

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 546.244/662
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-281-289>

Поступила в редакцию 29.12.2023
Received 29.12.2023

К. Т. Рустембеков¹, А. А. Тойбек¹, Б. К. Касенов², М. Стоев³

¹Карагандинский университет имени академика Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан

²Химико-металлургический институт имени Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

³Юго-Западный университет «Неофит Рильский», Благоевград, Болгария

НОВЫЕ ОКСОТЕЛЛУРИТЫ ГАДОЛИНИЯ: СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА

Аннотация. Методом керамической технологии с твердофазным взаимодействием оксидов Gd_2O_3 и TeO_2 с карбонатами $MgCO_3$, $CaCO_3$ синтезированы оксотеллуриды гадолиния $GdMeTeO_{4,5}$ (Me – Mg, Ca). Рентгенографические характеристики получены при помощи порошкового дифрактометра Empyrean и специализированных программ Data Collector версии 7.7h и X'Pert HighScore Plus с использованием баз данных Crystallography Open Database и PDF-2. На основании рентгенографических исследований установлено, что синтезированные теллуриды кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Достоверность и корректность результатов индирования подтверждают удовлетворительное совпадение величин экспериментальных и расчетных параметров кристаллической решетки, объемов элементарных ячеек, рентгеновской и пикнометрической плотностей. Исследованием температурной зависимости электросопротивления теллурида гадолиния – магния установлено, что соединение может обладать полупроводниковыми свойствами с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 2,64 \pm 0,13 \cdot 10^{-2}$ эВ. Результаты могут быть использованы для синтеза и изучения новых производных теллура и редкоземельных элементов и представляют интерес для электронной технологии. Рентгенографические характеристики новых теллуридов s-, f-элементов являются исходными материалами для включения в фундаментальные банки данных и справочники.

Ключевые слова: гадолиний, теллуриды, синтез, рентгенография, индирование, электросопротивление

Для цитирования. Новые оксотеллуриды гадолиния: синтез и характеристика / К. Т. Рустембеков [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 4. – С. 281–289. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-281-289>

K. T. Rustembekov¹, A. A. Toibek¹, B. K. Kasenov², M. Stoev³

¹Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan

²Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan

³South-West University “Neofit Rilski”, Blagoevgrad, Bulgaria

NEW GADOLINIUM OXOTELLURITES: SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS

Abstract. Gadolinium oxotellurites $GdMeTeO_{4,5}$ (Me – Mg, Ca) were synthesized using ceramic technology with solid-phase interaction of oxides Gd_2O_3 and TeO_2 with carbonates $MgCO_3$ and $CaCO_3$. X-ray characteristics were obtained using an Empyrean powder diffractometer and specialized programs Data Collector version 7.7h and X'Pert HighScore Plus using the Crystallography Open Database and PDF-2. Based on X-ray studies, it was established that the synthesized tellurites crystallize in a tetragonal syngony. The reliability and correctness of the indexing results is confirmed by the satisfactory agreement between the experimental and calculated parameters of the crystal lattice, unit cell volumes, X-ray and pycnometric densities. A study of the temperature dependence of the electrical resistance of gadolinium-magnesium tellurite has established that the compound may have semiconductor properties, with a band gap $\Delta E = 2.64 \pm 0.13 \cdot 10^{-2}$ eV. The results can be used for the synthesis and study of new derivatives of tellurium and rare earth elements and are of interest for electronic technology. X-ray characteristics of new tellurites of s-, f-elements are the starting materials for inclusion in fundamental data banks and reference books.

Keywords: gadolinium, tellurites, synthesis, radiography, indexing, electrical resistance

For citation. Rustembekov K. T., Toibek A. A., Kasenov B. K., Stoev M. New gadolinium oxotellurites: synthesis and characteristics. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seryya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 4, pp. 281–289 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-281-289>

Введение. Создание новых материалов с заданными физико-химическими свойствами и структурой – фундаментальная проблема современного материаловедения, поэтому установление взаимосвязи между составом, условиями синтеза и, как следствие, структурой, а затем и свойствами неорганических соединений является одной из основных задач.

Соединения с перовскитоподобной структурой в настоящее время вызывают повышенный интерес благодаря уникальным физико-химическим свойствам. Многокомпонентные сложные

оксиды со структурой типа перовскит (ABO_3) находят разнообразное применение в качестве электродов в различных электрохимических устройствах, катализаторов, кислородных мембран, сенсоров. Оксиды со структурой типа перовскит представляют собой соединения, состоящие из двух или более простых оксидов, имеющих высокую температуру плавления. Варьирование состава таких соединений путем частичного замещения компонентов в обеих подрешетках позволяет создавать материалы с определенным набором физико-химических свойств, необходимых для практического использования. В обзорных статьях [1, 2] рассмотрены методы получения оксидов со структурой типа перовскит с различной морфологией, характеристики оксидов со структурой типа перовскит, применение оксидов со структурой типа перовскит в гетерогенном катализе и прогресс в использовании оксидов со структурой типа перовскит с A-Site в качестве нового функционального материала в электро- и фотокатализе.

Среди многообразия систем заметное место занимают оксидные системы с участием редкоземельных элементов (РЗЭ) и теллура. В настоящее время синтезированы семь новых нитратов теллуриата редкоземельных элементов $Re(TeO_3)(NO_3)$ ($Re = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er$ и Y) [3]. Кристаллические смешанные нитраты теллуриатов металлов с протяженной структурой вызывают постоянный интерес в химии материалов. Во-первых, теллуриаты, а именно материалы с катионами Te^{4+} , имеют переменные координационные числа от 3 до 5 с оксидными лигандами и обуславливают богатую структурную химию [4]. Множество интересных структурных особенностей наблюдалось у большого числа теллуриатов с многомерным каркасом. Во-вторых, неподеленная пара, существующая у Te^{4+} , создает асимметричную координационную группу вокруг катиона. Как семейство ян-теллеровских катионов второго порядка (SOJT, Second order Jahn-Teller) катион неподеленной пары является ключевым элементом, который может индуцировать макроскопические нецентросимметричные (NCS) структуры [5]. На самом деле кристаллические материалы со структурой NCS привлекли чрезвычайное внимание химиков-материаловедов благодаря своим технологически важным характеристикам, таким как нелинейно-оптические (NLO) свойства, сегнетоэлектричество, пьезоэлектричество и пьезоэлектричество [6].

Соединения, содержащие ионы с неподеленными электронными парами ($Se(IV)$, $Te(IV)$, $Sb(III)$, $Bi(III)$ и др.), вместе с ионами галогенидов привлекают внимание своей способностью образовывать низкоразмерные структуры и обладать необычными физическими свойствами, такие как квантовые спиновые системы или нелинейные оптические явления [7].

Молибдаты теллура в последние годы привлекли значительный исследовательский интерес благодаря своим разнообразным кристаллическим структурам и перспективному применению в области нелинейной оптики, катализа, медицины и фотохромизма [8]. Данные по оптическому поглощению показывают, что синтезированный новый гидрат полиоксомолибдата теллура $(NH_4)_2K_2TeMo_6O_{22} \cdot 2H_2O$ представляет собой широкополосный полупроводник с оптической шириной запрещенной зоны 3,4 эВ [8].

Учитывая нынешний интерес как к синтетическим, так и природным соединениям оксида Te , следует отметить работу [9], которая рассматривает кристаллические структуры 703 оксисолей теллура, для которых существуют уточнения. Разработанная иерархическая таксономия структур Te -оксисоль основана на валентном состоянии Te ; состоянии полимеризации комплексов Te_mO_n ; состоянии полимеризации более крупных прочносвязанных структурных единиц, которые включают катионы, отличные от Te [9]. Структуры легко обнаруживаются и сравниваются в рамках этой классификации.

К настоящему времени уже достаточно хорошо изучены и подробно охарактеризованы простые теллуриаты. Таким образом, традиционный подход при разработке новых материалов – создание более сложных по составу соединений реализуется в исследовании двойных и тройных теллуридных систем.

Проведенные ранее рентгенографические, термодинамические и электрофизические исследования двойных и тройных теллуриатов РЗЭ и щелочных (щелочноземельных) металлов [10–12] показали, что эти соединения проявляют полупроводниковые и сегнетоэлектрические свойства.

Соединения на основе теллуриатов редкоземельных элементов с перовскитоподобной структурой, легированных оксидами s-элементов, представляют большой научный и практический

интерес. В связи с этим целью настоящей работы является синтез и исследование рентгенографических, электрофизических характеристик новых теллуридов гадолиния s-металлов.

Экспериментальная часть. Для приготовления образцов $\text{GdMeTeO}_{4,5}$ в качестве исходных компонентов использовали оксиды гадолиния Gd_2O_3 («ос. ч.»), теллура TeO_2 («х. ч.») и карбонатов MgCO_3 , CaCO_3 («х. ч.»), предварительно прокаленные для удаления влаги и газов. Исходные оксиды, карбонаты металлов для твердофазной реакции смешивали в соотношении, соответствующем стехиометрическому составу соединений $\text{GdMeTeO}_{4,5}$, и гомогенизировали в агатовой ступке. Образцы для исследования синтезировали по стандартной керамической технологии. Смеси в алундовых тиглях подвергали ступенчатой термообработке для твердофазного взаимодействия на воздухе в печи SNOL. Был использован следующий режим термообработки: I стадия – 400 °С в течение 15 ч, II стадия – 800 °С в течение 20, III стадия – 1 100 °С в течение 20 ч, далее при 400 °С в течение 20 ч проводили отжиг с целью получения стабильных при низких температурах соединений. После каждой стадии смеси охлаждались, перемешивались и тщательно перетирались.

Рентгенограммы синтезированных соединений были получены при помощи порошкового дифрактометра Empyrean фирмы PANalytical. Рентгеновская трубка Empyrean Cu LFF HR (9430 033 7310x) DK407912. Детектор PIXcel3D-Medipix3 1 × 1 detector, материал анода – Cu, анодное напряжение – 30 kV, электрический ток – 10 mA. Измерения проводились при помощи гониометра, радиус которого равен 240 мм, по методу Брэгга–Брентано. Сбор данных выполнялся при помощи программы Data Collector версии 7.7h. Аппроксимация и вычитание фона, определение положения пиков и интенсивности по 100-балльной шкале и индентификация определяли при помощи программы X'Pert HighScore Plus.

Расшифровку полученных рентгенограмм и идентификацию фаз проводили с применением специализированной компьютерной программы X'Pert HighScore Plus, которая обеспечивает автоматизированный количественный фазовый анализ принятых в настоящее время аналитических моделей. Для идентификации фазового состава использовалась база данных Crystallography Open Database и PDF-2.

Пикнометрическую плотность теллуридов определяли по уже имеющейся методике [13]. Индифферентной жидкостью служил толуол. Для выявления физической характеристики исследуемых теллуридов на примере теллурита $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ в диапазоне 293–483 К проведено исследование температурной зависимости электросопротивления по известной методике [14].

Результаты и их обсуждение. Рентгенофазовый анализ заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ и соответствующих интенсивностей линий $I_{(hkl)}$ рентгеновского спектра. Индивидуальность и распределение атомов определяет интенсивность дифрагированных лучей. Порошковая дифракционная картина является индивидуальной характеристикой кристаллического вещества [15].

Рентгенограммы синтезированных теллуридов гадолиния представлены на рис. 1.

В табл. 1 приведены результаты индентификации рентгенограмм синтезированных соединений.

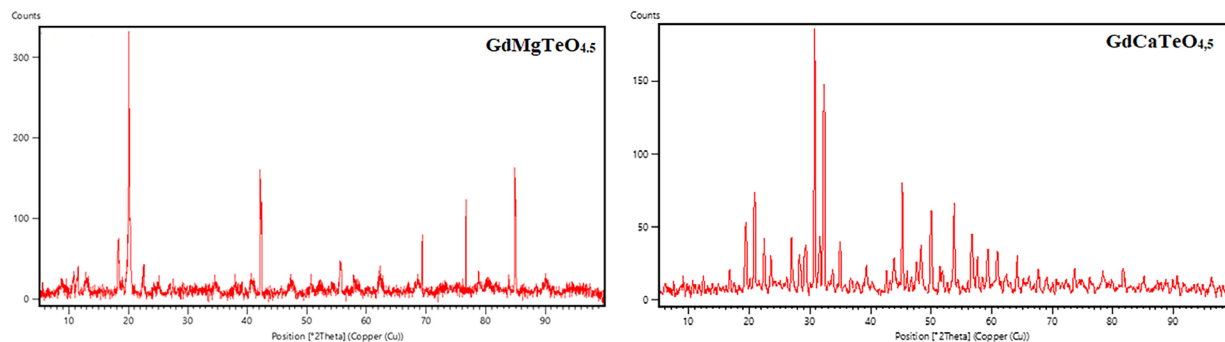


Рис. 1. Рентгенограммы теллуридов

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of tellurites

Таблица 1. Результаты индирования рентгенограмм новых теллуридов гадолиния

Table 1. Indexing results of X-ray diffraction patterns of new gadolinium tellurites

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2Th. (с), °	2Th. (о), °	d-sp. (с), Å	d-sp. (о), Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
GdMgTeO _{4,5}							
1	0	1	12,9819	12,9822	6,813991	6,813854	1,63
2	0	0	20,0783	20,1009	4,418862	4,413938	100,00
2	1	0	22,4773	22,5079	3,952351	3,947051	8,17
3	0	2	34,7352	34,6737	2,580558	2,58499	1,65
2	1	4	40,6954	40,6785	2,215309	2,216188	4,78
4	1	0	42,1232	42,1311	2,143463	2,143079	42,12
5	1	2	55,7019	55,6347	1,648852	1,650684	10,85
5	2	3	62,2191	62,1875	1,490873	1,491556	5,74
3	3	6	69,3069	69,3148	1,354701	1,354566	16,69
5	5	1	76,7063	76,7218	1,241403	1,24119	26,92
7	0	4	84,8561	84,8880	1,141752	1,141405	42,09
GdCaTeO _{4,5}							
2	0	0	19,4735	19,4195	4,554699	4,567251	27,44
2	0	1	21,0228	20,9825	4,222402	4,230423	32,24
2	1	0	21,7987	22,3833	4,073846	3,968740	18,73
2	1	2	26,9930	26,9347	3,300539	3,307554	22,11
3	0	0	29,3911	29,2927	3,036466	3,046440	18,82
2	0	3	30,8433	30,8442	2,896729	2,896646	100,00
2	1	3	32,4060	32,3650	2,760517	2,763922	79,59
3	1	2	34,9596	34,9240	2,564507	2,567034	20,47
4	2	1	45,2012	45,2158	2,004397	2,003782	43,22
3	2	4	48,3670	48,4080	1,880334	1,878839	13,26
5	0	0	50,0236	49,9916	1,821879	1,822968	32,90
2	1	6	53,7291	53,7554	1,704642	1,703873	34,21
2	2	6	56,7221	56,6934	1,621592	1,622347	21,59

Примечание. 2Th. (с) – расчетный двойной угол отражения Брегга, в °; 2Th. (о) – экспериментальный двойной угол отражения Брегга, в °; d-sp. (с) – рассчитанное межплоскостное расстояние, в Å; d-sp. (о) – экспериментальное межплоскостное расстояние, в Å.

Достоверность и корректность результатов индирования подтверждают удовлетворительное согласие величин экспериментальных и расчетных 2 Th. и d-sp. (табл. 1) и значения рентгеновской и пикнометрической плотностей (табл. 2).

Таблица 2. Типы сингонии и параметры элементарных ячеек двойных теллуридов гадолиния

Table 2. Types of syngony and unit cell parameters of double gadolinium tellurites

Соединение	Тип сингонии	Параметры решетки, Å		<i>V</i> ⁰ _{эл. яч., Å³}	<i>Z</i>	Плотность, г · см ⁻³	
		<i>a</i>	<i>c</i>			рентгеновская	пикнометрическая
GdMgTeO _{4,5}	тетрагональная	8,844 ± 0,003	10,695 ± 0,002	836,58 ± 0,01	4	3,02	2,98 ± 0,02
GdCaTeO _{4,5}	тетрагональная	9,132 ± 0,005	11,232 ± 0,013	936,10 ± 0,02	4	2,81	2,80 ± 0,02

Рентгеновскую плотность ($\rho_{\text{рент.}}$) исследуемых соединений рассчитывали по формуле:

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

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

Для обоіх теллуритов $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Теоретические объемы ячеек новых теллуритов были определены с использованием данных об объемах ячеек, входящих в их состав оксидов, следующим образом:

$$V_{\text{эл. яч.}}^0 \text{ GdMeTeO}_{4,5} = 0,5 V_{\text{эл. яч.}}^0 \text{ Gd}_2\text{O}_3 + V_{\text{эл. яч.}}^0 \text{ TeO}_2 + V_{\text{эл. яч.}}^0 \text{ MeO} \quad (\text{Me—Mg, Ca}). \quad (2)$$

Удовлетворительное совпадение значений, вычисленных объемов элементарных ячеек теллуридов из суммы объемов элементарных ячеек исходных оксидов гадолиния (+3), магния (кальция) и теллура (+4), заимствованных из базы данных Crystallography Open Database [16] с рассчитанными объемами ячеек соединений из рентгенографических данных, также подтверждает правильность индирования рентгенограмм новых теллуридов. Так, у $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ $V_{\text{эл. яч.}}^0 = 885,865 \text{ \AA}^3$ (из суммы $V_{\text{эл. яч.}}^0$ оксидов) и $836,58 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$ (из данных индирования), а у $\text{GdCaTeO}_{4,5}$ $V_{\text{эл. яч.}}^0 = 921,365 \text{ \AA}^3$ (из суммы $V_{\text{эл. яч.}}^0$ оксидов) и $936,10 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ (из данных индирования).

Выявлено, что с возрастанием ионных радиусов от Mg к Ca увеличиваются параметры решетки и величины объемов элементарных ячеек синтезированных теллуридов. На основании индирования рентгенограмм исследуемых теллуридов установлено, что соединения $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ и $\text{GdCaTeO}_{4,5}$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии с параметрами решеток, которые представлены в табл. 2.

Фазовый состав соединения подтвержден расчетом параметров ячейки исследуемого образца, проведенным с использованием программного комплекса X'Pert HighScore Plus дифрактометра фирмы PANalytical. Рентгенограммы синтезированных теллуридов сопоставлены с рентгенографическими показателями (I/I_0 , d) исходных веществ и с возможными теллуридами системы. Выявлено, что дифрактограммы новых теллуридов не имеют аналогов с ними. Эти данные дополнительно подтверждают, что синтезированные теллуриды являются новыми соединениями, которые кристаллизуются в структурном типе искаженного перовскита, поэтому можно предположить, что данные соединения могут обладать полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами.

Для подтверждения предположения на примере теллурида $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ в диапазоне 293–483 К проведено предварительное исследование температурной зависимости электросопротивления на приборе LCR-781. Точность измерения электроемкости и электросопротивления согласно паспортным данным прибора равна $\pm 0,05 \%$ [14]. Аналогичные исследования проведены ранее [17, 18]. Известно, что в керамических сегнетоэлектриках наблюдается температурная зависимость электрофизических свойств. Для достоверности полученных данных проведено измерение диэлектрической проницаемости стандартного вещества – титаната бария BaTiO_3 . Так, опытное значение диэлектрической проницаемости при 293 К при частоте 1 кГц равно 1 296 и удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной $1\ 400 \pm 250$ [19]. Кроме того, наблюдаемое изменение электропроводности BaTiO_3 при 383 К согласуется с его переходом из перовскитовой кубической фазы $Pm\bar{3}m$ в тетрагональную (полярную) сегнетоэлектрическую фазу с пространственной группой $P4mm$ [20].

Экспериментальные данные по исследованию электрофизических свойств теллурида $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ приведены в табл. 3 и на рис. 2. Погрешности измерений электрофизических характеристик даны с учетом точности работы прибора.

Таблица 3. Зависимость электроемкости (C) и электросопротивления (R) теллурида $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ от температуры

Table 3. Dependence of electrical capacity (C) and electrical resistance (R) of tellurite $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ on temperature

T, K	C, нФ	R, Ом	lgR
293	$0,00874 \pm 0,00044 \cdot 10^{-2}$	$321\ 600 \pm 16\ 080 \cdot 10^{-2}$	$5,51 \pm 0,28 \cdot 10^{-2}$
303	$0,00864 \pm 0,00043 \cdot 10^{-2}$	$504\ 600 \pm 25\ 320 \cdot 10^{-2}$	$5,70 \pm 0,29 \cdot 10^{-2}$
313	$0,00880 \pm 0,00044 \cdot 10^{-2}$	$482\ 300 \pm 24\ 115 \cdot 10^{-2}$	$5,68 \pm 0,28 \cdot 10^{-2}$
323	$0,00882 \pm 0,00044 \cdot 10^{-2}$	$335\ 300 \pm 16\ 765 \cdot 10^{-2}$	$5,53 \pm 0,28 \cdot 10^{-2}$
333	$0,00873 \pm 0,00044 \cdot 10^{-2}$	$1\ 248\ 000 \pm 62\ 400 \cdot 10^{-2}$	$6,10 \pm 0,31 \cdot 10^{-2}$

T, K	$C, \text{нФ}$	$R, \text{Ом}$	$\lg R$
343	$0,00797 \pm 0,00040 \cdot 10^{-2}$	$1\,492\,000 \pm 74\,600 \cdot 10^{-2}$	$6,17 \pm 0,31 \cdot 10^{-2}$
353	$0,00882 \pm 0,00044 \cdot 10^{-2}$	$390\,900 \pm 19\,545 \cdot 10^{-2}$	$5,59 \pm 0,28 \cdot 10^{-2}$
363	$0,00798 \pm 0,00040 \cdot 10^{-2}$	$1\,340\,000 \pm 67\,000 \cdot 10^{-2}$	$6,13 \pm 0,31 \cdot 10^{-2}$
373	$0,00861 \pm 0,00043 \cdot 10^{-2}$	$1\,371\,000 \pm 68\,550 \cdot 10^{-2}$	$6,14 \pm 0,31 \cdot 10^{-2}$
383	$0,00748 \pm 0,00037 \cdot 10^{-2}$	$543\,800 \pm 27\,190 \cdot 10^{-2}$	$5,74 \pm 0,29 \cdot 10^{-2}$
393	$0,00758 \pm 0,00038 \cdot 10^{-2}$	$732\,200 \pm 36\,610 \cdot 10^{-2}$	$5,86 \pm 0,29 \cdot 10^{-2}$
403	$0,00757 \pm 0,00038 \cdot 10^{-2}$	$551\,200 \pm 27\,560 \cdot 10^{-2}$	$5,74 \pm 0,29 \cdot 10^{-2}$
413	$0,00753 \pm 0,00038 \cdot 10^{-2}$	$865\,800 \pm 43\,290 \cdot 10^{-2}$	$5,94 \pm 0,30 \cdot 10^{-2}$
423	$0,00765 \pm 0,00038 \cdot 10^{-2}$	$652\,900 \pm 32\,645 \cdot 10^{-2}$	$5,81 \pm 0,29 \cdot 10^{-2}$
433	$0,00754 \pm 0,00038 \cdot 10^{-2}$	$339\,100 \pm 16\,955 \cdot 10^{-2}$	$5,53 \pm 0,28 \cdot 10^{-2}$
443	$0,00755 \pm 0,00038 \cdot 10^{-2}$	$310\,600 \pm 15\,530 \cdot 10^{-2}$	$5,49 \pm 0,27 \cdot 10^{-2}$
453	$0,00758 \pm 0,00038 \cdot 10^{-2}$	$357\,500 \pm 17\,875 \cdot 10^{-2}$	$5,55 \pm 0,28 \cdot 10^{-2}$
463	$0,00771 \pm 0,00039 \cdot 10^{-2}$	$675\,600 \pm 33\,780 \cdot 10^{-2}$	$5,83 \pm 0,29 \cdot 10^{-2}$
473	$0,00771 \pm 0,00039 \cdot 10^{-2}$	$922\,700 \pm 46\,135 \cdot 10^{-2}$	$5,97 \pm 0,30 \cdot 10^{-2}$
483	$0,00772 \pm 0,00039 \cdot 10^{-2}$	$1\,044\,000 \pm 52\,200 \cdot 10^{-2}$	$6,02 \pm 0,30 \cdot 10^{-2}$

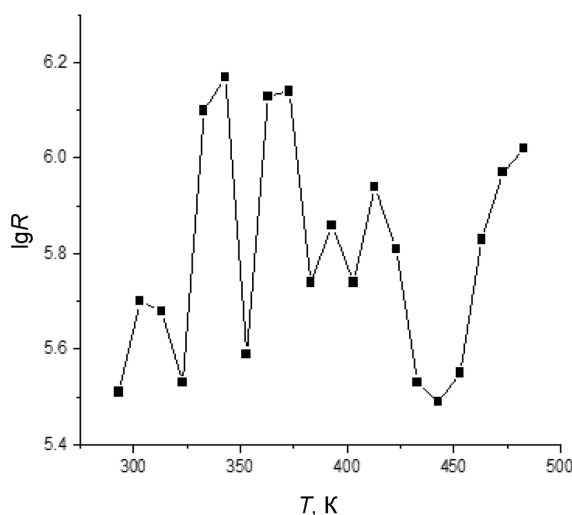


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления теллуриата $\text{GdMgTeO}_{4,5}$

Fig. 2. Temperature dependence of the electrical resistance of tellurite $\text{GdMgTeO}_{4,5}$

Анализ данных табл. 3 и рис. 2 показывает, что при увеличении температуры обнаружены существенные изменения электросопротивления теллуриата $\text{GdMgTeO}_{4,5}$, причем, как это свойственно керамическим материалам, такие изменения происходят в определенном температурном диапазоне.

Электросопротивление $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ в интервалах 293–303, 333–343, 353–373 и 443–483 К возрастает соответственно. Скачкообразное изменение сопротивления чередуется с повышением и понижением. При 303–323, 343–353 и 413–443 К происходит уменьшение электросопротивления, то есть наблюдаемое увеличение электропроводности с ростом температуры свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости теллуриата гадолиния, допированного s-металлом. Следует отметить, что отрицательный температурный коэффициент электросопротивления

при указанных температурах характерен для полупроводников. Тривиальными причинами такого поведения образца могут быть изменения типа, сорта и природы носителей заряда.

Ширину запрещенной зоны рассчитывали по формуле:

$$\Delta E = \frac{2kT_1T_2}{0,43(T_2 - T_1)} \cdot \lg \frac{R_1}{R_2}, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, равная $8,6173303 \cdot 10^{-5}$ эВ \cdot К $^{-1}$, R_1 и R_2 – сопротивление при температурах T_1 и T_2 соответственно. Ширина запрещенной зоны (ΔE), рассчитанной по формуле (3), для теллуриата $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ в интервале 413–443 К равна $2,64 \pm 0,13 \cdot 10^{-2}$ эВ и его можно отнести к узкозонным полупроводникам.

Исследование температурной зависимости электросопротивления нового теллуриата гадолиния $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ показало, что данное соединение может обладать полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами. Как правило в керамических сегнетоэлектриках наблюдается тем-

пературная зависимость электрофизических свойств. Аномальные скачки на кривой температурной зависимости электросопротивления соединения свидетельствуют, вероятно, о фазовых переходах второго рода, обусловленных полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами нового двойного теллурида гадолиния [10–12].

Эти переходы, возможно, связаны с катионными перераспределениями, изменениями коэффициентов термического расширения, электропроводности, диэлектрической проницаемости, емкости и эффектами Шоттки, точкой Кюри, сегнетоэлектрическими и антисегнетоэлектрическими переходами и др. [21]. Известно, что скачкообразный переход имеет место, если ему сопутствует возникновение структуры, обеспечивающей аномально быструю трехмерную диффузию катионов [20], поэтому можно утверждать о наличии фазовых переходов у этого соединения.

Заключение. Впервые синтезированы новые теллуриды гадолиния состава $\text{GdMeTeO}_{4,5}$ (Me—Mg, Ca). Рентгенографические характеристики (типы сингонии, параметры элементарной ячейки, рентгеновские и пикнометрические плотности) получены при помощи порошкового дифрактометра Empyrean и специализированных программ Data Collector версии 7.7h и X'Pert HighScore Plus с использованием база данных Crystallography Open Database и PDF-2. Выявлено, что теллуриды кристаллизуются в структурных типах искаженного перовскита. Исследованием температурной зависимости электросопротивления теллурида гадолиния-магния установлено, что соединение может обладать полупроводниковыми свойствами с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 2,64 \pm 0,13 \cdot 10^{-2}$ эВ. Результаты могут быть использованы для синтеза и изучения новых производных теллура и редкоземельных элементов и представляют интерес для электронной технологии. Рентгенографические характеристики новых теллуридов s-, f-элементов являются исходными материалами для включения в фундаментальные банки данных и справочники.

Полученные данные служат основой для проведения дальнейших исследований по термодинамике и электрофизике синтезированных теллуридов.

Список использованных источников

1. Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis / J. Zhu [et al.] // ACS Catal. – 2014. – Vol. 4, № 9. – P. 2917–2940. <https://doi.org/10.1021/cs500606g>
2. A-site perovskite oxides: an emerging functional material for electrocatalysis and photocatalysis / X. Li [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2021. – Vol. 9, № 11. – P. 6650–6670. <https://doi.org/10.1039/d0ta09756j>
3. Unique synthesis, structure determination, and optical properties of seven new layered rare earth tellurite nitrates, $\text{RE}(\text{TeO}_3)(\text{NO}_3)$ (RE = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, and Y) / H. E. Lee [et al.] // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 851. – P. 156855. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom>
4. Experiment and first-principles calculations of $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{TeB}_2\text{O}_{10}$ (A = Pb, Ba): influences of the cosubstitution on the structure transformation and optical properties / M. Wen [et al.] // Inorg. Chem. – 2019. Vol. 58, № 16. – P. 11127–11132. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01693>
5. Tailored fabrication of a prospective acousto-optic crystal TiTe_3O_8 endowed with high performance / W. Lu [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2018. – Vol. 6, № 10. – P. 2443–2451. <https://doi.org/10.1039/c7tc05382g>
6. Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials: second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity / K. M. Ok [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2006. – Vol. 35, № 8. – P. 710. <https://doi.org/10.1039/b511119f>
7. The synthesis and crystal structures of the first rare-earth alkaline-earth selenite chlorides $\text{MNd}_{10}(\text{SeO}_3)_{12}\text{Cl}_8$ (M=Ca and Sr) / P.S. Berdonosov [et al.] // J. Solid State Chem. – 2007. – Vol. 180. – P. 3019–3025. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.08.019>
8. Synthesis and characterization of ammonium potassium tellurium polyoxomolybdate: $(\text{NH}_4)_2\text{K}_2\text{TeMo}_6\text{O}_{22} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with one-dimensional anionic polymeric Chain $[\text{TeMo}_6\text{O}_{22}]^{4-}$ / L. Geng [et al.] // Crystals. – 2021. – Vol. 11, № 4. – P. 375. <https://doi.org/10.3390/cryst11040375>
9. A review of the structural architecture of tellurium oxycompounds / A. G. Christy [et al.] // Mineral. Mag. – 2016. – Vol. 80, № 3. – P. 415–545. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.093>
10. Heat capacity and thermodynamic functions of thulium tellurites in the range of 298.15–673 / K. T. Rustembekov [et al.] // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2016. – Vol. 90, № 2. – P. 263–266. <https://doi.org/10.1134/s0036024416020266>
11. X-ray diffraction and thermodynamic characteristics for tellurite of the composition $\text{Li}_2\text{CeTeO}_5$ / K. T. Rustembekov [et al.] // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2017. – Vol. 91, № 4. – P. 622–626. <https://doi.org/10.1134/S0036024417040252>
12. Thermodynamic and Electrophysical Properties of $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$ / K. T. Rustembekov [et al.] // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2019. – Vol. 93, № 9. – P. 1657–1661. <https://doi.org/10.1134/S0036024419090206>

13. Кивилис, С. С. Техника измерения плотности жидкостей и твердых тел / С. С. Кивилис. – М.: Стандартгиз, 1959. – 192 с.
14. Измеритель RLC (LCR-781): рук. по эксплуатации. – М.: ЗАО «ПриСТ», 2012. – С. 3.
15. Кузнецова, Г. А. Качественный рентгенофазовый анализ: метод. указания / Г. А. Кузнецова. – Иркутск, 2005. – 28 с.
16. Crystallography Open Database [Electronic Resources]. – Mode of access: <http://www.crystallography.net/cod/result.php>. – Date of access: 11.11.2023.
17. Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства двойного теллурида натрия-цинка / К. Т. Рустембеков [и др.] // Изв. Том. политехн. ун-та. – 2009. – Т. 315, № 3. – С. 16–19.
18. Thermodynamics and Electrophysics of New LaCaCuZnMnO₆ Copper – Zinc Manganite of Lanthanum and Calcium / B. K. Kasenov [et al.] // High Temp. – 2022. – Vol. 60. – P. 474–478. <https://doi.org/10.1134/s0018151x22020225>
19. Сегнето-и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю. Н. Веневцев [и др.]. – М.: Химия, 1985. – 255 с.
20. Введение в химию твердофазных материалов / Ю. Д. Третьяков [и др.]. – М.: Наука, 2006. – 399 с.
21. Химическая энциклопедия. – М.: Совет. Энцикл., 1990. – Т. 2. – С. 1110–1111.

References

1. Zhu J., Li, H., Zhong, L., Xiao P., Xu X., Yang X., Li J. Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. *ACS Catalysis*, 2014, vol. 4, no. 9, pp. 2917–2940. <https://doi.org/10.1021/cs500606g>
2. Li X., Zhao H., Liang J., Luo Y., Chen G., Shi X., Sun X. A-site perovskite oxides: an emerging functional material for electrocatalysis and photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, vol. 9, no. 1, pp. 6650–6670. <https://doi.org/10.1039/d0ta09756j>
3. Lee H. E., Jo H., Lee M. H., Ok K. M. Unique synthesis, structure determination, and optical properties of seven new layered rare earth tellurite nitrates, RE(TeO₃)(NO₃) (RE = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, and Y). *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 851, pp. 156855. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom>
4. Wen M., Wu H., Hu C., Yang Z., Pan S. Experiment and First-Principles Calculations of A₂Mg₂TeB₂O₁₀ (A = Pb, Ba): Influences of the Cosubstitution on the Structure Transformation and Optical Properties. *Inorganic Chemistry*, 2019, vol. 58, no. 16, pp. 11127–11132. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01693>
5. Lu W., Gao Z., Wu Q., Tian X., Sun Y., Liu, Y., Tao X. Tailored fabrication of a prospective acousto-optic crystal TiTe₃O₈ endowed with high performance. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, vol. 6, no. 10, pp. 2443–2451. <https://doi.org/10.1039/c7tc05382g>
6. Ok K. M., Chi E. O., Halasyamani P. S. Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials: second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity. *Chemical Society Reviews*, 2006, vol. 35, no. 8, pp. 710. <https://doi.org/10.1039/b511119f>
7. Berdonosov P. S., Olenev A. V., Dolgikh V. A., Lightfoot P. The synthesis and crystal structures of the first rare-earth alkaline-earth selenite chlorides MNd₁₀(SeO₃)₁₂Cl₈ (M=Ca and Sr). *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, vol. 180, pp. 3019–3025. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.08.019>
8. Geng L., Wang Y. Synthesis and characterization of ammonium potassium tellurium polyoxomolybdate: (NH₄)₂K₂TeMo₆O₂₂·2H₂O with one-dimensional anionic polymeric chain [TeMo₆O₂₂]⁴⁻. *Crystals*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 375. <https://doi.org/10.3390/cryst11040375>
9. Christy A. G., Mills S. J., Kampf A. R. A review of the structural architecture of tellurium oxycompounds. *Mineralogical Magazine*, 2016, vol. 80, no. 3, pp. 415–545. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.093>
10. Rustembekov K. T., Dyusekeyeva A. T., Bekturganova A. Z., Kasenov B. K., Makhatova N. A., Fomin V. N. Heat capacity and thermodynamic functions of thulium tellurites in the range of 298.15–673 K. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, vol. 90, no. 2, pp. 263–266. <https://doi.org/10.1134/s0036024416020266>
11. Rustembekov K. T., Bekturganova A. Z. X-ray diffraction and thermodynamic characteristics for tellurite of the composition Li₂CeTeO₅. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017, vol. 91, no. 4, pp. 622–626. <https://doi.org/10.1134/S0036024417040252>
12. Rustembekov K. T., Kasenov B. K., Bekturganova A. Z., Kasymova M. S. Thermodynamic and Electrophysical Properties of La₂SrNiTeO₇. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2019, vol. 93, no. 9, pp. 1657–1661. <https://doi.org/10.1134/S0036024419090206>
13. Kivilis S. S. *Technique for measuring the density of liquids and solids*. Moscow, Standargiz Publ., 1959. 192 p. (in Russian).
14. *MeterRLC (LCR-781). Operation manual*. Moscow, ZAO "PriST", 2012, pp. 3 (in Russian).
15. Kuznetsova G. A. *Methodical instructions*. Irkutsk, 2005. 28 p. (in Russian).
16. *Crystallography Open Database*. Available at: <http://www.crystallography.net/cod/result.php>
17. Rustembekov K. T., Dyusekeyeva A. T., Sharipova Z. M., Zhumadilov Ye. K. X-ray, thermodynamic and electrophysical properties of double sodium-zinc tellurite. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta = News of Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 315, no. 3, pp. 16–19 (in Russian).
18. Kasenov B. K., Kasenova Sh. B., Sagintaeva Zh. J., Kuanyshebekov E. E., Mukhtar A. A., Kakenov K. S. Thermodynamics and Electrophysics of New LaCaCuZnMnO₆ Copper – Zinc Manganite of Lanthanum and Calcium. *High Temperature*, 2022, vol. 60, pp. 474–478. <https://doi.org/10.1134/s0018151x22020225>

19. Venevtsev Yu. N., Politova Ye. D., Ivanov S. A. *Ferroelectric and antiferroelectrics of the barium titanate family*. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 255 p. (in Russian).
20. Tretyakov Yu. D., Putlyayev V. I. *Introduction to the chemistry of solid-phase materials*. Moscow, Nauka Publ., 2006. 399 p. (in Russian).
21. *Chemical Encyclopedia*. Moscow, Soviet Encyclopedia Publ., 1990, vol. 2, pp. 1110–1111 (in Russian).

Информация об авторах

Рустембеков Кенжебек Тусупович – доктор химических наук, академик Казахстанской национальной академии естественных наук, профессор. Карагандинский университет имени академика Е. А. Букетова (ул. Университетская, 28, 100024, Караганда, Казахстан). E-mail: rustembekov_kt@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0853-523X>

Тойбек Айтolkын Аблайкызы – докторант. Карагандинский университет имени академика Е. А. Букетова (ул. Университетская, 28, 100024, Караганда, Казахстан). E-mail: aitoka_95@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8616-5227>

Касенов Булат Кунурович – доктор химических наук, профессор, академик Казахстанской национальной академии естественных наук. Химико-металлургический институт имени Ж. Абишева (ул. Ермекова, 63, 100050, Караганда, Казахстан). E-mail: kasenov1946@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9394-0592>

Митко Стоев – кандидат наук, доцент. Юго-Западный университет «Неофит Рильский» (ул. Ивана Михайлова, 66, 2700, Благоевград, Болгария). E-mail: mstoev@mail.bg; <https://orcid.org/0000-0002-9288-2797>

Information about the authors

Rustembekov Kenzhebek T. – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Academician of Kazakhstan National Academy of Natural Sciences. Karaganda Buketov University (28, Universitetskaya Str., 100024, Karaganda, Kazakhstan). E-mail: rustembekov_kt@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0853-523X>

Toibek Aitolkyn A. – Ph. D. Student. Karaganda Buketov University (28, Universitetskaya Str., 100024, Karaganda, Kazakhstan). E-mail: aitoka_95@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8616-5227>

Kasenov Bulat K. – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Academician of Kazakhstan National Academy of Natural Sciences. Zh. Abishev Chemical Metallurgical Institute (63, Ermekov Str., 100050, Karagandy, Kazakstan). E-mail: kasenov1946@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9394-0592>

Stoev Mitko – Ph. D., Associate Professor. South-West University "Neofit Rilski" (66, Ivan Mikhailov Str., Blagoevgrad, Bulgaria). E-mail: mstoev@mail.bg; <https://orcid.org/0000-0002-9288-2797>