6D060600-«химия» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертациясына

АҢДАТПА

Турсинова Жанар Илиясовна

«Күрделі оксидті манганиттердің бағытталған синтезі, құрылысы және электрофизикалық қасиеттері»

Диссертациялық жұмыстың жалпы сипаттамасы:

Диссертациялық жұмыс висмутпен легирленген диспрозий манганиттері негізіндегі қатты ерітінділерді алу үрдісін, олардың құрылысындағы ерекшелігін, тасылмалдаушы сипаттамаларын түсінуге өз үлесін қосады. Жұмыс нәтижелері магнит энергияға тәуелді жадыны құрастыру кезінде манганиттердің перовскиттерінің магнит қасиеттері мен электр өткізгіштігі бойынша оңтайлы таңдау жасауда пайдаланылуы мүмкін. Бұдан басқа, зерттеу нәтижелері заряд тасығыштардың спинге тәуелді заряд тасымалдауышы бар қандай да бір құрылғыларда, оның ішінде магниттік туннель құрылымдарында немесе орасан магниттік кедергіні пайдаланатын гетероқұрылымдарда перовскиттердің манганиттерін қолдануды жеңілдетеді. Диссертациялық жұмыс бұрын зерттелмеген қосылыстарды, соның ішінде күрделі манганитерді бірнеше әдіс арқылы синтездеп, олардың рентгенографиялық, электронографиялық көрсеткіштерін және физикалық қасиеттерін, соның ішінде магниттік қасиеттерін зерттеуге арналған.

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

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

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

Сондықтан, бейорганикалық заттардың термодинамикалық қасиеттерін анықтауда көптеген есептеулерді қолдану тиімді. Есептеу әдістері мен тәжірибелік әдістердің айырмашылығы өте аз. Қазіргі кезде термохимиялық және термодинамикалық тұрақтыларды есептеу үшін

әртүрлі әдістер берілген. Тиімді әдіспен синтезделген манганиттердің термодинамикалық қасиеттерін жартылай эмпирикалық әдістермен есептелді.

Термохимиялық анализдер негізінде күрделі аралас оксидтердің синтезделу шарттары анықталып, жаңа поликристалды легирленген манганиттерді синтездеп, олардың құрамына байланысты өзгерістеріне талдама жасалды. Рентгенографиялық әдістің көмегімен поликристалдардың кристалдық тор сингониялары, ұяшық параметрлері арқылы пикнометрлік және рентгенографиялық тығыздықтардың аралық байланысы зерттелді.

Манганиттердің меншікті жылусыйымдылығы анықталып, термодинамикалық функциялары есептелді. Сонымен қатар қабатты құрылымдардағы фазалық ауысулар анықталды және беттік морфологиясы зерттелді, манганит ұнтағындағы бөлшектерінің өлшем бойынша таралуы өлшенді.

Күрделі оксидтердің магниттік қасиеттерінің температураға тәуелділігі магнитометрия әдісімен зерттеліп, күрделі манганиттердің магниттік моментінің температураға тәуелділігі анықталды. Висмутты диспрозий манганиттерінің 10, 100, 1000 кОе магнит өрісінде ZFC және FC режиміндеріндегі магниттелуінің температураға тәуелділіктері зерттелді.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі

Микроэлектрониканың қарқынды дамуына байланысты бөлме температурасында жұмыс істейтін үлкен изотропты теріс магнитті қарама-қарсы жүйе құру тапсырмасы өте өзекті мәселе болды. Атап айтқанда, олар магнитті жазбаның бастарын жасау үшін, ақпаратты сенімді сақтау үшін және т.б. қажет. Соңғы жылдары осы саладағы негізгі жұмыстар көп қабатты магнитті пленкалар мен түйіршіктелген поликристаллды жүйелерді құру бағытында жүргізілді.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты мен міндеттері

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

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

1. висмутпен легирленген диспрозийдің күрделі манганиттерін синтездеудің тиімді әдісін анықтау;
2. синтез технологиясының күрделі манганиттердің түзілу процесіне, құрылымына, беттік морфологиясына әсерін анықтау;
3. қабатты құрылымдардағы фазалық ауысуларды анықтау және беттік морфологиясын зерттеу, бөлшектердің өлшемін өлшеу;
4. манганиттердің меншікті жылусыйымдылығын анықтау және термодинамикалық функцияларын есептеу;
5. висмутты манганиттің магниттелуінің температураға тәуелділігін зерттеу;
6. тиімді әдіспен синтезделген манганиттің диэлектрлік өткізгіштігінің

температура мен жиілікке тәуелділігін зерттеу.

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

Ғылыми жаңалығы:

1. Алғаш рет $Bi_xR_{1-x}MnO_3$ (0.1 – 0.8) манганиттері 4 түрлі әдіспен (қатты фазалы әдіс, золь – гель әдісі, цитратты – нитратты әдіс, Печини әдісі) синтезделіп, тиімді жағдайлары анықталды;
2. алғаш рет $Bi_xR_{1-x}MnO_3$ (0.1 – 0.8) манганиттерін синтездеудің тиімді жолы – Печини әдісінің сызбанұсқасы құрастырылды;
3. синтезделген күрделі оксидтерді идентификациялау және фазалық құрамын бақылау мақсатында рентген фазалық талдау жұмысы жүргізіліп, салыстырмалы түрде рентгенфазалық және пикнометрлік тығыздықтары есептелді;
4. алғаш рет синтезделген қосылыстардың қарапайым ұяшық параметрлері мен сингония типтері, құрылыстары анықталды;
5. электронды микроскоп арқылы зерттеу нәтижесінде допирлеу деңгейіне байланысты бөлшектердің мөлшерінің ұлғаюы және Печини әдісімен алынған манганиттердегі элементтердің үлесі $Bi_xR_{1-x}MnO_3$ (0.1 – 0.8) формуласына сәйкес келетіндігі анықталды;
6. сонымен қатар алынған манганиттердің беттік қабаты зерттелді;
7. термиялық талдау нәтижесі бойынша манганит құрылысындағы электрондардың орын ауысуының сәйкессіздігінен 400-600˚С аралығында экзотермиялық эффект байқалды;
8. тұндыру әдісі арқылы манганит ұнтақтарының көлем шамалары анықталды;
9. алғаш рет $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің жоғары температурада меншікті жылу сыйымдылығы анықталды;
10. алғаш рет $Bi_{0.2}Dy_{0.8}MnO_3$ манганитінің термодинамикалық қасиеттеріне есептеу жүргізілді;
11. алғаш рет $Bi_xDy_{1-x}MnO_3$ (x=0.1; 0.4; 0.5) үшін 10, 100, 1000 кОе магнит өрісінде ZFC және FC режиміндеріндегі магниттелуінің температураға тәуелділіктері анықталды.

Жұмыстың теориялық және практикалық маңызы

Күрделі оксидтердің фаза түзу механизмі, құрылысының тұрақтылығы, материалдардың сәйкестігі мен ұяшықтардың электрохимиялық сипаттамалары бойынша алынған нәтижелер синтездеу, өңдеу және сапаны бақылау әдістерін жетілдіру, көлемді үлгілер мен манганит перовскиттерінің пленкаларын қолдануда мәлімет ретінде қолданыла алады және оксидті қосылыстардың физикалық химиясының химиялық құрам, құрылыс және заттың қасиеті арақатынасы аймағындағы теориялық ұғымын кеңейтеді. Термиялық анализ нәтижелері, манганит ұнтақтарының көлем шамалары, құрылыс параметрлерінің мәндері және басқа да өлшенген және есептелген шамалар мақалалар мен осы тақырыпқа сәйкес электрохимиялық құрылғылар үшін материал дайындауда шолу ретінде қолданыла алады. Жалпы

манганиттер келесі жаңа салаларда перспективалы ретінде қарастырылуы мүмкін:

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

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

Ғылыми – зерттеу жұмысы жүргізілген нысандар

Висмутпен легирленген диспрозийдің күрделі манганиттерінің синтезі, фазалық аттестациясы және құрылысын дәлелдеу рентгендік фазалық дифракциясы «Кешенді химия – биологиялық ғылыми – зерттеу ортылығында» (ҚазҰҚызПУ) жүргізілді. Үлгілердің жоғары температурадағы жағдайы термогравиметриялық талдау әдісі, сканерлеуші электронды микроскобымен зерттеу, манганиттердің беттік қабатын зерттеу мақсатында оптикалық микроскопта да талдау жұмыстары «Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертханада» (әл – Фараби атындағы ҚазҰУ) жүргізілді. Синтезделген қосылыстардың көлем шамалары седиментациялық әдіс бойынша анықтау «Радиоэлектроника және инженерлік физика» институтында (СФУ, Ресей) жүргізілді. Магниттелудің температураға тәуелділігі, кешенді диэлектрлік өткізгіштігінің температураға тәуелділігі және 500 Ое және 50 Ое магниттік өрістеріндегі магниттелудің температураға тәуелділігі М (Т) Л.В.Киренский атындағы физика институтында (СФУ, Ресей) зерттелді. Висмутты манганиттердің жылу сыйымдылықтары 1500ºС температураға дейін «Физика-химиялық зерттеулердің әдістері» инженерлік профиль зертханасындағы полимеризациялық және поликонденсациялық процестердің термодинамикасы мен термохимиясы зертханасында (Е.А.Бөкетов атындағы ҚарМУ, Қарағанды) зерттелді. Қосылыстардың -50 және 50 кОе магнит өрісі аралығындағы 10К температурада ZFC режиміндегі магниттелуін зерттеу жұмысы Кавендиш (Кембридж университеті, Ұлыбритания) зертханасында жүргізілді.

Диссертация тақырыбының ғылымның басым бағыттарымен байланысы

1. ГФ4/38 «Көпфункционалды магниттік материалдардың жаңа буынын синтездеу және физико-химиялық зерттеу» 2015 – 2017 ж.ж.
2. АР05130165 «Мультиферроиктер класындағы жаңа кристалдық жүйелерді жасау және физикалық негіздері» 2018 – 2020 ж.ж.

Негізгі нәтижелер:

1) $Bi_xR_{1-x}MnO_3$ (0.1 – 0.8) манганиттері 4 түрлі әдіспен (қатты фазалы әдіс, золь – гель әдісі, цитратты – нитратты әдіс, Печини әдісі) синтезделіп, тиімді жолы – Печини әдісінің сызбанұсқасы құрастырылды.
2) Печини әдісімен синтезделген манганиттердің x =1, 2 болғанда орторомбты сингонияда кристалданатынын, x =3 болғанда тетрагональді сингонияда кристалданатынын, x =8 болғанда кубты сингонияда кристалданатынын, ал формуладағы бірлік санының сингонияға сәйкес өзгеріп отыратындығы анықталды.
3) Электрондық-сканерлеу микроскопында жүргізілген талдау нәтижесінде золь-гель және цитратты – нитратты әдістермен синтезделген манганиттердің ұнтақтары микроөлшемде таралған, ал Печини әдісіне келетін болсақ, x=1 болғанда микроөлшемге ие, ал x – тің мәні жоғарылаған сайын наноөлшемге ие болатындығы анықталды.
4) Термиялық талдау нәтижесі бойынша манганиттің 400-600˚С аралығындағы экзотермиялық эффект көрсетуі манганиттің тотығуы әсерінен байқалады.
5) Төмен жиіліктерде бақыланатын ε′ жоғары мәндері кеуектілік, түйіршіктілік және екі түрлі өткізгіш материалдардың комбинациясы сияқты біртекті емес диэлектрлік құрылымдармен генерацияланатын кеңістіктік зарядтың поляризациясының ығысуымен түсіндіріледі.
6) Висмутты диспрозий манганиттерінің жылусыйымдылығы зерттеліп, термодинамикалық сипаттамалары салыстырмалы түрде бірнеше әдіпен есептелді және орташа мәні шығарылды.
7) Төменгі температурада синтезделген манганиттер ферромагниттік қасиетті көрсетеді, ал 40-45К температура аралығында аздаған магниттік қозу пайда болады, ол қалдық магниттік қозу деп саналады, манганит бұл жағдайда тұрақты парамагнитке жатады.

Тәжірибелік нәтижелерді апробациялау

Диссертация тақырыбы бойынша негізгі қорытындылар халықаралық конференциялар мен форумдарда ұсынылған баяндамаларда көрсетілген: XVIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени профессора Л.П.Кулева (Томск, Ресей, 2017 ж.), Жастар және ғылым: бүгіні мен болашағы тақырыбындағы 70-ші мерейтойлық конференциясы (Алматы, 2017 ж.), VI Международная научная конференция «Теоретическая и экспериментальная химия», посвященная ЭКСПО-2017 (Қарағанды, 2017 ж.), «Білім мен ғылымның дамуының химия, биология, экология және география бойынша заманауи бағыттары» атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясы (Алматы, 2017 ж.), Международное научно-практическое мероприятие Общества Науки и Творчества "Сфера знаний: структурные преобразования и перспективные направления развития научной мысли" (Қазан, Ресей, 2018 ж.), 5th

International Conference on Innovations and Development Patterns in Technical and Natural Sciences (Нью-Йорк, АҚШ, 2018 ж.).

Диссертациялық жұмыстың негізгі материалдарын жариялау

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 12 ғылыми жұмыс баспадан шығарылды, оның ішінде халықаралық рецензияланатын мерзімдік журналда 1 мақала, БҒСБК ұсынған журналдарда 4 мақала, халықаралық және Отандық ғылыми-практикалық конференцияларда 6 мақала, 1 ҚР инновациялық патенті жарияланды.

Жұмыстың құрылымы мен көлемі

Диссертациялық жұмыс 127 беттік басылған текстен тұрады. Диссертация қысқартылған сөздер мен белгілемелер тізімінен, кіріспеден, 3 тараудан, жалпы қорытындыдан, 136 арнаулы әдебиеттер тізімінен және қосымшадан тұрады. Жұмыста 76 сурет және 10 кесте берілген.