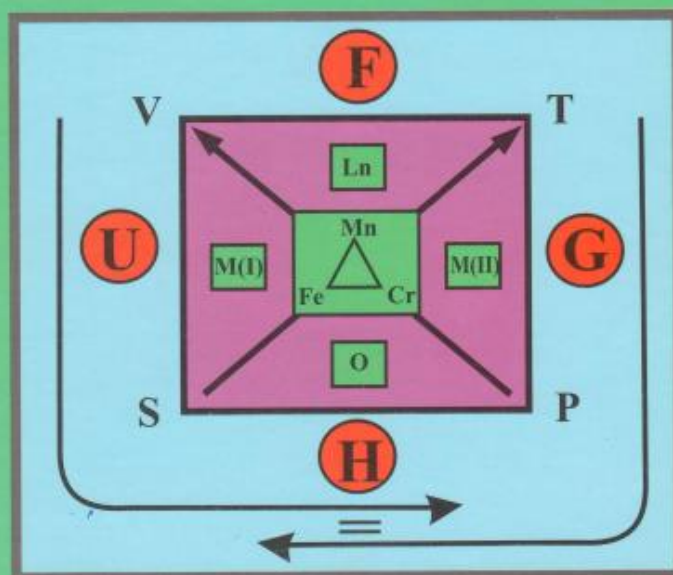


Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т.,
Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Исабаева М.А.

МАНГАНИТЫ, ХРОМИТЫ, ФЕРРИТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ, ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ



КАРАГАНДА, 2016

УДК 553.6(035.8)

ББК 2474

М 12

Ответственный редактор: д.х.н., проф., Алдабергенов М.К.

Рецензент: д.х.н., проф. Турдыбеков К.М.

Рекомендовано к печати Ученым Советом Химико-металлургического института им. Ж.Абишева.

Авторы: д.х.н., проф. Касенов Б.К., академик НАН РК, д.т.н., проф. Бектурганов Н.С., д.х.н., проф. Ермагамбет Б.Т., д.х.н. Касенова Ш.Б., к.х.н. Сагинтаева Ж.И., к.х.н. Исабаева М.А.

М 12. Манганиты, хромиты, ферриты редкоземельных, щелочных и щелочно-земельных металлов. – Караганда: ТОО «Литера», 2016. – 616 с.

ISBN 978-601-210-194-2

В монографии обобщены результаты по синтезу, рентгенографическим, кристаллохимическим, термодинамическим и электрофизическим исследованиям более 210 новых оригинальных, полученных непосредственно авторами, двойных и тройных манганитов, хромитов и ферритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. В определенной степени представленные материалы являются справочными данными. Следует отметить, что манганиты, хромиты и ферриты редкоземельных элементов (РЗЭ), легированные щелочными и щелочноземельными металлами являются весьма перспективными материалами для микро- и оптоэлектроники.

Приведенные результаты представляют интерес для синтетической неорганической химии, кристаллохимии, физической химии неорганических материалов, химической информатики, а также для неорганического материаловедения для получения веществ с перспективными физико-химическими свойствами. Является в определенной степени справочными данными по рентгенографическим и термодинамическим характеристикам манганитов, хромитов и ферритов.

Книга рассчитана на научных работников, студентов, магистрантов, докторантов, специализирующихся в области неорганической, физической химии оксидных соединений и неорганического материаловедения.

УДК 553.6(035.8)

ББК 2474

ISBN 978-601-210-194-2



СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ГЛАВА I. МАНГАНИТЫ	7
1 ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЯ МАНГАНИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	9
2 СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ МАНГАНИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	53
2.1 Синтез и рентгенографическое исследование манганитов составов $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и $\text{LnMe}^{\text{II}}\text{Mn}_2\text{O}_{5,5}$ (Ln – La, Nd, Ho, Er, Lu; Me^{I} – щелочные, Me^{II} – щелочноземельные металлы).....	53
2.2 Синтез и рентгенографическое исследование манганитов составов $\text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$, $\text{Ln}_2\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (Ln – La, Nd; Me^{I} – щелочные, Me^{II} – щелочноземельные металлы).....	62
2.3 Синтез и рентгенографическое исследование манганитов составов $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Mn}_2\text{O}_6$ (Ln – La, Nd, Dy; Me^{I} – щелочные, Me^{II} – щелочноземельные металлы).....	70
2.4 Синтез и рентгенографическое исследование манганитов состава $\text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (Ln – La, Nd, Dy; Me^{I} – щелочные, Me^{II} – щелочноземельные металлы).....	95
3 КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ МАНГАНИТОВ И РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ	122
3.1 Методика исследований	122
3.2 Теплоемкость и термодинамические функции манганитов $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и $\text{LnMe}^{\text{II}}\text{Mn}_2\text{O}_{5,5}$	124
3.3 Теплоемкость и термодинамические функции манганитов $\text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$, $\text{Ln}_2\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	149
3.4 Теплоемкость и термодинамические функции манганитов $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Mn}_2\text{O}_6$ (Ln – La, Nd, Dy; Me^{I} – щелочные; Me^{II} – щелочноземельные металлы).....	170
3.5 Теплоемкость и термодинамические функции манганитов $\text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	224
4 ОЦЕНКА СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ МАНГАНИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	260
5 НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ, ВЫТЕКАЮЩИЕ ИЗ ОПЫТНЫХ И РАСЧЕТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ МАНГАНИТОВ	277

6	ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЯДА МАНГАНИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	283
	ЛИТЕРАТУРА	297
	ГЛАВА II. ХРОМИТЫ	322
1	ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЯ ХРОМИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, ЧАСТИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЩЕЛОЧНЫМИ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ.....	324
2	СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ХРОМИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ..	335
2.1	Синтез и рентгенографическое исследование двойных хромитов щелочных и редкоземельных металлов состава $\text{LnM}^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}; \text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$).....	335
2.2	Синтез и рентгенографическое исследование двойных хромитов щелочноземельных и редкоземельных металлов состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_{5,5}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}; \text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).....	346
2.3	Синтез и рентгенографическое исследование тройных хромитов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов состава $\text{LnM}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_6$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}; \text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).....	359
2.4	Синтез и рентгенографическое исследование наноразмерных хромитов $\text{YbM}^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_{5,5}$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) и $\text{YbM}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_{5,5}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).....	376
3	КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ХРОМИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ..	387
3.1	Теплоемкость и термодинамические функции хромитов состава $\text{LnM}^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}; \text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$).....	387
3.2	Теплоемкость и термодинамические функции хромитов состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_{5,5}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}; \text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).....	401
3.3	Теплоемкость и термодинамические функции тройных хромитов состава $\text{LnM}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_6$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}; \text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).....	416
3.4	Теплоемкость и термодинамические функции наноразмерных $\text{YbM}^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) и $\text{YbM}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_{5,5}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).....	438
4	РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ХРОМИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	451
4.1	Оценка стандартных термодинамических функций двойных хромитов $\text{LnM}^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} - \text{редкоземельные}, \text{M}^{\text{I}} - \text{щелочные}$).....	

	металлы).....	451
4.2	Оценка стандартных термодинамических функций двойных хромитов $\text{LnM}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_{5,5}$ (Ln – редкоземельные, M^{II} – щелочноземельные металлы).....	454
4.3	Расчет стандартных термодинамических функций тройных хромитов $\text{LnM}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_6$ (Ln – редкоземельные, M^{I} – щелочные, M^{II} – щелочноземельные металлы).....	456
5	НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ, ВЫТЕКАЮЩИЕ ИЗ ОПЫТНЫХ И РАСЧЕТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ХРОМИТОВ.....	459
6	ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЯДА ХРОМИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	468
6.1	Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости и электропроводности двойных хромитов щелочноземельных и редкоземельных металлов.....	468
6.2	Электрофизическое изучение тройных хромитов $\text{LaM}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_6$ (M^{I} – щелочные, M^{II} – щелочноземельные металлы).....	474
6.3	Электрофизическое исследование наноразмерных хромитов иттербия, щелочных и щелочноземельных металлов.....	488
6.4	Исследование хромитов методом радиолюминесценции.....	497
	ЛИТЕРАТУРА.....	502
	ГЛАВА III. ФЕРРИТЫ	514
1	ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЯ ФЕРРИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ... ..	516
2	СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ ФЕРРИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	529
2.1	Синтез и рентгенографическое исследование ферритов состава $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Ln – La, Nd, Gd, Er; Me^{I} – Li, Na, K, Cs).....	530
2.2	Синтез и рентгенографическое исследование ферритов состава $\text{LnMe}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_{5,5}$ (Ln – La, Nd, Yb, Gd, Er; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba).....	544
3	КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ДВОЙНЫХ ФЕРРИТОВ И РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ.....	560
3.1	Теплоемкость и термодинамические функции ферритов $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Ln – La, Nd, Gd, Er; Me^{I} – Li, Na, K, Cs).....	560
3.2	Теплоемкость и термодинамические функции ферритов $\text{LnMe}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_{5,5}$ (Ln – La, Nd, Yb, Gd; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba).....	575
4	ОЦЕНКА СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ДВОЙНЫХ ФЕРРИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Ln – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ, Me^{I} –	

	ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ).....	592
5	ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЯДА ДВОЙНЫХ ФЕРРИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	596
5.1	Емкость, диэлектрическая проницаемость и сопротивление ферритов $GdMe^I Fe_2O_5$ (Me^I – щелочные металлы).....	596
	ЛИТЕРАТУРА.....	607

ГЛАВА I. МАНГАНИТЫ

Открытие эффекта колоссального магнетосопротивления (КМС) повлекло за собой стремительный поиск и изучение обладающих им материалов в связи с возможностью их применения в устройствах нового поколения для считывания и хранения информации, а также в сенсорах магнитного поля. Технология производства современных головок для считывания магнитной записи в компьютерных жестких дисках уже сейчас активно использует магнеторезистивные материалы на основе многослойных металлических сплавов. Кроме того, существуют и другие перспективы применения в различных областях: от создания магнитной оперативной памяти (IBM, Motorola) и производства устройств, снижающих шумы в коммуникационных сетях, до измерения линейных углов между предметами посредством магнитного поля и специальных сенсоров (Philips).

Современная электронная технология ставит перед химической наукой проблему поиска новых соединений, обладающих ценными электрофизическими свойствами и их углубленного физико-химического исследования. Критерии оценки перспективности использования того или иного материала в качестве первоочередных требований выдвигают относительную дешевизну и простоту их получения, экологическую безопасность, а также, одним из решающих факторов при выборе нового материала является наличие у него набора таких ценных свойств, как полупроводниковые, сегнетоэлектрические, пьезо- и пирозлектрические, радиолуминесцентные и сверхпроводниковые.

Сложные оксиды переходных и редкоземельных металлов со структурой перовскита или близкой к ней (манганиты и др.) и их твердые растворы с оксидами щелочноземельных металлов представляют интерес для различных областей науки и техники.

Наличие эффекта КМС в манганитах со структурой перовскита привело к возрождению интереса к этим сложным оксидам с общей формулой $R_{1-x}A_xMnO_{3-x}$, где R – редкоземельный катион большого радиуса, A – двухзарядный катион также большого радиуса (Ba, Sr, Ca, Pb).

Согласно литературным данным, системы La – Mn – O и Nd – Mn – O представляют значительный материаловедческий интерес, так как при оптимизации состава существенный эффект колоссального магнетосопротивления может возникать в них даже при температурах, близких к комнатной.

Оптиматизация свойств манганитов является сложной задачей материаловедения. Необходимо: специальный подбор таких параметров, как катионный состав A-подрешетки структуры перовскита, включая выбор трехвалентного редкоземельного элемента, вакансионное или гетеровалентное легирование и выбор легирующего элемента, оптиматизация кислородной нестехиометрии.

Манганиты, хромиты, ферриты редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов

Авторы: д.х.н., проф. Касенов Б.К., академик НАН РК,
д.т.н., проф. Бектурганов Н.С.,
д.х.н., проф. Ермагамбет Б.Т.,
д.х.н. Касенова Ш.Б.,
к.х.н. Сагинтаева Ж.И.,
к.х.н. Исабаева М.А.

Подписано в печать 18.07.16 г. Формат 70/100_{мм}.
Офсетная бумага. Объем 50,05 усл. п. л.
Тираж 100 экземпляров. Заказ № 1684.

Отпечатано в ТОО «Liteta»
г. Караганда, ул. Ермакова, 73/2
тел./факс: 8(7212) 99 63 39