

АННОТАЦИЯ

«8D05301 – Химия» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін ұсынылған диссертациялық жұмыс

Тойбек Айтолқын Аблайқызы

«Кейбір сирек жер элементтері теллур туындыларының синтезі және физика - химиялық қасиеттері»

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс сирек жер элементтері (СЖЭ), теллур және сілтілік–жер металдарының оксидтері негізінде теллурдың жаңа полиоксоқосылыстарын синтездеуге және физика-химиялық қасиеттерін кешенді зерттеуге бағытталған. Теллурииттерді керамикалық технология әдісімен синтездеу және оларды элементтік, рентгенографиялық, квантты-химиялық, ИҚ-спектроскопиялық, калориметриялық, электрофизикалық зерттеу арқылы жаңа қосылыстардың рентгендік, термодинамикалық және электрофизикалық қасиеттерін зерделеп, жаңа қосылыстардың бағалы физика-химиялық қасиеттерін анықтау.

Жұмыстың өзектілігі. Сирек жер элементтерінің, сілтілік және сілтілік–жер металдарының перовскит құрылымды күрделі оксидтерінің физика-химиялық қасиеттерін зерттеулер бұл материалдардың бірегей магниттік және электрлік қасиеттерін, сондай-ақ маңызды электрохимиялық және катализдік белсенділіктерін анықтады. Перовскит құрылымды күрделі оксидтер қатты электролиттік отын элементтері үшін электродтық материалдар ретінде, ауадан таза оттегін алу үшін, керамикалық мембраналарды жасау үшін және ғылым мен техниканың жаңа салаларында - спинтроникада құрылғыларда кеңінен қолданылады. Электрлік қасиеттері бар материалдарды жүйелі зерттеу, күрделі оксидтердің электрлік параметрлері олардың күрделі химиялық құрамымен ғана емес, сонымен қатар фазалық құрамымен және кристалдық тор құрылымымен де анықталатынын көрсетті.

Сирек жер элементтерінің күрделі оксидтерінің құрамына теллур, сілтілік–жер және d – металдарын легирлеу арқылы бағытталған синтезі, олардың өзіндік құнын төмендете отырып, салыстырмалы қолжетімділікті, экологиялық қауіпсіздікті қамтамасыз етумен бірге, қосылыстардың жартылай өткізгіштік, сегнетоэлектрлік, ферроэлектрлік сияқты құнды қасиеттерге ие болу мүмкіндігін жасауға бағытталған. Аталған факторлар зерттеу жұмысының өзектілігін көрсетумен бірге оның зор ғылыми және практикалық маңыздылығын айқындайды.

Зерттеудің мақсаты: $[Gd_2O_3; Nd_2O_3; Sm_2O_3]$ – TeO_2 – $MeCO_3$ және Lu_2O_3 – TeO_2 – Fe_2O_3 – $MeCO_3$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) жүйелерінде түзілетін қос және үштік теллурииттердің синтезі мен физика - химиялық қасиеттерін зерттеу.

Зерттеудің міндеттері:

1. Жоғары температуралы қатты фазалық реакция әдісімен зерттеу мақсатында көрсетілген жүйелерде сирек жер элементтерінің теллурдың жаңа туындыларын синтездеу;
2. Рентгенфазалық анализ әдісімен қосылыстардың құрамын идентификациялау;
3. Түзілген фазалардың жылу сыйымдылықтарының температуралық тәуелділіктерін калориметриялық зерттеу және термодинамикалық функцияларын есептеу;
4. Қосылыстардың электрофизикалық қасиеттерін зерттеу;
5. Сирек жер элементтері жаңа теллур туындыларының бағалы физика – химиялық қасиеттерін анықтау және олардың қолдану мүмкіндіктері туралы ұсыныс жасау.

Зерттеу әдістері:

Диссертациялық жұмыста қойылған мақсат пен міндеттерді жүзеге асыру үшін өзара толықтыратын эксперименттік және теориялық әдістер кешені қолданылды. Зерттелетін 16 жаңа теллурид жоғары температуралы қатты фазалық синтез әдісі арқылы алынды.

Синтезделген қосылыстардың рентгендік дифракциялық үлгілері PANalytical компаниясының Empyrean ұнтақ дифрактометрі арқылы алынды. Алынған рентгендік дифракциялық үлгілер сандық фазалық талдауды қамтамасыз ететін X'Pert HighScore Plus компьютерлік бағдарламасын қолдана отырып жазылды және фазалар анықталды. Фазалық құрамды анықтау үшін кристаллографияның ашық дерекқоры және PDF-2 дерекқорлары пайдаланылды. Қосылыстардың рентгенқұрылымдық ұнтағын индицирлеу гомология әдісі арқылы жүргізілді.

Mira 3 (TESCAN) СЭМ арқылы теллуридтердің беткі морфологиясы түсірілді. EDS детекторы көмегімен теллурид микрокомпоненттерінің элементтік құрамы анықталды. Квантты-химиялық есептеулер және ИҚ-спектроскопия әдістерімен теллуридтердің геометриялық құрылымдық модельдері ұсынылды.

Алғаш рет динамикалық калориметрия әдісімен неодим қос теллуридтерінің және лутеций үштік ферротеллуридтерінің стандартты жылу сыйымдылықтары анықталды.

Алғаш рет LCR-800 (Taiwan) құрылғысымен синтезделген қос және үштік теллуридтерінің электрофизикалық қасиеттері – диэлектрлік өткізгіштігі мен электрлік кедергісінің температуралық тәуелділіктері зерттелді.

Қолданылған әдістер кешені синтезделген теллуридтердің құрамын, құрылымын, рентгендік, термохимиялық және электрофизикалық қасиеттерін жан-жақты зерттеуге мүмкіндік берді.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:

1. Жоғары температуралы қатты фазалық синтез әдісі арқылы $GdMeTeO_{4,5}$, $NdMeTeO_{4,5}$, $SmMeTeO_{4,5}$ және $LuMeFeTeO_6$ ($Me - Mg, Ca, Sr, Ba$) құрамды 16 жаңа полиоксотеллурит синтезделді. Олардың сингониялық түрлері, кристалдық тор параметрлері, элементар ұяшық көлемі, формулалық бірлік саны, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталды. $LuMeFeTeO_6$ ферро-теллуриттердің элементар ұяшық көлемі ($V_{эл.ұяш.}^0$) өзгерістерінде $Ca - Sr - Ba$ қатарында екіншілей периодтылық құбылысы байқалды. Неодим, самарий қос теллуриттері және лютеций үштік ферро-теллуриттері кристалдық тор параметрлерінің, оның ішінде рентгендік және оксидтердің $V_{эл.ұяш.}^0$ көлемдерінің қосындысынан есептелген элементар ұяшық көлемдерінің жоғары дәлдікпен сәйкес келетіндігі анықталды. Рентгендік деректер синтезделген қос және үштік теллуриттердің перовскит құрылымдық типте кристалданатынын көрсетті. Ол синтезделген теллуриттер үшін «толеранттылық факторы» t -ны анықтаумен дәлелденді ($t=0,88-0,96$). Квантты-химиялық есептеулер қос теллуриттердің және үштік ферро-теллуриттердің геометриялық құрылымдық модельдерін ұсынуға мүмкіндік берді. СЭМ зерттеулері теллуриттерді нанокұрылымды нанокластерлерге жатқызуға болатындығын көрсетті.

2. Алғаш рет динамикалық калориметрия әдісімен 298,15-673 К температура аралығында неодим қос теллуриттерінің, лютеций үштік ферро-теллуриттерінің изобаралық жылу сыйымдылығы анықталды. Қосылыстардың жылу сыйымдылықтарының температуралық тәуелділік теңдеулері шығарылды. Зерттелген теллуриттердің $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында II - текті фазалық ауысуға жататын аномальды ауытқулар байқалуы, зерттелген қосылыстардың бірегей электрофизикалық қасиеттерге ие болуы мүмкін екенін көрсетті. Зерттелген теллуриттердің стандартты мольдік жылу сыйымдылықтарының тәжірибелік мәндерінің белгілі термодинамикалық әдістермен (Кумок, Ландия, Нейман-Копп) есептелген мәндерімен жоғары дәлдікте сәйкес келетіндігі дәлелденді.

3. Алғаш рет 293-483 К температура аралығында LCR-800 қондырғысында самарий, гадолиний, неодим қос теллуриттерінің және лютеций үштік ферро-теллуриттерінің диэлектрлік өткізгіштігі мен электрлік кедергісінің температуралық тәуелділіктері зерттелді. $lgR \sim f(T)$ және $lgE \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында байқалатын максимумдар мен минимумдар II текті фазалық ауысуға сәйкес келетін λ – тәрізді эффектілермен түсіндіріледі. Синтезделген қосылыстардың электрлік кедергілерінің температуралық коэффициенттері, тыйым салынған аймақтарының ені ($\Delta E = 1,04-2,64$ эВ) анықталды. Алынған деректер зерттелген теллуриттердің жартылай өткізгіштік және сегнетоэлектрлік қасиеттерге ие болғандықтан электрондық және конденсаторлық технология үшін қызығушылық тудырады.

Зерттеудің негізгі нәтижелерінің сипаттамалары. Зерттеу нәтижесінде сирек жер элементтері (СЖЭ), теллур және сілтілік-жер металдарының оксидтері негізінде алғаш рет теллурдың 16 жаңа туындылары синтезделді. Синтезделген сирек жер элементтерінің қос теллурииттерінің және үштік ферро-теллурииттерінің құрамы, сингониялық түрлері мен кристалдық тор параметрлері анықталды. Рентгендік деректер синтезделген қос және үштік теллурииттердің перовскиттік құрылымдық типте кристалданатынын көрсетті. Ол синтезделген теллурииттер үшін «толеранттылық факторы» (t) – ны анықтаумен дәлелденді. Квантты–химиялық есептеулер арқылы теллурииттердің геометриялық құрылымдық модельдері ұсынылды.

Алғаш рет 298,15 - 673 К аралығында динамикалық калориметрия әдісімен теллурииттердің изобаралық жылу сыйымдылықтары анықталды. Зерттелген теллурииттердің $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында II – текті фазалық түрленуге жататын аномальды ауытқулар байқалуы, зерттелген қосылыстардың бірегей электрофизикалық қасиеттерге ие болуы мүмкін екенін көрсетті. Зерттелген қосылыстардың стандартты мольдік жылу сыйымдылықтарының тәжірибелік мәндерінің белгілі термодинамикалық әдістермен есептелген мәндерімен жоғары дәлдікте сәйкес келетіндігі дәлелденді. Көрсетілген температура аралығында $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$ термодинамикалық функцияларының температуралық тәуелділіктері есептелді.

Алғаш рет 293-483 К температура аралығында синтезделген теллурииттердің диэлектрлік өткізгіштігі мен электрлік кедергісінің температуралық тәуелділіктері зерттелді. $\lg R \sim f(T)$ және $\lg E \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында II–текті фазалық түрлену эффектілері байқалды. Қосылыстардың тыйым салынған аймақтарының енінің мәні бойынша олардың жартылай өткізгіштерге жататыны анықталды.

Жалпы алғанда, алынған нәтижелер теллурииттердің құрылымы мен қасиеттері арасындағы заңдылықтарды терең түсінуге мүмкіндік беріп, жаңа функционалдық материалдарды мақсатты түрде синтездеуге ғылыми негіз қалыптастырады.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы:

1) Алғаш рет $GdMeTeO_{4,5}$, $NdMeTeO_{4,5}$, $SmMeTeO_{4,5}$, $LuMeFeTeO_6$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) құрамды 16 қосылыс синтезделді;

2) зерттелетін қосылыстардың сингония типтері, элементар ұяшықтарының өлшем бірліктері белгіленді, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталды. Есептелген «толеранттылық факторы» (t) - ның мәндері теллурииттердің перовскиттік құрылымды екендігін көрсетті;

3) алғаш рет динамикалық калориметрия әдісімен 298,15-673 К температура аралығында синтезделген теллурииттердің жылу сыйымдылықтары зерттелді;

4) алғаш рет неодим қос теллурииттері мысалында $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында 298,15 – 673 К аралығында II - текті фазалық түрленулерде байқалатын λ - бейнелі эффектілер анықталды және фазалық ауысулар

температурасын ескере отырып жылу сыйымдылықтарының полином түріндегі теңдеулері шығарылды;

5) жылу сыйымдылықтарының тәжірибелік мәндері мен ионды инкременттік әдіс арқылы есептелген стандарттық энтропия мәндері негізінде 298,15-673 К аралығында $S^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15)$ және $\Phi^{xx}(T)$ термодинамикалық функцияларының температуралық тәуелділіктері есептелді;

6) 293 - 483 К аралығында теллурииттердің электрофизикалық қасиеттерін (диэлектрлік өткізгіштігі, электрлік кедергісі) зерттеу синтезделген қосылыстардың жартылай өткізгіштік, сегнетоэлектрлік қасиеттерге ие болатындығын көрсетті.

Алынған зерттеу нәтижелерінің маңыздылығы.

Диссертациялық жұмыста алынған нәтижелер бейорганикалық химия мен материалтану салаларын дамыту үшін маңызды ғылыми және қолданбалы мәнге ие.

Жұмыстың ғылыми маңыздылығы – сирек жер элементтері, теллур және сілтілік-жер металдарының оксидтері негізінде жаңа теллурииттердің синтезделуі, олардың кристалдық құрылымы мен физика-химиялық қасиеттері арасындағы өзара байланыстардың анықталуымен сипатталады. Алынған деректер теллурииттер химиясын тереңдетіп, осы кластағы қосылыстардың құрылымдық ерекшеліктері туралы білімді кеңейтеді.

Термодинамикалық және электрофизикалық зерттеулер нәтижелері зерттелген қосылыстардың қасиеттерін болжауға және бағытталған синтез жүргізуге ғылыми негіз береді. Бұл өз кезегінде жаңа материалдарды жобалау үшін маңызды алғышарт болып табылады.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы синтезделген теллурииттердің функционалдық материалдар ретінде қолдану мүмкіндігімен анықталады. Атап айтқанда, олардың диэлектрлік және электрлік қасиеттері электроника, оптоэлектроника, сенсорлық техника және энергия үнемдеу технологияларында пайдалануға мүмкіндік береді.

Сонымен қатар, алынған нәтижелер жоғары оқу орындарында бейорганикалық химия, материалтану және физикалық химия пәндерін оқытуда, сондай-ақ әрі қарайғы ғылыми зерттеулер жүргізуде қолданылуы мүмкін.

Осылайша, зерттеу нәтижелері іргелі ғылыми білімді толықтырып қана қоймай, заманауи технологиялық бағыттарда қолдануға болатын жаңа материалдарды жасауға негіз болады.

Жұмыстың ғылыми - зерттеу жұмыстарының жоспарымен және мемлекеттік ғылыми бағдарламалармен байланысы: Диссертациялық жұмыс Е.А. Бөкетов атындағы ҚарҰЗУ бейорганикалық және техникалық химия кафедрасында «Полифункционалды бейорганикалық қосылыстар (материалдар) синтезі және қасиеттері» тақырыбы бойынша жүргізілген іргелі ғылыми – зерттеу жұмыстарының жоспарына сәйкес орындалды.

Қосылыстардың электрофизикалық қасиеттерін зерттеу эксперименттері Ж.Әбішев атындағы Химия – металлургия институтының термохимиялық процестер зертханасының базасында жүргізілді.

Автордың жеке үлесі - зерттеу міндеттерін қоюдан, эксперимент жүргізуге тікелей қатысудан, алынған зерттеу нәтижелерін талдаудан және жалпылаудан тұрады.

Әрбір ғылыми жарияланымды дайындауда докторанттың үлесі әдебиеттік шолу жүргізуді, ғылыми журналды таңдауды, мақаланы дайындау мен рәсімдеуді, алынған нәтижелерді интерпретациялауды, сондай-ақ журнал редакциясымен және рецензенттермен хат алмасуды қамтиды. Жұмыстар төмендегі ғылыми мақалаларда жарияланды:

1. «Synthesis and properties of $\text{NdMe}^{\text{II}}\text{TeO}_{4.5}$ (Me^{II} – Ca, Ba) tellurites» https://doi.org/10.59957/jctm.v5_9.i1.2024.18 - бұл жұмыстың мақсаты неодимнің қос теллуриттерін, атап айтқанда, жаңа фазаларды синтездеу, рентгенографиялық және электрофизикалық қасиеттерін зерттеу болды.

2. «Synthesis and physicochemical properties of new triple lutetium tellurites» <https://doi.org/10.59957/jctm.v60.i5.2025.5> - жаңа үштік лютеций теллуриттері LuMeFeTeO_6 (Me - Sr, Ba) керамикалық технология әдісін қолдана отырып, Lu_2O_3 , TeO_2 , Fe_2O_3 оксидтерінен, SrCO_3 және BaCO_3 карбонаттарынан синтезделді. Рентгендік фазалық талдау әдісін қолдана отырып, фазалар және қосылыстардың сингония түрлері, элементар ұяшық параметрлері, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталды. Теллуриттердің тетрагональды жүйеде бұрмаланған перовскиттік құрылымдық типте кристалданатыны расталды. 298,15-673 К температура диапазонында динамикалық калориметрия әдісін қолдана отырып, біз теллуриттердің изобаралық жылу сыйымдылықтары зерттелді, $C_p(T)$ тәуелділігі үшін теңдеулер шығарылды. Жаңа теллуриттердің стандартты жылу сыйымдылығы анықталды, бұл іргелі константаны белгіледі және есептеу нәтижелерімен сәйкестігі дәлелденді. Зерттеу нәтижелері үштік теллуриттердің бейорганикалық және физикалық химия, сондай-ақ бейорганикалық материалтану үшін маңызды екенін көрсетті.

3. «Synthesis, X-ray Diffraction, and Thermodynamic Properties of Ferrotellurite LuCaFeTeO_6 » <https://doi.org/10.1134/S0036024425700025> - Керамикалық технология әдісімен жаңа LuCaFeTeO_6 ферро-теллуриті синтезделді, оған рентгенфазалық талдау арқылы сингония типі мен элементар ұяшық параметрлері анықталып, ЭДС әдісімен элементтік құрамы белгіленді. 298,15–673 К аралығында қосылыстың изобаралық жылу сыйымдылығы динамикалық калориметрия әдісімен алғаш рет зерттеліп, оның температуралық тәуелділік теңдеуі алынды.

4. «Synthesis and properties of double gadolinium tellurites» <https://doi.org/10.31489/2021Ch3/67-73> - қатты фазалық әдіспен алғаш рет $GdM^{II}TeO_{4.5}$ (M^{II} — Sr, Ba) құрамды гадолиний қос теллуриттері синтезделді. Рентгенфазалық талдау нәтижесінде $GdSrTeO_{4.5}$ және $GdBaTeO_{4.5}$ қосылыстарының моноклинді сингонияда кристалданатыны және құрылымдық параметрлері анықталды. Ландия әдісімен олардың стандартты термодинамикалық сипаттамалары бағаланып, 298-850 К аралығындағы жылу сыйымдылықтарының температуралық тәуелділіктері есептелді.

5. «New Samarium Oxotellurites: Synthesis and Characteristic» <https://doi.org/10.31489/2959-0663/2-23-4> - керамикалық технология әдісімен алғаш рет $SmMgTeO_{4.5}$ және $SmBaTeO_{4.5}$ самарий оксотеллуриттері синтезделді және рентгенфазалық талдау жасалды. Теллуриттердің 293–483 К температура аралығындағы диэлектрлік өткізгіштігі мен электр кедергісінің температуралық тәуелділіктері зерттеліп, қосылыстардың тыйым салынған аймақ ені есептелді.

6. «Новые оксотеллуриты гадолиния: синтез и характеристика» <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-281-289> - алғаш рет $GdMeTeO_{4.5}$ (Me – Mg, Ca) құрамды гадолинийдің жаңа теллуриттері синтезделді. Рентгенфазалық талдау нәтижесінде олардың сингония типтері, элементар ұяшық параметрлері және тығыздықтары анықталып, қосылыстардың бұрмаланған перовскит құрылымдық типінде кристалданатыны көрсетілді. Гадолиний-магний теллуритінің электркедергісінің температуралық тәуелділігі зерттеліп, оның жартылай өткізгіштік қасиетке ие болуы және тыйым салынған аймақ ені $\Delta E = 2,64$ эВ екені анықталды.

Жұмыстың апробациясы. Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері келесі Халықаралық ғылыми – практикалық конференцияларда талқыланып, конференция материалдарында жарияланды:

X-ray study of tellurites of some s -f -elements // Образование и Наука без границ (Перемышль қ., Польша, 2020 ж.), Квантово – химическое исследование новых двойных теллуритов самария // VII Международная научно – практическая конференция, посвященная 50 - летию химического факультета и 100 - летию первого декана проф. Р.Г. Омаровой (Қарағанды қ., 2023 ж.), Гадолиний жаңа қос теллуриттерінің құрылымын квантты – химиялық есептеу // VII Международная научно – практическая конференция, посвященная 50 - летию химического факультета и 100 - летию первого декана проф. Р.Г. Омаровой (Қарағанды қ., 2023 ж.), Synthesis and quantum chemical properties of tellurites $LuMe^{II}TeO_{4.5}$ (Me^{II} – Ca, Sr, Ba) // Эффективные инструменты современных наук (Прага қ., Чехия 2024 ж.), Синтез и рентгенографические характеристики новых оксотеллуритов европия // Международная научно – практическая конференция «Руханияттағы ғұлама

ғалымның рөлі», посвященная 125 - летнего юбилея академика Каныша Сатпаева (Қарағанды қ., 2024 ж.), Synthesis and properties of polyfunctional inorganic compounds (materials) // Химия шелкового пути: современные химические технологии и наука. Сборник тезисов 1-й Международной научно-практической конференции, посвященной 100-летию академика Е.А. Букетова. (Қарағанды қ., 2025 ж.), Кейбір s-f- элементтері теллур оксоқосылыстарының синтезі, рентгендік және термохимиялық сипаттамалары // Академик Е.А. Бөкетовтің 100 жылдығына арналған Халықаралық ғылыми – практикалық конференция «Е.А.Бөкетовтің ғылыми көкжиектері» (Қарағанды қ., 2025 ж.), Диспрозий – магний қос теллуритін рентгендік және квантты – химиялық зерттеу // Академик Е.А. Бөкетовтің 100 жылдығына арналған Халықаралық ғылыми – практикалық конференция «Е.А.Бөкетовтің ғылыми көкжиектері» (Қарағанды қ., 2025 ж.), Synthesis and physicochemical properties of tellurites of some s-f elements // Материалы XXIII международно – практической конференции «Будущие исследования – 2026» (София қ., Болгария, 2026 ж.).

Жарияланамы. Диссертациялық зерттеу жұмысының негізгі нәтижелері 14 басылымда жарық көрді, оның ішінде Web of Science және Scopus деректер қорында 6 мақала және халықаралық ғылыми – практикалық конференциялары материалдарында 8 мақала - тезистер жарияланды.