазаның көлеміне пропорционалды болғандықтан, онда $J_2/J_1 \sim (r^3 - R^3)/R^3$, мұндағы r - түйіршіктің сыртқы радиусы (кристаллит), ал R - ядро радиусы. Тәжірибе көрсеткендей, бұл қатынас $\leq 10^{-2}$ құрайды. Бағалау үшін түйіршіктердің сфералық пішіні бар, содан кейін $r \approx 5 \cdot 10^3$ нм және қабығының қалыңдығы $r - R \approx 20$ нм болады деп есептейік. Магнитті резонанс сызығының ені тәртібін талдаудан 1-сызық үшін төменгі температура максимумы кристаллиттегі магниттік реттелу аймағына сәйкес келеді, ал жоғары температура максимумы парамагниттік аймаққа енеді. Теорияны тәжірибеге сәйкестендіру нәтижесінде алынған параметрлер жиынтығынан $Mn^{3+}$ иондарының ішкі жүйесі үшін T = 5 K кезіндегі молекулалық өрістің константасы $\lambda_1 \approx 334.7$, ал $Cr^{4+}$ иондарының ішкі жүйесі үшін оның мәні $\lambda_2 \approx 7071.2$ құрайды. Бұл мәліметтер магниттік иондар типтерінің аралас тіркесімі жоғары магниттік температурасы бар материалдарды жобалау кезінде жемісті бола алатындығын көрсетеді.

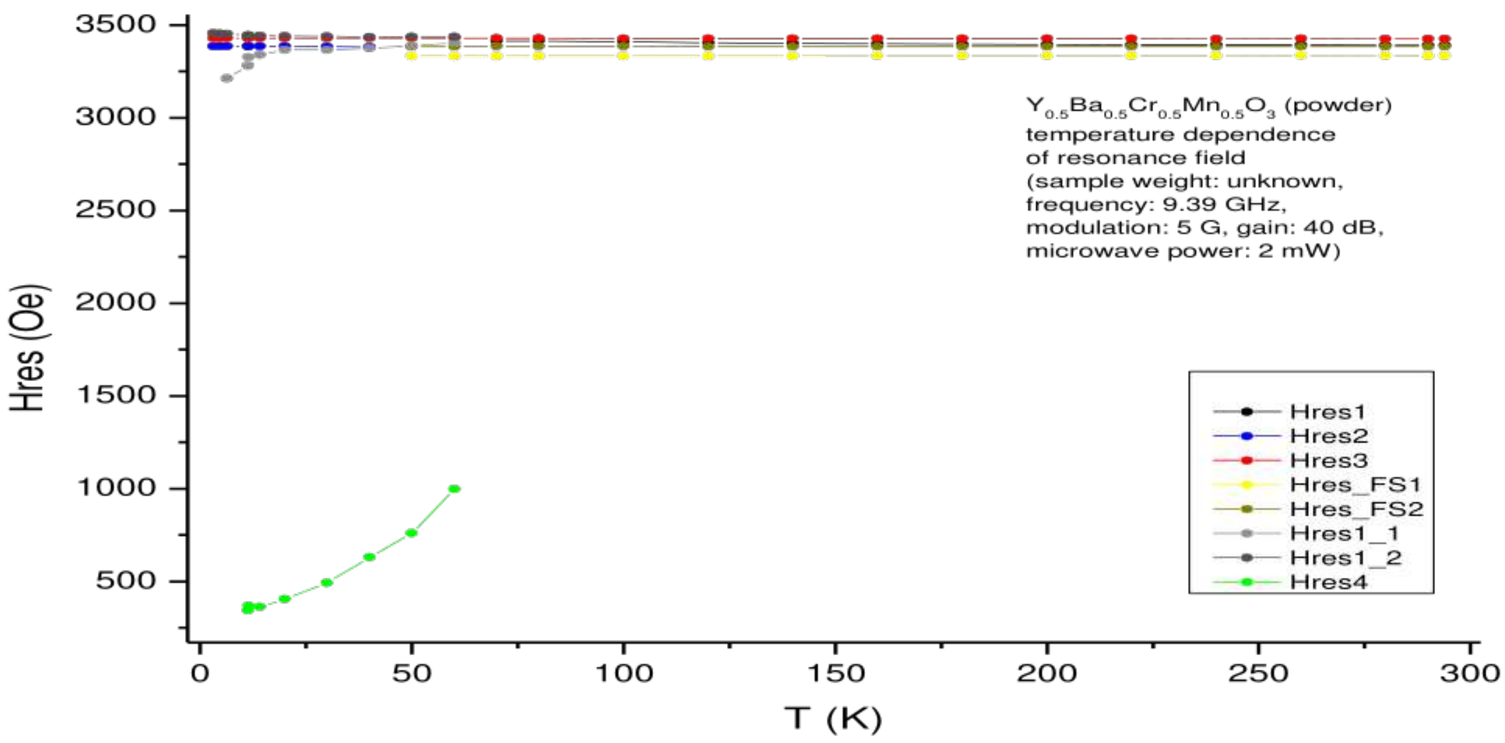
### 3.7.2 $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының магниттік резонанс спектрлері

Орнатылған қисықтың жарты максимумы (HWHM) бар жарты шар жазықтықтағы кері корреляциялық ұзындығын береді. 72 - суретте кері корреляция ұзындығының температуралық тәуелділігі көрсетілген.



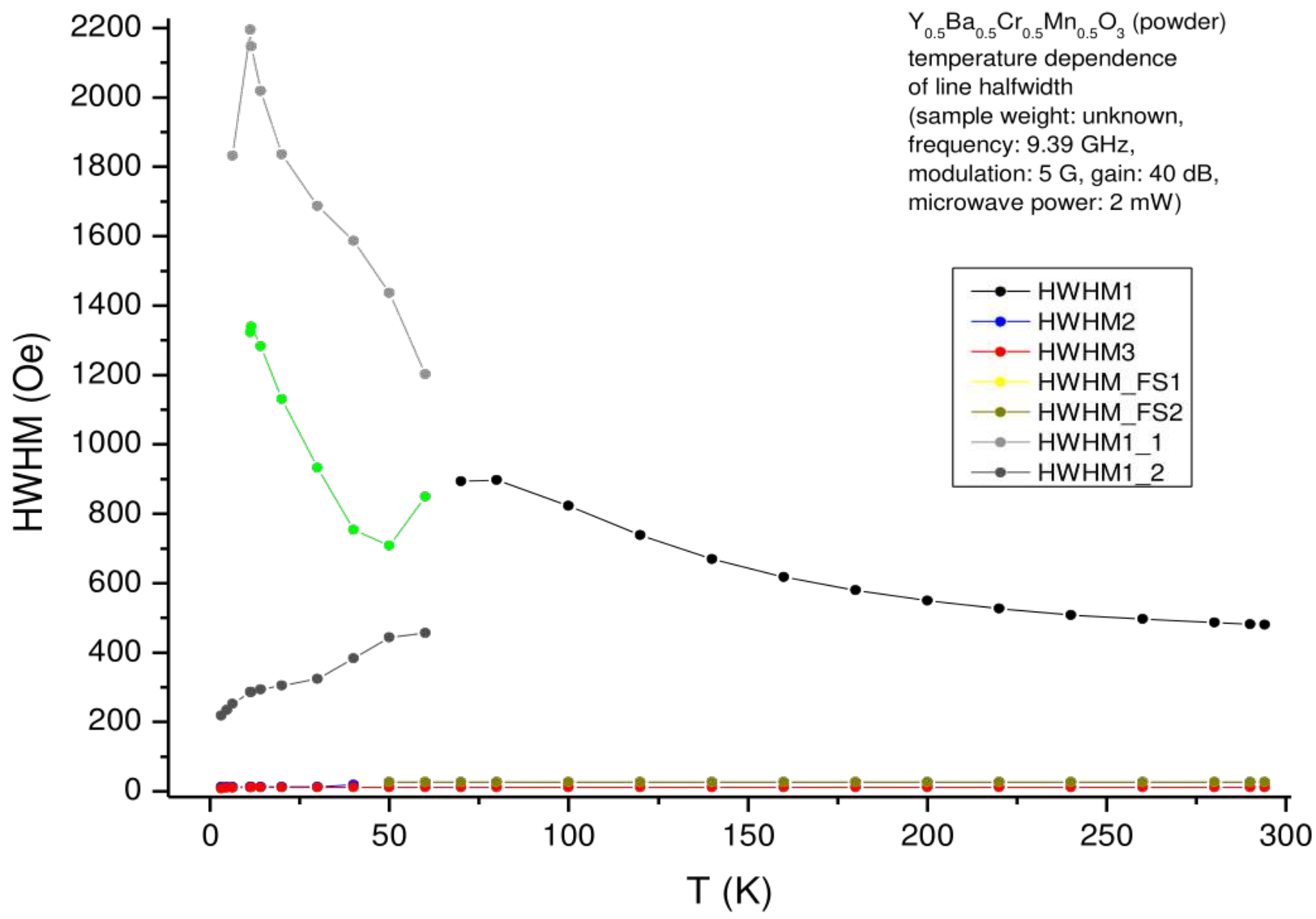

Сурет 72 - $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ поликристалындағы магниттік резонанстың типтік спектрі. T = 1.3 K

Тәжірибелік қисық сызықты Лоренц құрамына ыдыраған кезде спектрде әртүрл ені бар екі интенсивті сызықтардан және $Mn^{2+}$ иондарынан тұратын қосымша жұқа құрылымнан тұратындығын көруге болады.



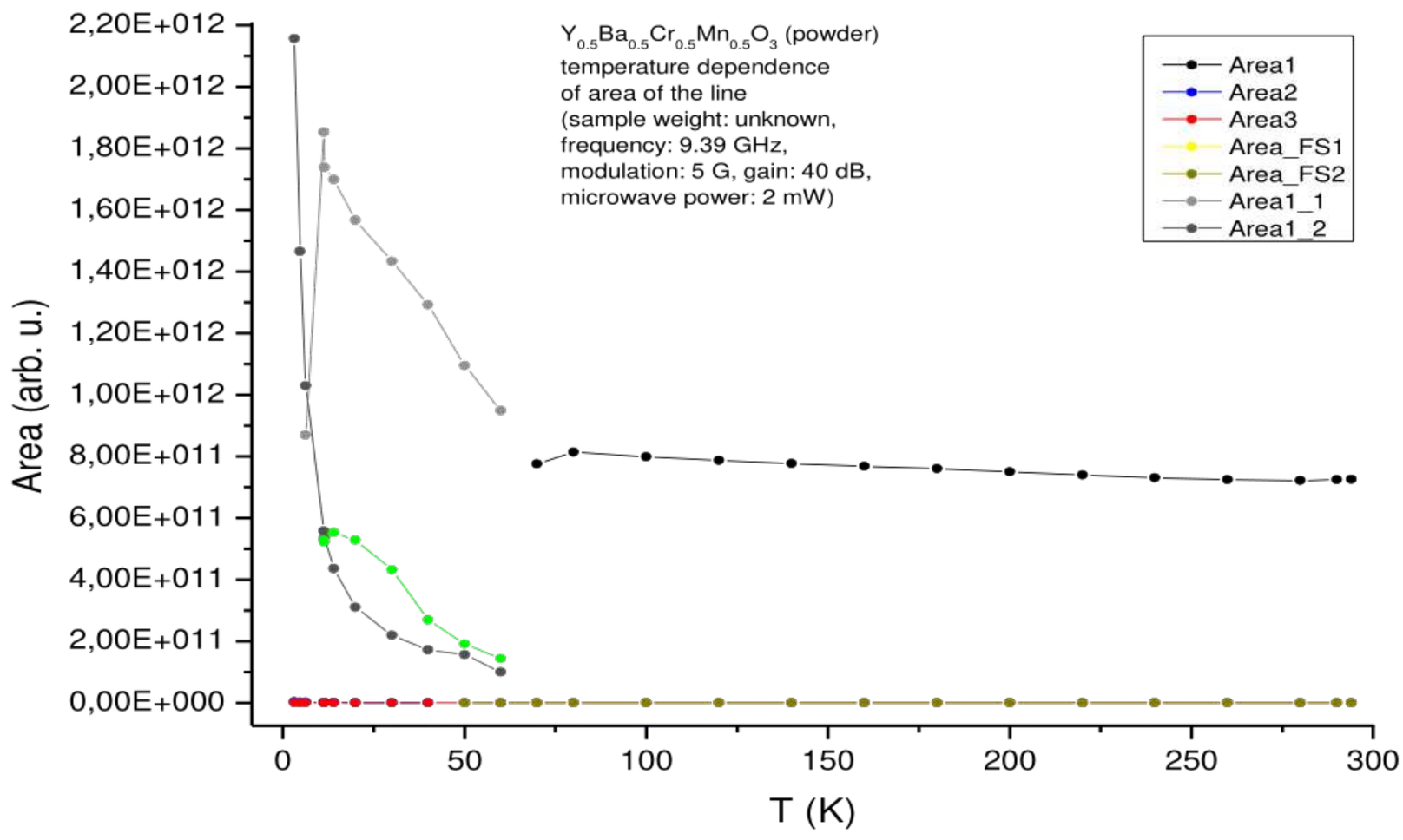

Сурет 73 - суретте көрсетілгендей сызықтардың резонанс өрістер сызықтарының температураға тәуелділігі

Жасыл (74 - суреттегі тар сызық) сызық T ≈ 60 K температурада үзілетінін көруге болады, яғни бұл сызыққа сәйкес келетін фаза осы мәннен үлкен температурада магниттілігі болмайды. Қалған сызықтар: кең сызықты негізгі фазаға тән, ал қалған сызықтар екі валентті марганецтің қоспалық иондарына немесе басқа қоспалық фазаларға сәйкес келеді.




Сурет 74 - суретте көрсетілгендей магниттік резонанстық сызықтар енінің температураға тәуелділігі

Алдыңғы суреттегі мәліметтермен әлсіз байланыста болады. Түзу сызықтар екі валентті марганецтің қоспалық иондарына сәйкес болады. Шамамен T = 60 K температурада магниттік реттелген фазадан парамагниттік фазаға ауысу температурасына сәйкес келеді (сурет 75).




Сурет 75 - суретте көрсетілгендей магниттік резонанстық сызықтар енінің температураға тәуелділігі

$YMnO_3$-тегі сыни көрсеткіштерді зерттеу әлі де бастапқы күйде. Сонымен қатар, қазіргі квази-екі өлшемді магниттік жүйенің әмбебаптылықтың класы бар ма, жоқ па белгісіз және болашақта зерттеу жұмыстары жалғасады.

# ҚОРЫТЫНДЫ

1 Алғаш рет золь-гель әдісі арқылы күрделі жаңа $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганиттер синтезделініп, сызбанұсқасы құрастырылды және олардың құрамына, құрылыстарына рентгенфазалық талдау жүргізілді.

2 Рентгенографиялық әдісімен алғаш рет жаңа құрамды хромитті-манганиттердің элементар ұяшықтарының сингония типтері мен элементар ұяшықтарының параметрлері анықталды, олар келесідей мәнге ие:

- $Y_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ – a = 7.065, b = 7.375, c = 6.741 Å, Z = 4. $V_{эл.ұ.}$= 342.12 $Å^3$, $p_{рент.}$ = 3.95 г/см$^3$; $p_{пик}$ = 3.87 г/см$^3$ .
- $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ – a = 5.42 Å, b = 7.51Å, c = 5.26 Å, Z = 4, $V_{эл.ұ.}$= 214.74$Å^3$, $p_{рент.}$ = 6.03 г/см$^3$; $p_{пик}$ = 6.02 г/см$^3$;
- $Y_{0.5}Mg_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ – a = 5.557, b = 7.515, c = 5.252 Å, Z = 4; $V_{эл.ұ.}$= 219.3 $Å^3$, $p_{рент.}$ = 5.76 г/см$^3$; $p_{пик}$= 5.75г/см$^3$;
- $Y_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ – a = 9.102, b = 5.533, c = 7.330 Å, Z = 4; $V_{эл.ұ.}$= 369.1 $Å^3$, $p_{рент.}$ = 4.55 г/см$^3$; $p_{пик}$= 4.54 г/см$^3$.

Зерттеу нәтижелері синтезделген қоспалардың поликристалды наноматериал екенін көрсетті. Кристаллохимиялық мәліметтердің дәлдігі рентген және пикнометрлік тығыздықтардың қанағаттанарлық сәйкестігімен дәлелденеді.

3 Электрондық-сканерлеу микроскобында жүргізілген талдау нәтижесінде иттриймен допирленген хромитті-манганит ұнтақтарының топографиялық құрамының өзгеруі анықталды. $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ үлгісінің рентген сәулесінің толқын ұзындығы арқылы Шеррер формуласымен есептелген кристаллиттердің орташа мөлшері – 10.3 мк. μ, ал СЭМ нәтижесі бойынша орташа мөлшері – 10 мк. μ тең, қорыта келгенде $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ құрамды хромитті-манганит кристаллиттерінің орташа мөлшері – 45 мк. μ құрайды. Бұл диссертациялық жұмыстың мақсатына сәйкес зерттеу жұмыстарының дұрыстығын дәлелдейді.

4 Дифференциалды сканирлеуші калориметр көмегімен $Y_{0.5}Me_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганиттерінің 1099-1140ºС температура аралығында меншікті жылу сыйымдылығының жұтылуы анықталды. Бұл ішкі құрылымның тұрақтылығын және зерттелетін үлгіде полиморфты түрлендірулердің болуын дәлелдейді.

5 Алғаш рет 1.9-ден 300 К-ге дейінгі температура диапазонында және 0-50 кОе әртүрлі магнит өрістерінде $Y_{0.5}Me_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганиттердің магниттелуінің температураға тәуелділіктері зерттелді. Зерттеу нәтижелері бойынша:

- $Y_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ қосылысының түйіршіктер арасында кристалішілік ферромагниттік өзара әрекеттесу басым болады, ал кристалааралық өзара әрекеттесу басым болғанда антиферромагниттік қасиет көрсететіні анықталды, мұндағы магниттелу әрекеті спин-шыныға ұқсас келеді;
- $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ құрамды хромитті-манганиттерінің магниттік гистерезис тұзақтары алғаш рет эксперименталды түрде зерттелді.

$Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ кристалдарының кеңістікте белгілі-бір ретпен ферромагниттік қасиет көрсететіндігі анықталды, бұл кристалдар арасындағы антиферромагниттік өзара әрекеттесуді көрсетеді;

- $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының басқа үлгілерден айырмашылығы температуралық реттілігімен ерекшеленеді және бұл кристалдардың парамагниттік қасиетке ие екендігі анықталды;
- $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ құрамды хромитті-манганиттері парамагниттік қасиетке ие және ондағы спинді ретсіз күйлердің болуы, $Ba^{2+}$ ионының атомдық ерекшелігіне байланысты болатыны дәлелденді.

6 Алғаш рет жаңа хромитті-манганиттердің магниттік сезімталдығына жүргізілген зерттеу нәтижесінде үлгілердің төменгі температурада және төменгі магниттік өрістерде антиферромагнитті қасиетке ие екендігі дәлелденді.

7 Алғаш рет жаңа $Y_{0.5}Me_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ba) құрамды хромитті-манганиттердің магниттік резонанстық қасиеттері анықталды. Магниттік реттелген аймақтағы магниттік-резонанстық спектр екі сызықтан тұрады. Жоғарғы өріс сызығы поликристаллит қабықтарының өзара әрекеттесетін бөліктеріне жатады, ал төменгі өріс шыңы ретсіз ферромагниттік бөлшектер жүйесімен байланысты болады. Парамагниттік аймаққа ауысқан кезде сызықтардың бірі жоғалады, бірақ $Mn^{2+}$ иондарының қосындысына жататын әлсіз сызықтар жиынтығы пайда болады. Бір ионды релаксация теориясы шеңберінде негізгі шыңның сызық енінің температуралық тәртібіне талдау жүргізіледі. Төменгі температура шыңына $Mn^{3+}$ иондары, ал жоғары температура шыңына $Cr^{4+}$ иондары жауап беретіні анықталды. $Mn^{3+}$ және $Cr^{4+}$ иондарының ішкі жүйелерінде әрекет ететін молекулалық өрістердің тұрақтылары анықталды.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ


1 Зуев А.Ю., Кислородная нестехиометрия, дефектная структура и определяемые ими свойства перовскитоподобных оксидов РЗЭ (La, Gd), щелочноземельных и 3d-металлов//02.00.04 - Физическая химия, диссертация – Екатеринбург, 2011.– С.3.

2 Гермов А. Ю., Ядерный магнитный резонанс в электронно-допированных кубических манганитах $Sr_{1-x}La_xMnO_3$//01.04.11- физика магнитных явлений. Диссертация. - Екатеринбург, 2018. –С. 3.

3 Анохин А.С., Функциональные керамические материалы на основе хромита лантана//05.17.11 -Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. –Москва. 2013. – С. 3-4.

4 Яриков С.А., Магнитные и резонансные свойства пленочных структур в системе пермаллой-висмут//01.04.11 – физика магнитных явлений. Диссертация. – Красноярск. 2019. – С. 4-5.

5 Jonker, G. H., Van Santen J. H.,Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure//Physica, 16(3), – Eindhoven-Netherlands. 1950. P. 337-349.

6 Wollan E. O., Koehler, W. C., Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds[(1−x)La, xCa]$MnO_3$// Physical Review, 1955, 100(2), – P. 545-563.

7 Wollan E.O., Koehler W.C., Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds[(1−x)La, xCa]$MnO_3$// Physical Review, 1955, 97 (2),– P. 545-563.

8 Tokura Y., Fundamental features of colossal magnetoresistve manganese oxide//Gordon and Breach, London, 1999.

9 Goodenough J. B., Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]$MnO_3$. Physical Review, 1955. 100(2), – P. 564-573.

10 Shull C.G., Smart J.S., Detection of Antiferromagnetism by Neutron Diffraction//Physical Review, 1949. 76(8), – P. 1256-1257.

11 Kusters R.M., Singleton J., Keen D.A., McGreevy R., Hayes W., Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$// Physica B: Condensed Matter, 1989. 155(1-3), – P. 362-365.

12 Von Helmolt R., Wecker J., Holzapfel B., Schultz L., Samwer K., Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$f erromagnetic films//Physical Review Letters, 1993.71(14), – P. 2331-2333.

13 Searle C.W., Wang S.T., Studies of the ionic ferromagnet (LaPb)$MnO_3$ III. Ferromagnetic resonance studies//Canadian Journal of Physics, 1969. 47(23), – P. 2703-2708.

14 Daoud-Aladine A., Etude par diffraction des correlations entre magnetisme et structure des manganites a ordre de charge//PhD thesis, Universite Paris. XI, UFR Scientifique D'Orsay. – Paris. 2001.

15 Томиока Ю., Асамицу А., Кувахара Х., Моритомо Ю., Токура Ю., Явления металл-диэлектрик в $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ индуцированные магнитным полем, с управляемой нестабильностью зарядового упорядочения//Physical Review B, 1996. 53 (4), – P. 1689-1692.

16 Levy P., Parisi F., Polla G., Vega D., Leyva G., Lanza H., Ghivelder L. Controlled phase separation in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$//Physical Review B, 2000. 62(10), – P. 6437-6441.

17 Loudon J.C., Mathur N.D., Midgley P.A., Charge-Ordered Ferromagnetic Phase in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$//ChemInform, 2003. 34(10).

18 Castro M., Burriel R., Cheong S. W., Magnetic and heat-capacity anomalies of $La_{78}Ca_{18}MnO_3$//Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999. – P. 196-197.

19 Van Aken B.B., Jurchescu O.D., Meetsma A., Tomioka Y., Tokura Y., Palstra T.T., Orbital-Order-Induced Metal-Insulator Transition in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$// Physical Review Letters, 2003. 90(6).

20 Kimura H., Hirota K., Matsushita H., YamadaK., Endoh Y., Lee S.H., Birgeneau R.J., Neutron-scattering study of static antiferromagnetic correlations in $La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}Zn_yO_4$//Physical Review B, 1999. 59(9), – P. 6517-6523.

21 Mathur N. D., Littlewood P. B., Todd N. K., Isaac S. P., Teo B.S., Kang, D.J., Blamire M.G., Resistance of a domain wall in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$//Journal of Applied Physics, 1999. 86(11), – P. 6287-6290.

22 Emanuela P., Structure and magnetic properties in half-doped manganites $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (Ln=La, Pr, Nd, ... Lu). A systematictudy by neutron scattering and abinitio calculations//Dissertation 2011. – P. 21-50.

23 Schiffer P., Ramirez A.P., Bao W., Cheong S.W. Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$//Physical Review Letters, 1995. 75(18), – P. 3336-3339.

24 Hwang H.Y., Cheong S.W., Radaelli P.G., Marezio M., Batlogg B. Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped $LaMnO_3$//Physical Review Letters, (1995). 75(5), – P. 914-917.

25 Рао С.N.R., Читам, А.К., Махеш Р., Гигантское магнитосопротивление и связанные свойства манганатов редкоземельных элементов и других оксидных систем//Химия материалов 8, 1996. – С.2421-2432.

26 Ng-Lee Y., Sapina F., Martinez-Tamayo E., Folgado J.V., Ibanez R., BeltranD., Segura A., Low-temperature synthesis, structure and magnetoresistance of submicrometric $La_{1-x}K_xMnO_{3+\delta}$ perovskites//Journal of Materials Chemistry, 1997. 7(9), – P. 1905-1909.

27 Тан Г.Д., Лю С.П., Чжао Х., Чжан Ю.Г., Цзи Д.Х., Ли Ю.Ф., Хоу Д.Л. Исследование свободной энергии манганитов $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ на основе температурной зависимости объема кристаллической ячейки//Письма по прикладной физике, 2009, 95 (12), – P.121906.

28 Stoelen S., Bakken E., Mohn, C.E., Oxygen-Deficient Perovskites: Linking Structure, Energetics and Ion Transport//ChemInform, 2006, 37(13).

29 Nadeem M., Akhtar M., Khan A., Shaheen R., Haque M. Ac study of 10% Fe-doped $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ material by impedance spectroscopy. Chemical Physics Letters, 2002. 366(3-4), – P.433–439.

30 Laiho R., Lahderanta E., Salminen J., Lisunov K.G., Zakhvalinskii V.S., Safontchik M.O., Shubnikov M.L., Variable-range hopping conductivity and absence

of a true metal–insulator transition in La[sub 0.7−δ]Ca[sub 0.3]Mn[sub 1−y]Fe[sub y]O[sub 3]//Journal of Applied Physics, 2002. 91(10), – P.7400.

31 Nadeem M., Akhtar M.J. Melting/collapse of charge orbital ordering and spread of relaxation time with frequency in $La_{0.50}Ca_{0.50}MnO_{3+\delta}$ by impedance spectroscopy//Journal of Applied Physics, 2008. 104(10), 103713.

32 Roy M., Mitchell J.F., Ramirez A.P., Schiffer P. Doping-induced transition from double exchange to charge order in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ nearx=0.50// Physical Review B, 1998. 58(9), –P.5185-5188.

33 Mahesh R., Mahendiran R., Raychaudhuri A. K., Rao C.N.R. Giant Magnetoresistance in Bulk Samples of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (A = Sr or Ca). Journal of Solid State Chemistry, 1995. 114(1), – P. 297-299.

34 Akhtar M. J., Catlow, C.R.A., Slater B., Walker A.M., Woodley S.M. Bulk and Surface Simulation Studies of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$//Chemistry of Materials, 2006. 18(6), – P.1552-1560.

35 Yoshimoto M., Maruta H., OhnishiT., Sasaki K., Koinuma, HIn situ determination of the terminating layer of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ thin films using coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy//Applied Physics Letters, 1998. 73(2), – P.187-189.

36 Lee J.C., You D.G., Ie S.Y., Sung M. C., Song H.S., Park H.S., Sung Kim C.,Annealing effect on the magnetoresistance in La[sub 0.75]Ca[sub 0.25]MnO[sub 3] thin films grown on Si (100) substrates//Journal of Applied Physics, 2002. 91(1), – P.221.

37 Abad L., Martínez B., Balcells L. Surface behavior of $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ epitaxial thin films//Applied Physics Letters, 2005. 87(21), 212502.

38 Kittiauchawal T., Mungchamnankit A., Sujinnapram S., Kaewkhao J., Limsuwan P. The Effect of Heat Treatment on Crystal Structure in Zircon Monitored by ESR and XRD//Procedia Engineering, (2012). 32, – P.706-713.

39 Sanchez C., Ribot F., Lebeau B. Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry//Journal of Materials Chemistry, 1999. 9(1), – P. 35-44.

40 Абрахамс И., Лю Х., ХаллС., НорбергС.Т., Крок Ф., Козанецка-Шмигель, А., Стокс С.Дж.//Комбинированный подход полного рассеяния и моделирования к анализу структуры дефектов в $Bi_3YO_6$. Химия материалов, (2010). 22 (15), – P. 4435-4445.

41 Graham M., Coca-Clemente J.A., ShchukinaE., Shchukin D. Nanoencapsulated crystallohydrate mixtures for advanced thermal energy storage//Journal of Materials Chemistry A, 2017. 5(26), – P. 13683-136917.

42 Leslie M., GillanN.J., The energy and elastic dipole tensor of defects in ionic crystals calculated by the supercell method//Journal of Physics C: Solid State Physics, 1985. 18(5), – P. 973-982.

43 Tudor, C. Predicting the Evolution of $CO_2$//Emissions in Bahrain with Automated Forecasting Methods. Sustainability, 2016. 8(9), – P. 923.

44 Махендиран Р., Ибарра М.Р., Майнян А., Милланж Ф., Арулрадж А., Махеш Р., Рао С.N.R., Структурная нестабильность заряженно-упорядоченного

соединения $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ в магнитном поле//Physical Review Letters, 1999. 82 (10), – P. 2191-2194.

45 Томиока Ю., Асамицу А., Кувахара Х., Моритомо Ю., Токура Ю., Явления металл-диэлектрик в $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, индуцированные магнитным полем, с управляемой нестабильностью зарядового упорядочения//Physical Review B, 1996. 53 (4), – P. 1689-1692.

46 Kaidashev E. M., Lorenz M., von Wenckstern H., Rahm A., Semmelhack, H.C., Han K.H., Grundmann, M. High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition//Applied Physics Letters, 2003. 82(22), – P. 3901-3903.

47 Schiller A. Correlated hopping in the Falicov-Kimball model: A large-dimensions study// Physical Review B, 1999. 60(23), – P. 15660-15663.

48 Радаэлли П.Г., Янноне Г., Марезио М., Хван Х.Й., Чеонг С.В., Йоргенсен Д.Д., Аргириу Д.Н. Структурные эффекты на магнитные и транспортные свойства перовскита $A_{1-x}A_xMnO_3$ (x = 0.25, 0.30)//Physical Review B, 1997. 56 (13), – P. 8265-8276.

49 Moritomo Y., Asamitsu A., Tokura Y. Pressure effect on the double-exchange ferromagnet $La_{1-x}Sr_xMnO_3(0.15\leq x\leq 0.5)$//Physical Review B, (1995). 51(22), – P. 16491-16494.

50 Mahendiran R., Tiwary S.K., Raychaudhuri A. K., Ramakrishnan T. V., Mahesh R., Rangavittal N., Rao C.N.R., Structure, electron-transport properties, and giant magnetoresistance of hole-doped $LaMnO_3$ systems. Physical Review B, 1996. 53(6), – P. 3348-3358.

51 Hu F., Shen B., Sun J., Cheng Z., Rao G., Zhang X. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$. Applied Physics Letters, 2001. 78(23), – P. 3675-3677.

52 Duan Y., LI J., A crystal structure study of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ Nanoparticles// Modern Physics Letters B, 2004. 18(12n13), – P. 597-602.

53 Bleicher L., Sasaki J. M., Paiva Santos C. O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS//Journal of Applied Crystallography, 2000. 33(4), – P. 1189-1189.

54 Radaelli P.G., Cox D.E., Marezio M., Cheong S.W. Charge, orbital, and magnetic ordering in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$//Physical Review B, 1997. 55(5), – P. 3015-3023.

55 Winterer M., Nitsche, R., Redfern S. A.T., Schmahl W.W., Hahn, H. Phase stability in nanostructured and coarse grained zirconia at high pressures// Nanostructured Materials, 1995. 5(6), – P. 679-688.

56 Hansch C., Leo A., Taft R. W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters//Chemical Reviews, 1991. 91(2), – P. 165-1958.

57 Jiang S.P., Liu L., Ong K.P., Wu P., Li J., Pu J., Electrical conductivity and performance of doped $LaCrO_3$ perovskite oxides for solid oxide fuel cells// J. Power Sources. 2008. 176, – P. 82–89.

58 Boroomand F., Wessel E., Bausinger H., Hilpert K., Correlation between defect chemistry and expansion during reduction of doped $LaCrO_3$ interconnects for SOFCs//Solid State Ionics. 2000. 129(1–4), – P. 251-258.

59 Sfeir J., Buffat P.A., Mockli P., Xanthopoulos N., Vasquez R., Mathieu H.J., Van Herle J., Thampi K.R., Lanthanum chromite based catalysts for oxidation of methane directly on SOFC anodes//J. Catal. 2001. 202(2), – P. 229-244.

60 Han Z., Liu J., Li X.W., Chen Y.X., Liu G.H., Li J.T., $Ca^{2+}$ Doped $LaCrO_3$ a novel energy-saving material with high infrared emissivity//J. Am. Ceram. Soc. 2014. 97(9), – P. 2705-2708.

61 Fergus J.W., Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects//Solid State Ionics. 2004. 171(1–2), – P. 1-15.

62 Chen Y.H., Lu X.Y., Ding Y.Z., Liu X.Q., Meng G.Y., Microwave assisted synthesis, sinterability and properties of Ca-Zn co-doped $LaCrO_3$ as interconnect material for IT-SOFCs//J. Rare Earths. 2010. 28(1), – P. 153-157.

63 Feng Z.J., Zeng C.L., $LaCrO_3$- based coatings deposited by highenergy micro-arc alloying process on a ferritic stainless steel interconnect material// J. Power Sources. 2010. 195(13),– P. 4242-4246.

64 Guo P.Y., Zeng C.L., Shao Y., Effect of $LaCrO_3$ coating on high temperature oxidation of type 316 stainless steel//J. Rare Earths 2011. 29(7), – P. 698-701.

65 Deng G., Chen Y.G., Tao M.D., Wu C.L., Shen X.Q., Yang H., Liu M., Study of the electrochemical hydrogen storage properties of the proton-conductive perovskite-type oxide $LaCrO_3$ as negative electrode for Ni/MH batteries// Electrochim. 2010. Acta 55(3), – P. 884-886.

66 Saracco G., Scibilia G., Iannibello A., Baldi G., Methane combustion on Mg-doped $LaCrO_3$ perovskite catalysts// Appl. Catal. 1996. B 8(2), – P. 229-244.

67 Mishra A., Prasad R., Preparation and application of perovskite catalysts for diesel soot emissions control: an overview//Catal. Rev. 56(1), 2014. – P. 7–81.

68 Lu Y., Fang Z.G,. Lu C.H, Wei L., Ni Y.R., Xu Z.Z., Tao S.Y., High thermal radiation of Ca-doped lanthanum chromite//RSC Adv. 2015. **5**(39), – P. 30667–30674.

69 Lu Y., Fang Z.G., Lu C.H., Wei L., Ni Y.R., Xu Z.Z., Tao S.Y., High thermal radiation of Ca-doped lanthanum chromite//RSC Adv. 2015. **5**(39), – P. 30667-30674.

70 Panneerselvam M., Rao K.J., Microwave preparation and sintering of industrially important perovskite oxides: $LaMO_3$ (M = Cr, Co, Ni)//J. Mater. 2003. Chem. 13(3), – P. 596-601.

71 Josephine B.A., Manikandan A., Teresita V.M., Antony S.A., Fundamental study of $LaMg_xCr_{1-x}O_{3-\delta}$ perovskites nano-photocatalysts: sol-gel synthesis, characterization and humidity sensing//Korean J. Chem. Eng. 2016. 33(5), – P. 1590-1598.

72 Wang S., Huang K.K., Zheng B.N., Zhang J.Q., Feng S.H., Mild hydrothermal synthesis and physical propertyof perovskite Sr doped $LaCrO_3$. //Mater. Lett. 2013. 101, – P. 86-89.

73 Coey M.D., Venkatesan M., Fitzgerald C. B., Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. Nature Materials, 2005. 4(2), – P. 173-179.

74 Wu J., Leighton C., Glassy ferromagnetism and magnetic phase separation in $La_{1-x}Sr_xCoO_3$//Physical Review B, 2003. 67(17).

75 Michino H., Araki K., Minami S., Takaya S., Sakai N., Miyazaki M., Yanagawa H., Massive Outbreak of Escherichia coli O157:H7 Infection In Schoolchildren in Sakai City, Japan, Associated with Consumption of White Radish Sprouts//American Journal of Epidemiology, 1999. 150(8), – P. 787-796.

76 Yoshii K., Nakamura A., Ishii Y., Morii Y., Magnetic Properties of $La_{1-x}Pr_xCrO_3$//Journal of Solid State Chemistry, 2001. 162(1), – P. 84–89.

77 Lal H. B., Gaur K., Dwivedi R. D., Magnetic susceptibility of heavy rare-earth orthochromites at higher temperature//Journal of Materials Science Letters, 1995. 14(1), – P. 9-11.

78 Karim D.P., Aldred A.T., Localized level hopping transport in $La(Sr)CrO_3$//Physical Review B, 1979. 20(6), – P. 2255-2263.

79 Goodenough J.B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]$MnO_3$//Physical Review, 1955. 100(2), – P. 564-573.

80 Javed Iqbal M., Ahmad Z., Meydan T., Melikhov Y., Physical, electrical and magnetic properties of nano-sized Co-Cr substituted magnesium ferrites//Journal of Applied Physics. 2012. 111(3), 033906.

81 Alvarez G. A., Wang X. L., Peleckis G., Dou S. X., Zhu J. G., Lin Z. W. Magnetotransport and magnetic properties of weak ferromagnetic semiconductors: Ca doped $LaCrO_3$//Journal of Applied Physics, 2008. 103(7), 07B916.

82 Hu F., Shen B., Sun J., Cheng Z., Rao G., Zhang X. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$//Applied Physics Letters, 2001. 78(23), – P 3675-3677.

83 Bleicher L., Sasaki J. M., Paiva Santos C. O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS//Journal of Applied Crystallography, 2000. 33(4), – P. 1189-1189.

84 Radaelli P. G., Cox D. E., Marezio M., Cheong S-W. Charge, orbital, and magnetic ordering in$La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$s//Physical Review B, 1997. 55(5), P. 3015-3023.

85 Winterer M., Nitsche R., Redfern S. A. T., Schmahl W.W., Hahn H. Phase stability in nanostructured and coarse grained zirconia at high pressures// Nanostructured Materials, 1995. 5(6), – 679-688.

86 Jooss C., Albrecht J., Kuhn H., Leonhardt S., Kronmüller H. Magneto-optical studies of current distributions in high-Tcsuperconductors// Reports on Progress in Physics, 2002. 65(5), – P . 651-788.

87 Cowin P.I., Petit C.T.G., Lan R., Irvine J.T.S., Tao S.: Recent Progress in the Development of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells//Adv. Energy Mater 1, 2011. – P. 314-332.

88 Armstrong T.J., Virkar A.V.: J.//Electrochem. Soc.149, 2002. – P. 1565.

89 Salje E., Zhang H., Domain boundary engineering//Phase Transit. 82, 2009. – P. 452-469.

90 Vanitha P.V., Arulraj A., Raju A.R., Rao C.N.R., C. R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim. 2, 1999. – P. 595.

91 Maignan, A.,Martin, C., Hervieu, M., Raveau, B., Ferromagnetism and metallicity in the $CaMn_{1-x}Ru_xO_3$ perovskites: a highly inhomogeneous system// Solid State Commun. 117, 2001. – P. 377-382.

92 Martin C., Maignan A., Hervieu M., Autret C., Raveau B., Khomskii D. I., Magnetic phase diagram of Ru-doped $Sm_{1-x}Ca_xMnO_3$ manganites: Expansion of ferromagnetism and metallicity//Physical Review B, 2001. 63(17).

93 Sharma H., Kumar D., Tulapurkar A., Tomy C.V., Effect of B-site bismuth doping on magnetic and transport properties of $La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}Bi_xO_3$ thin films//J. Mater. Sci. 54, 2019. – P. 130-138.

94 Teng, F., Han, W., Liang, S., Gaugeu, B., Zong, R., Zhu, Y.: Catalyt i c behavior of hydrothermally synthesized $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ single-crystal cubes in the oxidation of CO and CH4. J. Catal. 250, 2007. – P. 1-11.

95 Shi L., Yang H., Zhou S., Zhao J., He L., Zhao S., Guo Y., Chen L., Influence of annealing atmosphere on the properties of $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$// Solid State Commun. 150, 2010. – P. 371-374.

96 Shanga C., Xiaa Z.C., Weia M., Chena B.R., Jina Z., Huanga J.W., Shia L.R., Ouyang, Z.W. Huang S., Dynamical behavior of step-like transition of $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ in a widened field sweep rate//Ceram. Int. 41, 2015. – P. 9708-9714

97 Taran S., Sun C.P., Huang C.L., Yang H.D., Nigam A.K., Chaudhuri B.K., Chatterjee S., Electrical and magnetic properties of Y-doped $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ manganite system, Observation of step-like magnetization//J. Alloys Compd. 644, 2015. – P. 363-370.

98 Phan T.L., Thanh T.D., Yu S.C., Influence of Co doping on the critical behavior of $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Co_xO_3$. J. Alloys Compd. 615, 2014. S247–S251.

99 Masset A. C., Michel C., Maignan A., Hervieu M., Toulemonde O., Studer F., Hejtmanek J. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $Ca_3Co_4O_9$//Physical Review B, 2000. 62(1), – P. 166-175.

100 Kimura, T., Tomioka, Y., Kumai, R., Okimoto, Y., Tokura, Y.: Diffuse Phase Transition and Phase Separation in Cr-Doped $Nd_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$//A Relaxor Ferromagnet. Phys. Rev. Lett. 83, 1999. – P. 3940-3943.

101 Kallel N., Hazzez M., Ihzaz N. Crystal Structure, Magnetic and Electrical Properties of Half-Doped Chromium Manganite $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O$// Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2019.

102 Rodriguez-Carvajal//FULLPROF 2000-2005, Laboratoire Leon Briouillon (CEA- CNRS).

103 Palmer D. Crystal-Maker Software Version 2. 7. 7, Crystal-Maker Software Ltd. 2013.

104 Lufaso M.W., Woodward, P.M., Prediction of the crystal structures of perovskites using the software programSPuDS//Acta Cryst. B. 57, 2001. – P. 725-738.

105 Rao G.H., Bärner K., Brown I.D., Bond-valence analysis on the structural effects in magnetoresistive manganese perovskites//J. Phys. Condens. Matter. 10, 1998. L757–L763.

106 Battle P.D., Jones Mat C.W., The crystal structure of $La_2NiRuO$//Res. Bull. 22, 1987. – P. 1623-1627.

107 Woodward P.M., Vogt T., Cox D.E., Arulraj A., Rao, C.N.R., Karen P., Cheetham A.K., Influence of Cation Size on the Structural Features of

$Ln_{1/2}A_{1/2}MnO_3$ Perovskites at Room Temperature//Chem. Mater. 10, 1998. – P. 3652-3665.

108 Ihzaz N., Boudard M., Vincent H., Oumezzine M., Magnetic structure in the segregated phases $Nd_{0.93}MnO_{2.96}$//J. Alloys Compd. 2009. 479(1), – P. 445-450.

109 Suchow L., Kokta M., Flynn V.J. New garnet compounds with trivalent rare-earth ions on both dodecahedral and octahedral sites//Journal of Solid State Chemistry, 2(2), (1970). – P. 137–143.

110 Ganesh Bera, V.R., Reddy, P., Rambabu, P.M., Das, P., Mohapatra, N., Padmaja G., Turpu G.R., Triclinic–monoclinic–orthorhombic (T–M–O) structural transitions in phase diagram of $FeVO_4$- $CrVO_4$ solid solutions// J. Appl. Phys. 122, 2017. 115101.

111 Glazer A.M., The classification of tilted octahedra in perovskites//Acta Crystallogr. B. 28, 1972. – P. 3384-3392 .

112 Glazer A.M., Simple ways of determining perovskite structures. Acta Crystallographica Section A//1975.31(6), – P.756-762.

113 Alonso J.A., Martinez-Lope M.J., Casais M.T., Aranda M.A.G., Fernandez-Diaz M.T., Metal-Insulator Transitions, Structural and Microstructural Evolution of $RNiO_3$ (R = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y) Perovskites: Evidence for Room-Temperature Charge Disproportionation in Monoclinic $HoNiO_3$ and $YNiO_3$//J. Am. Chem. Soc. 121, 1999, – P.4754-4762 .

114 Fuertes V.C., Blanco M.C., Franco D.G., Ceppi S., Sánchez R.D., Fernández-Díaz M.T., Tirao G., Carbonio R.E., A new $LaCo_{0.71}(1)V_{0.29}(1)O_{2.97}(3)$ perovskite containing vanadium in octahedral sites: synthesis and structural and magnetic characterization//Dalton Trans. 44, 2015. – P. 10721-10727.

115 Duran A., Escamilla R., Escudero R., Morales F., Verdin E., Phys. Rev. Mater. 2, 2018. – P. 014409.

116 Sun Y., Xu X., Zhang Y., Effects of Cr doping in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, Magnetization, resistivity, and thermopower// Physical Review B, 2000. 63(5).

117 Troyanchuk I.O., Bushinsky M.V., Eremenko V.V., Sirenko V.A., Szymczak H., Low Temp. Phys. 28, 1999. – P. 45.

118 Rivadulla F., López-Quintela M.A., Hueso L.E., Sande P., Rivas J., Sánchez R.D., Effect ofMn-site doping on the magnetotransport properties of the colossal magnetoresistance compound $La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}A_xO_3$ (A=Co, Cr; x<~0.1)//Phys. Rev. B. 62, 2000. – P. 5678-5684.

119 Xiao X., Yuan S., Miao J., Ren G., Yu G., Wang Y., Yin S., Tuning colossal magnetoresistance response at roomtemperature by $La_{2/3+y}Sr_{1/3-y}Mn_{1y}CryO_3$//Mater. Lett. 61, 2007. – P. 2315-2318.

120 Cabeza O., Long M., Severack C., Bari M.A., Muirhead C.M., Francesconi M.G., Greaves C., Magnetization and resistivity in chromium doped manganites//J. Phys. Condens. Matter. 11, 1999. – P. 2569-2578.

121 Troyanchuk I.O., Bushinsky M.V., Eremenko V.V., Sirenko V.A., Szymczak H., Magnetic phase diagram of the system of manganites $Nd_{0.6}Ca_{0.4}(Mn_{1-x}Cr_x)O_3$//Low Temp. Phys. 28, 2002. – P. 45-48.

122 Zvezdin A.K., Matveev V.M., Mukhin A.A., Popov A.I., Rare- Earth Ions in Magnetically Ordered Crystals//[in Russian], GFML, Moscow. 1985. – P.296.

123 Kimura T., Kumai R., Okimoto Y., Tomioka Y., Tokura Y., Variation of charge-orbital correlation with Cr doping in manganites// Phys. Rev. B. 62, 2000. – P. 15021-15025.

124 Hébert Pi. L., Yaicle S., Martin C., Maignan C., Raveau A. B., The $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$series (0 x 0.5): evidence of steps in the magnetic and transport properties for a narrow composition range//J. Phys. Condens. Matter. 15, 2003. – P. 2701-2709.

125 Moreo A., Yunoki S., Dagotto E., Phase Separation Scenario for Manganese Oxides and Related Materials. Science//283, 1999. – P. 2034-2040.

126 Sun Y., Tong W., Xu X., Zhang,Y., Phys. Rev. B. 63, 2001. – P. 174438.

127 Goya G. F., Berquo T. S., Fonseca F. C., Morales M. P. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles//Journal of Applied Physics, 94(5), 2003. – P. 3520-3528.

128 Hazzez M., Ihzaz N., Boudard M., Oumezzine M., The structural, magnetic and above room temperature magnetocaloric properties of $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ compound//Eur. Phys. J. Plus. 130, 2015. – P. 179.

129 Kallel N., Ihzaz N., Kallel S., Hagaza A., Oumezzine M., Research on charge-ordering state in $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{2.88}$ and $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ systems// J. Magn. Magn. Mater. 321, 2009. – P. 2285-2289.

130 Hagaza A., Kallel N., Kallel S., Guizouarn T., Pena O., Oumezzine M., Structural, magnetic and electrical properties of $(La_{0.70-x}Nd_x)Sr_{0.30}Mn_{0.70}Cr_{0.30}O_3$ with $0 \leq x \leq 0.30$// J. Alloys Compd. 486,2009. – P. 250-256.

131 Ben Abdelkhalek S., Kallel N., Kallel S., Guizouarn T., Pena O., Oumezzine M., Effect of the simultaneous substitution of two transition metals on the structural, magnetic and electrical properties of $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{1-2x}Cr_xFe_xO_3$//J. Magn. Magn. Mater. 322, 2010. – P. 3416-3422.

132 Singh S., Singh, D., Sol–gel synthesis of $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}Cr_{0.5-x}Fe_xO_3$ perovskites: influence of Fe doping on structural and physical properties//Ionics. 24, 2018. – P. 769-776.

133 Singh, D., Mahajan, A., Investigation of structural, magnetic and electric transport properties of half-doped chromium manganites $La_{0.3}R_{0.2}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (R= La, Nd, Sm, and Gd). Ceram Int. 41, 2015. – P. 11748-11755.

134 Касенов Б.К., Оралова А.Т., Нургалиев Б.З., Матаев М.М., Термодинамические функции $LnBaMn_2O_{5,5}$ (Ln-La, Nd, Gd, Ho, Er, Lu) в интервале 298,15 – 673 К//Журнал физической химии. – Москва.1996. Т. 70. №5. –С.944– 947.

135 Абдраймова М.Р., «s, -p, -d, -f элементтерінің күрделі оксидтерінің синтезі, құрылысы және магниттік қасиеттері», Диссертация. – Алматы, 2017. 31-32 б.

136 Mataev M. M, Patrin G. S., Seitbekova K. Zh., Tursinova Zh. Y., M. R. Abdraimova., Synthesis and X-ray diffraction study of the Chromite Manganites of the composition $Y_{(1-X)}MeCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ (Me = Mg, Ba, Sr, x≈0,7)//Chemical journal of Kazakhstan, Almaty, 2019. 3 (67), – P. 207-216.

137 Матаев М.М., Сейтбекова К.Ж., Абдраймова М.Р., Турсинова Ж.И., Исследование зависимости теплоемкости от температуры фазы

$Y_{0,5}Ca_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$//Химия и химическая технологияв XXI веке, XXI Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, - Томск, 2020. – С. 125-126.

138 Матаев М.М., Сейтбекова К.Ж., Абдраймова М.Р., Турсинова Ж.И., Синтез и исследование теплоемкости манганита иттрия допированного магнием и хромом//имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, - Томск. 2019. – С. 89-90.

139 Матаев М.М., Сейтбекова К.Ж., Абдраймова М.Р., Турсинова Ж.И., Исследование зависимости теплоемкости от температуры фазы $Y(_{1x})BaCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ где (x≈0,7)// Химия и химическая технология в XXI веке, XX Международной научно-практической конференции. – Киев. 2019. – С. 25-27.

140 Матаев М.М., Патрин Г.С., Сейтбекова К.Ж., Турсинова Ж.И., Синтез и физико-химические характеристики фазы $Y_{0,5}Sr_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$// Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева, серия химия. география. экология, - Астана, 2020, 2(131), – С. 31-37.

141 Mataev M. M, Patrin G. S., Seitbekova K. Zh., Tursinova Zh. Y., M. R. Abdraimova., Synthesis and Analysis of Chromium and Calcium Doped $YMNO_3$// Oriental jornal of chemistry, – India. 2019.- Vol. 35, No. (3). – P. 1162-1166.

142 Mataev M.M., Patrin G.S., Seitbekova K. Zh., Shiyan Ya.G., Yarikov S.A., Zharkov S.M., Magnetic and Resonance Properties of the $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ Polycrystal// ISSN 1063-7834, Physics of the Solid State, 2020, Vol. 62, No. 8, – P. 1350-1354.

143 Dho J., Kim W. S., Hur N. H., Reentrant Spin Glass Behavior in Cr-Doped Perovskite Manganite//Physical Review Letters, 2002. 89(2).

144 Markovich V., Wisniewski A., Szymczak H.. Magnetic Properties of Perovskite Manganites and Their Modifications//In book: Handbook of Magnetic Materials. V. 22 / Ed. K.H.J. Bushow. Elsevier B.V. 2014. P. 1.

145 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.

146 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.

147 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.

148 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.

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

150 Матаев М.М., Патрин Г.С., Сейтбекова К.Ж., Шиян Я.Г., Яриков С.А., Магнитные и резонансные свойства поликристалла $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$//Материалы XXIV Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника», - 2020. – С. 247-248.

151 Poperechny S., Raikher Yu. L., Ferromagnetic resonance in uniaxial superparamagnetic particles//Physical review B 93, 014441. 2016.

152 Clarke B.H., Resonance relaxation in Mn,Fe,04 by slow relaxing manganic and ferrous ions J. Phys, Chem. Solids Pergamon Press 1966. Vol. 27, – P. 353-362.

153 Gurevich A.G., Melkov G.A., Magnetization Oscillations *and* Waves// CRC Press, Inc., 2000. – P. 445.

154 Dagotto E., Nanoscale phase separation and colossal magneto-resistance. The physics of manganites and related compounds//Ch.13. Springer, Berlin. 2003. – P. 273.

155 Clogston A.M.. Bell. System Tech. J. 34. 1955. – P. 739.

156 Abragam A., Bleany B. Electron paramagnetic resonance of transition ions//Clarendon Press, Oxford. 1970, – P. 944.