

УДК 546.244:[539.26+537.226.33]

А.Т.Дюсекеева¹, К.Т.Рустембеков¹, Е.К.Жумадилов², А.Аманжан¹, К.М.Мамраева¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Карагандинский государственный технический университет

E-mail: dyusekeeva_at@mail.ru

Электрофизические свойства теллурида калия-церия

В статье показана возможность получения нового двойного теллурида церия с s-элементом твердофазным способом из оксидов церия (IV), теллура (IV) и карбоната калия. Методом рентгенофазового анализа определены, что теллурид калия-церия кристаллизуется в кубической сингонии, а также параметры его элементарной ячейки, рентгеновские и пикнометрические плотности. В интервале 300–600 К исследована температурная зависимость электросопротивления соединения. На кривой зависимости наблюдается резкий аномальный скачок, связанный, вероятно, с фазовым переходом II рода.

Ключевые слова: теллурид калия-церия, рентгенофазовый анализ, сингония, параметры элементарной ячейки, электросопротивление.

Новые представления о химических соединениях и материалах на основе производных теллура, о путях и механизмах их формирования, структуре, реакционной способности, как и о их физических свойствах имеют большой научный и практический интерес. Полезность новых знаний объясняется тем, что, во-первых, халькогенсодержащие вещества образуются во многих процессах, связанных с добычей и переработкой природного сырья. Во-вторых, производные халькогенов всегда присутствуют в отходах и побочных продуктах разнообразных технологических процессов и, следовательно, могут рассматриваться как потенциальные сырьевые источники. В-третьих, они часто входят в состав разнообразных материалов и продуктов, в том числе абсолютно новых. К последним относятся материалы с уникальными электрическими свойствами — сверхпроводимостью, полупроводниковыми свойствами и т.п. [1]. Кроме того, исследования последних лет, проводимые в этой области химии, показали, что полинеорганические соединения, синтезированные на основе типичных и переходных металлов и неметаллов вместе, с большей долей вероятности, проявляют разнообразие в физико-химических свойствах. А полиселенит-(селенат)-ы, полителлуриды, а также двойные селенаты и теллуриды s-d-, s-f-элементов в этом отношении являются малоизученными соединениями. С учетом изложенного выше, можно констатировать факт, что систематическое исследование методов синтеза, установление строения и изучение рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств полиселенит-(селенат)-ов, полителлуридов, а также двойных селенатов и теллуридов s-d-, s-f-элементов представляют как практический, так и теоретический интерес для неорганического материаловедения и составляют актуальную проблему современной неорганической химии [2–6].

Цель данной работы — синтез и исследование рентгенографических и электрофизических свойств двойного теллурида церия состава K_2CeTeO_5 .

Для синтеза двойного теллурида использовали оксид церия (IV), теллура (IV) марки «ос.ч.» и карбонат калия квалификации «х.ч.». Синтез соединения проводили твердофазным отжигом в три стадии при различных температурах. Смеси реагентов тщательно перетирались в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли с крышкой для отжига в силитовой печи. Синтез проводили следующим образом: I стадия в течение 10 ч при температуре 250 °С, II стадия 600 °С — 10 ч при периодическом перетирании в ступке; далее при 800 °С — в течение 10 часов.

Образование равновесного состава соединения контролировали методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2.0 с использованием CuK_α -излучения, отфильтрованного Ni-фильтром ($U = 30$ кВ, $I = 10$ мА, шкала счетчика импульсов 1000 имп/с, скорость вращения счетчика 2 град/мин, скорость вращения 1000 импульсов в секунду, постоянная времени $\tau = 5$ с, интервал углов 2θ от 10 до 90°). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобалльной шкале. Индицирование рентгенограмм порошка исследуемого соединения проводили методом гомологии [7].

Достоверность индицирования контролировали удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$, а также согласованностью значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемого соединения. В качестве индифферентной жидкости при определении пикнометрической плотности исследуемой фазы использовали тетрабромэтан марки «ч.д.а.» в пикнометре емкостью 1,00 мл. При этом последовательно выполнялись следующие операции: определение массы пустого пикнометра (M_0); затем пикнометра, заполненного дистиллированной водой (M_1); пикнометра, заполненного тетрабромэтаном (M_2); затем в пикнометр помещали исследуемое вещество и определяли его массу сухим веществом (M_3); наконец порошок заливали пикнометрической жидкостью и определяли массу (M_4). Плотность исследуемого образца определяется по формуле

$$\rho_{\text{пикн.}} = \frac{M_3 - M_0}{\frac{M_1 - M_0}{\rho_1} - \frac{M_4 - M_3}{\rho_2}}, \quad (1)$$

где ρ_1 — плотность воды при 20°C ($0,9971$ г/см³); ρ_2 — плотность пикнометрической жидкости, определяемой по формуле

$$\rho_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \cdot \rho_1 \quad (2)$$

Рентгеновскую плотность ($\rho_{\text{рент.}}$) исследуемого соединения рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{1,66 \cdot M_r \cdot Z}{V^0}, \quad (3)$$

где M_r — молекулярный вес исследуемого вещества; Z — число формульных единиц; V^0 — объем ячейки.

Объем элементарной ячейки (V^0) исследуемого соединения определяли по следующим формулам:

– для кубической сингонии

$$V^0 = a^3; \quad (4)$$

– для тетрагональной сингонии

$$V^0 = a^2 \cdot c; \quad (5)$$

– для гексагональной сингонии

$$V^0 = 0,86 \cdot a^2 \cdot c; \quad (6)$$

– для ромбической сингонии

$$V^0 = a \cdot b \cdot c. \quad (7)$$

Таблица 1

Результаты индицирования рентгенограммы двойного теллурида церия K_2CeTeO_5

$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$10^4/d^2_{\text{экс.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{расч.}}$
10	5,3659	347	110	343
20	4,4082	515	111	514
6	3,8705	668	200	685
100	3,1110	1033	211	1028
27	2,6980	1374	220	1370
9	2,2107	2046	222	2055
47	1,9065	2751	400	2741
9	1,7987	3091	411	3083
37	1,6272	3777	332	3768
10	1,5601	4109	422	4111
9	1,3516	5474	440	5481
16	1,2403	6500	611	6508
9	1,2082	6851	620	6851

В таблице 1 приведены результаты индирования рентгенограммы порошка синтезированного соединения. Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений $10^4/d^2$, приведенных в таблице 1, а также согласованность значений рентгеновской и пикнометрической плотности исследуемого соединения (табл. 2) подтверждают корректность проведенного индирования рентгенограмм исследованного соединения.

Как видно из данных таблицы 1, величины экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$, рентгеновской и пикнометрической плотностей (табл. 2) удовлетворительно согласуются между собой, что подтверждает достоверность и корректность результатов индирования, а также позволяет утверждать, что теллурид калия-церия (K_2CeTeO_5) кристаллизуется в кубической сингонии и имеет параметр элементарной ячейки, которые представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Тип сингонии и параметр элементарной ячейки синтезированного теллурида

Соединение	Тип сингонии	Параметр решетки, Å	$V_{эл.яч.}, \text{Å}^3$	$V_{яч.}, \text{Å}^3$	Z	Плотность, г/см ³	
		a				$\rho_{рент.}$	$\rho_{пикн.}$
K_2CeTeO_5	куб.	7,64	111,49	445,94	4	6,34	6,31

Как правило, в керамических сегнетоэлектриках наблюдается температурная зависимость электрофизических свойств. С этой целью нами исследована температурная зависимость электросопротивления (R) теллурида K_2CeTeO_5 в диапазоне 300–600 К. Для этого исследуемый образец помещали в специальную печь с регулируемой температурой. Поскольку керамические материалы обладают определенной инерционностью, изменение электрофизических свойств, данные по интегральной емкости определяли только после предварительной выдержки в течение ~0,5 ч при фиксированной температуре. Измерения осуществляли мостовым методом на частоте 1 кГц непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме с временем выдержки при каждой фиксированной температуре. Это особенно важно в области аномальных изменений указанных выше характеристик. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой при помощи дифференциального вольтметра В2–34. Скорость измерения температуры составила ~5 К/мин. При каждом измерении осуществляли выдержку в течение 10 мин.

С этой целью были изготовлены плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм со связующей добавкой (~1,5 %). Образцы соединений были спрессованы под давлением 20 кг/см². Далее их выдерживали в течение 8 ч при 100 °С с целью придания им достаточной для проведения эксперимента прочности. Полученные образцы подвергали тщательной двухсторонней шлифовке. Применяли двухэлектродную систему, серебряные электроды нанесены вжиганием пасты [6]. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Анализ данных таблицы 3 показывает, что при увеличении температуры обнаружены существенные изменения указанной характеристики, причем, как это свойственно керамическим материалам, такие изменения происходят в определенном температурном диапазоне. Зависимость электросопротивления K_2CeTeO_5 в интервале 300–340 К и 430–520 К металлоподобная с высоким температурным коэффициентом сопротивления 0,05 К⁻¹ и 0,08 К⁻¹ соответственно. Температурный коэффициент α рассчитан по формуле

$$\alpha = \frac{R_T - R_0}{R_0 \cdot \Delta T}, \quad (8)$$

где R_0 и R_T — начальная и конечная температура соответственно; ΔT — температурная разность.

Электросопротивление в интервале 300–340 К увеличивается, а в диапазоне температур 340–420 К наблюдается скачок, при котором электросопротивление уменьшается с минимумом при 420 К (см. рис.), далее при 430–520 К происходит обратное изменение, т.е. увеличение сопротивления.

В диапазоне 340–420 К образец обнаруживает полупроводниковые свойства, т.е. электросопротивление с ростом температур уменьшается. Рассчитанная по формуле (9) ширина запрещенной зоны ΔE_0 для исследуемого соединения составила 1,12 эВ:

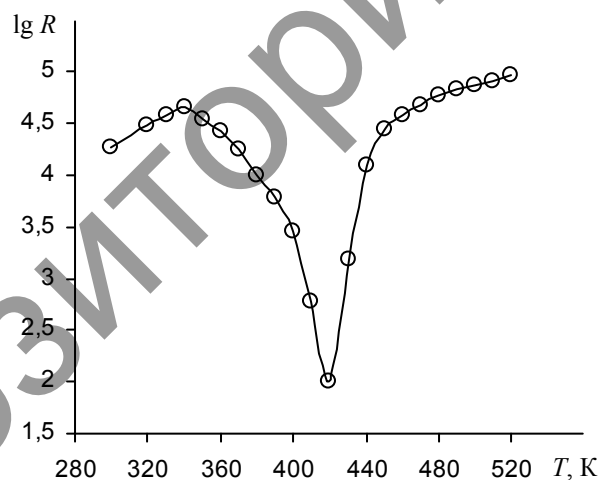
$$\Delta E = \frac{2\alpha \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{R_1}{R_2}, \quad (9)$$

где α — температурный коэффициент сопротивления; R_1 и R_2 — сопротивление при температуре T_1 и T_2 соответственно.

Температурная зависимость электросопротивления теллурида калия-церия

T, K	$R, \text{Ом}$	$\lg R$	T, K	$R, \text{Ом}$	$\lg R$
300	18500	4,27	420	100	2,00
320	31000	4,49	430	1500	3,18
330	38400	4,58	440	12500	4,10
340	45400	4,66	450	27600	4,44
350	35700	4,55	460	38200	4,58
360	26300	4,42	470	48200	4,68
370	17800	4,25	480	59100	4,77
380	10200	4,00	490	68200	4,83
390	6000	3,78	500	73800	4,87
400	2800	3,45	510	79100	4,90
410	600	2,78	520	93200	4,97

Тривиальными причинами такого поведения образца могут быть изменения типа, сорта и природы носителей заряда. Нами установлено, что режим окончательного отжига, проводимый в воздушной среде (длительность и температура), может существенно изменить электрофизические свойства. Вместе с тем положительный температурный коэффициент сопротивления при 430–520 К позволяет сделать предположение о наличии фазового перехода, вероятно, II рода в указанной области. На возможность структурных изменений указывает вероятность сосуществования двух фаз в указанных интервалах температур. Фазовый переход II рода может быть связан с катионным перераспределением, с изменением коэффициента термического расширения и изменением магнитного момента синтезированного теллурида.


 Рисунок. Зависимость электросопротивления теллурида K_2CeTeO_5 от температуры в интервале 300–600 К

На основании изложенного выше можно констатировать, что впервые твердофазным способом синтезирован новый двойной теллурид церия. Рентгенографически определены тип его сингонии и параметр элементарной ячейки. Рентгенографические характеристики нового теллурида могут быть исходными информационными массивами фундаментальных справочников и банков данных и представляют интерес для химической информатики.

Наблюдаемый аномальный скачок на кривой температурной зависимости электросопротивления синтезированного соединения свидетельствует о фазовом переходе II рода, обусловленном ценными электрофизическими свойствами нового теллурида калия-церия. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования, синтеза и изучения новых соединений теллура и редкоземельных элементов, обладающих важными электрофизическими свойствами. Это выражено аномальным из-

менением электросопротивления в зависимости от температуры, которое свидетельствует, что данное соединение обладает полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами.

Аналогичные эффекты фазового перехода II рода ранее были обнаружены у двойных селенатов и теллуридов *s-d*-элементов, а также металломешанных ферритов в работах профессора Б.К.Касенова с сотрудниками. Классы этих соединений в интервале температур фазовых переходов II рода проявляют полупроводниковые и сегнетоэлектрические свойства.

Результаты исследований могут представлять интерес для неорганического материаловедения и направленного синтеза халькогенидов с заданными свойствами, физико-химического моделирования химических и металлургических процессов с участием соединений теллура.

Список литературы

- 1 Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал Российского химического общества им. Д.И.Менделеева. — 2000. — Т. 45, № 4. — С. 10.
- 2 Дюсекеева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых d-элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Караганда, 2008. — 19 с.
- 3 Рустембеков К.Т. Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Караганда, 2009. — 32 с.
- 4 Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Мустафин Е.С. Синтез и рентгенографическое исследование теллурида цинка-калия // Вестник КарГУ. Сер. Химия. — 2007. — № 3(47). — С. 70–71.
- 5 Рустембеков К.Т. Синтез и рентгенография, калориметрия нового двойного теллурида $MgCd(TeO_3)_2$ // Изв. НАН РК. Сер. хим. — 2008. — № 4(370). — С. 73–77.
- 6 Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Шарипова З.М., Жумадилов Е.К. Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства двойного теллурида натрия-цинка // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2009. — Т. 315, № 3. — С. 16–19.
- 7 Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1991. — С. 69.

А.Т.Дүйсекеева, К.Т.Рүстембеков, Е.К.Жұмадилов, А.Аманжан, К.М.Мамраева

Калий-церий теллуритінің электрофизикалық қасиеттері

Мақалада қатты фазалық әдіспен церий (IV), теллур (IV) оксидтері және калий карбонатының әрекеттесуі нәтижесінде церийдің *s*-элементімен жаңа қос теллуритін алудың мүмкіндігі көрсетілген. РФА әдісімен калий-церий теллуриті кубтық сингонияда кристалданатыны, оның элементар ұяшығының көрсеткіштері, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталды. 300–600 К аралығында қосылыстың электрлік кедергісінің температурадан тәуелділігі зерттелді. Тәуелділік қисығында күрт аномалды секіру байқалды, ол II-текті фазалық түрленуімен байланысты болуы мүмкін.

A.T.Dusekeyeva, K.T.Rustembekov, E.K.Zhumadilov, A.Amanzhan, K.M.Mamrayeva

The potassium-cerium tellurites electrophysical properties

The possibility of obtaining novel double tellurites of cerium with *s*-elements from dioxides of cerium, tellurium and potassium carbonates by solid-phase method is shown in this article. The tellurite of potassium-cerium is determined to crystallize in cube singony by X-ray-phase analysis. The parameters of their elementary cell, X-ray and picnometric density have been determined as well. The temperature-dependence of electrical-resistance of these compounds has been studied in the temperature range 300–600 K. Sudden changes which are likely connected with the 2nd type phase transitions have been observed on dependence-curves.

References

- 1 Tret'yakov Yu.D., Brylev O.A. *Journal of Russian chemical society named after D.I.Mendeleev*, 2000, 45(4), pp. 10.
- 2 Dyusekeyeva A.T. *Synthesis and properties of double selenates, tellurites of some d-elements*, Karaganda, 2008. 19 p.
- 3 Rustembekov K.T. *Synthesis, properties of inorganic compounds on the basis of chalcogens and their behaviour in hydrochemical processes*, Karaganda, 2009, 32 p.
- 4 Rustembekov K.T., Dyusekeyeva A.T., Mustafin E.S. *Bulletin of Karaganda State University. Series Chemistry*, 2007, 3(47), pp. 70–71.

5 Rustembekov K.T. *News of National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry*, 2008, 4(370), pp. 73–77.

6 Rustembekov K.T., Dyusekeyeva A.T., Sharipova Z.M., Zhumadilov E.K. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, 315(3), pp. 16–19.

7 Kovba L.M. *X-ray-graphics in inorganic chemistry*, Moscow: Moscow State University Publ., 1991, p. 69.

Репозиторий КАРГУ