

УДК 536.6+546.732:742:42:562-31:713-31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОБАЛЬТО(НИКЕЛИТО)-КУПРАТО-МАНГАНИТОВ LaSrCoCuMnO_6 И LaSrNiCuMnO_6

© 2020 г. Б. К. Касенов¹, *, Ш. Б. Касенова¹, Ж. И. Сагинтаева¹,
Е. Е. Куанышбеков¹, Г. Хабдолда¹

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан

*E-mail: kasenov1946@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2019 г.

После доработки 16.08.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

Методом экспериментальной динамической калориметрии в интервале 298.15–673 К исследованы температурные зависимости теплоемкости наноразмерных (нанокластерных) кобальто (никелито)-купрато-манганитов LaSrCoCuMnO_6 и LaSrNiCuMnO_6 . На температурной зависимости теплоемкости $C_p^\circ \sim f(T)$ у LaSrCoCuMnO_6 при 323, 523 К и у LaSrNiCuMnO_6 при 348 К имеются аномальные скачки теплоемкости, вероятно связанные с фазовым переходом II рода. На основе экспериментальных данных по $C_p^\circ(T)$ и расчетного значения энтропии $S^\circ(298.15)$ в интервале температур 298.15–673 К рассчитаны температурные зависимости теплоемкости и термодинамических функций исследуемых соединений.

DOI: 10.31857/S004036442002009X

ВВЕДЕНИЕ

Современное материаловедение неорганических материалов благодаря открытию сверхпроводимости в купратах и высокого магнитного сопротивления в манганитах редкоземельных металлов с добавками оксидов щелочноземельных металлов развивается очень быстрыми темпами [1]. Наряду с этим в последнее время также получены образцы на основе оксидов редкоземельных и переходных 3d-элементов, обладающих очень высокими значениями диэлектрической проницаемости [2]. Среди оксидных материалов можно выделить два наиболее перспективных класса, которые интенсивно изучаются в последние годы: высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) и материалы, обладающие эффектом колоссального магнетосопротивления (КМС) [3]. Несмотря на уникальность отдельно взятых купратов и манганитов, авторами синтезированы новые соединения, в которых манганиты, купраты, кобальтиты, никелиты и другие представлены в единой фазе как кобальто-купрато-манганит и никелито-купрато-манганит.

Целью данной работы является калориметрическое исследование теплоемкостей полученных наноразмерных кобальто-купрато-манганита LaSrCoCuMnO_6 и никелито-купрато-манганита LaSrNiCuMnO_6 , а также расчет их термодинамических функций. Следует отметить, что имеющиеся в литературе сведения о физико-химических свойствах касаются в основном отдельных манганитов, купратов, кобальтитов ред-

коземельных элементов и их производных, легированных оксидами щелочных и щелочноземельных металлов [4–13]. Проведенные авторами работы в данном направлении, а также литературные сведения в этой области обобщены в [14].

ЭКСПЕРИМЕНТ

С использованием керамической технологии проведен синтез купрато-манганитов LaSrCoCuMnO_6 и LaSrNiCuMnO_6 путем высокотемпературного взаимодействия стехиометрических количеств La_2O_3 (ос. ч.), CoO , NiO , CuO , Mn_2O_3 , SrCO_3 (ч. д. а.). Смеси указанных веществ предварительно обезвоживались при 400°C, тщательно перемешивались в стехиометрических количествах, перетирались в агатовой ступке и затем переносились в алундовые тигли и отжигались в печи “SNOL” при 800–1200°C в течение 20 ч. Перед каждым повышением температуры (до 800, 1000 и 1200°C) смеси охлаждались и тщательно перетирались. Для получения устойчивых при низкой температуре фаз проводился отжиг при 400°C в течение 10 ч. Для получения наноразмерных (нанокластерных) частиц купрато-манганитов измельчение проводилось на вибрационной мельнице компании “Retsch” (Германия) марки “MM301”. Размеры частиц определены с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) JSPM-5400 Scanning Probe Microscope “JEOL” (Япония) (рис. 1).

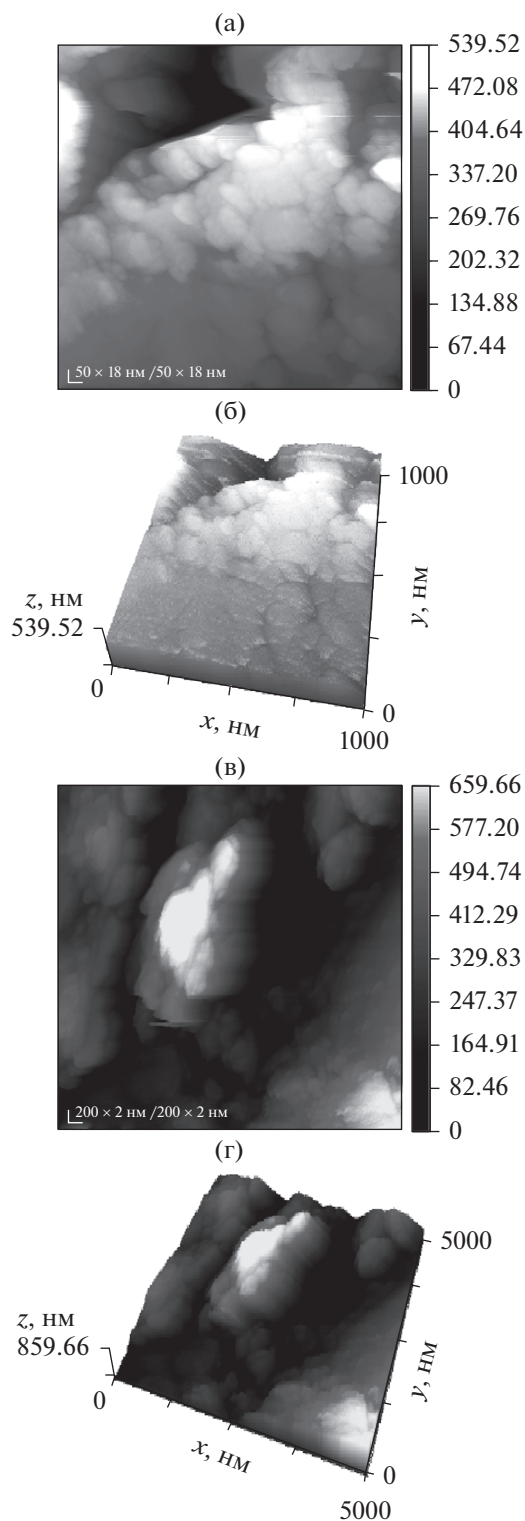


Рис. 1. Атомно-силовое микроскопическое изображение поверхности: (а), (в) – 2D; (б), (г) – 3D.

Следует отметить, что метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) обладает высоким разрешением (до 1 нм) и позволяет получать 3D-изображения поверхности. АСМ достаточно широко

Таблица 1. Значения (в Å) основных дифракционных максимумов исследуемых веществ

| Интенсивность дифракционных максимумов, отн. ед. | | |
|--|--|-------|
| LaSrCoCuMnO ₆ | | |
| 11 | | 3.891 |
| 5 | | 3.097 |
| 100 | | 2.735 |
| 10 | | 2.532 |
| 4 | | 2.453 |
| 8 | | 2.324 |
| 20 | | 2.231 |
| 3 | | 2.071 |
| 35 | | 1.929 |
| 6 | | 1.723 |
| 34 | | 1.574 |
| 13 | | 1.362 |
| LaSrNiCuMnO ₆ | | |
| 9 | | 3.862 |
| 5 | | 3.370 |
| 40 | | 2.777 |
| 100 | | 2.728 |
| 12 | | 2.42 |
| 5 | | 2.314 |
| 13 | | 2.226 |
| 17 | | 2.102 |
| 6 | | 2.016 |
| 38 | | 1.925 |
| 4 | | 1.720 |
| 6 | | 1.617 |
| 28 | | 1.574 |
| 6 | | 1.48 |
| 5 | | 1.391 |
| 12 | | 1.358 |
| 8 | | 1.262 |
| 12 | | 1.218 |

применяется для анализа структуры различных материалов в нанометровом масштабе [15].

Полнота синтеза и индивидуальность полученных соединений контролировались методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2.0 при FeK_α-излучении с никелевым фильтром. Условия съемки были следующими: U = 30 кВ, J = 10 мА, скорость вращения счетчика – 2 об./мин, диапазон шкалы – 1000 имп/с, постоянная времени τ = 5 с, интервал углов 2θ – от 10° до 90°. Интенсивность дифракционных максимумов оценивалась по 100-балльной шкале. Проведенный рентгенофазовый анализ соединений показал отсутствие в их дифрактограмме линий исходных вышеуказанных веществ.

Основные дифракционные максимумы, характеризующие исследуемые манганиты, приведены в табл. 1.

Индицирование рентгенограмм проводилось аналитическим методом [16]. Установлено, что синтезированные соединения кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{LaSrCoCuMnO}_6 - a = 14.15 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $V^0 = 2835.19 \pm 0.05 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $V_{\text{эл.яч.}}^0 = 708.80 \pm 0.01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}} = 4.42 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{пикн}} = 4.38 \pm 0.01 \text{ г/см}^3$; $\text{LaSrNiCuMnO}_6 - a = 14.49 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $V^0 = 3039.43 \pm 0.06 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $V_{\text{эл.яч.}}^0 = 759.86 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}} = 4.43$, $\rho_{\text{пикн}} = 4.38 \pm 0.002 \text{ г/см}^3$ [17, 18]. На основании рентгенографического исследования можно предположить, что исследуемые соединения, аналогично другим двойным и тройным манганитам редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов [14], имеют пространственную группу перовскита $Pm\bar{3}m$.

Для подтверждения индивидуальности соединения также было проведено ИК спектроскопическое исследование наноразмерных частиц на фурье-спектрометре ФСМ 1201. Полосы поглощения LaSrCoCuMnO_6 при 628.88 см^{-1} можно отнести к колебанию $\nu_i(\text{MnO}_6)$, гармонической частоте $W_c(\text{CoO})$; 1087.99 см^{-1} – к изменению симметрии группы CoO_3 ; 1469.95 и 1635.84 см^{-1} – к изменениям симметрии группы MnO_3 и полосы LaSrNiCuMnO_6 551.72 см^{-1} – колебанию $\nu_i(\text{MnO}_6)$, гармонической частоте $W_c(\text{NiO})$, 1454.51 и 1628.13 см^{-1} – к изменению симметрии группы MnO_3 . Термический анализ соединений проведен на дериватографе системы “Паулик-Паулик-Ердей” в интервале $25\text{--}1000^\circ\text{C}$.

LaSrCoCuMnO_6 . Масса соединения до съемки – 840 мг. В пределах съемки от 25 до 1000°C убыль веса составила всего 10 мг, или 1.2% от общего веса. Эндоэффект¹ в диапазоне температур $300\text{--}410^\circ\text{C}$, вероятно, соответствует упорядочению низкотемпературной фазы. Далее четкий эндоэффект при 850°C , видимо, относится к энантиотропному полиморфному превращению с незначительным конгруэнтным испарением.

LaSrNiCuMnO_6 . Масса соединения до съемки – 550 мг. Потеря веса до 950°C составляет всего 5 мг, т.е. соединение до этой температуры не разлагается. Вещество имеет пологий экзоэффект между 180 и 470°C (максимум при 360°C), возможно относящийся к некоторому упорядочению низкотемпературной фазы. При 950°C завершается съемка.

На основании вышеуказанных результатов исследований можно утверждать, что получены но-

вые наноразмерные соединения LaSrCoCuMnO_6 и LaSrNiCuMnO_6 . Согласно [19], их можно отнести к твердотельным нанокластерам, размеры которых изменяются в чрезвычайно широком диапазоне от одного до сотен нанометров.

Исследование изобарной теплоемкости LaSrCoCuMnO_6 и LaSrNiCuMnO_6 проводилось в интервале $173\text{--}673 \text{ K}$ на калориметре ИТ-С-400. Температурный диапазон измерения удельной теплоемкости по паспортным данным от -100 до $+400^\circ\text{C}$ ($173\text{--}673 \text{ K}$). Принцип работы прибора основывается на сравнительном методе динамического с-калориметра с тепломером. Измерительная схема прибора обеспечивает замер уровня температуры от -100 до $+400^\circ\text{C}$ в фиксированных точках через 25°C при помощи встроенного в прибор потенциометра постоянного тока и переключателя. Диапазон измерения объемной теплоемкости – не менее $10^6 \text{ Дж/(K м}^3\text{)}$. Время, затрачиваемое на измерение во всем интервале температур и обработку экспериментальных данных, составляет не более 2.5 ч. Погрешности измерения на приборе ИТ-С-400 не превышают $\pm 10\%$. В качестве охлаждающего агента использовался жидкий азот.

Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости тепломера K_T [20, 21]. Для этого было проведено несколько экспериментов с медным образцом и пустой ампулой. Тепловая проводимость тепломера определялась по формуле

$$K_T = C_{\text{обр.м}} / (\bar{\tau}_{\text{тм}} - \bar{\tau}_{\text{т}}^{\circ}),$$

где $C_{\text{обр.м}}$ – полная теплоемкость медного образца, Дж/(моль K); $\bar{\tau}_{\text{тм}}$, $\bar{\tau}_{\text{т}}^{\circ}$ – средние значения времен запаздывания на тепломере в экспериментах с медным образцом и с пустой ампулой, с.

Полная теплоемкость медного образца вычислялась по формуле

$$C_{\text{обр.м}} = C_{\text{м}} m_{\text{обр}},$$

где $C_{\text{м}}$ – табличное значение удельной теплоемкости меди, Дж/(моль K); $m_{\text{обр}}$ – масса медного образца, кг.

Значение удельной теплоемкости вещества вычислялось по формуле

$$C_{\text{уд}} = K_T / (m_0 (\tau_{\text{т}} - \tau_{\text{т}}^{\circ})),$$

где m_0 – масса исследуемого вещества, $\tau_{\text{т}}$ – время запаздывания температуры на тепломере, $\tau_{\text{т}}^{\circ}$ – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с.

По удельной теплоемкости с учетом молярной массы вычислялось значение молярной теплоемкости. При каждой температуре проводилось по пять параллельных экспериментов, результаты

¹ Эндо- и экзоэффект проявляется в более медленном/быстром нагреве образца, чем среды, при протекании эндо-экзотермического превращения, вызванного нагревом вещества.

Таблица 2. Сравнение теплоемкости Al_2O_3 , используемого для проверки работы калориметра, с литературными данными [22]

| T, К | $C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К) | |
|------|------------------------------|-------|
| | данная работа | [22] |
| 180 | 44.50 | 43.83 |
| 230 | 64.86 | 61.18 |
| 250 | 70.37 | 67.08 |
| 280 | 77.07 | 74.82 |
| 300 | 76.31 | 79.41 |
| 350 | 86.49 | 88.86 |
| 400 | 94.12 | 95.21 |
| 450 | 100.26 | 101.8 |
| 500 | 105.47 | 106.1 |
| 550 | 110.09 | 109.7 |
| 600 | 114.29 | 112.5 |
| 650 | 118.20 | 114.9 |

которых осреднялись и обрабатывались методами математической статистики.

При каждой температуре для осредненных значений удельной теплоемкости проводилась оценка среднеквадратичного отклонения $\bar{\delta}$ по [21]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \quad (1)$$

Здесь n – количество экспериментов, C_i – измеренное значение удельной теплоемкости, \bar{C} – среднее арифметическое из измеренных значений удельной теплоемкости.

Для осредненных значений мольной теплоемкости по [21] вычислялась случайная составляющая погрешности:

$$\Delta^\circ = \frac{\delta t_p}{C} \times 100, \quad (2)$$

где Δ° – случайная составляющая погрешности в %, t_p – коэффициент Стьюдента (для $n = 5$, $t_p = 2.75$ при доверительном интервале $p = 0.95$).

Работа прибора проверена определением теплоемкости $\alpha-Al_2O_3$ (квалификации “ч. д. а.” (ТУ 6.09-426-75)). Как при градуировке, так и при проверке проведены повторные (параллельные) измерения в интервале 173–673 К с шагом 25°C по 5 раз также с осреднением результатов и последу-

Таблица 3. Экспериментальные значения теплоемкости соединений

| T, К | $C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г К) | $C_p^\circ \pm \Delta^\circ$, Дж/(моль К) | $C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г К) | $C_p^\circ \pm \Delta^\circ$, Дж/(моль К) |
|--------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|
| | LaSrCoCuMnO ₆ | | LaSrNiCuMnO ₆ | |
| 173 | 0.4078 ± 0.0069 | 204 ± 10 | 0.4394 ± 0.0034 | 219 ± 5 |
| 198 | 0.4315 ± 0.0064 | 216 ± 9 | 0.4408 ± 0.0035 | 220 ± 5 |
| 223 | 0.4516 ± 0.072 | 227 ± 10 | 0.4506 ± 0.0052 | 225 ± 7 |
| 248 | 0.4784 ± 0.0055 | 239 ± 8 | 0.4672 ± 0.0070 | 233 ± 10 |
| 273 | 0.4953 ± 0.0119 | 248 ± 17 | 0.4758 ± 0.0084 | 238 ± 12 |
| 298.15 | 0.5023 ± 0.0136 | 251 ± 19 | 0.4812 ± 0.0114 | 240 ± 16 |
| 323 | 0.7962 ± 0.0182 | 398 ± 25 | 0.6505 ± 0.0092 | 325 ± 13 |
| 348 | 0.6571 ± 0.0164 | 328 ± 23 | 0.7409 ± 0.0073 | 370 ± 10 |
| 373 | 0.6720 ± 0.0095 | 336 ± 13 | 0.6847 ± 0.0093 | 342 ± 13 |
| 398 | 0.7596 ± 0.0146 | 380 ± 20 | 0.6263 ± 0.0108 | 313 ± 15 |
| 423 | 0.8158 ± 0.0120 | 408 ± 17 | 0.8300 ± 0.0115 | 415 ± 16 |
| 448 | 0.8458 ± 0.0105 | 423 ± 15 | 0.8577 ± 0.0118 | 429 ± 16 |
| 473 | 0.8992 ± 0.0171 | 450 ± 24 | 0.8954 ± 0.0167 | 447 ± 23 |
| 498 | 0.9304 ± 0.0182 | 465 ± 25 | 0.9440 ± 0.0195 | 472 ± 27 |
| 523 | 0.9603 ± 0.0163 | 480 ± 23 | 0.9780 ± 0.0152 | 489 ± 21 |
| 548 | 0.9419 ± 0.0112 | 471 ± 15 | 0.9938 ± 0.0150 | 497 ± 21 |
| 573 | 0.9054 ± 0.0083 | 453 ± 11 | 1.0014 ± 0.0062 | 500 ± 9 |
| 598 | 0.9716 ± 0.0069 | 486 ± 9 | 1.0335 ± 0.0136 | 516 ± 19 |
| 623 | 0.9825 ± 0.0128 | 491 ± 18 | 1.0548 ± 0.0141 | 527 ± 20 |
| 648 | 0.9988 ± 0.0121 | 499 ± 17 | 1.0622 ± 0.0188 | 531 ± 26 |
| 673 | 1.0299 ± 0.0193 | 515 ± 27 | 1.0921 ± 0.0118 | 546 ± 16 |

Таблица 4. Значения термодинамических функций соединений

| T, K | $C_p^\circ(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль К) | $S^\circ(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль К) | $H^\circ(T) - H^\circ(298.15) \pm \Delta,$ Дж/моль | $\Phi^{xx}(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль К) |
|--------------------------------|---|---|---|---|
| LaSrCoCuMnO₆ | | | | |
| 298.15 | 251 ± 11 | 262 ± 8 | — | 262 ± 20 |
| 300 | 263 ± 12 | 264 ± 20 | 510 ± 20 | 262 ± 20 |
| 350 | 323 ± 15 | 318 ± 24 | 17870 ± 820 | 267 ± 20 |
| 400 | 387 ± 18 | 366 ± 28 | 35880 ± 1640 | 276 ± 21 |
| 450 | 430 ± 20 | 414 ± 31 | 56340 ± 2570 | 288 ± 22 |
| 500 | 466 ± 21 | 461 ± 35 | 78750 ± 3600 | 303 ± 23 |
| 550 | 465 ± 21 | 506 ± 38 | 102390 ± 4680 | 320 ± 24 |
| 600 | 472 ± 22 | 546 ± 41 | 125440 ± 5730 | 337 ± 26 |
| 650 | 503 ± 23 | 585 ± 44 | 149840 ± 6850 | 355 ± 27 |
| 675 | 516 ± 24 | 604 ± 46 | 162580 ± 7430 | 363 ± 27 |
| LaSrNiCuMnO₆ | | | | |
| 298 | 240 ± 10 | 253 ± 8 | — | 253 ± 18 |
| 300 | 246 ± 10 | 255 ± 18 | 490 ± 20 | 253 ± 18 |
| 350 | 375 ± 15 | 279 ± 20 | 8570 ± 350 | 254 ± 18 |
| 400 | 311 ± 13 | 324 ± 23 | 25540 ± 1050 | 260 ± 19 |
| 450 | 410 ± 17 | 367 ± 26 | 43900 ± 1810 | 270 ± 19 |
| 500 | 469 ± 19 | 414 ± 29 | 65980 ± 2720 | 282 ± 20 |
| 550 | 507 ± 21 | 460 ± 33 | 90450 ± 3730 | 296 ± 21 |
| 600 | 530 ± 22 | 506 ± 36 | 116420 ± 4800 | 312 ± 22 |
| 650 | 542 ± 22 | 549 ± 39 | 143270 ± 5900 | 328 ± 23 |
| 675 | 546 ± 22 | 569 ± 40 | 156880 ± 6460 | 337 ± 24 |

ющей обработкой методами математической статистики.

Для достоверности измерений теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в табл. 2 представлено сравнение полученных результатов с новыми литературными данными [22].

Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными [22] в пределах точности работы калориметра ИТ-С-400. Для удобства сравнения экспериментальных значений теплоемкостей Al_2O_3 с данными [22] измеренные значения нужно было представить через 10 и 50 К на основании уравнений $C_p^\circ \sim f(T)$, вычисленных по экспериментальным данным, так как в таком виде представлены данные работы [22].

В табл. 3 и 4 и на рис. 2 приведены результаты калориметрических исследований и термодинамических расчетов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты калориметрических исследований, приведенные на рис. 2 и в табл. 3, показывают, что на кривой $C_p^\circ(T)$ у LaSrCoCuMnO_6 (323 и 523 К),

LaSrNiCuMnO_6 (348 К) имеются аномальные скачки теплоемкости, вероятно связанные с фазовым переходом II рода. Эти переходы могут быть обусловлены эффектами Шоттки, изменениями магнитного сопротивления, электропроводности, диэлектрической проницаемости, наличием точек Кюри, Нееля и др.

Следует отметить, что реальные погрешности экспериментальных данных о теплоемкости, определенные по формулам (1), (2), гораздо ниже, чем предельная точность прибора, т.е. меньше 10%.

Технические возможности калориметра ИТ-С-400 не позволяют увеличить число измерений вблизи точек фазовых переходов, так как по техническим характеристикам прибора теплоемкость измеряется только каждые 25 К.

Стандартные значения энтропии соединений оценивались с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [23], которые оказались равными для LaSrCoCuMnO_6 и LaSrNiCuMnO_6 соответственно 262 ± 8 и 253 ± 8 Дж/(моль К).

В интервале 298.15–675 К с использованием известных соотношений вычислены зависимости

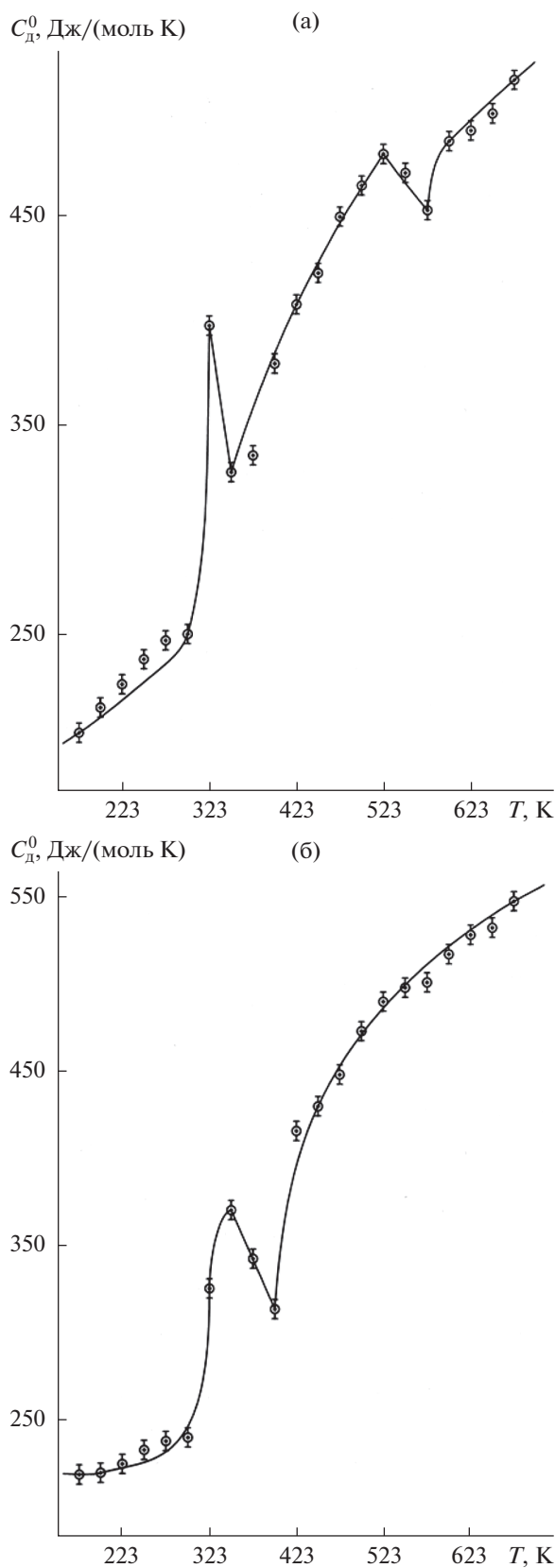


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости LaSrCoCuMnO_6 (а) и LaSrNiCuMnO_6 (б).

$C_p^0(T)$ и термодинамических функций: энтропии $S^0(T)$, энтальпии $H^0(T) - H^0(298.15)$ и потенциала Гиббса $\Phi^{xx}(T)$ (табл. 4). Этот температурный интервал выбран с учетом того, что функция $\Phi^{xx}(T)$ вычисляется начиная с 298.15 К. Приведенный термодинамический потенциал $\Phi^{xx}(T)$ является важной термодинамической функцией, необходимой для расчета химических равновесий по III закону термодинамики. Погрешности функций $S^0(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$ рассчитаны с учетом погрешностей $S^0(298.15)$ ($\pm 3.0\%$) [23] и экспериментальных данных о $C_p^0(T)$.

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^0(298.15)$ LaSrCoCuMnO_6 и LaSrNiCuMnO_6 , вычисленные на основании разработанного в [24] метода, равны соответственно -3207.1 и -3208.2 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом экспериментальной динамической калориметрии в интервале 298.15–673 К исследованы температурные зависимости теплоемкости наноразмерных кобальто (никелито)-купрато-манганитов.

2. На зависимости $C_p^0(T)$ у LaSrCoCuMnO_6 при 323, 523 К и LaSrNiCuMnO_6 – 348 К зафиксированы аномальные скачки теплоемкости.

3. На основе экспериментальных данных о $C_p^0(T)$ рассчитаны температурные зависимости теплоемкости и энтропии, энтальпии и энергии Гиббса исследуемых соединений.

Работа выполнена в рамках договора, заключенного между КН МОН РК и Химико-металлургическим институтом им. Ж. Абишева по грантам ИРН №№ AP05131317 и AP05131333.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Брылёв О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журн. Росс. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. 2000. Т. 44. № 4. С. 10.
2. Ерин Ю. Найдено вещество с гигантским значением диэлектрической проницаемости // Химия и химии. 2009. № 1. http://chemistry-chemists.com/N1_2009/16-22.pdf
3. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А., Пырышков Д.В. и др. Структурные и микроструктурные особенности функциональных материалов на основе купратов и манганитов // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 954.
4. Камилев И.К., Гамзатов А.Г., Батдалов А.Б. и др. Теплоемкость и магнитокалорические свойства манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 4. С. 735.
5. Гамзатов А.Г., Абдулвагидов Ш.Б., Алиев А.М. и др. Зависимость теплоемкости манганитов $\text{La}_{1-x}\text{AgMnO}_3$

- от содержания Ag // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. Вып. 5. С. 393.
6. Ковба Л.М., Емелина А.Л., Батук М.М. и др. Термодинамические свойства несверхпроводящих купратов Ln_2CuO_4 (Ln – Nd, Sm, Eu), $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$ (Ln – Nd, Sm, Eu, Ho, Yb) // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 9. С. 1650.
 7. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. Теплоемкость редкоземельных купратов, ортованадатов и алюмо-, галло- и феррогранатов // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 8. С. 1658.
 8. Леонидова Е.И., Марков А.А., Патрикеев М.В. и др. Кислородная нестехиометрия и термодинамические свойства манганитов $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 3. С. 405.
 9. Liu Y., Visani C., Nemes N.M. et al. Effect of Interface-Induced Exchange Fields on Cuprate-Manganite Spin Switches // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 207205.
 10. Емелина А.Л., Быков М.А., Ковба М.Л. и др. Термохимические свойства кобальтата лития // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 3. С. 420.
 11. Behera S., Kamble V.B., Vitta S. et al. Synthesis, Structure and Thermoelectric Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoO}_3$ Perovskite Oxides // Bull. Mater. Sci. 2017. V. 40. Iss. 7. P. 1291.
 12. Гильдерман В.К., Антонов Б.Д. Электропроводность и термическое расширение материалов на основе $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0-1$; $y = 0-0.15$) для катодов среднетемпературных электрохимических устройств // Электрохим. энергетика. 2012. Т. 12. № 2. С. 59.
 13. Базуев Г.В., Лукин Н.В., Красильников В.Н. Твердые растворы на основе $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2.5+\delta}$ в системах La–Ca (Sr)–Cu–Ni–O // Журн. неорг. химии. 1998. Т. 43. № 7. С. 1073.
 14. Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Двойные и тройные манганиты, ферриты и хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. М.: Научный мир, 2017. 416 с.
 15. Кокатев А.Н., Гилев А.А., Орлов В.М. и др. Применение атомно-силовой микроскопии к изучению морфологии поверхности магнетермических танталовых порошков // Бионанотехнологии и наноматериаловедение. 2012. № 1(19). С. 7.
 16. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. 232 с.
 17. Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И. и др. Синтез и исследование нового наноразмерного кобальто-купрато-манганита LaSrCoCuMnO_6 // Матер. 4-й Междун. Рос.-Казах. науч.-практ. конф. “Химические технологии функциональных материалов”. Алматы: КазНУ, 2018. С. 116.
 18. Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Касенова Ш.Б. и др. Новый наноразмерный никелито-купрато-манганит LaSrNiCuMnO_6 и его рентгенографическое исследование // Матер. 4-й Междун. Рос.-Казах. науч.-практ. конф. “Химические технологии функциональных материалов”. Алматы: КазНУ, 2018. С. 97.
 19. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 3. С. 203.
 20. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.
 21. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: АЗ “Эталон”, 1986. 48 с.
 22. Бодряков В.Ю., Быков А.А. Корреляционные характеристики температурного коэффициента объемного расширения и теплоемкости корунда // Стекло и керамика. 2015. № 2. С. 30.
 23. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик. В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
 24. Касенов Б.К., Едильбаева С.Т., Мустафин Е.С. и др. Оценка термодинамических функций тройных оксидов $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$ (Ln – р. з. э., М – щелочной металл) // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 6. С. 1116.