

Сейтбекова Кәрима Жайсанбекқызының
6D060600-«химия» мамандығы бойынша философия докторы
(PhD) дәрежесін алу үшін ұсынған «Үш валентті хроммен допирлеудің
күрделі оксидті манганиттің құрылысымен магниттік
сипаттамаларына әсері» тақырыбындағы диссертациясына

АНДАТПА

Диссертациялық жұмыстың жалпы сипаттамасы:

Диссертациялық жұмыстың бағыты - жаңа магниттік қасиетке ие иттриймен допирленген хромитті-манганиттердің синтезі және олардың «құрамы - қасиеттері - құрылысы» байланысын физика - химиялық зерттеу болып табылады. Диссертациялық жұмыс бұрын зерттелмеген қосылыстарды, соның ішінде күрделі жаңа хромитті-манганиттерді золь-гель әдісі арқылы синтездеуге, олардың рентгенфазалық, термодинамикалық және физикалық қасиеттерін, соның ішінде әр түрлі магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігі мен магниттік сезімталдығын және магниттік резонанстық қасиеттерін зерттеуге арналған.

Синтездеудің золь-гель әдісінде 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 карбонаттар, 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, ағат келісінде ұнтақталып, алунд тигеліне салынды және муфель пешінде $1100^\circ C$ температураға дейін сатылап күйдірілді.

Рентгенографиялық әдістің көмегімен золь-гель әдісімен алынған жаңа күрделі хромитті-манганиттердің кристалдық тор сингониялары, ұяшық параметрлері, пикнометрлік және рентгенографиялық тығыздықтары салыстырмалы түрде зерттелді.

Дифференциалды сканирлеуші калориметр көмегімен $32.37^\circ C$ және $1502.70^\circ C$ температурағы хромитті-манганиттердің жылу сыйымдылығы анықталды. Сонымен қатар үлгілерге элементтік талдау жүргізілді. Нәтижесінде қабатты құрылымдардағы фазалық ауысулар анықталды және беттік морфологиясы зерттелді, хромитті-манганиттер ұнтағындағы бөлшектерінің өлшем бойынша таралуы анықталды.

Хромитті-манганиттердің жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі дифференциалды сканерлеу калориметрімен анықталды. Нәтижесінде күрделі құрылымдардағы фазалық ауысулар анықталып, беттік морфологиясы зерттелді және хромитті-манганиттер ұнтағындағы бөлшектердің мөлшері бойынша таралуы анықталды.

Қатты денелердің және нанокұрылымдарының магниттік қасиеттерін зерттеу үшін $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды хромитті-манганиттердің магниттік қасиеттеріне зерттеу жүргізілді. Осы қондырғы үшін өлшеудің температуралық диапазоны 1.9-дан 400 К-ге дейін

кұрайды. Хромитті-манганиттердің үлгілері 1.9-ден 300 К-ге дейінгі температура диапазонында және 0-50 кОе әртүрлі магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігі және магниттік сезімталдығы зерттелді.

Поликристалдардың магниттік резонансын зерттеуге арналған Bruker E 500 CW-EPR қондырғысында спектрлерге резонанстық өлшеулер жүргізілді. Электрондық магниттік резонанс спектрлері (ЭМР) $\omega_{MWF} = 9.48$ Гц жиілігінде әрекет ететін спектрометрмен өлшенді. Резонанстық өлшеулер 3.8-ден 300 К температура аралығында жүргізілді.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі

Қазіргі таңда перовскит тәрізді күрделі 3d - ауыспалы элементтер оксидтері ғылым мен техниканың әртүрлі салаларында қолданылу мүмкіндіктеріне байланысты қарқынды түрде зерттелуде. Осы типтегі қосылыстардың ішінде - манганиттер орасан зор магниттік кедергісінің ашылуына байланысты ерекше орын алады. Сирек жер және сілтілі жер элементтерінің хромиттері жоғары температуралы электродтар мен қыздыру элементтеріне арналған материалдар ретінде перспективті болып табылады. Бұл жұмыста – сілтілік жер металдары (кальций, магний, барий, стронций) жартылай иттрий сирек жер металымен алмастырылады. Мұндай изоморфты алмастыру магниттік, электрлік және каталитикалық қасиеттер сияқты осы қосылыстардың барлық мақсатты сипаттамаларының айтарлықтай өзгеруіне әкеледі.

Диссертациялық жұмыста алғаш рет $Y_{0.5}Me_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ (Me – Sr, Ca, Mg, Ba) құрамды жаңа хромитті-манганиттер золь-гель әдісімен синтезделіп алынды. Золь-гель әдісімен синтезделген аралас күрделі хромитті-манганиттердің ұяшық параметрлерін анықтау мақсатында рентгенфазалық талдау жүргізіліп, рентгенограммалары индицирленді. Рентгенфазалық талдау нәтижесінде иттриймен допирленген хромитті-манганиттердің кристалдық шамалары мен ұяшық параметрлері анықталды. Сонымен бірге сканерлеуші электронды микроскоп әдісімен және дифференциалды сканирлеуші калориметр көмегімен үлгілерге зерттеулер жүргізілді. Жүргізілген талдау нәтижесінде хромитті-манганиттер ұнтағындағы бөлшектерінің өлшем бойынша таралуы және меншікті жылу сыйымдылығының жоғары температурада жұтылуы анықталды.

Магнитометрия әдісі бойынша жаңа хромитті-манганиттердің магниттік қасиеттері, магниттелудің әр түрлі өріске тәуелділігі, магниттік моментінің температураға тәуелділігі, магниттік сезімталдығы және мангиттік резонанстық қасиеттері зерттелді. Алынған нәтижелерден жаңа хромитті-манганиттердің ферромагниттік және антиферромагниттік қасиет көрсететіні анықталды, ал мұндағы магниттелу әрекеті спин-шыныға ұқсас келеді.

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;

- синтезделін 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 кенеюімен 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 әдісі «Кешенді химия-биологиялық ғылыми-зерттеу ортылығында» («ҚазҰҚызПУ» КЕ АҚ) жүргізілді. Синтезделген хромитті-манганиттердің 1500°C 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) келесі зерттеу жұмыстары жүргізілді: хромитті-манганиттердің элементтік құрамдарына талдау жасау; үлгілердің 1.9-ден 300 К-ге дейінгі температура диапазонында және 0-50 кОе әр түрлі магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігі $M(T)$ және магниттік сезімталдығын зерттеу; 3.8 ден 300 К-ге дейінгі температура диапазонында $f = 9.48$ Гц жиілігіндегі магниттік резонанс қасиеттерін зерттеу.

Диссертация тақырыбының ғылымның басым бағыттарымен 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 (АР05130165 «Мультиферроиктер класындағы жаңа кристалдық жүйелерді жасау және физикалық негіздері», 2018-2020 жж.) аясында орындалды.

Негізгі нәтижелер:

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, $Z = 4$. $V_{эл.ұ} = 342.12$ Å³, $\rho_{рент.} = 3.95$ г/см³; $\rho_{пик} = 3.87$ г/см³.

➤ $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ – $a = 5.42$ Å, $b = 7.51$ Å, $c = 5.26$ Å, $Z = 4$, $V_{эл.ұ} = 214.74$ Å³, $\rho_{рент.} = 6.03$ г/см³; $\rho_{пик} = 6.02$ г/см³;

➤ $Y_{0.5}Mg_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ – $a = 5.557$, $b = 7.515$, $c = 5.252$ Å, $Z = 4$; $V_{эл.ұ} = 219.3$ Å³, $\rho_{рент.} = 5.76$ г/см³; $\rho_{пик} = 5.75$ г/см³;

➤ $Y_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ – $a = 9.102$, $b = 5.533$, $c = 7.330$ Å, $Z = 4$; $V_{эл.ү} = 369.1$ Å³, $\rho_{рент.} = 4.55$ г/см³; $\rho_{пик} = 4.54$ г/см³.

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. м, ал СЭМ нәтижесі бойынша орташа мөлшері – 10 мк. м 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. м 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 1099-1140°C 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 антиферромагниттік 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.

Тәжірибелік нәтижелерді апробациялау

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері келесі халықаралық конференциялар мен форумдарда жарияланды: Химия и химическая технология в XXI веке, XX Международной научно-практической конференции (Томск, Ресей, 2019 ж.), Сборник трудов IV Международной конференции «Весенние научные чтения» (Киев, Украина, 2019ж.), Химия и химическая технология в XXI веке, XXI Международной научнопрактической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (Томск, Ресей, 2020 ж.), Материалы XXIV Международного симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, Ресей, 2020 ж.).

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.

Ғылыми жетекшісі:
х.ғ.д., профессор



M.M. Mataev

