

# АННОТАЦИЯ

диссертация на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе «8D05301 – Химия»

**Тойбек Айтолкын Аблайкызы**

**«Синтез и физико-химические свойства производных теллура некоторых редкоземельных элементов»**

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа направлена на синтез новых полиоксосоединений теллура на основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), теллура и щелочноземельных металлов, а также на комплексное исследование их физико-химических свойств. Синтез теллуридов методом керамической технологии и их исследование с использованием элементного, рентгенографического, квантово-химического, ИК-спектроскопического, калориметрического и электрофизического методов позволили изучить рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства новых соединений и выявить их ценные физико-химические характеристики.

**Актуальность работы.** Исследования физико-химических свойств сложных оксидов перовскитной структуры на основе редкоземельных элементов, щелочных и щелочноземельных металлов показали, что данные материалы обладают уникальными магнитными и электрическими свойствами, а также значительной электрохимической и каталитической активностью. Сложные оксиды перовскитной структуры широко применяются в качестве электродных материалов для твердооксидных топливных элементов, для получения чистого кислорода из воздуха, при создании керамических мембран, а также в новых областях науки и техники - в устройствах спинтроники. Систематические исследования материалов с электрическими свойствами показали, что электрические параметры сложных оксидов определяются не только их сложным химическим составом, но и фазовым составом, а также структурой кристаллической решётки.

Направленный синтез сложных оксидов редкоземельных элементов с легированием теллуrom, щелочно-земельными и d-металлами направлен на снижение их себестоимости, обеспечение относительной доступности и экологической безопасности, а также на придание соединениям ценных свойств, таких как полупроводниковые, сегнетоэлектрические и ферроэлектрические характеристики. Указанные факторы определяют актуальность данного исследования и подчёркивают его значительную научную и практическую значимость.

**Цель исследования:** изучение синтеза и физико-химических свойств бинарных и тройных теллуридов, образующихся в системах  $[Gd_2O_3; Nd_2O_3;$

$\text{Sm}_2\text{O}_3$ ] –  $\text{TeO}_2$  –  $\text{MeCO}_3$  и  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  –  $\text{TeO}_2$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –  $\text{MeCO}_3$  (Me – Mg, Ca, Sr, Ba).

#### **Задачи исследования:**

1. Синтез новых производных теллура редкоземельных элементов в указанных для исследования системах методом высокотемпературной твердофазной реакции;
2. Идентификация состава соединений методом рентгенофазового анализа;
3. Калориметрическое исследование температурных зависимостей теплоемкости образующихся фаз и расчет термодинамических функций;
4. Изучение электрофизических свойств соединений;
5. Определение ценных физико-химических свойств новых производных теллура редкоземельных элементов и выработка рекомендаций по возможностям их применения.

#### **Методы исследования:**

Для достижения цели и задач, поставленных в диссертации, был использован комплекс взаимодополняющих экспериментальных и теоретических методов. 16 новых теллуридов были получены методом высокотемпературного твердофазного синтеза.

Рентгенодифракционные спектры синтезированных соединений были получены с помощью порошкового дифрактометра Empyrean компании PANalytical. Полученные рентгенодифракционные спектры были обработаны с помощью программы X'Pert HighScore Plus, которая обеспечивает количественный фазовый анализ, и фазы были определены. Для определения фазового состава использовались открытая кристаллографическая база данных и база данных PDF-2. Индексирование порошковой рентгеновской дифракции соединений проводилось методом гомологии.

Поверхностная морфология теллуридов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии Mira 3 (TESCAN). Элементный состав микрокомпонентов теллуридов был определен с помощью детектора EDS. Геометрические структурные модели теллуридов были предложены с использованием квантово-химических расчетов и ИК-спектроскопии.

Впервые стандартные теплоемкости бинарных теллуридов неодима и тройных ферротеллуридов лютетия были определены методом динамической калориметрии.

Впервые исследованы электрофизические свойства – температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления бинарных и тройных теллуридов с использованием установки LCR-800 (Taiwan).

Комплекс использованных методов позволил провести всестороннее исследование состава, структуры, рентгенографических, термохимических и электрофизических свойств синтезированных теллуридов.

## **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Синтезированы 16 новых полиоксотеллуридов, состоящих из  $GdMeTeO_{4,5}$ ,  $NdMeTeO_{4,5}$ ,  $SmMeTeO_{4,5}$  и  $LuMeFeTeO_6$  (Me – Mg, Ca, Sr, Ba), методом высокотемпературного твердофазного синтеза. Определены их типы сингонии, параметры кристаллической решетки, объем элементарной ячейки, число формульных единиц, рентгеновская и пикнометрическая плотности. При изменении объема элементарной ячейки ( $V_{эл.яч.}^0$ ) ферротеллуридов  $LuMeFeTeO_6$  в ряду Ca – Sr – Ba наблюдалось вторичное периодическое явление. Установлено, что параметры кристаллической решетки двойных теллуридов неодима, самария и тройных ферро-теллуридов лютетия, включая рентгеновские и объемы элементарных ячеек с высокой точностью соответствуют объемам элементарных ячеек, рассчитанные из  $V_{эл.яч.}^0$  оксидов. Рентгеновские данные показали, что синтезированные двойные и тройные теллуриды кристаллизуются в перовскитном структурном типе. Это было подтверждено определением «фактора толерантности»  $t$  для синтезированных теллуридов ( $t = 0,88-0,96$ ). Квантово-химические расчеты позволили предложить геометрические структурные модели двойных теллуридов и тройных ферро-теллуридов. Исследования с помощью СЭМ показали, что теллуриды можно отнести к наноструктурированным нанокластерам.

1. Впервые методом динамической калориметрии определена изобарическая теплоемкость двойных теллуридов неодима и тройных ферро-теллуридов лютетия в температурном диапазоне 298,15-673 К. Выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости соединений. Наблюдение аномальных отклонений в кривых зависимости  $C_p^0 \sim f(T)$  исследуемых теллуридов, связанных с фазовым переходом II рода, указывает на то, что исследуемые соединения могут обладать уникальными электрофизическими свойствами. Было доказано, что экспериментальные значения стандартных молярных теплоемкостей исследуемых теллуридов с высокой точностью согласуются со значениями, рассчитанными известными термодинамическими методами (Кумока, Ландии, Неймана-Коппа).

2. Впервые в установке LCR-800 в диапазоне температур 293 - 483 К были изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления двойных теллуридов самария, гадолиния, неодима и тройных ферротеллуридов лютетия. Максимумы и минимумы, наблюдаемые на кривых зависимости  $\lg R \sim f(T)$  и  $\lg E \sim f(T)$ , объясняются  $\lambda$ -подобными эффектами, соответствующими фазовому переходу II рода. Были определены температурные коэффициенты электрического сопротивления синтезированных соединений, ширина запрещенных зон ( $\Delta E = 1,04-2,64$  эВ). Полученные данные представляют интерес для электронной и конденсаторной технологии, поскольку исследуемые теллуриды обладают полупроводниковыми и ферроэлектрическими свойствами.

**Характеристики основных результатов исследования.** В результате исследования впервые синтезированы 16 новых производных теллура на основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), теллура и

щелочноземельных металлов. Определены состав, типы сингонии и параметры кристаллической решетки синтезированных двойных теллуридов и тройных ферро-теллуридов редкоземельных элементов. Рентгеновские данные показали, что синтезированные двойные и тройные теллуриды кристаллизуются в перовскитной структурной форме. Это подтверждено определением «фактора толерантности» ( $t$ ) для синтезированных теллуридов. С помощью квантово-химических расчетов предложены геометрические структурные модели теллуридов

Впервые методом динамической калориметрии были определены изобарические теплоемкости теллуридов в диапазоне 298,15-673 К. Наблюдение аномальных отклонений в кривых зависимости  $C_p^0 \sim f(T)$  исследуемых теллуридов, которые приписываются фазовому превращению II рода, указывает на то, что исследуемые соединения могут обладать уникальными электрофизическими свойствами. Доказано, что экспериментальные значения стандартных молярных теплоемкостей исследуемых соединений с высокой точностью совпадают со значениями, рассчитанными известными термодинамическими методами. Рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций  $C_p^0(T)$ ,  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$  в указанном температурном диапазоне.

Впервые изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления синтезированных теллуридов в температурном диапазоне 293-483 К. Эффекты фазового перехода II-рода наблюдались на кривых зависимости  $\lg R \sim f(T)$  и  $\lg E \sim f(T)$ . По ширине запрещенных зон соединений было установлено, что они относятся к полупроводникам.

В целом, полученные результаты позволяют глубже понять закономерности между структурой и свойствами теллуридов и формируют научную основу для целенаправленного синтеза новых функциональных материалов.

#### **Научная новизна работы:**

1. Впервые синтезировано 16 соединений, состава  $GdMeTeO_{4,5}$ ,  $NdMeTeO_{4,5}$ ,  $SmMeTeO_{4,5}$ ,  $LuMeFeTeO_6$  ( $Me - Mg, Ca, Sr, Ba$ );
2. Установлены типы сингонии исследуемых соединений и параметры элементарных ячеек, определены рентгеновские и пикнометрические плотности. Рассчитанные значения фактора толерантности ( $t$ ) показали, что теллуриды имеют перовскитную структуру;
3. Впервые методом динамической калориметрии исследованы теплоемкости теллуридов в диапазоне температур 298,15-673 К;
4. Впервые на примере двойных теллуридов неодима выявлены  $\lambda$ -образные эффекты, наблюдаемые при фазовых переходах II рода в интервале 298,15–673 К на кривых зависимости  $C_p^0 - f(T)$ , и выведены уравнения теплоемкости в виде полиномов с учётом температур фазовых переходов;
5. Рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$  и  $\Phi^{xx}(T)$  в интервале 298,15-673 К на основе

экспериментальных значений теплоёмкости и стандартных значений энтропии, определённых методом ионных инкрементов;

6. Исследование электрофизических свойств теллуридов (диэлектрическая проницаемость, электрическое сопротивление) в диапазоне 293–483 К показало, что синтезированные соединения обладают полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами.

**Важность полученных результатов исследования.**

Результаты, полученные в диссертационной работе, имеют важное научное и прикладное значение для развития областей неорганической химии и материаловедения.

Научная значимость работы характеризуется синтезом новых теллуридов на основе оксидов редкоземельных элементов, теллура и щелочноземельных металлов, определением взаимосвязи между их кристаллической структурой и физико-химическими свойствами. Полученные данные углубляют химию теллуридов и расширяют знания о структурных особенностях соединений этого класса.

Результаты термодинамических и электрофизических исследований обеспечивают научную основу для прогнозирования свойств изучаемых соединений и проведения направленного синтеза. Это, в свою очередь, является важной предпосылкой для проектирования новых материалов.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования синтезированных теллуридов в качестве функциональных материалов. В частности, их диэлектрические и электрические свойства позволяют применять их в электронике, оптоэлектронике, сенсорной технике и энергосберегающих технологиях.

Кроме того, полученные результаты могут быть использованы в преподавании неорганической химии, материаловедения и физической химии в высших учебных заведениях, а также в проведении дальнейших научных исследований.

Таким образом, результаты исследований не только дополняют фундаментальные научные знания, но и служат основой для разработки новых материалов, которые могут быть использованы в современных технологических областях.

**Связь работы с научно-исследовательскими работами и государственными научными программами:** Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом фундаментальных научно – исследовательских работ по теме «Синтез и свойства полифункциональных неорганических соединений (материалов)» на кафедре неорганической и технической химии КарНИУ имени Е.А. Букетова. Эксперименты по изучению электрофизических свойств соединений проводились на базе лаборатории термохимических процессов Химико - металлургического института имени Ж.Абишева.

**Личный вклад автора** заключается в постановке исследовательских задач, непосредственном участии в проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов исследований.

Вклад докторанта в подготовку каждой научной публикации включает проведение обзора литературы, выбор научного журнала, подготовку и оформление статьи, интерпретацию полученных результатов, а также переписку с редакторами и рецензентами журналов. Работы опубликованы в следующих научных статьях:

1. «Synthesis and properties of  $\text{NdMe}^{\text{II}}\text{TeO}_{4.5}$  ( $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Ca, Ba}$ ) tellurites» <https://doi.org/10.59957/jctm.v5.9.i1.2024.18> - целью данной работы был синтез и изучение рентгеновских и электрофизических свойств двойных теллуридов неодима, в частности, новых фаз.

2. «Synthesis and physicochemical properties of new triple lutetium tellurites» <https://doi.org/10.59957/jctm.v60.i5.2025.5> - новые тройные теллуриды лютеция  $\text{LuMeFeTeO}_6$  ( $\text{Me} - \text{Sr, Ba}$ ) были синтезированы методом керамической технологии из оксидов  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , карбонатов  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$ . Методом рентгенофазового анализа были идентифицированы фазы, определены сингонии, параметры элементарной ячейки, рентгеновская и пикнометрическая плотности соединений. Было подтверждено, что теллуриды кристаллизуются в тетрагональной системе в искаженной перовскитной структурной форме. Методом динамической калориметрии в температурном диапазоне 298,15 - 673 К были изучены изобарные теплоемкости теллуридов и выведены уравнения для зависимости  $C_p(T)$ . Были определены стандартные теплоемкости новых теллуридов, что позволило установить фундаментальную константу и подтвердить их соответствие результатам расчетов. Результаты исследования показали, что тройные теллуриды важны для неорганической и физической химии, а также для материаловедения неорганических материалов.

3. «Synthesis, X-ray Diffraction, and Thermodynamic Properties of Ferrotellurite  $\text{LuCaFeTeO}_6$ » <https://doi.org/10.1134/S0036024425700025> - с помощью керамической технологии был синтезирован новый ферротеллурид  $\text{LuCaFeTeO}_6$ , тип сингонии и параметры элементарной ячейки были определены методом рентгенофазового анализа, а элементный состав - методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Изобарическая теплоемкость соединения в диапазоне 298,15-673 К была впервые изучена методом динамической калориметрии, и получено уравнение ее температурной зависимости.

4. «Synthesis and properties of double gadolinium tellurites» <https://doi.org/10.31489/2021Ch3/67-73> - Впервые методом твердофазного синтеза были получены двойные теллуриды гадолиния состава  $\text{GdM}^{\text{II}}\text{TeO}_{4.5}$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$ ). В результате рентгенофазового анализа было установлено, что соединения  $\text{GdSrTeO}_{4.5}$  и  $\text{GdBaTeO}_{4.5}$  кристаллизуются в моноклинной

сингонии, а также определены их структурные параметры. По методу Ландии были оценены их стандартные термодинамические характеристики и рассчитаны температурные зависимости их теплоемкости в диапазоне 298–850 К.

5. «New Samarium Oxotellurites: Synthesis and Characteristic» <https://doi.org/10.31489/2959-0663/2-23-4> - впервые с использованием керамической технологии были синтезированы оксотеллуриды самария  $\text{SmMgTeO}_{4,5}$  и  $\text{SmBaTeO}_{4,5}$  и проведен рентгенофазовый анализ. Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления теллуридов в диапазоне температур 293–483 К, а также рассчитана ширина запрещенной зоны соединений.

6. «Новые оксотеллуриды гадолиния: синтез и характеристика» <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-281-289> - впервые синтезированы новые теллуриды гадолиния составом  $\text{GdMeTeO}_{4,5}$  (Me – Mg, Ca). В результате рентгенофазового анализа определены типы их сингонии, параметры элементарной ячейки и плотности, а также показано, что соединения кристаллизуются в искаженной перовскитной структурной форме. Изучена температурная зависимость электрического сопротивления теллурида гадолиния-магния, установлено, что он обладает полупроводниковыми свойствами, а ширина запрещенной зоны составляет  $\Delta E = 2,64$  эВ.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были обсуждены на следующих международных научно-практических конференциях и опубликованы в материалах конференции:

X-ray study of tellurites of some s - f -elements // Образование и Наука без границ (г. Перемышль, Польша, 2020 г.), Квантово – химическое исследование новых двойных теллуридов самария // VII Международная научно – практическая конференция, посвященная 50 - летию химического факультета и 100 - летию первого декана проф. Р.Г. Омаровой (г. Караганда, 2023 г.), Квантово-химический расчет структуры новых двойных теллуридов гадолиния // VII Международная научно – практическая конференция, посвященная 50 - летию химического факультета и 100 - летию первого декана проф. Р.Г. Омаровой (г. Караганда, 2023 г.), Synthesis and quantum chemical properties of tellurites  $\text{LuMe}^{\text{II}}\text{TeO}_{4,5}$  ( $\text{Me}^{\text{II}}$  – Ca, Sr, Ba) // Эффективные инструменты современных наук (г.Прага, Чехия 2024 г.), Синтез и рентгенографические характеристики новых оксотеллуридов европия // Международная научно – практическая конференция «Руханияттағы ғұлама ғалымның рөлі», посвященная 125-летию академика Каныша Сатпаева (г.Караганда, 2024 г.), 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. (г.Караганда, 2025 г.), Синтез, рентгеновские и термохимические характеристики некоторых оксосоединений теллура s - f-элементов //

Международная научно-практическая конференция, посвященная 100-летию академика Е. А. Букетова «Е.А.Бөкетовтің ғылыми көкжиектері» (г.Караганда, 2025 г.), Рентгенофазовое и квантово-химическое исследование диспрозий-магниевого двойного теллурида //Международная научно-практическая конференция, посвященная 100-летию академика Е. А. Букетова «Е.А.Бөкетовтің ғылыми көкжиектері» (Караганда г., 2025 г.), Synthesis and physicochemical properties of tellurites of some s-f elements // Материалы XXIII международно – практической конференции «Будущие исследования – 2026» (г. София, Болгария, 2026 г).

**Публикации.** Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 14 изданиях, в том числе 6 статей индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus и 8 статей и тезисы докладов в материалах международных научно-практических конференций.