

ченными. Нами впервые экспериментально определены стандартные энтальпии образования соединений $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ и $\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ из простых веществ.

References

1. Code of the Republic of Kazakhstan «On Subsoil and processing of mineral raw materials» // Council of Kazakhstan. — 1992. — June, 30.
2. *Poprukaylo N.N., Malyshev V.P., Mamraeva K.M.* Study the kinetics of recovery alyumonatrievykh alum elemental sulfur // Prikl. himiya. — 1979. — Vol. 22. — № 11. — P. 2246–2450.
3. *Malyshev V.P.* Mathematical planning of metallurgical and chemical experiments. — Alma-Ata: Nauka, 1977. — 36 p.
4. *Poprukaylo N.N., Malyshev V.P., Flower E.A.* Go to the theoretical foundations of firing recovery alunite // Vestnik Kazakh SSR. — 1969. — № 1. — P. 36–41.
5. *Mamraeva K.M., Zhakisheva J.L.* Investigation of the recovery process alyumonatrievykh alum hydrogen // Vestn. KarSU. — 2005. — № 2.
6. *Vibrational Spectra in Inorganic Chemistry* / Ed. Yu.Ya.Kharitonov. — M.: Nauka, 2001. — P. 300.
7. *Drago R.S.* Physical Methods in Inorganic Chemistry. — M.: Mir, 1997. — P. 231.
8. *Vereshchyagin F.P., Labutin G.V., Ponomarev V.D., Ivanov L.E.* // Tr. VAMI. — 1962. — № 49. — P. 22.
9. *Yukhnevich G.V.* Infrared spectroscopy of water. — M.: Nauka, 2003.

УДК 546.244:[539.26+537.226.33]

Синтез и характеристика двойных теллуридов церия Synthesis and characterization of double tellurites of cerium

Рустембеков К.Т.¹, Бакибаев А.А.², Дюсекеева А.Т.¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: rustembekov_kt@mail.ru);

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия

Мақалада қатты фазалық әдіспен церий мен теллур диоксидтері және магний (кальций, стронций) карбонатының әрекеттесуі нәтижесінде церийдің s-элементтерімен жаңа қос теллурииттерін алудың мүмкіндіктері көрсетілген. РФА әдісімен магний-церий теллуриіт кубтық, ал кальций-церий және стронций-церий теллуриіттері тетраоналдық сингонияда кристалданатыны, олардың элементар ұяшықтарының көрсеткіштері, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталды. 300–600 К аралығында қосылыстардың электр кедергісін температурадан тәуелділігі зерттелді. Тәуелділік қисықтарында оларға мүлдем тән емес секірулер байқалды, олар II текті фазалық түрленулерімен байланысты болуы мүмкін.

This article demonstrates the possibility of obtaining of new double tellurites of cerium with s-elements from dioxides of cerium, tellurium and carbonates of magnesium (calcium and strontium) by solid-phase method. It was determined by X-ray-phase analysis that tellurite of magnesium-cerium crystallizes in cube, and tellurites of calcium-cerium and strontium-cerium crystallize in tetragonal singony correspondingly. 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 at the temperature range 300–600 K. Sudden changes which are likely connected with the 2nd type phase transitions have been observed on dependence-curves.

Получение новых материалов является важной задачей, составляющей основу научно-технического прогресса в различных отраслях наукоемкого производства. Новые открытия в медицине, электронике, фотонике, спинтронике, нано- и биотехнологиях привели в последнее десятилетие к интенсивному развитию нового научного направления — химического материаловедения. Соединения на основе оксидов редкоземельных металлов в силу особенностей электронного строения лантаноидов обладают уникальным сочетанием электрических, магнитных, тепловых, оптических и других свойств, которые могут найти широкое использование в современной микроэлектронике и многих областях современной техники при создании систем многофункционального назначения [1]. Многообразие указанных свойств зависит от состава, строения и способа получения того или иного оксида.

С этой точки зрения всестороннее и систематическое исследование соединений на основе селена и теллура, обладающих полупроводниковыми, сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами, вызывают огромный интерес. 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, 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. В связи с этим нами проводятся систематические исследования по поиску и разработке научных основ направленного синтеза новых оксосоединений селена и теллура с уникальными электрофизическими свойствами [2–8].

Цель данной работы — синтез и исследование рентгенографических и электрофизических свойств новых двойных теллуридов церия состава $\text{Me}^{\text{II}}\text{CeTe}_3\text{O}_9$ (Me^{II} — Mg, Ca, Sr).

Исходными компонентами для синтеза служили диоксиды церия («ос.ч.»), теллура («х.ч.») и карбонат магния (кальция, стронция) в стехиометрическом соотношении. Синтез соединений 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 400 °С, II — 10 ч при 800 °С с периодическим перетиранием в ступке; далее при 1300 °С в течение 10 ч.

Образование равновесного состава соединений контролировалось методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2,0 с использованием CuK_α -излучения, отфильтрованного Ni-фильтром ($U = 30$ кВ, $J = 10$ мА, 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. Индексирование рентгенограмм порошка исследуемых соединений проводили методом гомологии [9].

Достоверность индексирования контролировалась удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$, а также согласованностью значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемых соединений. В качестве индифферентной жидкости при определении пикнометрической плотности исследуемой фазы использовали тетрабромэтан марки «ч.д.а.» в пикнометрах 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 с сухим веществом (M_3); наконец порошок заливали пикнометрической жидкостью и определяли массу (M_4). Плотность исследуемого образца определялась 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 °С (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 ($\rho_{\text{рент}}$) исследуемых соединений 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.

Объемы элементарных ячеек (V^0) исследуемых соединений 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

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

В таблице 1 приведены результаты индирования рентгенограмм [4–6] порошка исследуемых соединений. Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений $10^4/d^2$, приведенных в таблице 1, а также согласованность значений рентгеновской и пикнометрической плотности исследуемых соединений (табл. 2) подтверждают корректность проведенного индирования рентгенограмм исследованных соединений.

Т а б л и ц а 1

Результаты индирования рентгенограмм двойных теллуридов перия

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ расч.	$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ расч.
MgCeTe₃O₉									
39	4,4509	505	111	511	7	1,6323	3753	3.1.10	3757
42	4,3992	517	111	511	4	1,6262	3781	0.0.12	3792
100	3,1179	1029	112	1023	2	1,5629	4094	442	4101
27	2,7029	1369	022	1364	11	1,4915	4495	600	4496
64	1,9114	2737	004	2728	3	1,2420	6483	713	6481
52	1,6308	3760	233	3750	SrCeTe₃O₉				
15	1,5605	4106	224	4091	6	3,4512	840	213	844
15	1,3523	5468	044	5455	31	3,2573	943	006	937
33	1,2424	6478	116	6478	14	3,1510	1007	221	1002
CaCeTe₃O₉									
8	3,2943	921	204	921	25	3,1229	1025	214	1027
23	3,2482	948	006	948	100	3,0212	1096	300	1098
14	3,1262	1023	214	1045	6	2,9090	1182	116	1181
100	2,9783	1127	300	1127	10	2,8254	1253	311	1246
3	2,8876	1199	116	1198	2	2,5153	1581	320	1586
4	2,8116	1265	311	1275	2	2,4292	1695	322	1690
3	2,7029	1369	303	1361	9	1,9980	2505	317	2496
1	2,5259	1567	216	1572	13	1,9142	2729	415	2725
1	2,4004	1736	322	1729	11	1,8128	3043	500	3050
7	1,9886	2529	317	2539	6	1,6845	3524	520	3538
2	1,9491	2632	0.0.10	2633	12	1,6329	3750	0.0.12	3750
2	1,7886	3126	500	3122	12	1,5107	4382	600	4392
3	1,7504	3264	2.1.10	3257	2	1,4915	4495	602	4496
4	1,6973	3471	513	3484	2	1,4407	4818	527	4814
					4	1,3534	5459	616	5452
					4	1,2953	5960	700	5978

Т а б л и ц а 2

Типы сингонии и параметры элементарных ячеек теллуридов

Соединение	Тип сингонии	Параметры решетки, Å		$V^0_{эл.яч.}, \text{Å}^3$	$V^0, \text{Å}^3$	Z	Плотность, г/см ³	
		a	c				рент.	пикн.
MgCeTe ₃ O ₉	Кубич.	7,66	–	112,36	449,46	4	10,10	9,95±0,15
CaCeTe ₃ O ₉	Тетрагон.	8,95	19,49	195,15	1561,20	8	6,01	6,01±0,00
SrCeTe ₃ O ₉	Тетрагон.	9,05	19,60	200,84	1606,71	8	6,24	6,21±0,05

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 подтверждают достоверность и корректность результатов индирования. А также позволяет утверждать, что $\text{MgCeTe}_3\text{O}_9$ кристаллизуется в кубической сингонии, а $\text{CaCeTe}_3\text{O}_9$ и $\text{SrCeTe}_3\text{O}_9$ — в тетрагональной сингонии, соответственно [4–6], и имеют параметры элементарных ячеек, представленные в таблице 2.

Как правило, в керамических сегнетоэлектриках наблюдается температурная зависимость электрофизических свойств [6–8]. С этой целью нами исследована температурная зависимость электросопротивления (R) $\text{CaCeTe}_3\text{O}_9$ и $\text{SrCeTe}_3\text{O}_9$ в диапазоне 300–600 К. Для этого исследуемый образец помещался в специальную печь с регулируемой температурой. Поскольку керамические материалы обладают определенной инерционностью, изменение электрофизических свойств, данные по интегральной емкости определялись только после предварительной выдержки в течение $\sim 0,5$ 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. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой при помощи дифференциального вольтметра В2-34. Скорость измерения температуры составляла ~ 5 К в мин. При каждом измерении осуществлялась выдержка в течение 10 мин.

С этой целью были изготовлены плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм со связующей добавкой ($\sim 1,5$ %). Образцы соединений были спрессованы под давлением 20 кг/см². Далее они выдерживались в течение 8 ч при температуре 100 °С с целью придания им достаточной для проведения эксперимента прочности. Полученные образцы подвергались тщательной двухсторонней шлифовке. Была применена двухэлектродная система, серебряные электроды нанесены вжиганием пасты [6, 7]. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Таблица 3

Температурная зависимость электросопротивления двойных теллуридов церия

T , К	R , Ом	$\lg R$	T , К	R , Ом	$\lg R$
$\text{CaCeTe}_3\text{O}_9$					
300	5011000	6,70	460	1260000	6,10
320	4074000	6,61	480	1778000	6,25
340	3311000	6,52	500	2238000	6,35
360	2754000	6,44	520	2818000	6,45
380	1820000	6,26	540	4074000	6,61
400	1412000	6,15	560	5623000	6,75
420	1202000	6,08	580	7079	3,85
430	1023000	6,01	600	1023	3,01
440	912000	5,96			
$\text{SrCeTe}_3\text{O}_9$					
300	1000000	6,00	425	831000	5,92
335	204000	5,31	440	501000	5,70
345	104000	5,02	450	346000	5,54
360	64000	4,81	470	186000	5,27
370	36000	4,56	475	123000	5,09
375	28000	4,45	495	251000	5,40
380	40000	4,61	500	371000	5,57
390	128000	5,11	530	1000000	6,00
400	165000	5,22	540	1585000	6,20
405	1288000	6,11			

Анализ данных таблицы 3 показывает, что синтезированные соединения имеют достаточно высокое электросопротивление (R). При увеличении температуры обнаружены существенные изменения указанной характеристики, причем, как это свойственно керамическим материалам, такие изменения происходят в определенном температурном диапазоне. Так, например, электросопротивление $\text{CaCeTe}_3\text{O}_9$ в интервале 300–440 К уменьшается с минимумом при 440 К, а затем скачкообразно уве-

личивается в области 440–560 К (рис. 1а). Ширина запрещенной зоны составляет 0,72 эВ. В случае $\text{SrCeTe}_3\text{O}_9$ в интервале 300–375 К электросопротивление уменьшается, а в диапазоне температур 380–405 К наблюдается монотонное возрастание сопротивления. Затем при температуре 405–475 К наблюдается резкий скачок, при котором электросопротивление уменьшается с минимумом при 475 К (рис. 1б), далее при 475–540 К происходит обратное изменение, т.е. увеличивается сопротивление. Ширина запрещенной зоны 0,81 эВ и 1,32 эВ. Температурные коэффициенты сопротивления для $\text{CaCeTe}_3\text{O}_9$, $\alpha_{T_1} = 0,067 \text{ K}^{-1}$ и для $\text{SrCeTe}_3\text{O}_9$, $\alpha_{T_1} = 1,49$, $\alpha_{T_2} = 0,18 \text{ K}^{-1}$, соответственно.

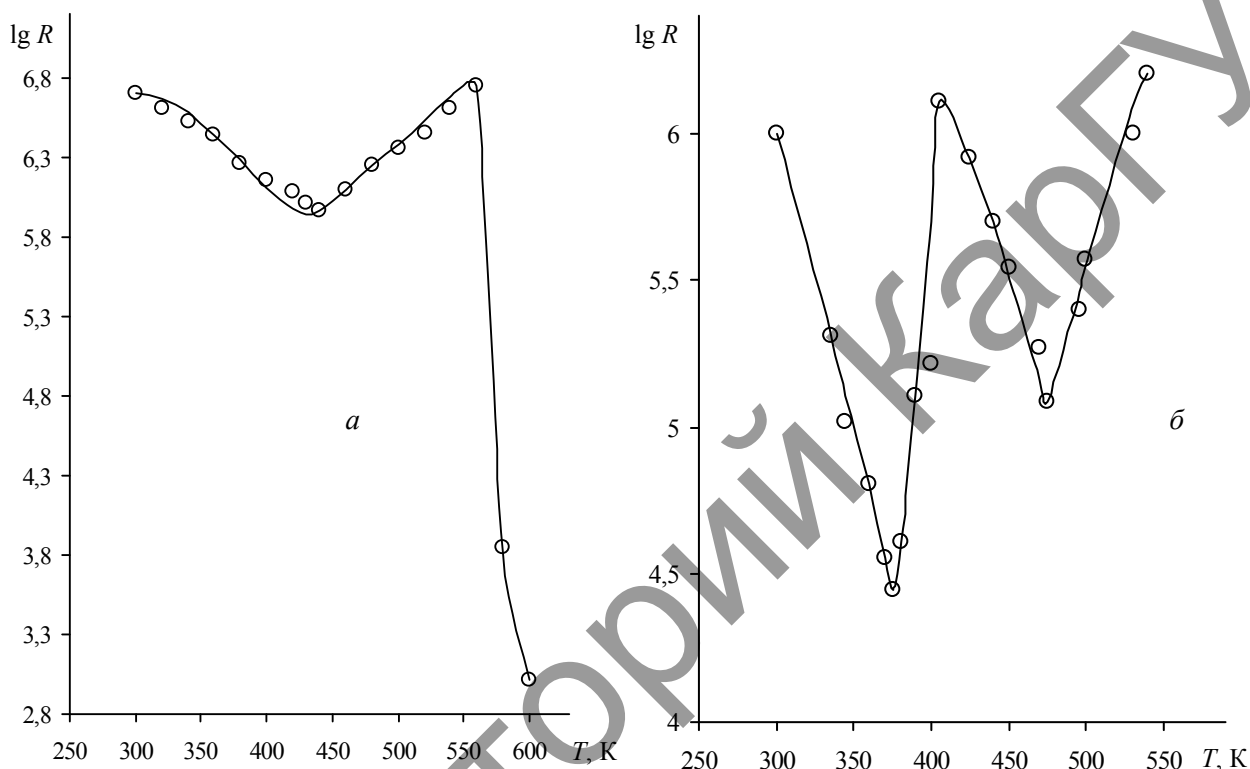


Рис. 1. Зависимость электросопротивления теллуридов от температуры в интервале 300–600 К: а — $\text{CaCeTe}_3\text{O}_9$; б — $\text{SrCeTe}_3\text{O}_9$

Следует отметить, что отрицательный температурный коэффициент электросопротивления при 300–440 К для $\text{CaCeTe}_3\text{O}_9$, при 300–375 К и 405–475 К для $\text{SrCeTe}_3\text{O}_9$ характерен для полупроводников. 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 440–560 К для $\text{CaCeTe}_3\text{O}_9$, при 380–405 К и 475–540 К для $\text{SrCeTe}_3\text{O}_9$ позволяет сделать предположение о наличии фазового перехода, вероятно, II рода в указанных областях. На возможность структурных изменений указывает вероятность сосуществования двух фаз в указанных интервалах температур.

На основании изложенного выше можно констатировать, что впервые синтезированы твердофазным способом двойные теллуриды церия. Рентгенографически определены типы их сингонии и параметры элементарных ячеек. Данные рентгенографических исследований показывают, что все синтезированные соединения кристаллизуются в структурном типе искаженного перовскита P_m3_m . Рентгенографические характеристики новых теллуридов являются исходными материалами для включения в фундаментальные банки данных и справочники.

Наблюдаемые аномальные скачки на кривых температурной зависимости электросопротивления синтезированных соединений свидетельствуют о фазовых переходах II рода, обусловленные ценными электрофизическими свойствами новых двойных теллуридов церия. Полученные результаты мо-

гут быть использованы для прогнозирования, синтеза и изучения новых соединений теллура и редкоземельных элементов, обладающих важными электрофизическими свойствами.

References

1. *Tretyakov Yu.D., Brylev O.A.* New generation of inorganic functional materials // Journal of Russian chemical society named after D.I.Mendeleyev. — 2000. — Vol. 45. — № 4. — P. 10.
2. *Dyusekeeva A.T.* Synthesis and properties of double selenates, tellurites of some *d*-elements: The candidate of chemical sciences applicants' thesis. — Karaganda, 2008. — 19 p.
3. *Rustembekov K.T.* Synthesis, properties of inorganic compounds on the basis of chalcogens and their behaviour in hydrochemical processes: The doctor of chemical sciences applicants' thesis. — Karaganda, 2009. — 32 p.
4. *Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T., Mustafin E.S.* Synthesis and X-ray-graphic investigation of tellurite of zinc-potassium // The Herald of Karaganda State University. Chemistry. — 2007. — № 3(47). — P. 70–71.
5. *Rustembekov K.T.* Synthesis, X-ray-graphic analysis and calorimetry of novel double tellurite $MgCd(TeO_3)_2$ // News of National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry. — 2008. — № 4 (370). — P. 73–77.
6. *Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T. et al.* X-ray-graphic, thermodynamic and electrophysical properties of double tellurite of sodium-zinc // Bulletin of the Tomsk polytechnic University. — 2009. — Vol. 315. — № 3. Chemistry. — P. 16 — 19.
7. *Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T.* Calorimetry and electrophysical properties of selenate $Na_2Cd(SeO_4)_2$ // Bulletin of the Tomsk polytechnic University. — 2009. — Vol. 315. — № 3. Chemistry. — P. 20–22.
8. *Rustembekov K.T.* Heat capacity and thermodynamic functions of tellurite of calcium-cadmium at the interval range 298,15–673 K // Bulletin of the Tomsk polytechnic University. — 2010. — Vol. 317. — №2. Mathematics, Mechanics and Physics. — P. 144–146.
9. *Kovba L.M.* X-ray-graphics in inorganic chemistry. — M.: MSU, 1991. — P. 69.