

«6D060600 – Химия» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған Сейтбекова Кәрима Жайсанбекқызының «Үш валентті хроммен допирлеудің күрделі оксидті манганиттің құрылысы мен магниттік сипаттамаларына әсері» атты тақырыбында жазылған диссертациялық жұмысына ресми рецензенттің

П І К І Р І

1. Зерттеу тақырыбының өзектілігі және жалпы ғылыми, жалпы мемлекеттік бағдар-ламалармен (практикалық және ғылым мен техника дамуының сұраныстарымен) байланысы.

К.Ж. Сейтбекованың диссертациялық жұмысы қазіргі таңда өте маңызды және нәтижесінде қызықты поликристалды наноматериалдарды алуға негізделген. Сирек жер элементтерінің манганиттеріне негізделген құрамдар әртүрлі электрохимиялық құрылғыларда ауа электродының материалдары және ең алдымен жоғары температуралы отын элементтері (көбінесе жоғары температуралы электрохимиялық генераторлар) ретінде үлкен қызығушылық тудырады.

Қазіргі уақытта мультиферроикты материалдардың қасиеттеріне байланысты белгілі-бір сипаттамалары бар функционалды нанокөмбіциялық материалдарды құру өзекті мәселе болып табылады. Техникада кеңінен қолданылатын материалдарға сирек – жер және ауыспалы элементтердің итриймен допирленген хромитті-манганиттер негізіндегі күрделі оксидтердің жүйесі жатады. Осындай күрделі оксидті жүйедегі химиялық әрекеттесудің тиімді жолын, синтездеу шарттарын және фазалардың кристалдануын, фазалық құрамын, құрылысын, термодинамикалық, физикалық қасиеттерін, соның ішінде магниттік қасиеттерін оқып тану маңызды.

Ғылыми 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 жүргізілген.

Диссертациялық жұмыс «Мультиферроиктер класындағы жаңа кристалдық жүйелерді жасау және физикалық негіздері» тақырыбындағы Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитетінің 2018-2020 жылдарға арналған (мемлекеттік тіркелу № АР05130165) гранттық қаржыландырылған ғылыми - зерттеу жобасы шеңберінде орындалған.

2. Диссертацияға қойылатын талап деңгейіндегі ғылыми нәтижелері.

Ізденуші қойылған мақсаттарға жету барысында келесідей ғылыми нәтижелерге қол жеткізген:

1) золь-гель әдісімен бағытталған синтез арқылы аралас күрделі хромитті-манганиттердің жаңа қосылыстарының синтездеу жағдайын анықталды;

2) синтезделген аралас күрделі хромитті-манганиттердің элементар ұяшық параметрлерін анықтау мақсатында рентгенфазалық талдау жүргізілген және олардың рентгенограммаларын индицирленді;

3) синтезделіп алынған қосылыстарға электрондық микроскоп арқылы ұнтақтың дисперстілігі және ұнтақтардың көлем шамалары зерттелді;

4) золь-гель әдісімен синтезделген хромитті-манганиттердің жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділігі анықталды;

5) жаңа хромитті-манганиттердің әртүрлі магнит өрістерінде магниттелуінің температураға тәуелділігі анықталды;

6) аралас күрделі жаңа хромитті-манганиттердің магниттік сезімталдығы анықталды;

7) аралас күрделі хромитті-манганиттердің магниттік резонанстық спектрлерінің күйлері зерттелді.

3. Ізденуші диссертациясында тұжырымдалған әрбір нәтиженің, тұжырымдары мен қорытындыларының негізделуі және шынайылық дәрежесі.

Диссертацияда тұжырымдалған әрбір нәтижелер, тұжырымдар мен қорытындылардың негізделуі мен шынайылық дәрежелері жоғары деңгейде.

Себебі қол жеткізілген нәтижелер заманауи қондырғыларды (дифрактометр Miniflex/600 (Rigaku), сканерлеуші электронды микроскоп JEOL JEM-2100 (жылдамдатушы қысым 300кВ), дифференциалды сканирлеуші калориметр LabSys Evo дериватографында, SQID Quantum Design MPMS-3, MPMS Quantum Design магнитометр) және т.б. әдістерді қолдана отырып алынған.

Сондай-ақ нәтижелердің дұрыстығы рентген сәулесінің толқын ұзындығы арқылы Шеррер формуласы бойынша кристаллиттердің орташа мөлшері мен СЭМ нәтижесі бойынша алынған кристаллиттердің орташа мөлшерінің сәйкестігі дәлелденген.

Сонымен қатар, синтезделген жаңа қосылыстардың жылусыйымдылығының температураға тәуелділігі, магниттелуінің температураға тәуелділігі, магниттік сезімталдығы және магниттік резонанстық қасиеттері зерттелген. Алынған мәліметтер күрделі оксидті магнетиктер туралы зерттеулер қатарына үлесін қосады.

4. Ізденушінің диссертациясында тұжырымдалған әрбір ғылыми нәтиже (қағида) мен қорытындының жаңашылдық деңгейі.

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 құрастырылған және олардың құрамына, құрылыстарына рентгенфазалық талдау жүргізілген.

2. Рентгенографиялық әдісімен алғаш рет жаңа құрамды хромитті-манганиттердің элементар ұяшықтарының сингония типтері мен

элементар ұяшықтарының параметрлері анықталып, 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, $Z = 4$; $V_{эл.ұ} = 369.1$ 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 дәлелденген.

3. Электрондық-сканерлеу микроскобында жүргізілген талдау нәтижесінде иттриймен допирленген хромитті-манганит ұнтақтарының топографиялық құрамының өзгеруі анықталған. $Y_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 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 анықталған. 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 зерттелген. Алынған 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 анықталған, мұндағы магниттелу әрекеті спин-шыныға ұқсас келетіні дәлелденген;

- $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 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 анықталған, бұл кристалдар арасындағы антиферромагниттік өзара әрекеттесуді көрсететіні дәлелденген;

- $Y_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының басқа үлгілерден айырмашылығы температуралық реттілігімен ерекшеленеді және бұл кристалдардың

парамагниттік қасиетке ие екендігі анықталған;

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

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

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 жүргізілген. Төменгі температура шыңына Mn^{3+} иондары, ал жоғары температура шыңына Cr^{4+} иондары жауап беретіні және Mn^{3+} және Cr^{4+} иондарының ішкі жүйелерінде әрекет ететін молекулалық өрістердің тұрақтылары анықталған.

5. Алынған нәтижелердің ішкі бірлігінің бағалануы

К.Ж. Сейтбекованың диссертациялық жұмысында барлық бөлімдері мен тараулары өзара байланысқан. Ізденушінің зерттеу жұмыстары арқылы түзілген заттарға рентгенофазалық анализ, сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен зерттеу, дифференциалды сканерлеуші калориметр көмегімен, кристаллиттердің орташа мөлшері және беттік морфологиясы мен хромитті-манганиттер ұнтағындағы бөлшектердің мөлшері бойынша таралуы анықталып, дәлелденген.

6. Алынған нәтижелердің практикалық және теориялық маңыздылығы.

Зерттеу жұмыстары арқылы алынған нәтижелер көпкомпонентті оксидтердің негізінде алынған керамикалық материалдардың құрылымдық, термодинамикалық мәліметтер базасын кеңейтеді, әртүрлі күрделі қосылыстарды белгілі бір бағытта синтездеу үшін бейорганикалық материалтану саласында, түзілген фазалардың химиялық және физикалық қасиеттерін болжау үшін қолданылуы мүмкін. Сонымен қатар, күрделі хромитті-манганиттер болашағы бар отын электроды ретінде, резистивті газ сенсорлары ретінде, антиферромагнитті материалдар ретінде қолданылуы мүмкін. Жұмыстың нәтижелері қатты денелер химиясының құрылымдық, термодинамикалық, магниттік деректер қорын кеңейтеді және магистратура мен докторантураның оқу процесінде қолдануға болады.

7. Диссертацияның негізгі қағидасының, нәтижесінің, тұжырымдары мен қорытындыларының жариялануының жеткіліктігіне растама.

Диссертациялық жұмыстың қорытындылары автордың жарық көрген 9 ғылыми еңбектерінде, оның ішінде - 1 ғылыми мақала «Scopus» базасына және 1 ғылыми мақала «Web of Science» базасына тіркелген жетекші баспаларда жарық көрген. Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті бекіткен басылымдарда - 3 ғылыми мақала және халықаралық ғылыми-практикалық конференциялар мен симпозиум жинағында – 4 ғылыми мақала баяндалған.

8. Диссертация мазмұнындағы және рәсімдеуіндегі кемшіліктер мен ұсыныстар.

1. Диссертациялық жұмыста стилистикалық және грамматикалық қателіктер кездеседі.

2. Аралас күрделі хромитті-манганиттерді синтездеуге бір ғана әдісті қолдану себебі неде?

3. Синтездеуде золь-гель әдісінде тұрақтандырғыш ретінде қандай зат қолданылды.

4. Диссертациялық жұмыста хромитті-манганиттердің бірдей фазалық құрамдары зерттелген. Қосылыстардың ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) сияқты құрамдары жұмыста неге қарастырылмаған?

Көрсетілген ескертпелер диссертацияның ғылыми және практикалық маңызын төмендетпейді.

9. Аннотацияның диссертация мазмұнымен сәйкестігі

Диссертациялық жұмыстың мазмұны аннотацияда толық қамтылған, қойылатын талаптарға сәйкес жазылған.

10. Диссертация мазмұнының Ғылыми дәреже беру ережелерінің талаптарына сәйкестігі.

«Үш валентті хроммен допирлеудің күрделі оксидті манганиттің құрылысы мен магниттік сипаттамаларына әсері» тақырыбында дайындалған 6D060600 – «Химия» PhD докторы дәрежесін алу үшін ұсынылған Сейтбекова Кәрима Жайсанбекқызының диссертациялық жұмысы қазіргі кездегі өзекті мәселелерді қамтыған, практикалық маңыздылығы жоғары жұмыс деп айта аламын. Орындалған диссертациялық жұмыстағы алынған мәліметтері шынайы және қорытындылары дәлелденіп талданған.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми маңыздылығы және тәжірибелік мәні бар. ҚР Білім және ғылым саласындағы бақылау Комитетінің 2 – тарауындағы «Ғылыми дәрежелерді тағайындау ережесі» бойынша көрсетілген талаптарға толығымен сай, ал ізденуші К.Ж. Сейтбекова 6D060600 – «Химия» бойынша Философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алуға лайықты деп есептеймін.

әл-Фараби атындағы ҚазҰУ,
жалпы және бейорганикалық химия
кафедрасының аға оқытушысы, PhD



Б.Б. Татыкаев