«Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университеті»
коммерциялық емес акционерлік қоғамы

ӘӨЖ 546.244:65 Қолжазба құқығында

ТОЙБЕК АЙТОЛҚЫН АБЛАЙҚЫЗЫ

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

8D05301 – Химия білім беру бағдарламасы бойынша

философия докторы (PhD)
дәрежесін ізденуге ұсынылған диссертация

Ғылыми кеңесшілері
химия ғылымдарының докторы,
профессор,
Рустембеков К.Т.

химия ғылымдарының докторы,
профессор
Бакибаев А.А.
(Ресей Федерациясы)

Қазақстан Республикасы
Қарағанды, 2026

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР..... 4
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР..... 5
КІРІСПЕ..... 6
1 s –, d – ЖӘНЕ f – ЭЛЕМЕНТТЕРІНІҢ ОКСИДТЕРІ НЕГІЗІНДЕГІ ТЕЛЛУРИТТЕР ТУРАЛЫ..... 13
1.1 Күрделі оксидті қосылыстар: қасиеттері, қолданылуы..... 13
1.2 Араласметалдар теллуриттері: синтезі, қасиеттері, құрылысы..... 17
1-бөлім бойынша қорытынды..... 29
2 СИРЕК ЖЕР – СІЛТІЛІК - ЖЕР МЕТАЛДАРЫ ТЕЛЛУРИТТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ, ЭЛЕМЕНТТІК, РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ, КВАНТТЫ – ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ИҚ – СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУЛЕРІ..... 30
2.1 СЖЭ – сілтілік - жер металдарының қос және үштік теллуриттерінің синтезі..... 30
2.2 СЖЭ және s-, s - d – металдары теллуриттерінің рентгенографиясы.. 33
2.3 Синтезделген теллуриттердің элементтік, квантты – химиялық және ИҚ-спектроскопиялық зерттеулері..... 48
2-бөлім бойынша қорытынды..... 62
3 СИРЕК ЖЕР ЭЛЕМЕНТТЕРІ ҚОС ТЕЛЛУРИТТЕРІНІҢ, ҮШТІК ФЕРРО – ТЕЛЛУРИТТЕРІНІҢ ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҚТАРЫН КАЛОРИМЕТРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ..... 64
3.1 Тәжірибе әдістемесі..... 64
3.2 $NdCaTeO_{4,5}$ және $NdBaTeO_{4,5}$ қос теллуриттерінің жылу сыйымдылықтары және термодинамикалық функциялары..... 68
3.3 298,15 – 673 К аралығында $LuMeFeTeO_6$ (Me – Ca, Sr, Ba) үштік ферро – теллуриттерінің жылу сыйымдылықтары және термодинамикалық функциялары..... 72
3-бөлім бойынша қорытынды..... 78
4 СИНТЕЗДЕЛГЕН ТЕЛЛУРИТТЕРДІҢ ЭЛЕКТРОФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ..... 80
4.1 Тәжірибе әдістемесі..... 80
4.2 $SmMgTeO_{4,5}$ және $SmBaTeO_{4,5}$ қос теллуриттерінің электрофизикалық қасиеттері..... 83
4.3 Гадолиний – магний қос теллуритінің электрофизикалық қасиеттері..... 86
4.4 $NdMeTeO_{4,5}$ (Me – Ca, Ba) теллуриттерінің электрофизикалық қасиеттері..... 87
4.5 $LuMeFeTeO_6$ (Me – Mg, Ca, Sr) ферро-теллуриттерінің электрофизикалық қасиеттері..... 90
4-бөлім бойынша қорытынды..... 95
ҚОРЫТЫНДЫ..... 97
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ..... 99

ҚОСЫМША А – Енгізу актісі..... 107

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Бұл диссертацияық жұмыста келесі стандарттарға сілтеме жасалған:

Аспаптар мен жабдықтар:

ГОСТ 24104. Жалпы мақсаттағы зертханалық таразылар (ең жоғары өлшеу шегі 200 г болатын 2-ші дәлдік класы).

ГОСТ 28498-90; 4-89. Термометр 4-Б2.

ТУ 25-05-1565-74. Жалпы мақсаттағы дифрактометр – ДРОН 2.0.

ТУ 25-2477. ПУ 1. 471. 013. ТУ-91. Жылу сыйымдылықты өлшейтін сериялық құрылғы ІТ-С-400.

ТС-16А. Термостат (Т=(20±1)°С).

LCR – 800. Құрылғы.

ГОСТ Р. МЭК 61010-2-010-99 ГОСТ Р. 51350-99. Зертханалық пеш «SNOL».

Ыдыстар мен реактивтер:

ГОСТ 22524-77. Шыны пикнометрлер (сыйымдылығы 1 $см^3$).

ГОСТ 29228-91 (ИСО 835-2-81). Пипеткалар (сыйымдылығы 1 и 2 $см^3$).

ГОСТ 25336. Сүзгі.

ГОСТ 9117-73. Алунд тигельдер.

ТУ 25-07-11-0075. Агат ступкасы.

ГОСТ 12026-76. Зертханалық сүзгі қағазы.

ГОСТ 6709. Дистильденген су.

ГОСТ 5789-78. Толуол.

ГОСТ/ТУ 6-09-1879-71. Тетрабромэтан.

ГОСТ 17299-78. Жоғары сапалы техникалық этил спирті.

ГОСТ 6419-78. $MgCO_3$.

ГОСТ 4530-76. $CaCO_3$.

ГОСТ 2821-75. $SrCO_3$.

ГОСТ 4158-80. $BaCO_3$.

ТУ 6-09-1401-71. TeO_2.

ТУ 48-4-200-72. Gd_2O_3.

ГОСТ 23652-79.Nd_2O_3.

ГОСТ 48-198-81. Sm_2O_3.

ГОСТ 19609.3-89. Lu_2O_3.

ГОСТ 4173-77. Fe_2O_3.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

РФА	-	рентгенфазалық анализ
Empyrean	-	көпфункционалды рентгендік дифрактометр
Z	-	формулалық бірліктер саны
I/I_0	-	дифрактограмманың салыстырмалы қарқындылығы
hkl	-	элементар ұяшықтың жазықтық индексі
$10^4/d^2$	-	жазықтық аралық квадраттың кері шамасы
к.с.	-	координациялық сан
ер. т.	-	Ерітінді
х. т.	-	химиялық таза
а. ү. т.	-	анализ үшін таза
$V^0_{эл.\ ұяш.}$	-	элементар ұяшық көлемі
$\rho_{ренг.}$	-	рентгендік тығыздық
$\rho_{пикн.}$	-	пикнометрлік тығыздық
δ	-	орташа квадраттық ауытқу
Δ	-	қатенің кездейсоқ құрамдас бөлігі
СЖЭ	-	сирек - жер элементі
Me^I	-	сілтілік-металл
Me^{II}	-	сілтілік-жер металы
ИҚС	-	инфра-қызыл спектроскопия
СЭМ	-	сканерлі электрондық микроскоп
ИТ-С-400	-	жылу сыйымдылықты өлшеуіш сериялық қондырғы
C^0_p (298, 15)	-	стандартты жылу сыйымдылық
ΔH^0 (298,15)	-	стандартты энтальпия
ΔG^0 (298,15)	-	стандартты Гиббс энергиясы
C	-	электрсыйымдылық
R	-	электрлік кедергі
ε	-	диэлектрлік өткізгіштік

КІРІСПЕ

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. Теллуридтерді 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 теллуриттердің 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 теллурит 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 теллуриттердің беткі морфологиясы түсірілді. EDS детекторы көмегімен теллурит микрокомпоненттерінің элементтік құрамы анықталды. Квантты-химиялық есептеулер және ИҚ-спектроскопия әдістерімен теллуриттердің геометриялық құрылымдық модельдері ұсынылды.

Алғаш рет динамикалық калориметрия әдісімен неодим қос теллуриттерінің және лютеций үштік ферротеллуриттерінің стандартты жылу сыйымдылықтары анықталды.

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

Қолданылған әдістер кешені синтезделген теллуриттердің 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 ($V^0_{эл.ұяш.}$) 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 $V^0_{эл.ұяш.}$ 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 наноқұрылымды 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~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~f (T) және lgE~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 (ΔE = 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 теллуриттерінің және үштік ферро-теллуриттерінің құрамы, сингониялық түрлері мен кристалдық тор параметрлері анықталды. Рентгендік деректер синтезделген қос және үштік теллуриттердің перовскиттік құрылымдық типте кристалданатынын көрсетті. Ол синтезделген теллуриттер үшін «толеранттылық факторы» (t)-ны анықтаумен дәлелденді. Квантты–химиялық есептеулер арқылы теллуриттердің геометриялық құрылымдық модельдері ұсынылды.

Алғаш рет 298,15-673 К аралығында динамикалық калориметрия әдісімен теллуриттердің изобаралық жылу сыйымдылықтары анықталды. Зерттелген теллуриттердің C_p^0~f (T) тәуелділік қисықтарында II – текті фазалық түрленуге жататын аномальы 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 $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $Ф^{xx}(T)$ термодинамикалық функцияларының температуралық тәуелділіктері есептелді.

Алғаш рет 293-483 К температура аралығында синтезделген теллуриттердің диэлектрлік өткізгіштігі мен электрлік кедергісінің температуралық тәуелділіктері зерттелді. lgR~f (T) және lgE~f (T) тәуелділік қисықтарында II–текті фазалық түрлену эффектілері байқалды. Қосылыстардың тыйым салынған аймақтарының енінің мәні бойынша олардың жартылай өткізгіштрге жататыны анықталды.

Жалпы алғанда, алынған нәтижелер теллуриттердің 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 теллуриттердің перовскиттік құрылымды екендігін көрсетті;

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

4) алғаш рет неодим қос теллуриттері 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 $S^o(T)$, $H^o(T) - H^o(298,15)$ және $Ф^{xx}(T)$ термодинамикалық функцияларының температуралық тәуелділіктері есептелді;

6) 293 – 483 К аралығында теллуриттердің 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 теллуриттердің синтезделуі, олардың кристалдық құрылымы мен физика-химиялық қасиеттері арасындағы өзара байланыстардың анықталуымен сипатталады. Алынған

деректер теллуриттер 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 теллуриттердің 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 жоспармен 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 $NdMe^{II}TeO_{4.5}$(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 фазалардың рентгенографиялық және электрофизикалық қасиеттерін синтездеу және 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, біз фазаларды анықтадық және қосылыстардың сингония түрлерін, элементар ұяшық параметрлерін, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтарын анықтадық.

Теллуриттердің тетрагональды жүйеде бұрмаланған перовскиттік құрылымдық типте кристалданатыны расталды. 298,15 - 673 К температура диапазонында динамикалық калориметрия әдісін қолдана отырып, біз теллуриттердің изобаралық жылу сыйымдылықтарын зерттеп, $C_p(T)$ тәуелділігі үшін теңдеулер шығардық. Жаңа теллуриттердің стандартты жылу сыйымдылығы анықталды, бұл іргелі тұрақтыны 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 жылусыйымдылығы 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 қос гадолиний 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 жылусыйымдылықтарының 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 жаңа гадолиний 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 $\Delta E = 2{,}64 \pm 0{,}13 \cdot 10^{-2}$ 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 (Польша), 2020).

Квантово-химическое исследование новых двойных теллуритов самария // 7-я международная научно-практическая конференция, посвященная 50-летию химического факультета и 100-летию первого декана проф. Р.Г. Омаровой (Қарағанды, 2023).

Гадолиний жаңа қос теллуриттерінің құрылымын квантты – химиялық есептеу // 7-я международная научно-практическая конференция, посвященная 50-летию химического факультета и 100-летию первого декана проф. Р.Г. Омаровой (Қарағанды, 2023).

Synthesis and quantum chemical properties of tellurites $LuMe^{II}TeO_{4.5}$ (Me^{II} – Ca, Sr, Ba) // Эффективные инструменты современных наук (Прага, 2024).

Синтез и рентгенографические характеристики новых оксотеллуритов европия // Международная научно-практическая конференция «Руханияттағы ғұлама ғалымның рөлі», посвященная 125-летнего юбилея академика Каныша Сатпаева (Қарағанды, 2024).

Synthesis and properties of polyfunctional inorganic compaunds (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, 2025),

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, 2025).

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, 2025).

Synthesis and physicochemical properties of tellurites of some s-f elements // Материалы 23-й международно-практической конференции «Будущие исследования – 2026» (София, 2026).

Жарияланымы. 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.

Жұмыстың құрылымы және көлемі: Диссертация кіріспеден, 4 бөлімнен, қорытындыдан, 124 пайдаланылған әдебиеттер тізімінен, қосымшадан тұрады. 26 кесте, 39 сурет беріліп, 106 бет көлемінде баяндалған.

1 s –, d – ЖӘНЕ f – ЭЛЕМЕНТТЕРІНІҢ ОКСИДТЕРІ НЕГІЗІНДЕГІ ТЕЛЛУРИТТЕР ТУРАЛЫ

1.1 Күрделі оксидті қосылыстар: қасиеттері, қолданылуы

Еліміздің қазіргі заманғы ғылыми-техникалық дамуы нақты физикалық-химиялық қасиеттері әртүрлі жаңа материалдарды жасауды талап етеді. Мұндай материалдар жақсы анықталған диэлектрлік, оптикалық, жартылай өткізгіштік, асқын өткізгіштік және басқа қасиеттерге ие болуы керек. Түрлі синтез әдістерін қолдану жартылай өткізгіш құрылғыларды, асқын өткізгіш материалдарды, оптикалық кванттық генераторларды, көп доменді ферроэлектриктер мен көп компонентті люминофорларды жасауға мүмкіндік берді. Әртүрлі салаларда, әсіресе жоғары температура жағдайында сенімді жұмыс істейтін, химиялық жағынан берік әрі отқа шыдамды материалдар әрқашан зерттеушілер назарын аударып келеді. Дәл осы себеппен ғалымдар соңғы кезде күрделі металл оксидтеріне, карбидтерге, нитридтерге және силицидтерге барған сайын жиі назар аударуда. Осы орайда ферриттер, цирконаттар, титанаттар, ванадаттар, ниобаттар сынды күрделі оксидті жүйелердің алдағы уақытта зор перспективасы бар екені айқын көрініп тұр. Қазіргі ғылым мен техника катализатор, электрод, композициялық элемент және өзге де мақсаттарда қолданылатын материалдарға қатаң талаптар қоюда. Заманауи нано- және биотехнология саласы наноқұрылымды металл оксидтері негізінде көп функциялы материалдар шығаруды қолға алып, олардың синтезі үшін тиімді өндірістік тәсілдер ойлап табуды міндеттейді. Бүгінгі технологиялық деңгей композициялық материалдар, керамика және олар негізіндегі жабындарды дайындау температурасын елеулі түрде төмендету үшін аталған қосылыстарды жоғары дисперсті күйінде шығаруды қажет етеді. Алуан түрлі бірегей сипаттамалары бар материалдар жасау мақсатында нанобөлшектердің синтездеу жолдарын өңдеу керек. Көптеген ғалымдар осындай синтез тәсілдері алынатын өнімнің дисперсиясын, морфологиясын және басқа да параметрлерін бақылап отыруға мүмкіндік беретініне сенімді. Бұл мәселе прекурсорларды даярлаудың алғашқы кезеңінен бастап соңғы өнім алынғанға дейінгі бүкіл жол бойы шешімін табуды талап ететіні анықталды. Синтезделген өнімнің сапалық көрсеткіштері көп жағдайда таңдалған композициялық синтез тәсіліне тікелей тәуелді болады. Синтез жолын таңдағанда зерттеушілер алынатын өнімнің қандай сипаттамаларға ие болуы керектігін ескереді, ал бұл сайып келгенде оның қолданылу аясын белгілей алады. Күрделі оксидті материалдардың түзілу заңдылықтарын терең түсіну және олардың ерекше қасиеттерінің қалай көрініс беретінін білу қажетті параметрлері бар материалдар жасау жұмысында аса маңызды болып табылады [1].

Соңғы жылдарда сирек жер элементтері, сілтілік металдар, сілтілік жер металдары мен перовскит құрылымына ие өтпелі элементтер негізіндегі күрделі оксидтердің физика-химиялық табиғатын зерттеуге деген ынта қайтадан жанданды. Мұның астарында осы материалдардың ерекше магниттік және электрлік қасиеттері, сонымен қатар олардың айтарлықтай электрохимиялық

және катализдік белсенділігі жатыр. Перовскит құрылымды күрделі оксидтерді мамандар қатты электролитті отын элементтерінде электрод материалы ретінде, ауадан таза оттегі бөліп алуға арналған керамикалық мембраналар жасау барысында, сондай-ақ спинтроника сияқты ғылым мен техниканың жаңа бағыттарындағы құрылғыларда кеңінен пайдаланып жүр [2-7].

Перовскит тектес құрылымды қосылыстар қазіргі кезде зерттеушілер арасында ерекше қызығушылық тудыруда, оның басты себебі олардың физика-химиялық қасиеттерінің алуандығында. Перовскит типті (ABO_3) көп компонентті кешенді оксидтерді мамандар электрохимиялық құрылғылардан бастап катализаторларға, оттегі мембраналарына және сенсорларға дейінгі кең ауқымда электрод ретінде қолдануда. Перовскит типті оксидтер өздерінің табиғаты бойынша балқу температурасы жоғары екі не одан көп қарапайым оксидтен құралған қосылыстар. Зерттеушілер екі қосалқы тордағы компоненттерді ішінара ауыстыра отырып, осындай қосылыстардың құрамын түрлендіреді, ал бұл практикалық мақсаттарға қажетті физикалық-химиялық сипаттамалар жиынтығы бар материалдар алуға жол ашады. Шолу сипатындағы мақалаларда [8, 9] авторлар әртүрлі морфологиядағы перовскит тектес оксидтерді алу жолдарын, оларды сипаттаудың негізгі тәсілдерін, гетерогенді катализде пайдалану тәжірибесін талдаған, сонымен бірге А-сайтты перовскит тектес оксидтерді жаңа функционалдық материал ретінде қолданудағы жетістіктер мен фотокатализ мәселелерін қарастырған.

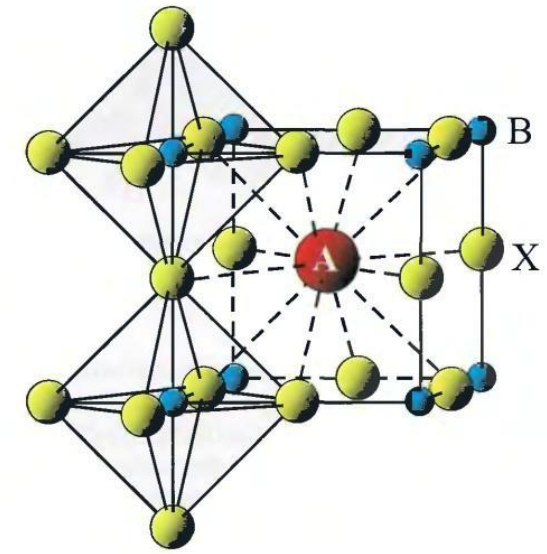
Қазіргі таңда ABO_3 және A_2BO_4 перовскиттік құрылымды (мұндағы А позициясында СЖЭ және/немесе СЖЭ, ал В позициясында Cu, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni орналасады) күрделі оксидтер технологияның түрлі салаларында қолдану мүмкіндігі зор болғандықтан көптеген зерттеу топтарының назарына ілікті. Атап айтар болсақ, синтездеу процесінің қарапайымдылығы, қасиеттерін реттеу мақсатында алмастырғыш пен легирлеуші элементтердің кең тізімін енгізе білу мүмкіндігі перовскит оксидтерін электрокатализ [10] және гетерогенді катализ [11] салаларында кеңінен таратты. Айта кеткен жөн, бұл материалдар тотықтырғыш орталар мен жоғары температураға төтеп бере алады, жоғары электр өткізгіштік көрсетеді, оттегі асты торының қозғалғыштығы жақсы, сондықтан мамандар оларды CO_2 лазерлерінің катодтары, отын элементтерінің электродтары, оттегі мембраналары, магниторезисторлар және пайдаланылған газдарды жағу катализаторлары ретінде белсенді пайдаланып келеді.

Қазіргі таңда технологиялық прогреспен бірге осы материалдар негізінде қажетті сипаттамалары бар жаңа қосылыстар мен материалдар жасау мәселесі күн санап маңызды бола түсуде. Осындай заттардың қатарында қарапайым және күрделі оксидтер ерекше орынға ие.

Перовскит тектес құрылымдағы функционалдық оксидтер зерттеушілерді қатты қызықтыруда, себебі олар болашағы зор функционалдық материалдар қатарына жатады: тотығу реакцияларына арналған гетерогенді катализаторлар; оттегіні іріктеп өткізетін мембраналарға қажетті материалдар; қатты оксидті отын элементтерін қоса, жоғары температуралы электрохимиялық құрылғыларға

арналған электродтар; жартылай өткізгіш пен ферроэлектрлік қосылыстар және тағы басқалар [12, 13].

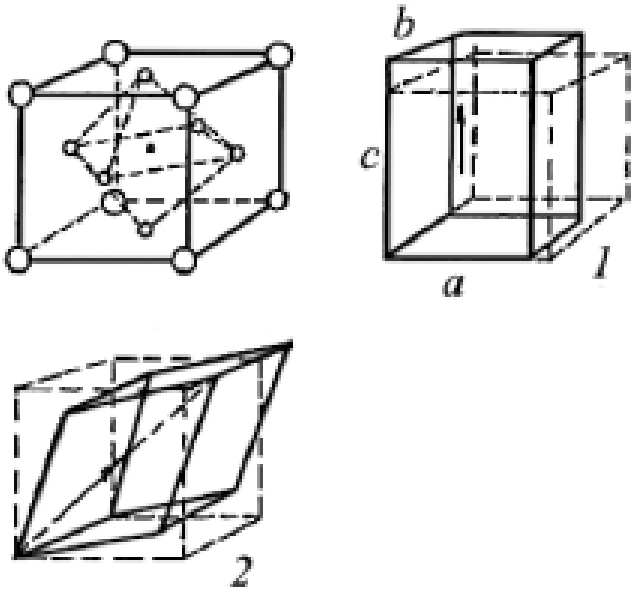
Перовскиттер ABX_3 жалпы химиялық формуласы бар күрделі оксидтер класына жатады. Тұрақты, бұрмаланбаған перовскит құрылымында А типті катиондар әдетте В типті катиондардан үлкенірек және шамамен Х типті аниондармен бірдей болады. 1-суретте көрсетілген перовскиттік құрылымда А типті катиондар кубоктаэдрлік координацияда 12 анионмен қоршалған, ал В типті катиондар 6 анионмен қоршалған және октаэдрлік координацияда болады. Х типті аниондар екі В типті катионмен және төрт А типті катионмен қоршалған. Бұл идеалды перовскит кристалдық құрылымы P_m-3_m тобына жатады. Кубтық перовскит $SrTiO_3$ құрылымы бойынша осы модельге ең жақын [14, 15].



Сурет 1 – В ионының октаэдрлік координациясын және А ионының кубоктаэдрлік координациясын көрсететін перовскит құрылымының фрагменті

Перовскит құрылымын бейнелеу үшін әдетте В типті металл иондары негізінде текше Р ұяшығы таңдалады, онда А типті металл иондары бірлік ұяшықтың ортасында, ал аниондар, мысалы, оттегі иондары оның әрбір жиектерінің ортасында орналасады.

Перовскит құрылымдық түріне әдетте әртүрлі типтегі кішігірім құрылымдық бұрмалануларды көрсететін қосылыстар кіреді. Перовскит құрылымы бар кристалдардың көпшілігі төменгі симметриямен кристалданады, текше құрылымын тиімді түрде бұрмалайды. Перовскит құрылымы бар оксидтердің текше фазалардан басқа тетрагональды, алтыбұрышты, орторомбты және моноклинді фазалары белгілі (2-сурет).



Сурет 2 – Кубтық перовскиттің бірлік ұяшығы және оның (1) тетрагональды және (2) ромбтық фазаларға өту кезіндегі деформациялары

Мұндай қосылыстар қалыпты құрылымның негізгі сипаттамаларын, ең алдымен олардың шыңдарында байланысқан BO_6 октаэдрлерінің үш өлшемді қаңқасының болуын сақтауы керек. Октаэдрлердің өздерінің немесе олардың шеңбердегі өзара орналасуының бұрмалануы аз болуы керек [16-18].

Сегнетоэлектриктер мен сегнетоэластиктер бұрмаланған перовскит құрылымы бар қосылыстардың үлкен тобын білдіреді. Мұндай қосылыстардағы құрылымдық бұрмаланулар жоғары поляризацияланатын оттекті ортада орналасқан жоғары зарядты катиондардың октаэдрдің центрінен a, b, c трансляция векторлары бойымен негізгі бағыттардың біріне ығысуынан болады. Егер бұл иондардың барлық октаэдрлердегі орын ауыстырулары параллель болса, бұрмаланған құрылымдар тетрагональды, орторомбты және ромбоэдрлік симметриялы полярлық кеңістік топтарына жатады. Фазалық түрлендірулер нәтижесінде катиондардың текше тор үшін өте қолайлы позициялардан ығысуы перовскит кристалдарында ферроиктер қасиеттерінің пайда болуына әкеледі (стихиялық поляризация және өздігінен деформация). Перовскит құрылымында орналасқан жоғары зарядты иондар ферроэлектрлік қасиеттердің пайда болуына тікелей ықпал етеді, сондықтан оларды ферроактивті иондар деп атау қалыптасқан [19, 20]. Сегнетоактивті иондар қатарына толтырылмаған d-қабықшалары бар өтпелі металл иондары жатады, мәселен Ti^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, W^{6+}. Жоғарыда айтып өткеніміздей, бұрмаланбаған перовскиттік құрылымда А типті катиондардың мөлшері Х типті аниондардың өлшемімен сәйкес келуі тиіс, мұндай жағдайда кристалдық симметрия $P_mЗ_m$ куб кеңістік тобына сәйкес келеді.

Перовскит тектес кристалдар техникада пайдалануға жарамды бірнеше электрлік сипаттамаларға ие [21, 22]. Перовскиттердің электр өткізгіштігі зат сипатына қарай ерекшеленеді. Перовскиттердің бірқатарын диэлектриктер ретінде қолданса, басқалары металдық өткізгіштік қасиет көрсетеді, дегенмен перовскиттердің басым көпшілігі жартылай өткізгіштер тобына жатады. Басқа да

қосылыстар сияқты перовскиттердің электрлік қасиеттері олардың иондарының сыртқы электрондарымен анықталады, бұл электрондар жеке атомдық позицияларда тұрақтала алады немесе ұжымдық сипатта бола алады. Белгілі бір аймақта орналасқан электрондар өздігінше магниттік моментке ие болғандықтан, перовскиттердің электрлік және магниттік қасиеттері бір-бірімен өзара тығыз байланысты. Сирек жер иондары мен өтпелі металл иондарын бір құрылымда ұштастыратын перовскиттер электрлік қасиеттерінің ерекше көптүрлілігімен ерекшеленеді.

Кейбір перовскиттерді жоғары температуралы отын элементтерінде де қолдануға болады [23-25]. Бірақ бұл жолда электролиттің омдық кедергісін азайту және электродтарды қыздыруға кететін энергияны үнемдеу сынды нақты кедергілерді жеңу керек. Мысалы, стронциймен легирленген кейбір кобальтиттер иондық та, электрондық та өткізгіштікке қабілетті, сондықтан оларды электролит бетіндегі жұқа қабықша түрінде катод ретінде тиімді пайдалануға болады. Мұндай катодтар тіпті жоғары ток режімінде де жұмыс істей алады. Алайда осы артықшылықтарымен қатар бұл материалдың жылу кеңею коэффициенті өте жоғары, ал катод пен электролит арасындағы осы сәйкессіздік температура бірнеше рет ауысатын отын элементтерінде оны қолдануды мүмкін етпейді. Сол себепті зерттеушілер сутегілік және жоғары температуралы отын элементтерінде оттегі иондары мен электрондар үшін мембрана қызметін атқара алатын перовскит негізіндегі жаңа материалдар іздеуді жалғастыруда [26, 27]. Перовскиттердің тағы бір маңызды ерекшелігі олардың А және В позицияларында көптеген изоморфты алмастыруларға төтеп беру қабілеті. Перовскит құрылымы әртүрлі валенттік күйдегі элементтердің көптеген түрін өз ішіне сыйдырады, ал бұл зерттеушілерге осы материалдардың химиялық дизайнын жоспарлауға мүмкіндік береді. Дәл осы себеппен қазіргі кезде перовскит құрылымды жаңа материалдар белсенді түрде әзірленіп жатыр.

1.2 Араласметалдар теллуриттері: синтезі, қасиеттері, құрылысы

Көптеген жүйелердің ішінен сирек жер элементтері (СЖЭ) мен теллур қатысатын оксидті жүйелер ерекше орын алады. Зерттеушілердің бұларға деген қызығушылығы теллурдың жалғыз электрон жұбының стереохимиялық белсенділігінен, сонымен бірге теллур оксоқосылыстарының жартылай өткізгіштік пен сегнетоэлектрлік қасиеттер көрсетуінен және сызықты емес оптикалық материалдар қатарына жататындығынан туындайды [28, 29].

Айта кету керек, кейбір араласметалдар теллуриттерінің синтезі және сипаттамасы сирек жер элементтерінің қатысуынсыз [30, 31] сипатталған. СЖЭ бинарлы теллуриттері ерекше қызығушылық тудырады, олардағы қымбат сирек жер элементтері ішінара арзанырақ металдармен (сілтілік және сілтілік жер металдары) ауыстырылады. Осындай электрлік және магниттік қасиеттерге ие мұндай теллуриттерді өндіру үнемді және қолжетімді болар еді.

Заманауи технологиялар белгілі бір қасиеттері бар материалдарға, әсіресе жартылай өткізгіштік қасиеттеріне үнемі өсіп келе жатқан талаптарды қояды.

Түсті металлургия мен химия өнеркәсібінің жанама өнімдерінің ішінде теллур соңғы жылдары ерекше маңызға ие болып жатыр, автоматика, телемеханика, жартылай өткізгіштер өндірісі және т.б. салаларда пайдаланылып, қолданыс аясы кеңіді.

Жалпы алғанда, теллур табиғатта микроэлемент түрінде кездеседі. Ол ауыр түсті металдардың сульфидті кендерінің құрамы үшін аса маңызды компонент болып танылды. Кендер мен концентраттарды технологиялық тұрғыдан қайта өңдегенде теллур аралық өнімдерде жинала береді: металлургия мен күкірт қышқылы өндірісіндегі күйдіру пештерінен шыққан шаңдар мен шламдар, қорларды күйдіру нәтижесінде балқыту пештері мен конвертерлерден бөлінген шаңдар, сол сияқты анодты және концентраттарды қайта өңдеу кезінде түзілген шламдар. Теллур бар материалдарды өңдеп одан таза теллур бөліп алу тәсілдері сол материалдардың химиялық және фазалық құрамына, сондай-ақ ішіндегі басқа ілеспе металдардың мөлшеріне тікелей байланысты [32].

Теллур оттегімен әрекеттескенде 5 түрлі оксид түзеді: TeO, TeO_2, TeO_3, Te_2O_5, Te_4O_9. Соңғы деректерге сүйенсек, TeO тек газ фазасында ғана кездеседі, сырт түрі күңгірт, ал атмосферадағы оттегімен оңай әрекеттесіп TeO_2 дейін тотығады. Теллур диоксиді TeO_2 екі кристалдық формада кездеседі: сары түсті орторомбты форма жоғары қысым жағдайында пайда болады (теллурит минералы), ал түссіз тетрагональды форма парателлурит минералы деп аталады. Екі модификацияда да теллурдың координациялық саны тригональды бипирамиданың 4 төбесіне сәйкес келеді, бұл Te – O байланысының коваленттік сипатын көрсетеді.

Теллур (IV) оксиді оптоэлектроника, акусто-оптикалық және электрооптикалық түрлендіргіштер саласында сұранысқа ие материал. Құрылымы жоғары дәрежеде жетілген, қажетті қасиеттері бар ірі кристалдар өсіру үшін бастапқы шикізат ретінде элементарлық теллур қоспасынсыз, тазалығы кемінде 99,999 масс.% болатын жоғары таза TeO_2 қолдану керек. Мұндай сападағы материалды қазіргі кезде мамандар элементтік теллурды азот қышқылымен тотықтырып ерітіндіге көшіреді, содан соң тұз қышқылы ортасында қайта кристалдау арқылы алады. Қалдық селен мөлшері 10^{-3} масс.%-дан аз жоғары таза теллур алу, өз кезегінде, біршама күрделі міндет болып табылады [33]. Жоғары таза теллур (IV) оксидін алудың бұл әдісі көп еңбекті қажет етеді және жоғары таза минералды қышқылдардың көп мөлшерін тұтынуды және кәдеге жаратуды қажет ететін сұйық қалдықтардың баламалы мөлшерін қалыптастыруды талап етеді. Бұл зерттеудің мақсаты сұйық тотықтырғыштарды қолданбау және қайта кристалдану сатысын жоймай TeO_2 синтездеу әдісін жасау болды.

TeO_2 оксиді – ішінара тотықсызданғанда сары түске айналатын ақ кристалды қатты зат. Оның тығыздығы 6,02 г/см^3. Ол 733°С-та еріп, қою қызыл түсті ерітінді түзеді. Оның қайнау температурасы 1260°С, ыдырамайды. Ол суда ерімейді, сілтілермен әрекеттескенде теллуриттер түзеді, аммиак немесе сілтілі металл карбонат ерітінділерімен әрекеттеспейді [34].

Теллур триоксидін α-TeO_3 - H_6TeO_6 қышқылын концентрлі күкірт қышқылының қатысуымен оттегі атмосферасында сусыздандыру арқылы алынады. Бұл сары түсті ұнтақ, тығыздығы 5,06 г/см^3. Оған суық су мен сұйылтылған сілтілер әсер етпейді, бірақ ол күшті тотықтырғыш ретінде әрекет ете алады.

α-TeO_3 оксиді құрылымы бойынша FeF_3 қосылысына ұқсас, яғни үш өлшемді құрылымды құрайтын төбелері біріктірілген TeO_6 октаэдрінен тұрады [35]. TeO_3 бір инертті модификацияға ие, β – TeO_3, ол кристалдану кезінде түзіледі [35, p. 277-280]. β – TeO_3 – құрылымы орторомбты, тығыздығы 6,25 г/см^3 сұр түсті кристалды зат. 400°C дейін қыздырғанда TeO_2-ге дейін ыдырайтын сары түсті Te_2O_5 түзіледі.

Te_2O_5 және Te_4O_9 оксидтерін бірге қарастыру ыңғайлы, өйткені Te(IV) қосымша, тригональды призманың төбесіне бағытталған байланыстармен – TeO_4E (мұндағы E – бөлінбеген электрондар жұбы), құрамда октоэдрлік байланыстармен байланысқан Te(VI) атомы да бар.

Теллуриттер теллур диоксиді сілтілермен және металл карбонаттарымен әрекеттескенде пайда болады. Сілтілік металдар теллуриттері түссіз, суда еркін ериді, ал қалған металдар тұздары іс жүзінде ерімейді. Теллуриттер 1000°C температураға дейін тұрақтылығын сақтайды, көпшілігі ыдырамай-ақ балқу нүктесіне жетеді.

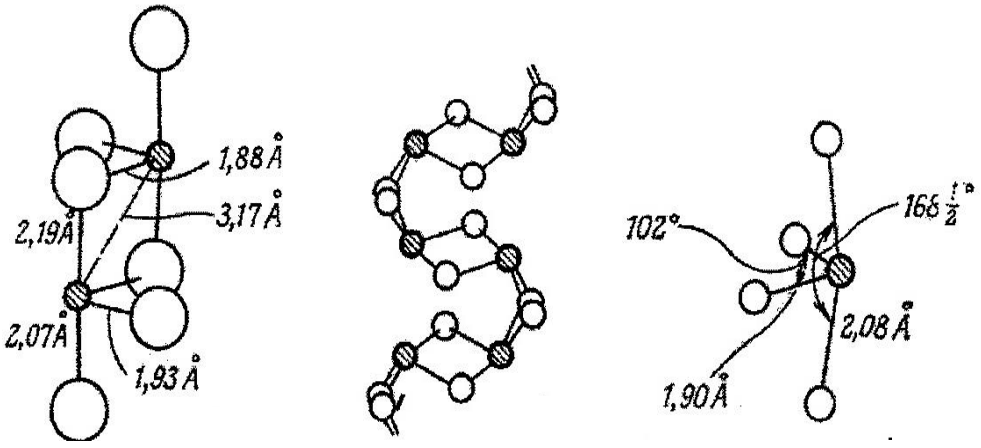
Теллур бар оксидті фазалардың кристалдық химиясы көптеген зерттеушілерді бұрыннан өзіне тартып келеді. Бұл қызығушылықтың бір себебі Te^{4+} иондарындағы жалғыз электрон жұбының стереохимиялық белсенділігінен туындайтын қосылыстардың құрылымдық алуандығында жатыр. Екінші себебі теллуриттерді жаңа пироэлектрлік және сызықты емес оптикалық материалдар ретінде пайдалану мүмкіндігін ашқан ұсыныстардан бастау алады.

Te^{4+} оксидтерінің түрлі топтарының кристалдық химиясы жан-жақты талданған. Соңғы жылдары зерттеушілер Te^{4+} металдарымен түзетін қос оксидтердің барған сайын көбірек құрылымдарын анықтады, бұл аталған қосылыстардың белгілі бір құрылымдық ерекшеліктерін айқындауға мүмкіндік берді.

M_2TeO_3 ($[TeO_2]/[M_2O]=1$) құрамды фазаларды барлық M_2I–TeO_2 (M - сілтілік металдар, Ag, Hg) жүйелері үшін алуға болады. Алайда бұл теллуриттердің бәрінің құрылымы бірдей емес. Басқаша айтқанда, M_2TeO_3 құрамды теллуриттердің әрқайсысы өзіне тән құрылымдық ерекшелікке ие [36].

Теллуриттер ортақ қабырғаларымен байланысып жұп түзетін, топтарынан құралған қабатты құрылысқа ие (3а-сурет). Біріктіру арқылы бұл жұптардан қалған төбелер қабат түзеді (3ә-сурет). арақашықтығы – 3,170 Å, (парателлуритте ең қысқа арақашықтық – 3,740 Å тең) теллуриттің (сары) түсіне әсер етеді [37].

Парателлуритте TeO_4 топтары барлық төбелерін ортақтап, координациялы үш өлшемді құрылыс түзеді және валентті бұрышы 140º-қа тең (3б-сурет).



а ә б

а, ә – теллурит; б – парателлурит

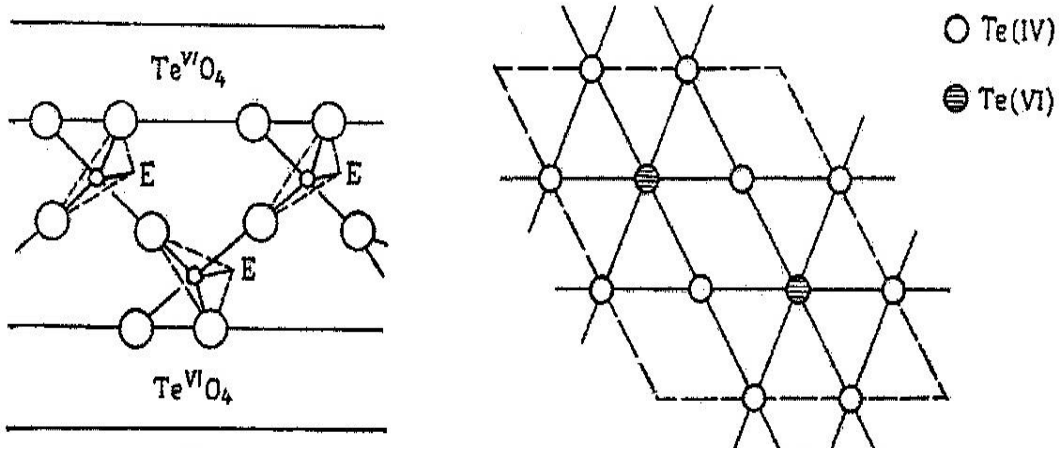
Сурет 3 − Кристалды TeO_2-нің құрылысы

$\alpha - TeO_3$ оксиді FeF_3 қосылысының құрылысына ұқсас, яғни барлық төбелері біріккен TeO_6 октаэдрінен құралған үш өлшемді құрылысты болып келеді [38].

Te_2O_5, Te_4O_9 оксидтері және $Te_2O_4(OH)_2$ дителлур дигидроксотетраоксиді.

Аталған үш қосылысты бірге қарастырған ыңғайлы, өйткені құрамында TeO_4E – тригональды призманың төбесіне бағытталған байланыстары бар (мұндағы Е – бөлінбеген электрон жұбы) $Te(IV)$ атомынан басқа, октаэдрлік байланыстармен байланысқан $Te(IV)$ атомы орналасқан. Құрылымдық тұрғыдан Te_2O_5 және $Te_2O_4(OH)_2$ бір-біріне жақын. Te_2O_5-те $Te^{IV}O_6$ октаэдрлері төрт төбесін біріктіріп, AX_4 қабатын түзеді ($Te-O$ арақашықтығы 1,92 Å тең), ал $Te(VI)$ атомы бұл қабаттардың арасында орналасып, AX_4 қабатындағы екі оттегі атомымен және $Te^{IV}O$ тізбегін түзетін екі қосымша оттегі атомдарымен байланысқан (Сурет 4, а). Нәтижесінде, TeO_6 және TeO_4 топтарынан құралған үш өлшемді қаңқа түзіледі де, $Te^{IV}O$ құрылысы Sb_2O_4 құрылысына ұқсас болып келеді. Бірақ $\left(Sb^{V}O_4\right)Sb^{III}$ құрылысына ұқсас тек қана қабаттардың арасында орналасқан әрбір $Te(IV)$ атомында қосымша оттегі атомдарының болуымен өзгешеленеді. $Te_2O_4(OH)_2$-де TeO_6 октаэдрлері Te_2O_5-те сияқты бір-бірімен $-Te-O-Te-O-$ тізбектерімен байланысатын $[TeO_3(OH)_2]$ құрамды тізбектері түзіледі. Нәтижесінде $[Te^{IV}O_3(OH)_2]Te^{IV}O$ формуласымен сипатталатын қабаттасқан құрылыс түзеді. Te_4O_9 оксиді де қабатты құрылысты болып келеді, бірақ мұнда әр қабат $Te(IV)$, $Te(VI)$ атомдарынан тұрады (Сурет 4, б) және құрамы $TeTe^{VI}O_9$ формуласымен өрнектеледі [39].

Үш құрылымды $Te(IV)$ координациясы да TeO_2 модификациясының координациясы сияқты болады.



а ә

а – құрылысы; ә – 4 байланысты – атомымен 6-байланысты атомдарының жүйесі ретінде көрсетілген

Сурет 4 − Te^{IV} – О және Te^{VI} – О қабаттарының сызбанұсқасы

Жоғарыда $Te(IV)$, $Te(VI)$ атомдары бірге кездесетін белгілі бір типті координациялар қарастырылды. Бұдан басқа екі комплексті оксид құрамында кездесетін квадратты-пирамидалы координацияға ие $Te(IV)$ атомы байқалады.

Ал $K_2Te^{IV}TeO_{12}(K_2Te_4O_{12})$ қосылысында 3^26^2 типті торға негізделіп, AX_4 қабатын түзе отырып әр $Te^{VI}O_6$ октаэдрі 4 экваторлы төбені біріктіреді, ал қабаттар 5 еселі координацияланған $Te(IV)$ атомы арқылы байланысады. $Te-O_{тобелі}$ – 1,83 Å, $Te-O_{экват(тортеуі)}$ – 1,92 Å, $Te-O_{экват(екеуі)}$ – 2,02 Å, $Te-O_{экват(екеуі)}$ – 2,28 Å тең [13, с. 5-610].

Теллураттар сульфаттар және селенаттардан ерекше. Олардың құрамында октаэдрлік TeO_6 тобы бар. Те (VI) алты оттегі атомдарымен октаэдрлі координацияланған [40].

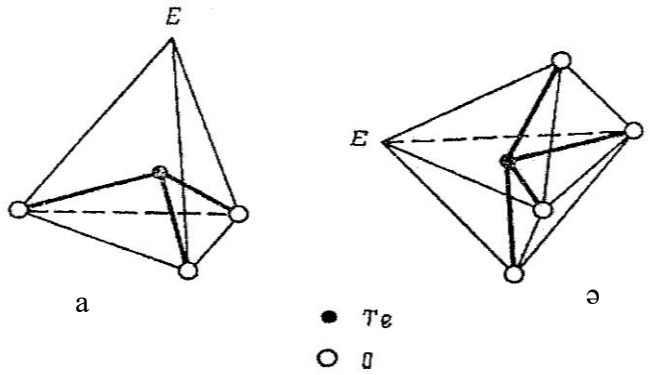
Теллур құрамды оксидті фазалардың кристаллохимиясы бұрыннан зерттеушілердің назарын аударған. Соңғы жылдары Te^{IV} қос оксидтерінің белгілі құрылымды және әртүрлі металдардың қатары артты, дегенмен әзірге оның реті толық болмаса да аталған қосылыстар үшін негізі құрылымдық ерекшеліктерді көрсетуге қабілетті [40, с. 4-398].

$M_2^IO-TeO_2$ барлық жүйесі үшін (M – сілтілік металл, Ag, Hg) M_2TeO_3 ($[TeO_2]/[M_2O] = 1$) құрамды фазалар түзуге бейім. Алайда бұл теллуриттер бірдей құрылымды қосылыстар түзбейді. Яғни барлық M_2TeO_3 теллуриттердің құрылысы да әртүрлі болып келеді.

Бұл қосылыстардың негізгі теллур құрамды құрылымды бірліктері болып негізі тең қабырғалы үшбұрыштың төбесінде орналасатын оттегі атомдарынан

құралған тригональды пирамида пішініндегі TeO_3 топшалары табылады. Теллур атомы пирамиданың төбесінде орналасқан, ал оның астында өзінің бөлінбеген электрондар жұбы (Е) жатады. Осыған қарамастан бұл теллуриттердің изоқұрылымды қосылыстары жоқ.

Теллуриттерде (M_2O-TeO_2) негізі теллуры бар құрылымдық бірлік болып тригональды пирамида пішінді TeO_3 тобы саналады. Бұл топ дұрыс үшбұрыштың төбелерінде орналасқан оттегі атомдарынан құралған. Теллур атомы пирамиданың төбесінде, одан жоғары бөлінбеген электрон жұбы (Е) орналасқан (5а, 5ә-сурет).



Сурет 5 − а – TeO_3E -тригональды пирамида; ә – TeO_4E -тригональды бипирамида

Li_2TeO_3 құрылысындағы әр TeO_3 пирамидасында оттегі базистары бір-біріне қарама-қарсы болатындай етіп орналасқан, ал атомдары осы қос оттекті қабаттың жоғарғы жағында жатады. Бұл қабаттардың арасындағы тетраэдрлік саңылауларында литий атомдары орналасып, оның координациялық полиэдр құрылысын өзгерген тетраэдр ретінде LiO_4 ($Li-O$ 1,96 Å) жазуға болады. LiO_4 тетраэдрлері бір-бірімен қабырғалары және төбелері арөылы, ал TeO_3 полиэдрімен төбелері арқылы байланысқан.

Li_2TeO_3 кристалдық торы моноклиндік сингониямен сипатталып, C2/c кеңістік тобымен көрсетіледі және қос қабаттың ішінде айналық симметриясының аздап бұрылуы орын алады да, қабаттың бір мезгіл реттелуіне әкеліп соғады [41].

Na_2TeO_3 құрылысында натрий атомы оттегі атомдарының күшті бұрмаланған октаэдрлік қоршауында ($Na-O$=2,34-2,63 Å) орналасқан.

Егер теллурдың ($Te-O$=1,877 Å) үш жақын орналасқан оттегі атомдарынан басқа үш әлсіз ($Te-O$ ~ 3,0 Å) байланыстарға көңіл бөлсек, онда теллурдың координациясын күшті бұрмаланған октаэдр ретінде қарастыруға болады. Яғни бұл жағдайда құрылысын MO_6 октаэдрлік қабырғаларда құралған каркастан тұратын $NaCl$ типті туынды ретінде көрсетуге болады [42].

Ag_2TeO_3 құрылысы Na_2TeO_3 құрылысына ұқсас болып келеді.

Cs_2TeO_3 құрылысында екі пішінді формалы үш ромбалы перовскитті ұяшықты (P321, a=6,79; c=7,97) алады. Мұнда Cs атомы перовскитті тордың ішінде А позициясын және Te-мен бірге В позициясын алады. А позициясындағы цезий атомы кристаллографиялық эквивалентті емес ($Cs1$ және $Cs3$) [43].

Перовскиттегі А типті атомдардың к.с.=12 тең, бірақ біздің жағдайда Cs 3-тен 9-ға дейін, Cs 1-ден 6-ға дейін барады, яғни теллурдың координациясын бұл қосылыста үш жақын орналасқан оттегі атомдарымен (-1,84 Å) анықталды, ал октаэдрдің қалған үш төбесі бос ортақ оттегі атомдар тобымен байланыспайды.

K_2TeO_3, Rb_2TeO_3 қосылыстарының құрылысы оның алдында зерттелген Cs_2TeO_3-тің құрылысына ұқсас. Оның алдында қарастырылған тригональды пирамида түріндегі TeO_3 тобы $M^{II}TeO_3$ (M^{II} = $Cu, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Co, Ni$) оксидті құрамының негізгі құрылыстық бірлігі болып саналады [44].

$BaTeO_3$ тек қана шихтадан ғана алынады және ол теллур триоксидімен байытылған. Бұл екі құрылыста да теллур триоксидінің полиэдрлері бір-бірімен байланыспаған.

$ZnTeO_3$, $CdTeO_3$, $PdTeO_3$ молекулаларының құрылыстары металл полиэдрімен үш өлшемді тор арқылы байланысқан және TeO_3-тің ($Te-O$=1,88 Å) әлсіз бұрмаланған пирамидадан тұрады.

$SrTeO_3$ өзіне тән байытылған және қызықты полиморфизм, бірақ $CaTeO_3$ қосылысының құрылымы туралы мәліметтер жоқ. Тек белгілісі қосылыстың құрылымының $BaTeO_3$ қосылысының құрылымына ұқсамайтындығы және $MgTeO_3$ жанында кездеспейді [45].

TeO-нің күрделі конфигурациясы $CuTeO_3$ құрылымында көрінеді. Бұл құрылымға теллурдың кристаллографиялық эквивалентті емес екі атомдары сәйкес келеді. ($Te1$) к.с.=3-пен бірге дәстүрлі тригональды пирамиданың ($Te1-O$ ~ 1,88 Å) шыңында орналасқан, екінші ($Te2$) үш жақын ($Te2-O$ ~ 1,9 Å) және бір қашық ($Te_2 - O_4$ ~ 2,32 Å) оттегі атомынан құралған, осылайша к.с. ($Te2$) = 3+1. Мұны оттегінің қосымша атомдары деп қабылдай отырып, үш құрамдас пирамидалар ішінде ең негізгісі болып Te_1O_3 саналады және Te_2O_6-нің негізгі құрылымдық бірлігі құрылады. Te_2O_6 тобы мыс атомдарымен біріге отырып, үш еселі қаңқа түзеді [46].

M_2TeO_3 типіндегі фазалардан бөлек $[TeO_2]/[M_2O]=2:1; 4:1$ қатынасындағы қосылыстар белгілі. Сілтілік элементтерінің ішінде $Cs_2Te_2O_5$, $Cs_2Te_4O_9$ құрылысы ғана зерттелген.

$Cs_2Te_2O_5$ қосылысының құрылысы перовскитке ұқсас, сондықтан оның формуласын $Cs_2Te_2O_5$ түрінде жазуға болады [46, p. 1423-1427].

$MgTe_2O_5$ құрылысы оттегінің ортақ атомының көмегімен TeO_3-нің екі пирамидасы қосылғанда пайда болады. Октаэдрдің оттекті координациясы қисайтылған октаэдр. Бұл құрылым $MgTe_2O_5$ құрылымына ұқсас.

Сирек-жер теллуриттерінің қосылыстары изоморфты топтама түрінде болады және моноклинді сингонияға жатады. Біріншісі көбіне шындыққа жақын, себебі пироэлектрлік қасиеттерін зерттегенде олардың инверсия орталығының құрылымының жоқтығын көрсетпеді. $La \div Lu$ (Z=4) қатарында элементарлы ұяшықтың көрсеткіштері монотонды өзгереді (1-кесте) [47].

Сонымен қатар, олар СЖЭ ионының мөлшеріне тәуелді үш құрылымдық топтарға бөлінеді: 1) La, Nb; 2) $Sm \div Er$; 3) Tm, Yb, Lu. Осы қосылыстардың полиморфтық ауысулары бар деген мәлімет бар.

Кесте 1 – $Ln_2Te_4O_{11}$ кристаллохимиялық сипаттамалары

Қосылыс атауы	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	V, Å	г/см^3
$Ln_2Te_4O_{11}$	12,80	5,278	16,42	105,92	1066,5	6,01
$Nb_2Te_4O_{11}$	12,60	5,216	16,57	106,00	1028,4	6,30
$Sm_2Te_4O_{11}$	12,56	5,174	16,19	106,00	1011,2	6,48
$Eu_2Te_4O_{11}$	12,50	5,162	16,14	106,02	1001,2	6,57
$Gd_2Te_4O_{11}$	12,46	5,141	16,14	106,08	991,1	6,71
$Dy_2Te_4O_{11}$	12,40	5,120	16,09	106,08	978,7	6,86
$Ho_2Te_4O_{11}$	12,37	5,105	16,04	106,12	971,0	6,95
$Y_2Te_4O_{11}$	12,37	5,100	16,00	106,12	968,8	5,92
$Er_2Te_4O_{11}$	12,35	5,089	15,99	106,14	964,4	7,03
$Tm_2Te_4O_{11}$	12,29	5,073	15,94	106,10	955,2	7,12
$Yb_2Te_4O_{11}$	12,26	5,069	15,92	106,15	950,6	7,21
$Lu_2Te_4O_{11}$	12,26	5,058	15,90	106,18	946,6	7,27

Қарастырылған отырған қосылыстардың құрылымын, құрамын зерттей отырып, қорытынды жасауға болады. Бұл фазаларды белгілі құрылымдық түрге жатқызуға болады. Себебі осындай айрықша ерекше байланыс тек теллурдың периодтық жүйедегі кез келген топтағы металдармен қосылыстарына қатысып қана қоймай, сондай-ақ CaF_2 түріндегіндей флюорит тәрізді туындыларында кездеседі. Сонымен қатар, сілтілік металдардың теллуриттері перовскитке ұқсайтынын есте сақтағанымыз жөн. Осындай құрылымдар теллур - оттегі негіздегі топтармен қарама-қарсы бағытта байланысады және металдардың оттекті координациялық полиэдрлерінен түзілген қабаттар тізбегінің белгілі кристаллографиялық бағыттарындағы керілу ретін көрсетеді. Егер де қосылыстың құрамындағы металл диоксидінің эквимолярлы қатынасы түрінде жазса, онда құрылым TeO_3E тригональды пирамидасынан тұрады. Егер де қосылыстың құрамындағы теллур диоксидінің мөлшері көбейетін болса, онда бұл пирамидалар әртүрлі созылған тізбектерге бөлінеді және тізбектің бір бөлігі TeO_4E тригональды бипирамида түрінде өседі. Кейбір қосылыстарда бұл байланыстырушы бірлік ретінде саналады, мұнда негізі теллур болып табылады.

Оптика мен фотоникада қолданылатын монокристалдарды өсіру үшін жоғары таза оксидтерді өндіру осы оксидтерден өсірілген монокристалдардың функционалдық сипаттамаларына қойылатын талаптардың артуына байланысты өте өзекті мәселе болып табылады. Парателлурит (β-TeO_2) монокристалдары

бүгінгі күні жоғары қуатты оптикалық сәулелену жағдайында жұмыс істейтін лазерлік жүйелердегі процестерді акусто-оптикалық тұрғыдан басқару үшін ең тиімді материалдардың бірі болып саналады [48], алайда мұндай кристалдың қоспа тазалығы ОН топтарынсыз кемінде 99,999 масс.% болуы шарт, себебі бұл топтар тотығу мен қайта тотықсыздандыру кезінде құрылымға еніп кетеді [49]. Балама тәсіл ретінде теллур буын тікелей тотықтыруға негізделген бу-фазалық синтезді қарастыруға болады [50]. Осы тәсіл арқылы қоспа мөлшері аз, сусыз теллур диоксидін алуға мүмкіндік туады. Алайда мұндай көппараметрлі есепті тек эксперимент жүзінде шешу өте ұзақ әрі шығынды. Қазіргі заманғы сандық модельдеу құралдары эксперимент санын қысқартып, әзірлеу мерзімін тездетуге бағытталған. Осыған орай оксидтердің бу-фазалық синтезі процесіне арналған әмбебап сандық модель жасау өзекті мәселеге айналып отыр және бұл жұмыстың басты мақсатын құрайды.

Ғылым мен техника алға басқан сайын арнайы қасиеттерге ие элементтер мен олардың қосылыстарын өндіру маңыздырақ бола түсуде. Теллур бірқатар ерекше сипаттамаларға ие әрі көптеген салада қолданылатын материалдардың қатарына жатады. Соңғы жылдары теллурды пайдалану ауқымы айтарлықтай кеңейді: ғарыштық технология, автоматика, электроника, металлургия, жартылай өткізгіштер технологиясы, нанотехнология және тағы басқа бағыттар. Электрохимиялық тәсілдер осы тұрғыда перспективалы болып көрінеді, бірақ теллур анионы, яғни теллурат ионы, электрохимиялық жағынан «қиын тотықсызданатын» ион санатына жатады. Мұндай қасиет оның құрылымдық ерекшеліктерімен түсіндіріледі. Аталған анион октаэдрлік (TeO_4^{2-}) құрылымға ие, жоғары зарядты анион болғандықтан катодты поляризацияланған электродтың қос қабатына ене алмайды [51].

Теллурдың гомоатомдық әрекеттесулерге бейімділігі оның стереохимиясының басты ерекшеліктерінің бірі, бұл қасиет оның қосылыстарының сипаттамаларына да өз ізін қалдырады. Бірнеше авторлар кристалл құрылымдарында Te – Te атомаралық қашықтықтарының кең аралықта кездесетінін, осыған байланысты формальды атомдық зарядтарды бірмәнді анықтаудың қиынға түсетінін не мүмкін болмайтынын атап өткен [52-55]. Теллур бар қосылыстардың кристаллохимиялық талдауын одан әрі қиындататын тағы бір фактор бар: кейбір Ln атомдары үш валенттіліктен басқа екі немесе төрт валенттілік күйді де қабылдай алатыны белгілі, бұл сол қосылыстардың қасиеттеріне тікелей ықпал етеді.

Мәселен, LnTe қосылыстары стандартты жағдайларда изоқұрылымдық сипатта болады, себебі Ln табиғатына қарамастан, яғни лантаннан лютецийге дейін, олардың барлығы NaCl құрылымдық типінде кристалданады. Бұл ретте Ln валенттілігіне қарай олардың басым бөлігі ($Ln^{3+}Te(\bar{e})$) металдық өткізгіштік көрсетеді, ал кейбіреулері ($Ln^{2+}Te$) жартылай өткізгіштер тобына жатады [56-58].

Теллур бар оксидті фазалардың кристалдық химиясы бұрыннан бері көптеген зерттеушілердің назарын аударып келеді. Бұл қызығушылықтың бір тамыры Te^{4+} иондарындағы жалғыз электрон жұбының стереохимиялық белсенділігінен туындайтын қосылыстардың құрылымдық алуандығында жатса,

екінші тамыры теллуриттерді жаңа пироэлектрлік және сызықты емес оптикалық материалдар ретінде қолдану жөніндегі ұсыныстардан бастау алады.

Te^{4+} оксидтерінің түрлі топтарына қатысты кристалдық химия жан-жақты зерделенген. Соңғы жылдары әртүрлі металдар мен Te^{4+} арасындағы екілік оксидтердің құрылымдары барған сайын көбірек ашылуда, бұл зерттеушілерге аталған қосылыстардың нақты құрылымдық заңдылықтарын айқындауға жол ашып отыр.

Селен және теллур химиясы мен технологиясын зерттеуде академиктер А.В. Новоселова (Ресей) мен Е.А. Бөкетовтің (Қазақстан) ғылыми мектептерінің және Н.М. Селиванова, А.С. Пашинкин, Т.Н. Грейвер (Ресей), Е.И. Пономарева, О.А. Сонгина, В.П. Малышев, М.З. Угорец, А. Баешов т.б. еңбектері айтарлықтай үлес қосты. Бұл ғалымдар селен және теллур қосылыстарының физика – химиялық қасиеттерін күкіртпен салыстырып қарастырған. Олардың құрам – құрылыстарын зерттей келе, техникада – автоматика, телемеханика, электроника, радиотехника мен жартылай өткізгіштер саласында қолдануға болатынын болжап, селен, теллур және олардың қосылыстарына арналған жұмыстардың дамуына ықпал етті.

Б.А. Поповкин, В.А. Долгих, Е.А. Лавут, М. Тютев және К.Т. Рустембековтердің жұмыстарында селеннің және теллурдің полиоксоқосылыстарын синтездеу және физика – химиялық сипаттау мүмкіндіктері көрсетілген.

Х.ғ.д., профессор К.Т. Рустембековтің шәкірттерімен осы саладағы ғылыми зерттеулері еліміздегі алғашқы еңбектердің қатарына жатады [59-62].

Мәселен, [63-65] жұмыстарында сирек жер элементтері мен сілтілік (сілтілік-жер) металдарының қос және үштік теллуриттеріне жүргізілген рентгендік, термодинамикалық және электрофизикалық зерттеулер бұл қосылыстардың жартылай өткізгіштік пен ферроэлектрлік қасиет көрсететінін дәлелдеді. Ұсынылған әдебиеттерге жасалған шолу s-элемент оксидтерімен легирленген, перовскит тектес құрылымға ие сирек жер элементтерінің теллуриттері негізіндегі қосылыстардың ғылыми да, практикалық та тұрғыдан зор қызығушылық тудыратынын айғақтайды.

Осыған орай бұл жұмыстың мақсаты жаңа фазаларды синтездеп, олардың рентгендік, термодинамикалық және электрофизикалық қасиеттерін зерттеу. Қазіргі уақытта қарапайым теллуриттер жеткілікті деңгейде зерттеліп, егжей-тегжейлі сипатталып үлгерді. Сол себепті қос және үштік теллуритті жүйелерді зерттеу арқылы жаңа материалдар жасаудың дәстүрлі жолы, яғни күрделі қосылыстар алу бағыты жүзеге асырылуда.

Se^{4+}, Te^{4+}, Sb^{3+}, Bi^{3+} және тағы басқа жалғыз электрон жұптары бар иондарды қамтитын қосылыстар галогенид иондарымен бірге шағын өлшемді құрылымдар түзу қабілетіне ие болғандықтан, сондай-ақ кванттық спиндік жүйелер немесе сызықты емес оптикалық құбылыстар сынды ерекше физикалық қасиеттер көрсеткендіктен зерттеушілер назарын аудартып келеді [66].

Теллур молибдаттары соңғы жылдары зерттеушілер арасында айтарлықтай қызығушылық тудырды, оның себебі олардың әр алуан кристалдық

құрылымдарында және сызықты емес оптика, катализ, медицина, фотохромизм салаларындағы перспективалы қолданылу мүмкіндігінде жатыр [67]. Оптикалық абсорбция деректеріне сүйенсек, жаңадан синтезделген полиоксомолибдат теллур гидраты $(NH_4)K_2TeMo_6O_{22}\cdot 2H_2O$ оптикалық диапазоны 3,4 эВ болатын кең жолақты жартылай өткізгіш екені анықталған [67].

Синтетикалық және табиғи теллур оксид қосылыстарына деген қазіргі қызығушылықты ескерсек, 703 теллур кристалдық құрылымды окситұзын қамтып зерттеген жұмысты [68] ерекше атап өткен жөн. Аталған жұмыстың авторлары алғаш рет Te-окситұз құрылымдарының иерархиялық жіктемесін ұсынды: 1. Te-нің валенттік күйі. 2. Te кешендерінің полимерлену дәрежесі. 3. Te-дан өзге катиондарды қамтитын ірірек, тығыз байланысқан құрылымдық бірліктердің полимерлену дәрежесі. Осы жіктеу аясында құрылымдарды оңай тануға және бір-бірімен салыстыруға болады.

Алуан жүйелердің арасынан сирек жер элементтері (СЖЭ) мен теллур қатысатын оксидтік жүйелер ерекше орынға ие. [69] жұмысында жеті жаңа сирек жер элементі теллур нитраты $Re(TeO_3)(NO_3)$ (Re = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er және Y) синтезделді. Кеңейтілген құрылымы бар кристалды аралас металл теллур нитраттары материалтану химиясында тұрақты қызығушылық тудырып келеді. Біріншіден, теллуриттер, нақтырақ айтсақ Te^{4+} катиондары бар материалдар, оксид лигандтарымен 3-тен 5-ке дейінгі айнымалы координациялық сандарға ие, осы ерекшелік олардың бай құрылымдық химиясын айқындайды [70]. Көп өлшемді құрылымы бар көптеген теллуриттерде бірқатар қызықты құрылымдық заңдылықтар байқалған. Екіншіден, Te^{4+} иондарындағы жалғыз жұп катионның айналасында асимметриялық координациялық топ қалыптастырады. Екінші ретті Ян-Теллер (SOJT) катиондарының тұқымдасы ретінде жалғыз жұп катион макроскопиялық центросимметриялық емес (NCS) құрылымдар тудыра алатын басты элемент болып табылады [71]. Расында да, NCS құрылымды кристалды материалдар сызықты емес оптикалық (NLO) қасиеттеріне, сегнетоэлектрлік, пироэлектрлік және пьезоэлектрлік сипаттамаларына байланысты материалтану химиктерінің ерекше назарына ілікті [72].

Se^{4+}, Te^{4+}, Sb^{3+}, Bi^{3+} және тағы басқа жалғыз электрон жұптары бар иондарды қамтитын қосылыстар галогенид иондарымен бірге төмен өлшемді құрылымдар түзу мүмкіндігіне ие болуына және кванттық спин жүйелері немесе сызықты емес оптикалық құбылыстар сынды ерекше физикалық қасиеттер көрсетуіне байланысты зерттеушілер назарын аудартып отыр [73].

Теллур молибдаттары соңғы кезеңде әртүрлі кристалдық құрылымдары мен сызықты емес оптика, катализ, медицина және фотохромизм салаларындағы перспективалы қолданылу мүмкіндігіне орай зерттеуге деген қызығушылықты арттырды [74]. Оптикалық сіңіру деректері жаңадан синтезделген полиоксомолибдат теллур гидраты $(NH_4)K_2TeMo_6O_{22}\cdot 2H_2O$ оптикалық жолақ аралығы 3,4 эВ болатын кең жолақты жартылай өткізгіш екенін растайды [74, p. 375].

Синтетикалық және табиғи Te оксиді қосылыстарына қазіргі қызығушылықты ескере отырып, жақсы жетілдірулер бар 703 теллур

окситұздарының кристалдық құрылымдарын зерттейтін [75] жұмысын атап өткен жөн. [75, p. 415-544] авторлары келесілерге негізделген Te-окситұздары құрылымдарының иерархиялық таксономиясын алғаш болып жасады: 1. Te валенттік күйі, 2. Te_mO_n кешендерінің полимерлену күйі. 3. Te-ден басқа катиондарды қамтитын үлкенірек, тығыз байланысқан құрылымдық бірліктердің полимерлену күйі. Құрылымдарды осы жіктеу шеңберінде оңай анықтауға және салыстыруға болады.

Қазір қарапайым теллуриттер жақсы зерттелу үстінде. Осылайша, қос және үштік теллурит жүйелерін зерттеуде жаңа материалдарды әзірлеудің дәстүрлі тәсілі - күрделірек қосылыстарды жасау - іске асырылуда.

Қазіргі таңда белгілі-бір қажетті қасиеттері бар материалдарды алу үшін белсенді зерттеу жұмыстары жүргізілуде [76-78]. Бейорганикалық қосылыстардың қасиеттерін өзгертудің дәстүрлі әдісі – әртүрлі басқа да қосалқы торлардағы компоненттерді ішінара ауыстыру арқылы олардың құрамын өзгерту болып табылады.

Алайда, осы әдеби шолу жұмыстарын жүргізу кезінде біздің зерттеген қос және үштік теллуриттерімізге қатысты ұқсас жүйелерді зерттеу туралы деректер іс жүзінде кездеспеді. Зерттеулерде кейбір металараласқан теллуриттердің синтезі мен сипаттамасы сипатталғанын, бірақ сирек кездесетін жер элементтерін пайдаланбағанын атап өткен жөн. Қымбат сирек кездесетін жер элементтері ішінара арзан металдармен (сілтілік және сілтілік жер металдары) ауыстырылатын бинарлы теллуриттер ерекше қызығушылық тудырады. Ұқсас электрлік және магниттік қасиеттерге ие мұндай теллуриттерді өндіру үнемді және қолжетімді болар еді.

Осыған дейін Е.А. Бөкетов атындағы ҚарҰЗУ-де орындалған ғылыми зерттеу жұмыстарын саралау нәтижесінде келесідей қорытындыға келеміз.

М.С. Қасымованың диссертациялық жұмысы $Na_2O – SeO_2$ (SeO_3), $TeO_3 – H_2O$ және $MgO – SeO_2 – H_2O$ жүйесінде түзілетін қосылыстарды синтездеуге және кейбір қасиеттерін зерттеуге бағытталған. Синтезделген селенит, селенат, теллуриттер қарапайым қосылыстарға жатады. Бұл жұмыста зерттеу әдістерінің негізіне триангуляция әдісі қолданылған [59, б. 3-28].

А.Т. Дюсекееваның диссертациясында d - металдарының (Cu, Zn, Cd) қос селенаттары мен теллуриттерін синтездеу және олардың қасиеттерін зерттеу әдістері қарастырылған [60, с. 3-18].

А.Ж. Бектурганованың PhD докторлық диссертациясында Ce, Tm және сілтілік, сілтілік – жер металдарының қос теллуриттері La – Ni үштік теллуриттері синтезделіп, олардың физика-химиялық қасиеттері зерттелген [62, с. 4-107].

Осы диссертациялық жұмыстарды талдау біздің диссертациялық жұмысымыздың мақсат, міндеттерін анықтауда және зерттеудің нәтижелерін заманауи әдістермен және бағдарламалармен идентификациялауға бағдар болды.

Әдебиеттік шолу s-элемент оксидтерімен легирленген перовскит типті құрылымы бар сирек жер элемент теллуриттері негізіндегі қосылыстар үлкен ғылыми және практикалық қызығушылық тудыратынын көрсетеді. Сонымен

қатар, СЖЭ және s-, s - d металдарымен легирленген ферротеллуриттерінің синтезі мен қасиеттері туралы әдебиеттерде мәліметтер жоқ. Сондықтан бұл зерттеудің мақсаты жаңа s -, s - d - металдарының және СЖЭ теллуриттерін синтездеу және рентгендік, термодинамикалық және электрофизикалық қасиеттерін зерттеу болып табылады.

1-бөлім бойынша қорытынды

Келтірілген әдеби шолу осы уақытқа дейін Gd, Nd, Sm – сирек жер элементтерінің сілтілік - жер металдарымен қос теллуриттерінің және (Lu) – лютецийдің $LuMeFeTeO_6$ құрамды үштік ферро - теллуриттерінің синтезі, рентгендік, термодинамикалық, электрофизикалық сипаттамалары зерттелмегенін көрсетті. Аталған мәселелерді шешуге талпыныс жасау осы диссертациялық жұмыстың мақсаты болып табылады.

2 СИРЕК ЖЕР – СІЛТІЛІК - ЖЕР МЕТАЛДАРЫ ТЕЛЛУРИТТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ, ЭЛЕМЕНТТІК, РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ, КВАНТТЫ – ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ИҚ – СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУЛЕРІ

Бағалы физика–химиялық қасиеттер көрсететін жаңа фазалар алу мақсатында [Gd_2O_3; Nd_2O_3; Sm_2O_3] – TeO_2 – $MeCO_3$ және Lu_2O_3 – TeO_2 – Fe_2O_3 – $MeCO_3$ жүйелерінде түзілетін қосылыстарды анықтау үшін зерттеулер жүргізілді.

2.1 СЖЭ – сілтілік - жер металдарының қос және үштік теллуриттерінің синтезі

Қосылыстарды синтездеу керамикалық технология әдісімен жүргізілді. Алдын-ала қойылған тәжірибелер негізінде қос және үштік теллуриттерді синтездеудің оңтайлы жағдайлары анықталды [79].

Бастапқы заттардың үлгілері 0,0002 дәлдікпен өлшеніп, стехиометриялық мөлшерлері агат келіде мұқият араластырылып, алунд тигельдерінде ауада силиттік пеште термоөңдеу өткізілді. Термоөңдеу келесі жағдайларда жүргізілді:

1. $Gd_2O_3 – TeO_2 – MeCO_3$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) жүйесінде түзілетін қос теллуриттерді синтездеу үшін «химиялық таза» маркалы сілтілік-жер металдары карбонаттары және гадолиний (III), теллур (IV) оксидтері қолданылды.Синтез төрт сатыда жүргізілді: - 400°C → 15 сағат; 800°C → 20 сағат;1100°C → 20 сағат; 400°C → 20 сағат. Әр сатыдан кейін қосылыстар агат келіде үгітіліп және 0,0002 дәлдікпен аналитикалық таразыда өлшеніп отырылды. Алынған заттар суытылып, бюкске салынып, P_2O_5 үстінде эксикаторда сақталды.

2. $Nd_2O_3 – TeO_2 – MeCO_3$ (Me – Ca, Ba) жүйесінде түзілетін бинарлы теллуриттерді синтездеу үшін «химиялық таза» маркалы сілтілік-жер металдары карбонаттары мен неодим (III), теллур(IV) оксидтері пайдаланылды. Бастапқы заттардың стехиометриялық мөлшерлері агат келіде үгітіліп, кейін алунд тигельдеріне салынып «SNOL» пешінде қатты фазалық әрекеттесуге термиялық өңдеуге қойылды. 400-800°C және 1200°C температураларында сәйкесінше 20 және 15 сағат қыздырылды. Әр температурадан кейін салқындатылып, араластырылып, үгітілді. Төмен температураларға тұрақты қосылыстар алу үшін 400°C температурада 20 сағат күйдірілді.

3. $Sm_2O_3 – TeO_2 – MeCO_3$ (Me – Mg, Ba) жүйесінде түзілетін теллуриттерді синтездеу үшін «анализ үшін таза» маркалы $MgCO_3$, $BaCO_3$ және «химиялық таза» Sm_2O_3, TeO_2 қолданылды. Синтез төрт сатыда жүргізілді. Алғашқы сатыда бастапқы заттар 15 сағат бойы 400ºС температурада қыздырылды. Екінші сатыда 800ºС температурада қыздыру 20 сағат жүргізілді. Үшінші сатыда күйдіру 1200ºС температурада 20 сағат арнайы силиттік пеште жүргізілді. Соңғы сатысында төмен температураларға тұрақты қосылыстар алу үшін 400^0С-та 10 сағат күйдірілді.

4. $Lu_2O_3 – TeO_2 – Fe_2O_3 – MeCO_3$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) жүйесінде түзілетін $LuMe^{II}FeTeO_6$ құрамды үштік ферро – теллуриттерді керамикалық технология

әдісімен синтездеу үшін «химиялық таза» лютеций (III), теллур (IV) және темір (III) оксидтері мен сілтілік - жер металдары карбонаттары қолданылды. Алдын-ала 400°С температурада сусыздандырылған бастапқы заттар мұқият араластырылып, агат келіде ұнтақталды. Сосын олар «SNOL» пешінде алунд тигельдерінде әуелі 800°С, содан кейін 1100°С температурада 20 сағат күйдірілді, әрі қарай қоспа салқындатылып, араластырылып, мұқият үгітілді. Құрамды төмен температуралық күйдіру 400°С-та 20 сағаттай жүргізілді.

Әр сатыдан соң қосылыстар агат келіде үгітілді және 0,0002 дәлдікпен аналитикалық таразыда өлшенілді.

Болжанған араласметалдар қос және үштік теллуриттерін қатты фазалық әдіспен синтездеудің химиялық реакцияларының жалпы теңдеулерін төмендегідей нұсқалармен көрсетуге болады:

$$Gd_2O_3 + 2TeO_2 + 2MeCO_3 \rightarrow 2GdMeTeO_{4,5} + 2CO_2\uparrow \quad \text{(Me – Mg, Ca, Sr, Ba)} \quad (2.1)$$

$$Nd_2O_3 + 2TeO_2 + 2MeCO_3 \rightarrow 2NdMeTeO_{4,5} + 2CO_2\uparrow \quad \text{(Me – Ca, Ba)} \quad (2.2)$$

$$Sm_2O_3 + 2TeO_2 + 2MeCO_3 \rightarrow 2SmMeTeO_{4,5} + 2CO_2\uparrow \quad \text{(Me – Mg, Ba)} \quad (2.3)$$

$$0,5Lu_2O_3 + TeO_2 + 0,5Fe_2O_3 + MeCO_3 \rightarrow LuMeFeTeO_6 + CO_2\uparrow \quad \text{(Me – Mg, Ca, Sr, Ba)} \quad (2.4)$$

Синтезделген қосылыстардың рентгендік дифракциялық үлгілері PANalytical компаниясының Empyrean ұнтақ дифрактометрі арқылы алынды. Рентген түтігі Empyrean Cu LFF HR (9430 033 7310x) DK407912 болды. Детектор Cu анод материалы, 30 кВ анод кернеуі және 10 мА ток күші бар PIXcel3D-Medipix3 1x1 детекторы болды. Өлшеулер Брэг-Брентано әдісін, радиусы 240 мм гониометрді қолдана отырып жүргізілді. Деректерді жинау Data Collector 7.7h нұсқасын қолдана отырып жүргізілді. Аппроксимация және фондық азайту, 100 баллдық шкала позициялары мен қарқындылығын анықтау және индекстеу X'Pert HighScore Plus көмегімен анықталды. Алынған рентгендік дифракциялық үлгілер қазіргі уақытта қабылданған аналитикалық модельдерді қолдана отырып, автоматтандырылған сандық фазалық талдауды қамтамасыз ететін мамандандырылған X'Pert HighScore Plus компьютерлік бағдарламасын қолдана отырып жазылды және фазалар анықталды. Фазалық құрамды анықтау үшін кристаллографияның ашық дерекқоры және PDF-2 дерекқорлары пайдаланылды [80].

Дифракциялық максимумдардың қарқындылығы жүз баллды шкаламен бағаланды. Зерттеліп отырған қосылыстың рентгенограммаларын индицирлеу үшін гомология әдісі пайдаланылды. Гомолог ретінде перовскиттің құрылымдық типі қолданылды.

Индицирлеу нәтижелерінің дұрыстығын бірнеше жолмен тексердік: тәжірибелік жолмен және есептеу арқылы алынған $10^4/d^2$, d–sp(c) және d–sp(o), 2Th.(c) және 2Th.(o) шамаларының рентген мәліметтерімен сәйкестігін

салыстырдық, оксидтердің элементар ұяшықтарының қосындысынан есептелген ұяшық көлемдерінің бір-біріне өзара сай келетінін тексердік, сонымен бірге рентгендік және пикнометрлік тығыздықтардың өзара сәйкестігін анықтадық. Зерттеліп отырған фазаның пикнометрлік тығыздығын өлшеу кезінде индиферентті сұйықтық ретінде «а.ү.т.» маркалы тетрабромэтан таңдалды (пикнометр сыйымдылығы 1,00 мл). Өлшеу барысында төмендегі операциялар кезекпен орындалды: алдымен бос пикнометрдің (M_0), дистильденген сумен толтырылған пикнометрдің (M_1), тетрабромэтанмен толтырылған пикнометрдің (M_2) салмақтарын өлшедік, содан кейін пикнометрге зерттелетін затты салып, құрғақ затпен бірге салмағын өлшеп (M_3), ұнтақтың үстіне пикнометрлік сұйықтық құйып, қайтадан салмағын өлшедік (M_4). Зерттелген үлгінің тығыздығы төмендегі (2.5) формула бойынша анықталды:

$$\rho_{пикн.} = \frac{M_3 - M_0}{\frac{M_1 - M_0}{\rho_1} - \frac{M_4 - M_3}{\rho_2}} \qquad (2.5)$$

мұнда ρ_1 - 20°С температурадағы судың тығыздығы (0,9971 г/см^3);

ρ_2 - пикнометрлік сұйықтықтың тығыздығы, оны мына (2.6) формуламен есептейміз:

$$\rho_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \cdot \rho_1 \qquad (2.6)$$

Зерттелген қосылыстардың рентгендік тығыздығын $\rho_{рент.}$ мына (2.7) формула арқылы табады:

$$\rho = \frac{1,66 \cdot M_r \cdot Z}{V^0} \qquad (2.7)$$

мұнда M_r - зерттелген заттың молекулалық массасы, г;

Z - формулалық бірліктер саны;

V^0 - ұяшық көлемі.

Зерттелген қосылыстардың элементар ұяшықтарының көлемдерін ($V^{0)}$ сингония түріне қарай мына (2.8), (2.9) формулалармен есептелінді:

– кубты сингония үшін:

$$V^0 = a^3 \qquad (2.8)$$

– тетрагональды сингония үшін:

$$V^0 = a^2 \cdot c, \qquad (2.9)$$

– гексагональды сингония үшін:

$$V^0 = 0{,}86 \cdot a^2 \cdot c \qquad (2.10)$$

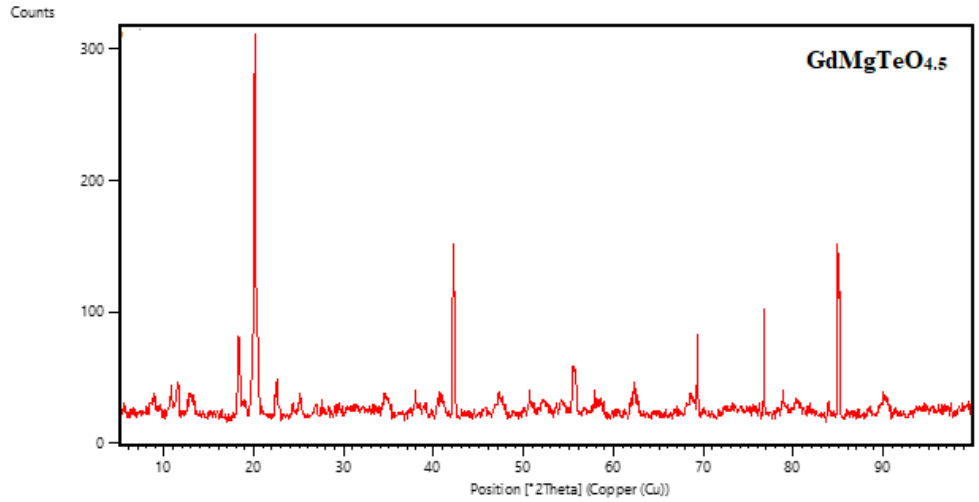
– ромбты сингония үшін:

$$V^0 = a \cdot b \cdot c \qquad (2.11)$$

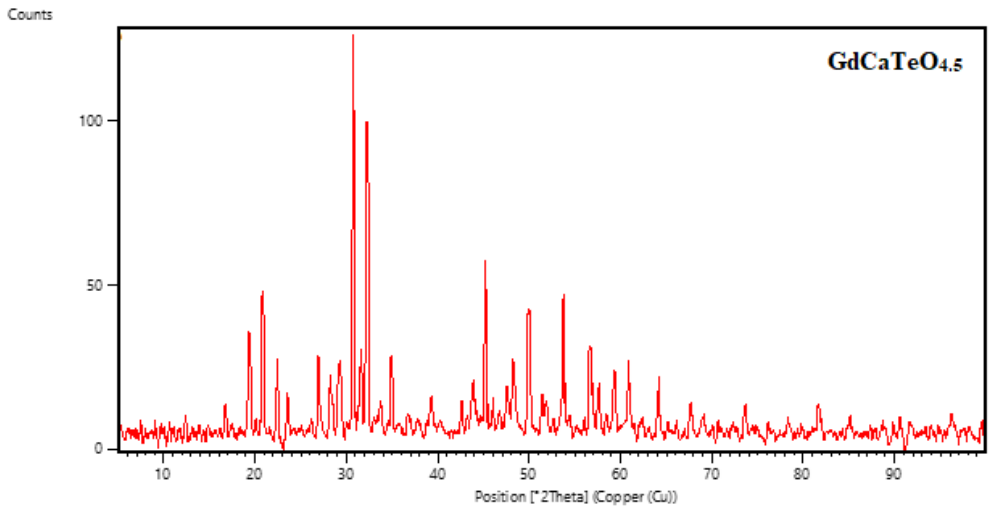
2.2 СЖЭ және s-, s - d – металдары теллуриттерінің рентгенографиясы

Зерттелетін қосылыстардың синтездеу жұмысы 2.1-тармақта баяндалған әдістеме бойынша жүргізілді.

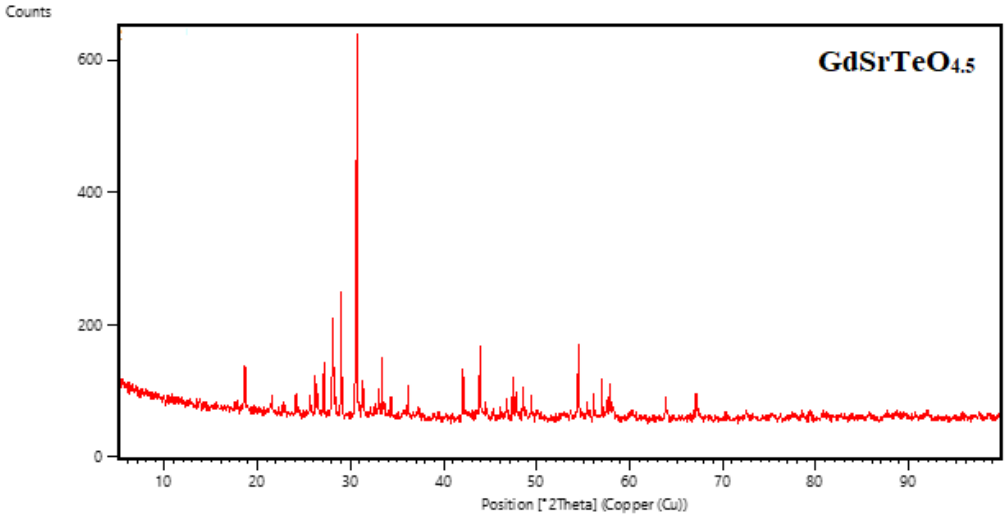
6, 7, 8, 9-суреттерде Gd_2O_3 – TeO_2 – $MeCO_3$ жүйесінде түзілген жаңа қос теллуриттердің дифрактограммалары келтірілген [81, 82].



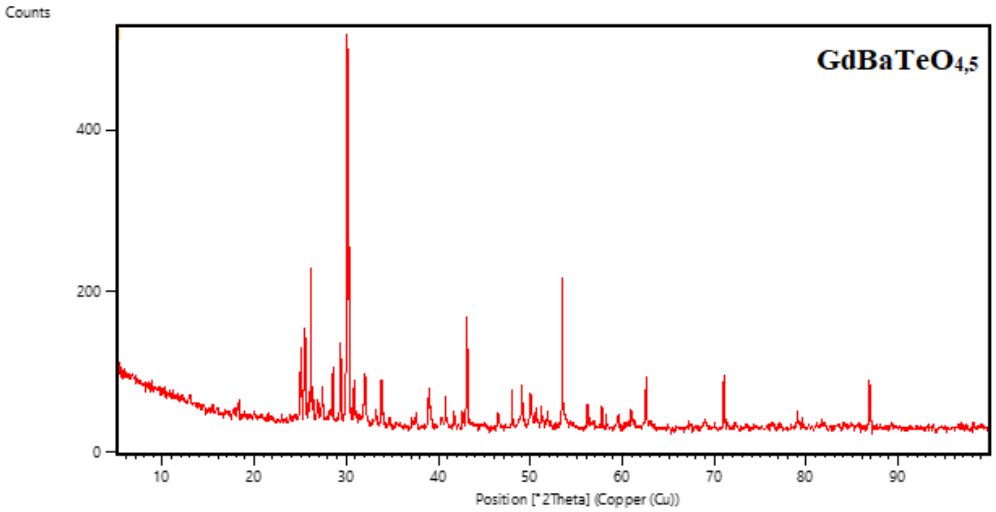
Сурет 6 – Гадолиний - магний қос теллуритінің дифрактограммасы



Сурет 7 – Гадолиний - кальций қос теллуритінің дифрактограммасы



Сурет 8 – Гадолиний - стронций қос теллуритінің дифрактограммасы



Сурет 9 – Гадолиний – барий қос теллуритінің дифрактограммасы

Зерттеліп отырған қосылыстардың рентгенқұрылымдық ұнтағын индицирлеу гомология әдісі арқылы жүргізілді. Индицирлеу нәтижелері 2-кестеде көрсетілген.

Кесте 2 – Гадолиний жаңа қос теллуриттерінің рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері

h	k	l	2Th. (c) [°]	2Th. (o) [°]	d-sp. (c) [Å]	d-sp. (o) [Å]	I/I_0
1	2	3	4	5	6	7	8
$GdMgTeO_{4,5}$							
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

2-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8
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
$GdSrTeO_{4,5}$							
2	1	-1	18,593	18,605	4,76827	4,76531	11,56
1	2	1	21,476	21,480	4,13439	4,13362	3,44
3	1	0	22,669	22,665	3,91936	3,92007	1,86
3	1	-1	24,053	24,083	3,69683	3,69242	2,64
0	3	0	25,621	25,614	3,47408	3,47500	4,03
2	0	2	26,213	26,200	3,39690	3,39862	6,06
3	2	0	27,128	27,111	3,28438	3,28648	9,63
3	0	-2	28,089	28,073	3,17418	3,17599	18,58
4	0	0	28,102	28,073	3,17278	3,17599	18,58
4	0	-1	28,988	28,993	3,07777	3,07721	35,75
2	3	-1	30,633	30,632	2,91613	2,91623	100,00
0	0	3	31,279	31,282	2,85733	2,85710	4,29
2	0	-3	33,037	33,033	2,70922	2,70951	1,64
3	2	-2	33,013	33,033	2,71110	2,70951	1,64
4	2	0	33,024	33,033	2,71023	2,70951	1,64
3	3	0	33,343	33,378	2,68506	2,68234	5,52
4	0	-2	33,380	33,378	2,68220	2,68234	5,52
0	4	0	34,387	34,400	2,60591	2,60492	2,28
1	3	2	34,375	34,400	2,60676	2,60492	2,28
3	0	-3	36,093	36,093	2,48655	2,48651	4,16
1	3	3	42,059	42,046	2,14661	2,14720	8,35
6	1	-1	43,870	43,867	2,06207	2,06222	14,88
2	3	3	44,454	44,478	2,03632	2,03531	2,24
5	3	-1	44,571	44,575	2,03126	2,03111	1,72
5	0	-3	45,301	45,298	2,00021	2,00034	1,78
$GdBaTeO_{4,5}$							
0	0	2	25,042	25,040	3,55306	3,55333	16,47

2-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8
4	1	-1	25,518	25,496	3,48785	3,49081	21,87
1	4	-1	26,111	26,122	3,41004	3,40853	9,03
4	2	-1	27,346	27,356	3,25868	3,25760	7,19
5	0	0	28,487	28,487	3,13077	3,13071	9,72
4	2	1	29,319	29,319	3,04372	3,04373	12,82
5	0	-1	30,044	30,061	2,97194	2,97033	100,00
0	5	1	30,892	30,889	2,89227	2,89253	6,74
4	3	1	31,980	31,984	2,79629	2,79599	7,69
3	5	0	33,065	33,064	2,70698	2,70704	7,69
3	2	2	33,776	33,754	2,65161	2,65330	10,43
4	4	-1	33,754	33,754	2,65330	2,55330	10,43
1	0	3	38,966	38,967	2,30958	2,30952	8,29
7	1	0	40,715	40,709	2,21429	2,21459	3,84
1	3	-3	41,654	41,660	2,16651	2,16622	21,48
5	5	-1	41,645	41,660	2,16697	2,16622	21,48
6	3	1	41,644	41,660	2,16702	2,16622	21,48
4	1	-3	43,047	43,047	2,09956	2,09957	3,78
2	7	-1	43,179	43,152	2,09348	2,09470	3,78
5	4	-2	43,147	43,152	2,09495	2,09470	3,78
5	3	-3	49,046	49,057	1,85589	1,85549	5,75
6	6	0	49,064	49,057	1,85524	1,85549	5,75
3	7	-2	50,008	50,004	1,82241	1,82256	3,70
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [81, p. 67; 82, c. 281]							

2-кестеде мәліметтеріне назар аударсақ, тәжірибе жүзінде алынған және есептеу арқылы табылған 2Th. мен d-sp. мәндері бір-біріне жақын, ал рентгендік және пикнометрлік тығыздық шамалары да (3-кесте) өзара сай келеді, бұл индицирлеу нәтижелерінің нақтылығы мен дұрыстығын растайды. Бұдан басқа $GdMgTeO_{4,5}$, $GdCaTeO_{4,5}$, $GdSrTeO_{4,5}$, $GdBaTeO_{4,5}$ қосылыстарының сингония типтері және элементарлы ұяшықтарының параметрлері 3-кестеде берілген.

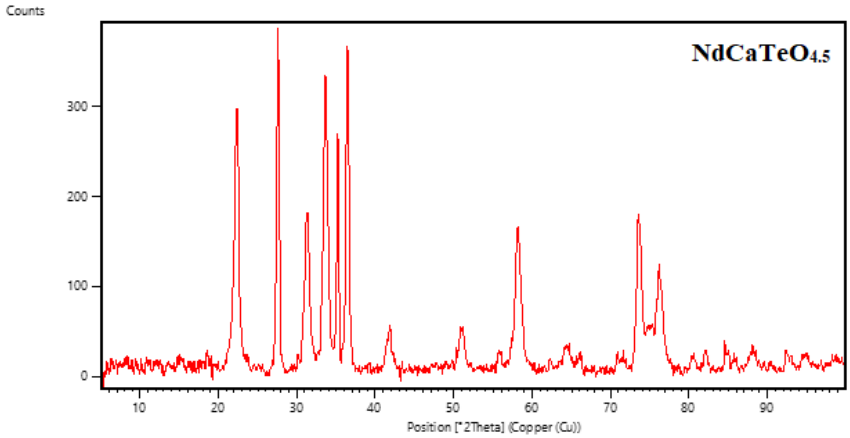
Кесте 3 – Синтезделген қосылыстардың сингония түрлері және элементарлы ұяшықтарының параметрлері

Қосылыс	Сингония түрі	Ұяшық параметрлері, Å			$V°_{эл. ұяш.}$, $(Å)^3$	Z	Тығыздық, г/см^3	
		a	b	c			$\rho_{рент.}$	$\rho_{пикн.}$
$GdMgTeO_{4,5}$	тетрагон.	8,844±0,003	-	10,695± 0,002	836,58± 0,01	4	3,02	2,98± 0,02
$GdCaTeO_{4,5}$	тетрагон.	9,132±0,005	-	11,232± 0,013	936,10± 0,02	4	2,81	2,80± 0,02
$GdSrTeO_{4,5}$	моноклин	12,761±0,007	10,429± 0,003	8,624± 0,005	1141,83 ±0,04	5	3,22	3,10± 0,09
$GdBaTeO_{4,5}$	моноклин	15,727±0,011	15,835± 0,006	7,139± 0,008	1769,72 ±0,05	8	3,71	3,61± 0,10
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [81, p. 67; 82, c. 281]								

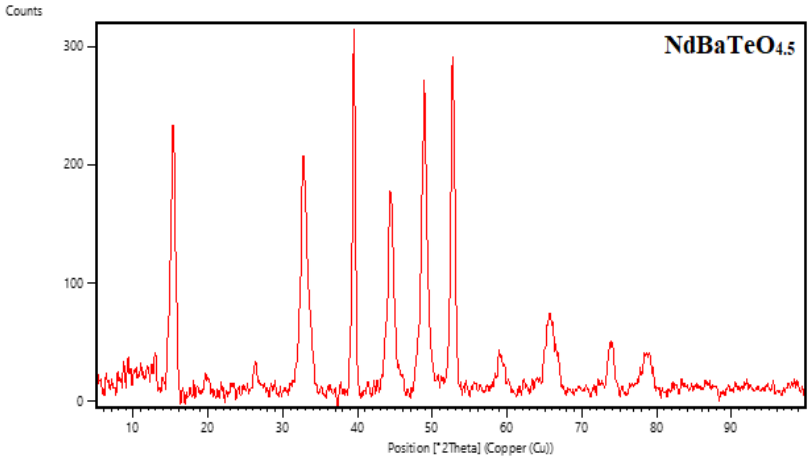
Синтезделген қосылыстардың рентгендік дифрактограммаларын анықтау үшін PANalytical фирмасының Empyrean ұнтақты дифрактометрі қолданылды. Деректерді жинау жұмысы Data Collector бағдарламасының 7.7h базасы арқылы орындалып, нақтыланды. Алынған рентгенограммаларды идентификациялау мен фазаларды анықтау үшін X'Pert HighScore Plus мамандандырылған компьютерлік бағдарламасы қолданылды, бұл бағдарлама қазіргі кезде қабылданған барлық аналитикалық үлгілерді пайдалана отырып өлшеу, өңдеу және нәтиже алу жұмыстарын қоса автоматтандырылған сандық фазалық талдау жүргізуге мүмкіндік береді. Фазалық құрамды нақтылау мақсатында Crystallography Open Database және PDF-2 базалары қолданылды. Дифракциялық максимумдардың интенсивтілігі 100 баллдық шкала бойынша бағаланды және рентгендік үлгілерді индекстеу жұмысы гомологиялық әдіс арқылы жүргізілді [83]. Пикнометрлік тығыздықты [84] әдістемесіне сай анықтадық, бұл кезде индифферентті сұйықтық ретінде толуолды таңдалды. Осы зерттеу жұмыстары нәтижесінде гадолиний қос теллуриттерінің сингония түрлері, элементар ұяшық параметрлері, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталды.

Теллур мен оның қосылыстары жаңа жартылай өткізгіштік және сегнетоэлектрлік материалдар іздеу жолында перспективті объектілер болып табылады. Жоғарыда баяндалғандарды ескерсек, қосылыстағы теллуриттер қосындысы ерекше қызығушылық тудырады деген қорытынды жасауға негіз бар.

Nd_2O_3 – TeO_2 –$MeCO_3$ жүйесінде түзілетін қос теллуриттерді синтездеу жұмысы жүргізілді [85]. Синтез нәтижелері төменде келтірілді. 10, 11-суреттерде $NdCaTeO_{4,5}$ және $NdBaTeO_{4,5}$ теллуриттерінің дифрактограммалары берілген.



Сурет 10 – Nd_2O_3 – TeO_2 – $CaCO_3$ жүйесінде түзілген неодим қос теллуриттің дифрактограммасы



Сурет 11 – Nd_2O_3 – TeO_2 – $BaCO_3$ жүйесінде түзілген неодим қос теллуриттің дифрактограммасы

Алынған қосылыстардың рентгендік дифракциялық үлгілерін индицирлеу гомологиялық әдіс арқылы жүргізілді [83, с. 4-252]. Гомолог ретінде перовскит құрылымдық түрі таңдалды. Индекстеу нәтижелері 4-кестеде берілген.

Кесте 4 – Неодим – сілтілік - жер металдарының жаңа синтезделген теллуриттерінің рентгенографиясының көрсеткіштері

h	k	l	2Th. (c) [°]	2Th. (o) [°]	d-sp. (c) [A]	d-sp. (o) [A]	I/I_0
1	2	3	4	5	6	7	8
$NdCaTeO_{4,5}$							
1	1	1	22,6876	22,3342	3,916198	3,977352	75,45
2	0	1	27,5803	27,5577	3,231575	3,234173	100
2	2	0	31,2441	31,1674	2,860474	2,867339	43,27
0	0	2	33,3298	33,6410	2,686086	2,661945	86,28
1	0	2	35,1754	35,1868	2,549263	2,548464	68,06
1	1	2	36,9402	36,3949	2,431423	2,466593	93,05
2	1	2	41,8517	41,8164	2,156739	2,158476	12,81
0	0	3	50,9555	51,0038	1,790724	1,789141	11,19
4	1	2	58,1753	58,1705	1,584498	1,584618	40,04
4	1	3	71,2328	71,2330	1,322730	1,322726	2,55
6	1	1	73,2561	73,5621	1,291109	1,286492	44,36
6	2	1	76,4847	76,2471	1,244447	1,247732	28,46
6	1	2	80,5182	80,5375	1,191961	1,191724	4,01
5	5	0	84,6332	84,6080	1,144189	1,144466	6,97
4	1	4	88,0580	88,0810	1,108308	1,108078	5,78
$NdBaTeO_{4,5}$							
0	0	1	15,4376	15,4023	5,735187	5,748251	72,14
3	0	0	32,7111	32,648	2,735466	2,740605	58,45
3	2	0	39,5634	39,4695	2,276045	2,281242	100
2	2	2	44,3804	44,3169	2,039542	2,042319	50,38

4-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	3	48,8777	48,8822	1,861876	1,861715	82,08
2	0	3	52,7853	52,6801	1,732877	1,736088	89,61
3	0	3	58,8891	59,0071	1,566982	1,564130	9,55
5	4	0	73,8879	73,9098	1,281624	1,281299	12,33
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [85, p. 157]							

Индицирлеу нәтижелерінің дұрыстығы эксперименттік және есептелген 2th және d-sp. мәндерінің өзара қанағаттанарлық жақын болуымен расталды.

Синтезделген теллуриттердің теориялық ұяшық көлемі олардың құрамына кіретін оксидтердің ұяшық көлемі туралы мәліметтерді пайдалана отырып, схема бойынша анықталды:

$$V°_{эл.ұяш.}\ NdMeTeO_{4,5} = 0,5\ V°_{эл.ұяш.}Nd_2O_3 + V°_{эл.ұяш.}TeO_2 + V°_{эл.ұяш.}MeO\ (Me – Ca, Ba) \quad (2.12)$$

Crystallography Open Database [86] базасынан алынған бастапқы неодим (+3), теллур (+4) оксидтерінің және кальций (барий) оксидтерінің элементар ұяшық көлемдерінің қосындысымен теллуриттердің рентгеннен есептелген ұяшық көлемдерінің қанағаттанарлық сәйкестігі, қосылыстардың есептелген көлемдерінің рентгендік көрсеткіштерінің дұрыстығын растайды. Осылайша, $NdCaTeO_{4,5}$ $V^0_{эл.ұяш.}$= 331,62 Å^3 (оксидтердің V^0 элементар ұяшығы көлемдерінің қосындысынан) және 352,10 ± 0,01 Å^3 (индицирлеу деректерінен) сол сияқты $NdBaTeO_{4,5}$ $V^0_{эл.ұяш.}$ = 387,62 Å^3 (оксидтердің V^0 элементар ұяшығы көлемдерінің қосындысын = 387,03 Å^3) және 388,40 ± 0,02 Å^3 (индицирлеу деректерінен).

Синтезделген теллуриттер торларының параметрлері мен элементар ұяшықтарының көлемі Са-дан Ва-ға дейін иондық радиустардың ұлғаюымен өсетіні анықталды. Зерттелген теллуриттер рентгенограммасының көрсеткіші негізінде $NdCaTeO_{4,5}$ және $NdBaTeO_{4,5}$ қосылыстары 5-кестеде келтірілген тор параметрлерімен тетрагональды сингонияда кристалданатыны анықталды.

Кесте 5 – Неодим қос теллуриттерінің сингония түрлері мен элементар ұяшықтарының параметрлері

Қосылыс	Сингония түрі	Ұяшық параметрлері, Å		$V°_{эл.ұяш.}$, (Å)^3	Z	Тығыздық, г/см^3	
		a	c			$\rho_{рент.}$	$\rho_{пикн.}$
$NdCaTeO_{4,5}$	тетрагон.	8,099±0,002	5,368±0,003	352,10±0,01[1] 331,62[2]	2	3,62	3,61±0,01
$NdBaTeO_{4,5}$	тетрагон.	8,223±0,003	5,745±0,003	388,40±0,02[1] 387,62[2]	2	4,17	4,15±0,02
Ескертулер: 1. Екі теллурит үшін α = β = γ = 90 deg. 2. [1]Рентген мәліметтерінен есептелген ұяшық көлемі (V^0, A^3). 3. [2]Оксидтердің $V°_{эл.ұяш.}$ көлемдерінің қосындысынан есептелген ұяшық көлемі (V^0, Å^3). 4. Әдебиет негізінде құралған [85, p. 157]							

Қосылыстардың фазалық құрамы PANalytical компаниясының X'Pert HighScore Plus дифрактометр бағдарламалық құралының көмегімен зерттелетін үлгінің ұяшық параметрлерін есептеу арқылы расталды. X'Pert HighScore Plus бағдарламасының дерекқорлары негізінде синтезделген теллуриттердің рентгенограммалары бастапқы заттардың рентгенографиялық көрсеткіштерімен [I/I_0, d] және осы жүйенің мүмкін теллуриттерімен салыстырылды. Жаңа теллуриттердің дифрактограммаларының олармен теңдесі жоқ екені анықталды. Бұл мәліметтер одан әрі синтезделген теллуриттер перовскиттік құрылымдық типте кристалданатын жаңа қосылыстар екенін растайды. [87] сәйкес перовскит құрылымында (немесе оның сәл бұрмаланған нұсқалары) «толеранттылық факторы» t-ны ескере отырып, келесі теңдеуге бағынатын қосылыстар бар:

$$r_A + r_0 = t \cdot \sqrt{2} \cdot (r_B + r_0) \tag{2.13}$$

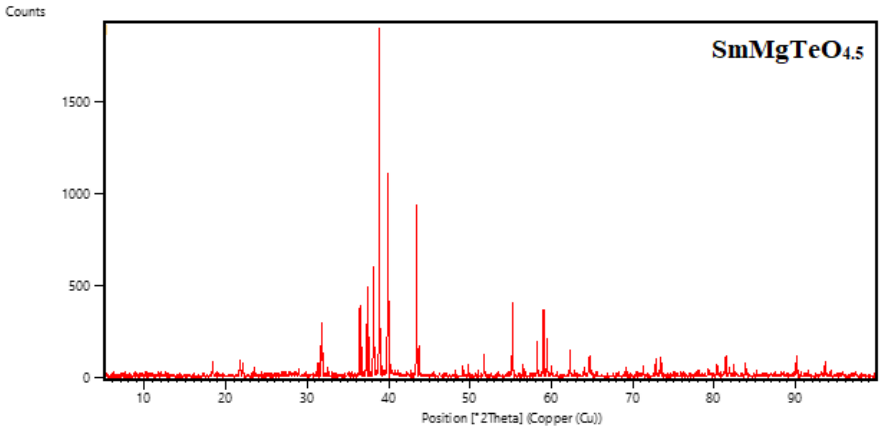
одан

$$t = \frac{r_A + r_0}{\sqrt{2}(r_B + r_0)} \tag{2.14}$$

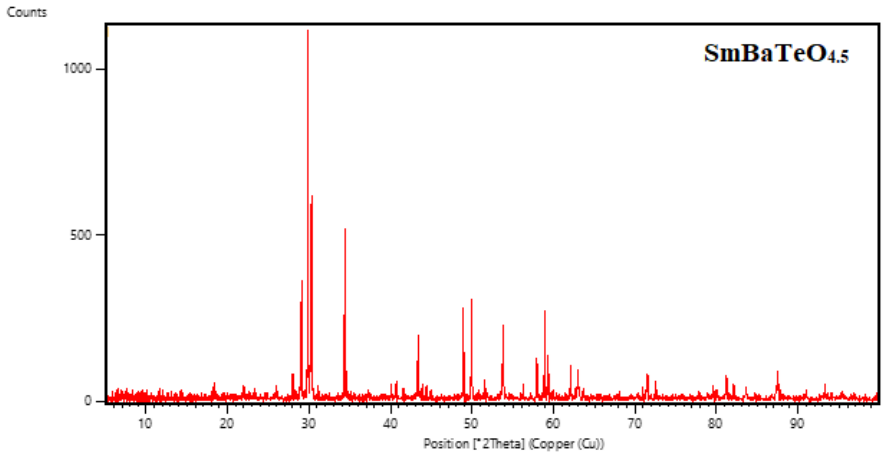
мұнда r_A, r_B, r_0-қосылысты құрайтын иондардың радиустары. Біздің жағдайда A-Nd^{3+} ионы, B - Te^{4+}, Ca^{2+} және O - $NdCaTeO_{4,5}$ үшін O^{2-} ион, ал A-Nd^{3+} ионы, B-$Te^{4+,}$ Ba^{2+} және O-$NdBaTeO_{4,5}$ үшін O^{2-}ион. Шеннон мен Прюиттің қазіргі классификациясы бойынша жоғарыда аталған элементтердің иондық радиустары [88]-тен алынды.

[87, с. 4-370] жұмысында перовскит типті құрылымға ие барлық қосылыстар үшін «толеранттылық факторы» t шамасының 0,8-1,0 аралығында болатыны анықталған. Біздің зерттеуімізде $NdCaTeO_{4,5}$ және $NdBaTeO_{4,5}$ үшін t мәні сәйкесінше 0,96 және 0,91 құрады, бұл синтезделген қосылыстарды белгілі бір дәрежеде перовскит типті құрылымға жатқызуға негіз беретінін көрсетеді. Осыдан келіп бұл қосылыстар жартылай өткізгіштік және ферроэлектрлік қасиеттерге ие болуы ықтимал деген болжам жасалынды. Аталған болжамды тексеру мақсатында қосылыстардың электрофизикалық қасиеттеріне зерттеу жұмысы жүргізілді.

$Sm_2O_3 - TeO_2 - MeCO_3$ жүйесінде (800–1200°C) түзілген теллуриттердің дифрактограммалары 12-суретте көрсетілген [89].



а



ә

Сурет 12 – $SmMeTeO_{4,5}$ теллуриттерінің рентгендік дифрактограммалары

6-кестеде қосылыстардың рентгендік индицирлеу нәтижелері берілген.

Кесте 6 – Самарий қос теллуриттерінің рентгендік үлгілерін индицирлеу нәтижелері

h	k	l	2 Th. (c) [°]	2 Th. (o) [°]	d-sp. (c) [Å]	d-sp. (o) [Å]
1	2	3	4	5	6	7
$SmMgTeO_{4,5}$						
1	1	1	18,4354	18,3813	4,808763	4,822810
3	0	0	21,7942	21,7940	4,074674	4,074707
1	0	2	31,7540	31,7421	2,815693	2,816724
4	2	1	36,3194	36,4737	2,471547	2,461447
5	0	0	36,7308	36,6132	2,444805	2,452383
2	2	2	37,3710	37,3907	2,404382	2,403161
5	1	0	37,4850	37,5239	2,397328	2,394932
3	0	2	38,1144	38,1731	2,359178	2,355685
3	1	2	38,8456	38,8713	2,316432	2,314963
5	0	1	40,0023	39,9413	2,252079	2,255378
4	1	2	43,6769	43,6857	2,070748	2,070349
2	2	3	51,8630	51,7294	1,761502	1,765740
6	0	2	55,0857	55,1806	1,665830	1,663189
6	4	1	56,5239	56,5130	1,626808	1,627096

6-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7
4	2	3	58,5173	58,2330	1,576050	1,583064
6	5	0	58,9659	59,0455	1,565126	1,563204
7	3	1	59,7391	59,4480	1,546702	1,553577
7	0	2	62,0236	62,2384	1,495103	1,490458
6	6	0	64,6473	64,6549	1,440615	1,440466
9	0	1	71,2599	71,2336	1,322293	1,322716
4	1	4	72,6615	72,7986	1,300202	1,298091
9	3	0	73,4271	73,4631	1,288525	1,287981
8	5	2	81,2899	81,3631	1,182583	1,181705
10	3	0	82,2795	82,4266	1,170849	1,169132
5	4	4	83,8338	83,8293	1,153052	1,153103
11	1	1	90,2486	90,0962	1,087012	1,088454
10	4	2	93,6117	93,5834	1,056595	1,056841
$SmBaTeO_{4,5}$						
4	0	0	28,0191	28,0241	3,181951	3,181394
0	0	2	29,1527	29,0980	3,060747	3,066380
3	3	0	29,7568	29,8754	2,999972	2,988340
1	0	2	30,0031	30,2772	2,975909	2,949582
4	2	1	34,7326	34,4057	2,580740	2,604513
4	2	2	43,3801	43,3450	2,084222	2,085833
2	2	3	48,9760	48,9492	1,858368	1,859323
3	1	3	50,0795	49,9677	1,819974	1,823786
4	1	3	53,8114	53,7995	1,702229	1,702578
8	0	0	57,9159	57,9695	1,590976	1,589631
7	0	2	59,0446	58,8784	1,563227	1,567243
5	5	2	59,5328	59,3122	1,551568	1,556812
8	2	1	61,9532	62,0848	1,496632	1,493776
6	0	3	63,1755	63,0113	1,470586	1,474024
8	5	1	71,5574	71,4936	1,317525	1,318543
5	1	4	72,3722	72,5596	1,304685	1,301777
7	7	2	81,0590	81,1581	1,185369	1,184171
8	7	2	87,3902	87,4452	1,115049	1,114489
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [89, p. 107]						

6, 7-кестелерде мәліметтеріне сүйенсек, 2Th. мен d-sp. шамаларының эксперименттік және есептелген мәндері бір-біріне жақын шықты, сонымен қатар рентгендік және пикнометрлік тығыздық мәндері де жуық шамада болды. Осы сәйкестіктер индицирлеу нәтижелерінің сенімді әрі дұрыс екенін растайды.

Синтезделген теллуриттердің теориялық көлемдерін олардың құрамындағы оксидтердің көлемдері туралы мәліметтерге сүйене отырып, төмендегі схема бойынша анықтадық:

$$V°_{эл.ұяш.}\ SmMeTeO_{4,5} = 0,5\ V°_{эл.ұяш.}Sm_2O_3 + V°_{эл.ұяш.}TeO_2 + V°_{эл.ұяш.}MeO\ (Me - Mg, Ba) \quad (2.15)$$

Синтезделген теллуриттердің рентгендік дифракциялық заңдылықтарының индицирлеуінің дұрыстығы сондай-ақ бастапқы самарий,

магний (барий) және теллур оксидтерінің бірлігінің көлемдерінің қосындысынан теллуриттер ұяшықтарының көлемдері үшін есептелген мәндердің қанағаттанарлық сәйкестігімен Crystallography Open Database [86] базасының мәліметтері бойынша расталады. Осылайша, $SmMgTeO_{4,5}$ үшін $V°_{эл.ұяш.}$ = 896,42 $Å^3$ (оксидтердің V^0 элементар ұяшығы көлемдерінің қосындысынан) және 864,38 $Å^3$ (индицирлеу деректерінен) және $SmBaTeO_{4,5}$ үшін, $V°_{эл.ұяш.}$= 987,79 $Å^3$ (оксидтердің V^0 элементар ұяшығы көлемдерінің қосындысынан) және 991.62 $Å^3$ (индицирлеу деректерінен).

Иондық радиустардың Mg-дан Ba-ға дейін ұлғаюымен синтезделген теллуриттердің элементар ұяшығының көлемі ұлғаятыны анықталды. Зерттелген теллуриттердің рентгендік дифракцияларын индекстеу негізінде $SmMgTeO_{4,5}$ және $SmBaTeO_{4,5}$ қосылыстарының ұяшық параметрлері бар тетрагональды сингонияда кристалданатынын анықтадық, олар 7-кестеде келтірілген.

Кесте 7 – $SmMeTeO_{4,5}$ теллуриттерінің кристаллографиялық сипаттамалары

Қосылыс	Сингония түрі	Ұяшық параметрлері, Å			Z	Тығыздық, г/см^3	
		a	c	$V^0_{эл.ұяш.}$, $Å^3$		$\rho_{рент.}$	$\rho_{пикн.}$
$SmMgTeO_{4,5}$	тетрагон.	12,226±0,002	5,783±0,003	864,38[1] 896,42[2]	4	2,88	2,87±0,02
$SmBaTeO_{4,5}$	тетрагон.	12,717±0,002	6,132±0,004	991,62[1] 987,79[2]	4	3,26	3,26±0,04

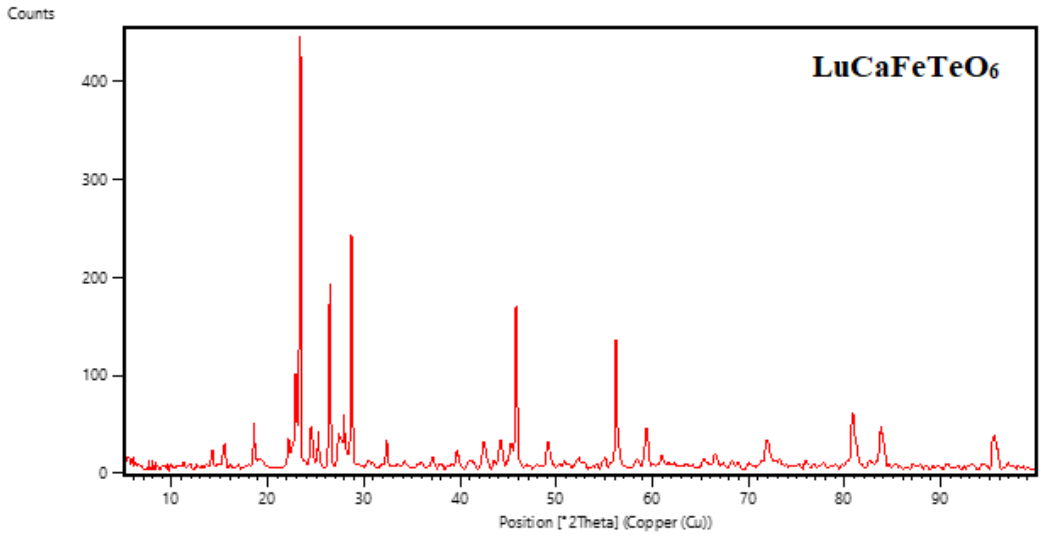
Ескертулер:
1. [1]Рентген мәліметтерінен есептелген ұяшық көлемі (V^0, A^3).
2. [2]Оксидтердің $V°_{эл.ұяш.}$ көлемдерінің қосындысынан есептелген ұяшық көлемі (V^0, $Å^3$).
3. Әдебиет негізінде құралған [89, p. 108]

X'Pert HighScore Plus бағдарламасы негізінде синтезделген теллуриттердің рентгендік дифракция заңдылықтарын бастапқы материалдардың рентгендік параметрлерімен [I/I_0, d] және осы жүйеде түзілуі ықтимал теллуриттермен салыстыру жұмысы жүргізілді. Салыстыру барысында жаңа теллуриттердің дифракциялық заңдылықтарының олардың ешқайсысына ұқсамайтыны белгілі болды. Бұл мәліметтер синтезделген теллуриттердің бұрын белгісіз жаңа қосылыстар екенін растай түсті.

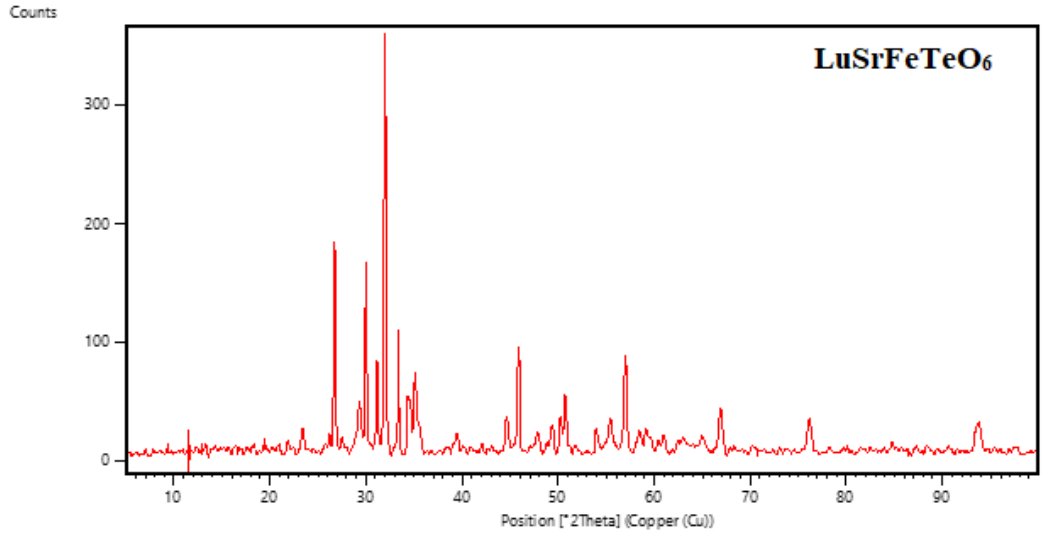
Рентгендік зерттеулерден алынған мәліметтер синтезделген теллуриттердің бұрмаланған перовскит $P_mЗ_m$ құрылымдық типінде кристалданатынын көрсетті. Осыдан келіп бұл қосылыстар жартылай өткізгіштік қасиеттерге ие болуы ықтимал деп болжадық.

Lu_2O_3 – TeO_2 – Fe_2O_3 – $MeCO_3$ жүйесінде түзілетін үштік ферротеллуриттерді синтездеу жұмысын жүргіздік (2.1-тармақты қараңыз).

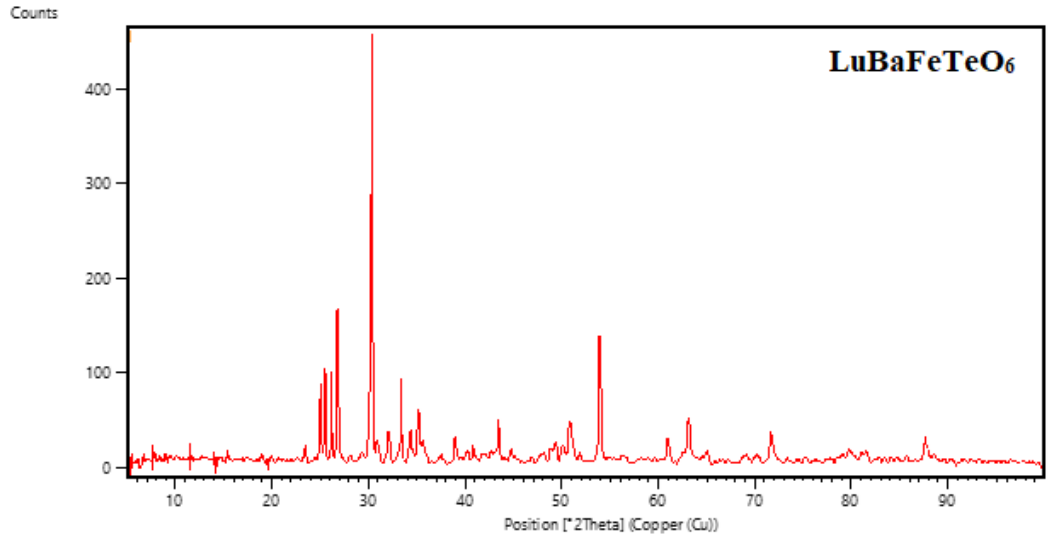
Синтезделген лютеций үштік ферротеллуриттерінің дифрактограммалары 13-суретте берілген [90, 91].



а



ә



б

Сурет 13 – $LuMeFeTeO_6$ теллуриттерінің рентгендік дифрактограммалары

Синтезделген үштік лютеций теллуриттерінің рентгендік дифракциялық заңдылықтарын индицирлеу нәтижелері 8-кестеде келтірілген.

Кесте 8 – $LuMeFeTeO_6$ үштік ферротеллуриттерінің рентгендік индицирлеу нәтижелері

h	k	l	2Th. (есеп.) [°]	2Th. (тәж.) [°]	d-sp. (есеп.) [A]	d-sp. (тәж.) [A]	I/I_0 , [%]
1	2	3	4	5	6	7	8
$LuCaFeTeO_6$							
2	0	0	15,4617	15,4841	5,726275	5,718073	5,54
0	0	2	23,3802	23,3773	3,801732	3,802190	100,00
3	1	0	24,5607	24,5291	3,621614	3,626207	10,09
3	0	1	26,0981	26,4341	3,411653	3,369042	43,58
2	0	2	28,1518	28,6705	3,167255	3,111125	56,34
5	2	0	42,4715	42,4792	2,126685	2,126320	6,17
5	2	1	44,1856	44,1747	2,048081	2,048559	6,74
3	2	3	45,7624	45,7884	1,981110	1,980048	39,62
6	0	1	49,1750	49,1379	1,851314	1,852624	6,41
6	2	2	56,2218	56,2265	1,634830	1,634706	29,63
6	4	1	59,4037	59,3725	1,554631	1,555374	8,89
7	5	1	71,9448	71,9211	1,311381	1,311754	6,18
6	0	5	80,7291	80,7994	1,189378	1,188521	12,96
4	1	6	83,8452	83,8070	1,152924	1,153352	8,55
3	1	7	95,5263	95,4935	1,040421	1,040691	7,63
$LuSrFeTeO_6$							
3	1	0	23,3811	23,3823	3,801581	3,801394	5,98
3	2	0	26,7153	26,7486	3,334207	3,330134	47,83
1	1	2	29,2515	29,3112	3,050635	3,044558	12,48
3	2	1	30,0627	29,9975	2,970140	2,976454	43,38
2	0	2	31,1230	31,1624	2,871334	2,867790	21,99
2	1	2	32,0216	31,9983	2,792778	2,794754	100,00
3	3	1	34,4702	34,4462	2,599783	2,601545	13,31
3	0	2	35,4124	35,1059	2,532747	2,554154	19,40
4	3	1	39,9201	39,4577	2,256527	2,281899	3,46
4	4	1	44,8090	44,5595	2,021023	2,031761	7,18
6	1	0	45,8790	45,8009	1,976348	1,979534	22,06
6	2	0	47,8138	47,8232	1,900790	1,900441	4,53
5	2	2	49,4000	49,3597	1,843405	1,844819	6,36
3	2	3	49,9625	50,2171	1,823964	1,815312	8,27
5	4	1	50,5387	50,7149	1,804510	1,798654	13,55
7	1	0	53,8836	53,9342	1,700119	1,698645	5,92
7	0	1	55,2592	55,4330	1,661009	1,656211	8,16
6	4	1	56,9596	56,9645	1,615395	1,615266	23,03
2	0	4	58,4812	58,4622	1,576936	1,577404	2,21
2	1	4	59,0315	59,0574	1,563541	1,562919	0,86
7	0	2	60,8863	61,0040	1,520278	1,517627	3,15
6	0	3	62,9720	62,7818	1,474849	1,478858	0,43
6	2	3	65,0656	65,0398	1,432362	1,432869	2,68
4	2	4	66,9587	66,9541	1,396389	1,396474	9,79
8	5	1	76,0304	76,0467	1,250748	1,250520	7,66

8-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8
2	2	6	93,7578	93,7699	1,055334	1,055229	6,83
$LuBaFeTeO_6$							
0	0	3	25,3432	25,1958	3,511536	3,531743	5,16
2	2	0	26,0411	26,1758	3,418986	3,401697	20,40
2	1	2	26,6483	26,7317	3,342442	3,332200	32,81
3	1	1	30,4122	30,3287	2,936801	2,944695	100,00
3	2	0	33,3811	33,3698	2,682073	2,682958	12,79
3	2	1	34,4788	34,3236	2,599158	2,610556	6,53
1	0	4	35,2921	35,1356	2,541100	2,552058	12,48
2	2	4	43,3323	43,4671	2,086415	2,080254	10,19
2	2	5	50,8652	50,8719	1,793691	1,793469	8,98
5	2	2	53,8987	53,9179	1,699679	1,699118	26,80
1	1	7	63,2147	63,1239	1,469769	1,471664	8,39
0	0	8	71,6012	71,6718	1,316826	1,315703	6,69
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [90, p. 951; 91, p. 741]							

Индицирлеу нәтижелерінің сенімділігі мен дұрыстығы 2Th. және d-sp (8-кесте) шамаларының эксперименттік және есептелген мәндерінің өзара қанағаттанарлық сәйкестігімен расталады, сонымен бірге рентгендік және пикнометрлік тығыздық мәндерінің жақындығымен де дәлелденеді (9-кесте).

Кесте 9 – Лютеций үштік ферро - теллуриттерінің сингония түрлері және ұяшық параметрлері

Қосылыс	Сингония түрі	Ұяшық параметрлері, Å		$V^0_{эл.ұяш.}$ Å^3	Z	Тығыздық, г/см^3	
		a	c			$\rho_{рен.}$	$\rho_{пикн.}$
$LuCaFeTeO_6$	тетрагон.	11,460±0,003	7,600±0,003	998,12±0,02[1] 1001,63[2]	4	3,29	3,29±0,02
$LuSrFeTeO_6$	тетрагон.	12,021±0,002	6,534±0,002	944,19±0,02[1] 947,35[2]	3	2,86	2,84±0,02
$LuBaFeTeO_6$	тетрагон.	10,011±0,003	10,461±0,003	1048,40±0,02[1] 1057,51[2]	4	3,99	3,97±0,02
Ескертулер: 1. [1]Рентген мәліметтерінен есептелген ұяшық көлемі (V^0, A^3). 2. [2]Оксидтердің $V^\circ_{эл.ұяш.}$ көлемдерінің қосындысынан есептелген ұяшық көлемі (V^0, Å^3). 3. Әдебиет негізінде құралған [90, p. 951; 91, p. 741]							

Синтезделген теллуриттердің теориялық көлемін олардың құрамына кіретін оксидтердің көлемдері туралы мәліметтерге сүйене отырып, мына схема бойынша анықтадық:

$$V^\circ_{эл.ұяш.}\ LuMeFeTeO_6 = 0{,}5\ V^\circ_{эл.ұяш.}\ Lu_2O_3 + 0{,}5\ V^\circ_{эл.ұяш.}\ Fe_2O_3 + V^\circ_{эл.ұяш.}\ TeO_2 + V^\circ_{эл.ұяш.}\ MeO\ (\ Me - Ca, Sr, Ba) \quad (2.16)$$

Crystallography Open Database базасынан алынған лютеций (+3), темір (+3), теллур (+4) және кальций, стронций, барий оксидтерінің элементар ұяшық көлемдерінің қосындысы мен теллуриттердің рентгеннен есептелген көлемдерінің қанағаттанарлық сәйкестігі есептелген көлем көрсеткіштерінің дұрыстығын растайды. Сонымен, $LuCaFeTeO_6$ $V^0_{эл.ұяш.}$=1001,63 $Å^3$ (Оксидтерінің $V^0_{эл.ұяш.}$ көлемдерінің қосындысынан) және 998,12±0,02$Å^3$ (индицирлеу деректерінен). $LuSrFeTeO_6$ $V^0_{эл.ұяш}$=947,35 $Å^3$ ($V^0_{эл.ұяш.}$ оксидтерінің қосындысынан) және 944,19 ± 0,02 $Å^3$ (индицирлеу деректерінен), $LuBaFeTeO_6$ $V^0_{эл.ұяш.}$ = 1057,51 $Å^3$ ($V^0_{эл.ұяш.}$ оксидтерінің қосындысынан) және 1048,40 ± 0.02$Å^3$ (индицирлеу деректерінен).

Иондық радиустар Sr-дан Ba-ға дейін ұлғайған сайын синтезделген теллуриттердің ұяшық бірліктерінің көлемі де арта түсетінін байқаймыз. Рентген сәулелерінің дифракциялық үлгілерін индицирлеу негізінде $LuCaFeTeO_6$, $LuSrFeTeO_6$ және $LuBaFeTeO_6$ 9 - кестеде көрсетілгендей тетрагональды жүйеде кристалданатыны анықталды.

$LuMeFeTeO_6$ ферро – теллуриттердің $V^0_{эл.ұяш.}$ көлемі өзгерістерінде Ca – Sr – Ba қатарында екіншілей периодтылық құбылысы байқалады. Ол әуелі Ca – дан Sr-ға қарай $V^0_{эл.ұяш.}$ көлемінің азаюымен, одан соң Ba-ға қарай ұлғаюымен түсіндіріледі.

Зерттелген қосылыстардың ұяшық параметрлері және фазалық құрамдары PANalytical дифрактометрдің X'Pert HighScore Plus бағдарламалық пакетін пайдалану арқылы жүзеге асырылынуымен расталды. X'Pert HighScore Plus және PDF - 2 бағдарламасының деректер қорын пайдалана отырып, синтезделген теллуриттердің рентгендік дифракциялық үлгілері бастапқы заттардың рентгендік индекстерімен [I/I_0, d] және берілген жүйенің мүмкін теллуриттерімен салыстырылды. Жаңа теллуриттердің дифракциялық заңдылықтарының оларға ұқсастығы жоқ екені анықталды.

Бұл мәліметтер одан әрі синтезделген теллуриттердің бұрмаланған перовскит құрылымдық типінде кристалданатын жаңа қосылыстар екенін растайды. [87, с. 4-370] сәйкес перовскит құрылымында (немесе оның сәл бұрмаланған нұсқаларында) «толеранттылық факторы» t ескере отырып, (2.13) және (2.14) теңдеулеріне бағынатын қосылыстар бар:

(2.13) және (2.14) формулаларындағы – қосылысқа кіретін иондардың радиустары. Біздің жағдайда A - Lu^{3+}, Sr^{2+} иондарының жиынтығы, B - Fe^{3+}, Te^{4+} және O иондарының жиынтығы – $LuSrFeTeO_6$ үшін O^{2-} - иондары және A - Lu^{3+}, Ba^{2+} иондарының жиынтығы, B - Fe^{3+}, Te^{4+} және O иондарының жиынтығы. Шенон мен Превитттің қазіргі классификациясы бойынша жоғарыда аталған элементтердің иондық радиустары [88, с. 4-318] алынған. Перовскит тәрізді құрылымы бар барлық қосылыстар үшін «толеранттылық факторы» t шамамен 0,8-1,0 диапазонында болатыны анықталды [87, с. 4-370].

Біздің зерттеуімізде $LuSrFeTeO_6$ және $LuBaFeTeO_6$ үшін t мәні сәйкесінше 0,88 және 0,94 болып шықты, бұл синтезделген теллуриттерді белгілі бір дәрежеде перовскиттік құрылымдық типке жатқызуға негіз беретінін көрсетеді.

Осыдан келіп бұл қосылыстар жартылай өткізгіштік және ферроэлектрлік қасиеттерге ие болуы ықтимал деп болжауға негіз бар.

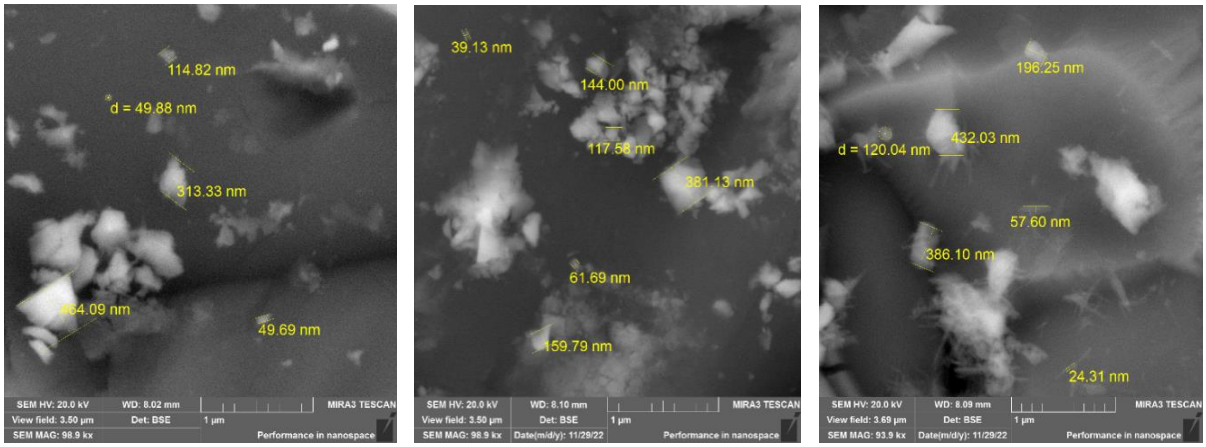
Сонымен, $GdMeTeO_{4,5}$, $NdMeTeO_{4,5}$, $SmMeTeO_{4,5}$ және $LuMeFeTeO_6$ (Me - Mg, Ca, Sr, Ba) құрамды сирек жер металдарының қос және үштік 16 теллуриттері алғаш рет синтезделді. Олардың сингония типтері, тор параметрлері анықталды. Алынған рентгенфазалық анализ нәтижелерін және «толеранттылық факторы» (t) мәліметтерін талдау қорытындысы бойынша синтезделген теллуриттердің перовскиттік құрылымда кристалданатыны, қосылыстардың бағалы физика – химиялық қасиеттерге ие болу мүмкіндігін көрсетті.

2.3 Синтезделген теллуриттердің элементтік, квантты – химиялық және ИҚ-спектроскопиялық зерттеулері

Кейбір синтезделген қосылыстардың беткі морфологиясы Mira 3 (TESCAN Польша) сканерлеуші электронды микроскопын пайдаланып зерттелді. Синтезделген теллуриттердің нанобөлшектерінің өлшемдері 24-тен 602,43 нм-ге дейін өзгеріп отыратыны анықталды.

[83, с. 4-250]-ге сәйкес, егер нанобөлшек күрделі пішін мен құрылымға ие болса, оның құрылымдық элементінің алынған өлшемі сипаттамалық ретінде зерттеледі. Мұндай бөлшектер әдетте наноқұрылымды деп аталады және олардың сызықтық өлшемдері 100 нм-нен айтарлықтай асуы мүмкін [83, с. 4-250]. Сондай-ақ, бұл қосылыстарды наноқұрылымды кластерлер ретінде жіктеуге болатынын атап өткен жөн. [83, с. 4-250]-ге сәйкес, қатты фазалы реакцияларда пайда болған нанокластерлердің өлшемдері бірден жүздеген нанометрге дейін өзгереді.

14-суретте $NdCaTeO_{4,5}$ құрамында 49,88; 49,69; 114,82; 313,33; 464,09 нм; $NdSrTeO_{4,5}$ – 39,19; 61,99; 117,58; 144,00; 159,79; 381,13 нм; $NdBaTeO_{4,5}$ – 24,31; 57,60; 120,04; 196,25; 386,10; 423,03 нм диапазонындағы бөлшектер бар екені көрсетілген.

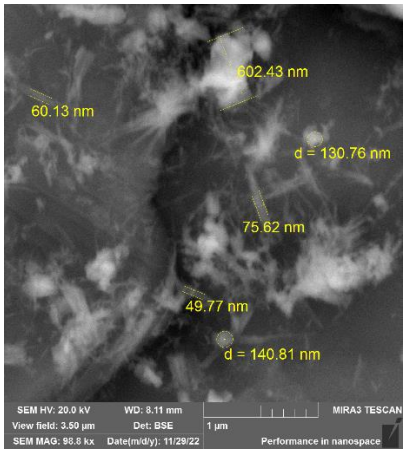


а ә б

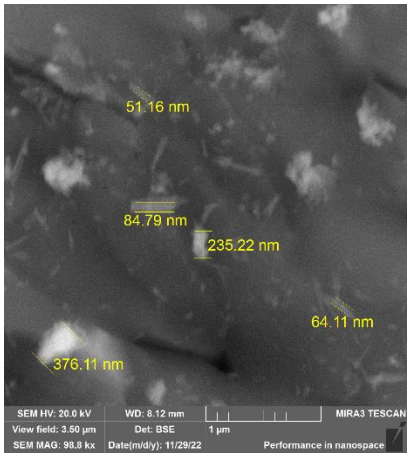
а – $NdCaTeO_{4,5}$; ә – $NdSrTeO_{4,5}$; б – $NdBaTeO_{4,5}$

Сурет 14 – Теллуриттердің электрондық микроскопиялық үлгілері

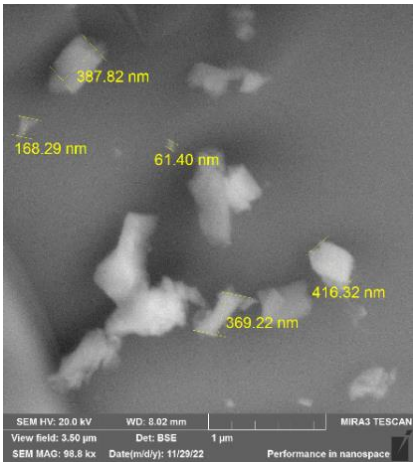
15-суретте $LuMeFeTeO_6$ үштік ферротеллуриттерінің Mira 3 (TESCAN) сканерлеуші электронды микроскопында түсірілген құрылымы берілген.



а



ә



б

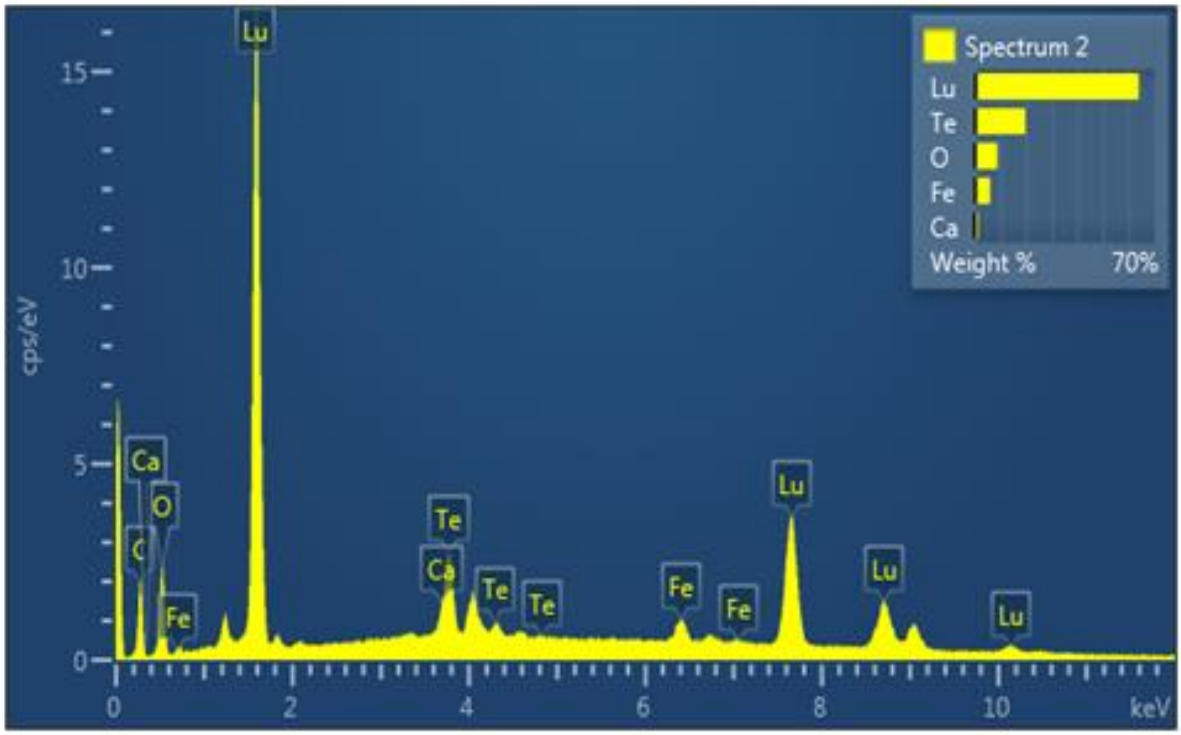
а – $LuCaFeTeO_6$; ә – $LuSrFeTeO_6$; б – $LuBaFeTeO_6$

Сурет 15 – Теллуриттердің электрондық микроскопиялық үлгілері

15-суреттен синтезделген лютеций үштік ферротеллуриттерінің бөлшек өлшемдерін анық көруге болады, атап айтсақ $LuCaFeTeO_6$ құрамында 49,77; 60,13; 75,62; 130,76; 140,81; 602,43 нм; $LuSrFeTeO_6$ құрамында 51,16; 64,11; 84,79; 235,22; 376,11 нм; $LuBaFeTeO_6$ құрамында 61,40; 168,29; 369,22; 387,82; 416,32 нм диапазонындағы бөлшектер бар екені анықталған.

Жоғарыда келтірілген деректер сирек жер және сілтілік жер металдарының теллуриттерін наноқұрылымды нанокластерлер ретінде зерттеуге мүмкіндік бар екенін көрсетеді.

Сонымен қатар $LuCaFeTeO_6$ үштік ферротеллуриті үшін элементтік талдау жүргізілді. 16-суретте $LuCaFeTeO_6$ құрамының элементтік талдауы EDS детекторы арқылы көрсетілген, ал негіз ретінде кері шашыраған электрондар детекторынан алынған бейне пайдаланылған.



Сурет 16 – $LuCaFeTeO_6$ ферро – теллуритінің микрокомпоненттерін EDS детекторы көмегімен элементтік құрамын талдаудың мысалы

Кесте 10 – Лютеций - кальций үштік ферро – теллуритінің элементтік құрамы

Элементтер	EDS құрылғысының нәтижелері (%)	Есептеу нәтижелері (%)
Lu	39	36
Ca	8	8
Fe	9	11
Te	26	26
O	18	19

10-кестеде Лютеций – кальций ферро - теллуриті қосылысының элементтік құрамы энергиядисперсиялық спектроскопия (EDS) әдісімен анықталған эксперименттік нәтижелері және теориялық есептеу нәтижелері салыстырмалы түрде көрсетілген. Осы нәтижелер бойынша лютеций, кальций, темір, теллур және оттек элементтерінің пайыздық мөлшері анықталды. EDS арқылы алынған мәндер есептеу нәтижелерінен алынған мәндерге жақын болып шықты, бұл синтезделген қосылыстың құрамы дұрыс қалыптасқанын және алынған материалдың стехиометриялық құрамға сай келетініне дәлел бола алады.

Ғылымдағы қазіргі таңдағы көптеген ғылыми жаңалықтар заттың құрылысы мен термодинамикасы жөніндегі түсініктердің дамуымен тікелей байланысты. Осы орайда материяның кванттық теориясы ерекше маңызды рөл атқарып отыр.

Кез-келген теория алуан құбылыстардың ортақ белгілерін тануға және әртүрлі объектілерді бір-бірімен салыстырып олардың қасиеттері арасында аналогия жүргізуге жол ашады, ал математикалық теория объектілердің

қасиеттерін сандық тұрғыдан есептеуге мүмкіндік береді.

Мысал ретінде, химиялық құрылымның классикалық теориясы арқылы химиялық қосылыстардың құрылымы қандай болуы мүмкін екенін, осы құрылымның және басқа қосылыстармен салыстырғандағы қарастырылып отырған қосылыстың қасиеттерінің ерекшеліктерін, сондай-ақ бұл қосылыстардың химиялық және физика-химиялық қасиеттерінің қандай екенін айтуға болады. Кванттық теория заттың құрылысы туралы одан да терең мәліметтер алуға мүмкіндік береді.

Химиялық құбылыстар мен процестерді атомдық-молекулалық деңгейде зерделеген кезде квантты-механикалық заңдарға жүгінеміз.

Кванттық механика химиялық қосылыстардың көптеген қасиеттерін, оның ішінде осы қасиеттердің пайда болу ерекшеліктерін, сонымен қатар классикалық теория шеңберінде анықталмайтын қасиеттерін де түсіндіруге және алдын ала болжауға мүмкіндік бере алады [92, 93].

Жартылай эмпирикалық бағдарламалармен салыстырғанда GAUSSIAN типтес эмпирикалық емес бағдарламаларда әр түрлі атомдық орбитальдарды (базистік жиындарын) таңдау мүмкіндігі қарастырылған.

Тұрақты геометриялы қос теллуриттердің квантты-химиялық зерттеулері Gaussian-2003 квантты-химиялық бағдарлама жүйесімен орындалды, ал пиктографиялық анализ графикалық драйвер Gauss View-2003 көмегімен жүргізілді.

Теллурдың жаңа тұздарының тұрақты геометриясының квантты–химиялық зерттеулері Gaussia – 2003 кванттық – химиялық программалық пакетпен жүзеге асырылған, пиктографиялық анализ Gauss View – 2003 графикалық драйвер көмегімен шығарылған [94-97]. Төменде $GdMeTeO_{4,5}$, $NdMeTeO_{4,5}$, $SmMeTeO_{4,5}$ және $LuMeFeTeO_6$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) құрамды сирек - жер металдарының қос және үштік теллуриттерінің квантты-химиялық есептеулер нәтижелері бойынша байланыс ұзындығы мен валенттік бұрышы және құрылымдарының геометриялық модельдері көрсетілген (11-кесте).

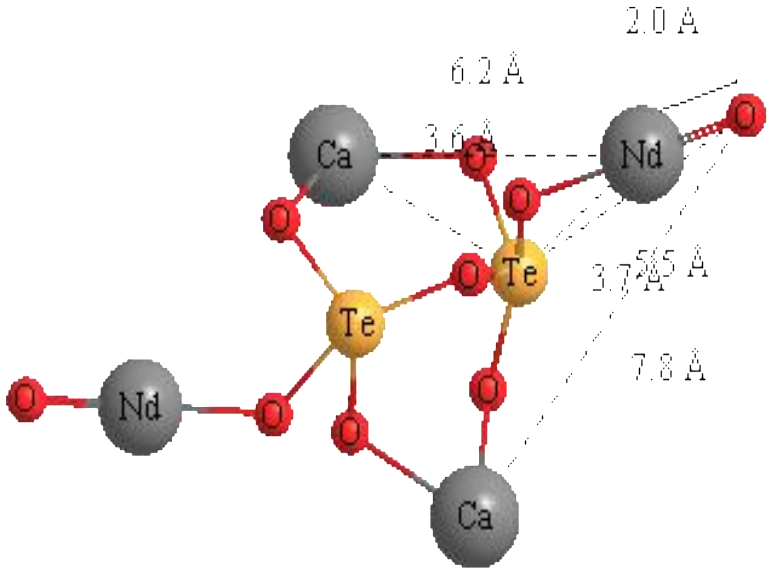
Кесте 11 – Неодим – сілтілік - жер металдарының синтезделген теллуриттерінің квантты-химиялық есептеулер нәтижелері

Байланыс	d, Å	Валенттілік бұрыштары	ω, град.
1	2	3	4
$NdCaTeO_{4,5}$			
O(1)-Te(2)	2,0180	-	-
Te(3)-O(1)	2,0180	Te(3)-O(1)-Te(2)	109
O(4)-Te(2)	2,0180	O(4)-Te(2)-O(1)	109
O(5)-Te(2)	2,0180	O(5)-Te(2)-O(1)	109
O(6)-Te(3)	2,0180	O(6)-Te(3)-O(1)	109
O(7)-Te(3)	2,0180	O(7)-Te(3)-O(1)	109
Ca(10)-O(4)	2,3800	Ca(10)-O(4)-Te(2)	109
Ca(11)-O(5)	2,3800	Ca(11)-O(5)-Te(2)	109
O(8)-Te(3)	2,0180	O(8)-Te(3)-O(1)	40
O(9)-Te(2)	2,0180	O(9)-Te(2)-O(1)	150

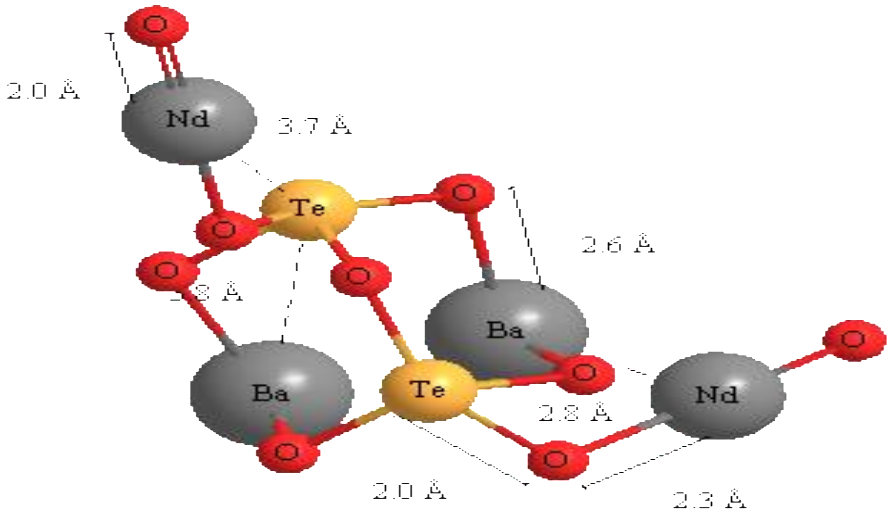
11-кестенің жалғасы

1	2	3	4
Nd(12)-O(9)	2,2800	Nd(12)-O(9)-Te(2)	120
Nd(13)-O(8)	2,2800	Nd(13)-O(8)-Te(3)	120
O(14)-Nd(12)	1,9608	O(14)-Nd(12)-O(9)	180
O(15)-Nd(13)	1,9608	O(15)-Nd(13)-O(8)	180
$NdBaTeO_{4,5}$			
O(1)-Te(2)	2,0180	-	-
Te(3)-O(1)	2,0180	Te(3)-O(1)-Te(2)	109
O(4)-Te(2)	2,0180	O(4)-Te(2)-O(1)	109
O(5)-Te(2)	2,0180	O(5)-Te(2)-O(1)	109
O(6)-Te(3)	2,0180	O(6)-Te(3)-O(1)	109
O(7)-Te(3)	2,0180	O(7)-Te(3)-O(1)	109
Ba(10)-O(4)	2,6200	Ba(10)-O(4)-Te(2)	109
Ba(11)-O(5)	2,6200	Ba(11)-O(5)-Te(2)	109
O(8)-Te(3)	2,0180	O(8)-Te(3)-O(1)	46
O(9)-Te(2)	2,0180	O(9)-Te(2)-O(1)	150
Nd(12)-O(9)	2,2800	Nd(12)-O(9)-Te(2)	120
Nd(13)-O(8)	2,2800	Nd(13)-O(8)-Te(3)	120
O(14)-Nd(12)	1,9608	O(14)-Nd(12)-O(9)	180
O(15)-Nd(13)	1,9608	O(15)-Nd(13)-O(8)	180

Алынған нәтижелерді талдап, әдеби мәліметтерге және квантты-химиялық есептеулерге негізделіп жасалған теллуриттердің геометриялық құрылымдық модельдерін келесі түрде бейнелеуге болады (17, 18-суреттер).



Сурет 17 – $NdBaTeO_{4,5}$ қос теллуритінің геометриялық құрылымдық моделі



Сурет 18 – $NdBaTeO_{4,5}$ қос теллуритінің геометриялық құрылымдық моделі

12-кестеде зерттелген самарий-магний және самарий-барий қос теллуриттерінің тұрақты күйіне сәйкес келетін геометриялық құрылымдарының квантты-химиялық есептеулерінің нәтижелері келтірілген (байланыс ұзындықтары (*d*), валенттілік бұрыш мәндері (ω)).

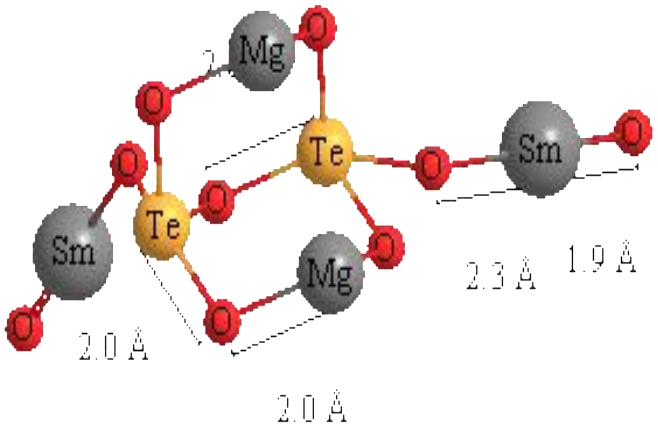
Кесте 12 – $SmMgTeO_{4,5}$ және $SmBaTeO_{4,5}$ құрылымының квантты-химиялық есептеу нәтижелері

Байланыс	d, Å	Валенттілік бұрыштары	ω, град.
1	2	3	4
$SmMgTeO_{4,5}$			
Sm(14)-O(15)	1,9436	-	-
Sm(12)-O(13)	1,9436	O(15)-Sm(14)-O(11)	180
O(11)-Sm(14)	2,2600	O(13)-Sm(12)-O(10)	180
O(10)-Sm(12)	2,2600	Sm(14)-O(11)-Te(3)	120
Mg(9)-O(8)	2,0033	Sm(12)-O(10)-Te(2)	120
O(7)-Mg(9)	2,0000	O(8)-Mg(9)-O(7)	111
Mg(6)-O(5)	2,0030	O(5)-Mg(6)-O(4)	110
O(4)-Mg(6)	2,0000	Mg(9)-O(8)-Te(3)	109
Te(3)-O(11)	2,0180	Mg(6)-O(5)-Te(3)	109
Te(3)-O(8)	2,0180	Mg(9)-O(7)-Te(2)	110
Te(3)-O(5)	2,0180	Mg(6)-O(4)-Te(2)	110
Te(2)-O(10)	2,0180	O(11)-Te(3)-O(8)	94
Te(2)-O(7)	2,0180	O(11)-Te(3)-O(5)	152
Te(2)-O(4)	2,0180	O(11)-Te(3)-O(1)	46
Te(3)-O(1)	2,0180	O(8)-Te(3)-O(5)	110
Te(2)-O(1)	2,0180	O(8)-Te(3)-O(1)	110
$SmBaTeO_{4,5}$			
Sm(14) - O(15)	1,9436	-	-
O(13) - Sm(14)	2,2600	O(12) - Sm(11) - O(10)	180
Sm(11)- O(12)	1,9436	Sm(14) - O(13) - Te(3)	120
O(10)- Sm(11)	2,2600	Sm(11) - O(10) - Te(2)	120

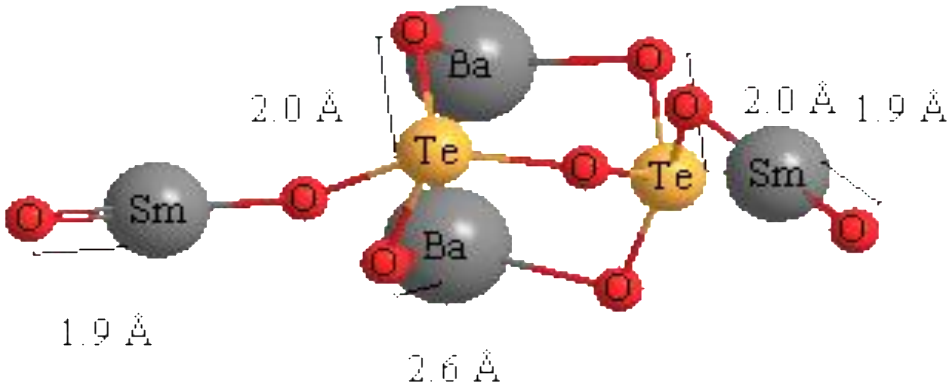
12-кестенің жалғасы

1	2	3	4
Ba(8)- O(9)	2,6159	O(9) - Ba(8) - O(7)	78
O(7) - Ba(8)	2,6200	O(5) - Ba(6) - O(4)	78
O(5) - Ba(6)	2,6167	Ba(8) - O(9) - Te(3)	110
O(4) - Ba(6)	2,6200	Ba(6) - O(5) - Te(3)	109
Te(3) - O(13)	2,0180	Ba(8) - O(7) - Te(2)	110
O(9) - Te(3)	2,0180	Ba(6) - O(4) - Te(2)	110
Te(3) - O(5)	2,0180	O(13) - Te(3) - O(9)	94
Te(2) - O(10)	2,0180	O(9) - Te(3) - O(5)	110
Te(2)- O(7)	2,0180	O(9) - Te(3) - O(1)	110
Te(2)- O(4)	2,0180	O(10) - Te(2) - O(1)	150
Te(3)- O(1)	2,0180	O(7) - Te(2) - O(4)	110

Синтезделген самарий-магний және самарий-барий қос теллуриттерінің құрылымдары әдеби мәліметтерге және квантты-химиялық есептеулерге негізделіп жасалды және олардың сұлбасын келесідей көрсетуге болады (19, 20-суреттер).

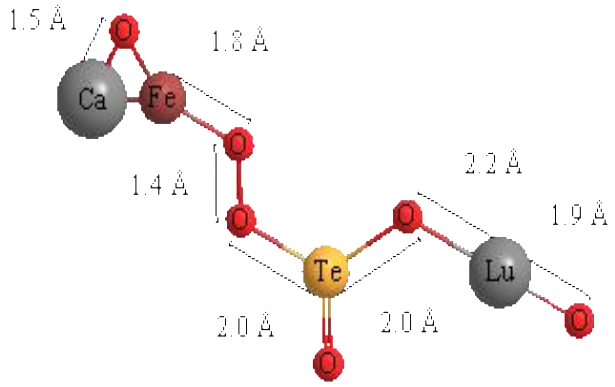


Сурет 19 – $SmMgTeO_{4,5}$ теллуритінің геометриялық құрылымдық моделі

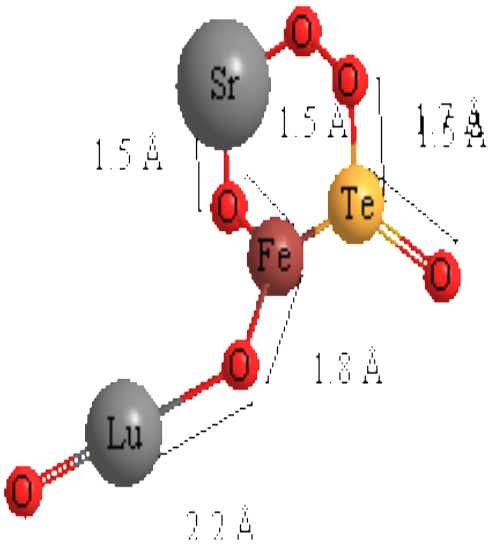


Сурет 20 – $SmBaTeO_{4,5}$ теллуритінің геометриялық құрылымдық моделі

21, 22-суреттерде синтезделген лютеций үштік ферро – теллуриттерінің 13-кесте мәліметтері бойынша құрылымдық модельдері көрсетілген.



Сурет 21 – $LuCaFeTeO_6$ ферро – теллуритінің құрылымдық моделі



Сурет 22 – $LuSrFeTeO_6$ ферро – теллуритінің құрылымдық моделі

Кесте 13 – $LuCaFeTeO_6$ және $LuSrFeTeO_6$ үштік теллуриттерінің кванттық-химиялық есептеу нәтижелері

Байланыс	d, Å	Валенттілік бұрыштары	ω, град.
1	2	3	4
$LuCaFeTeO_6$			
O(5)-Te(6)	2.0181	-	-
O(4)-O(5)	1.4280	O(2)-Ca(1)-Fe(3)-O(4)	179.9998
Fe(3)-O(4)	1.8100	Ca(1)-O(2)-Fe(3)-O(4)	179.9998
Te(6)-O(7)	1.7355	Te(6)-O(8)-Lu(9)-O(10)	78.2845
Ca(1)-Fe(3)	1.5022	O(5)-Te(6)-O(8)-Lu(9)	179.9999
Ca(1)-O(2)	1.5022	O(4)-O(5)-Te(6)-O(7)	179.9999
Te(6)-O(8)	2.0180	Fe(3)-O(4)-O(5)-Te(6)	179.9999

13-кестенің жалғасы

1	2	3	4
Lu(9)-O(10)	1.8920	O(2)-Fe(3)-O(4)-O(5)	171.8902
O(2)-Fe(3)	1.5022	-	-
O(8)-Lu(9)	2.2000	-	-
O(5)-Te(6)	2.0180	-	-
O(4)-O(5)	1.4280	-	-
$LuSrFeTeO_6$			
Te(2)-O(10)	1,7355	-	-
Sr(5)-O(6)	1,5263	O(7)-Lu(8)-O(9)	180,0000
O(1)-O(6)	1,5263	Fe(3)-O(7)-Lu(8)	120,0000
Fe(3)-O(4)	1,5263	O(1)-O(6)-Sr(5)	111,6364
Te(2)-Fe(3)	1,5263	O(6)-Sr(5)-O(4)	111,6329
Lu(8)-O(9)	1,8920	Sr(5)-O(4)-Fe(3)	111,6353
O(7)-Lu(8)	2,2000	O(7)-Fe(3)-O(4)	124,1817
O(4)-Sr(5)	1,5264	O(7)-Fe(3)-Te(2)	124,1817
Fe(3)-O(7)	1,8100	O(4)-Fe(3)-Te(2)	111,6366
-	-	O(6)-O(1)-Te(2)	111,6371
-	-	O(10)-Te(2)-Fe(3)	124,1822
-	-	O(10)-Te(2)-O(1)	124,1822
-	-	Fe(3)-Te(2)-O(1)	111,6356

Осылайша алғаш рет зерттелген теллуриттердің молекуласындағы байланыс ұзындығы мен валенттік бұрышы бойынша жүргізілген квантты-химиялық есептеулер қос теллуриттердің және үштік ферротеллуриттердің геометриялық құрылымдық моделін ұсынуға мүмкіндік берді.

Бейорганикалық қосылыстарды идентификациялау және олардың құрылысын анықтау үшін қолданылатын әдістердің ішінде инфрақызыл спектроскопия әдісі ерекше маңызға ие әдіс болып табылады. Бұл аталған әдіс молекула құрылымында функционалды топтардың бар-жоғын анықтауға көмектесе алады [98].

Фурье спектрофотометрі 4000–400 $см^{-1}$ толқындық сандар диапазонында зерттелетін қосылыстардың инфрақызыл спектрлерін автоматты түрде көрсетті.

ИҚ сәулелену 4000–400 $см^{-1}$ аралығында бейорганикалық қосылыспен жұтылған кезде тербеліс энергиясына ауысады. Бұл жұтылу квантталған сипатта болады, дегенмен тербеліс спектрі сызықтардан емес жолақтардан тұрады, себебі тербеліс энергиясының әрбір өзгерісі көптеген айналмалы энергияның дискреттік күйлерінің ауысуымен қатар жүреді.

Электромагниттік спектрдің инфрақызыл аймағында толқын ұзындықтарын микрондармен өлшейміз ($1\mu=10^{-6}$ см) және жұтылатын сәулеленудің жиілігін толқындық санмен сипаттаймыз.

Толқындық сан (ν, $см^{-1}$) сәулелену ұзындығына кері шама болып табылады, ол бір сантиметрге қанша толқын ұзындығы сыятынын көрсетеді.

Синтезделген қосылыстардың құрылысын анықтау мақсатында ИҚ спектроскопиялық және квантты-химиялық зерттеулер жүргіздік.

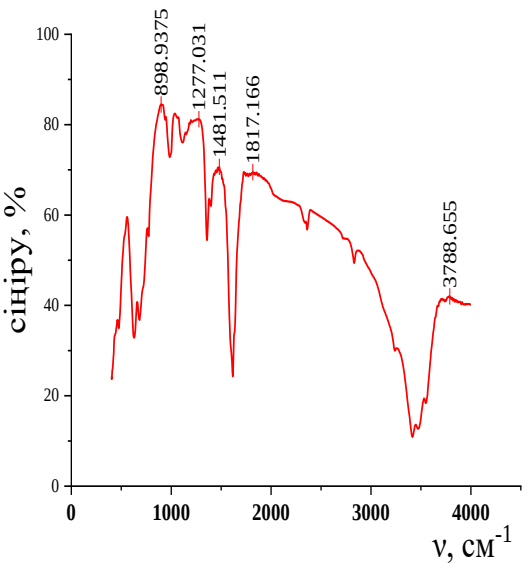
TeO_3^{2-} ионының геометриялық параметрлері туралы нақты мәліметтер әдебиеттерде кездеспейді. TeO_3^{2-} ионының тербеліс жиілігін зерттеушілер сілтілік металдар теллуриттерінің сулы ерітінділерінің ИҚ спектрлерін зерттеу барысында алған, сонымен қатар әртүрлі теориялық жуықтаулардағы TeO_2 молекуласының қасиеттерін эмпирикалық емес тәсілмен зерттеу нәтижелері де белгілі. Бұл есептеулердің басым бөлігі TeO_3^{2-} иондары мен TeO_2 молекулаларының тұрақты геометриялық параметрлерін табу мақсатында Хартри-Фок әдісі шеңберінде орындалған. Электрондық корреляцияны ескере отырып TeO_3^{2-} ионының тербелмелі спектрлері мен күш өрістерін эмпирикалық емес тәсілмен зерттеу жұмыстары әлі күнге дейін жүргізілмеген.

Синтезделген қос теллуриттердің сынамаларын вакуумдық пресформада 1%-ті KBr қоспасымен таблеткалап, олардың ИҚ спектрлері Фурье -1200 (400–4000 $см^{-1}$) спектрофотометріне түсірілді. Алынған ИҚ спектрлерді теллурит иондарының спектрлерімен салыстырдық [98, с. 631-634].

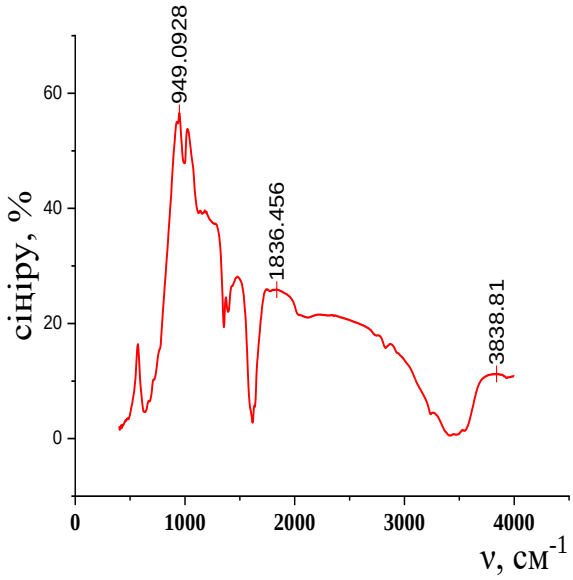
Теллурдың атомдық массасы үлкен болғандықтан Te – O фрагментінің келтірілген массасы да жоғары, сондықтан теллуриттерде Te – O тербеліс жиіліктері 400 $см^{-1}$ төмен аймақта орналасып, спектрометрдің жұмыс диапазонынан шығып қалады. Алайда 600–700 $см^{-1}$ диапазонында Te – O тербелісінің обертондары пайда болады, олар қарқыны төмен болғандықтан біздің тіркеген ИҚ спектрлерімізде анық байқалмайды.

Мысал ретінде айтсақ, мырыш және натрий қос теллуритінің тербелісі 1420–1400 $см^{-1}$ аумағында байқалады, мұны Na – O – Te байланысының 1420 $см^{-1}$ жиіліктегі және Te=O анионының 1400 $см^{-1}$ жиіліктегі валенттік тербелістерімен түсіндіруге болады [29, с. 4-250]. 1000-нан 400 $см^{-1}$ төмен жиілік аумағында кең сіңіру сызығы көрінеді, ол TeO_3^{2-} анионға тиесілі. Теллурдың атомдық массасы селеннің массасынан 1,6 есе артық болғандықтан, бұл Te – O байланысының күш тұрақтысының мәніне өз ықпалын тигізеді. Сонымен қатар теллурдың электртерістілігі төменірек екенін ескерсек, Te – O байланысының диполь моменті Se – O байланысымен салыстырғанда азырақ болады. Катиондардың спектрге тигізетін әсері онша елеулі емес.

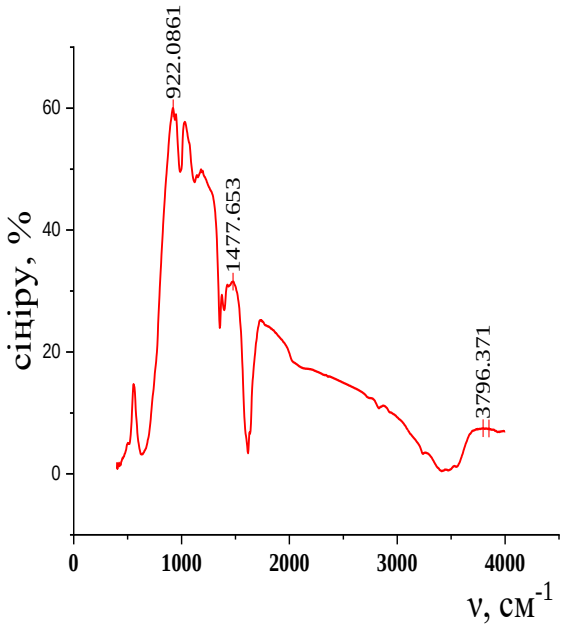
Синтезделген қосылыстардың ИҚ-спектрлеріндегі сіңіру сызықтарында OH^-, NH_2^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, $HTeO_3^-$, HSO_4^- иондарын сипаттайтын сызықтары жоқтығы қосылыстардың аналитикалық тазалығын дәлелдейді. Зерттелген қосылыстардың инфра-қызыл спектрлері төменде келтірілген (23, 24, 25, 26-суреттер).



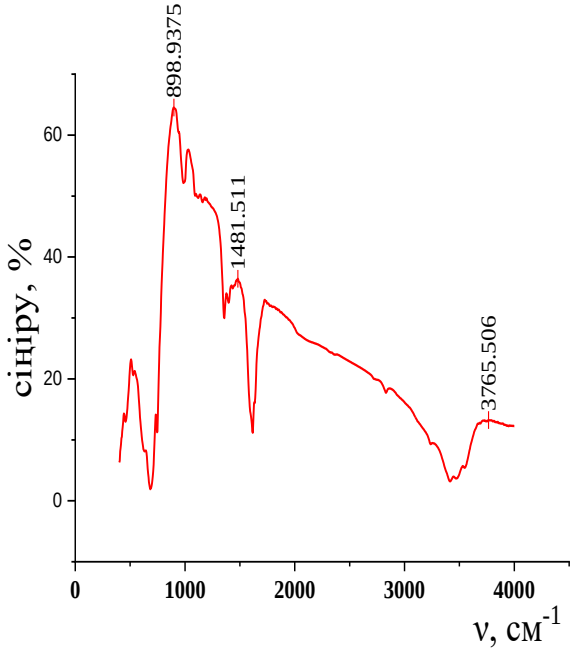
а



ә



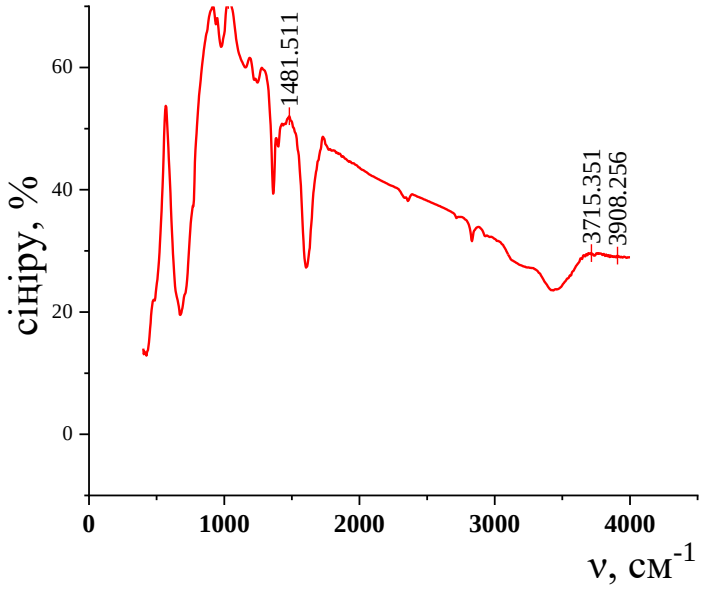
б



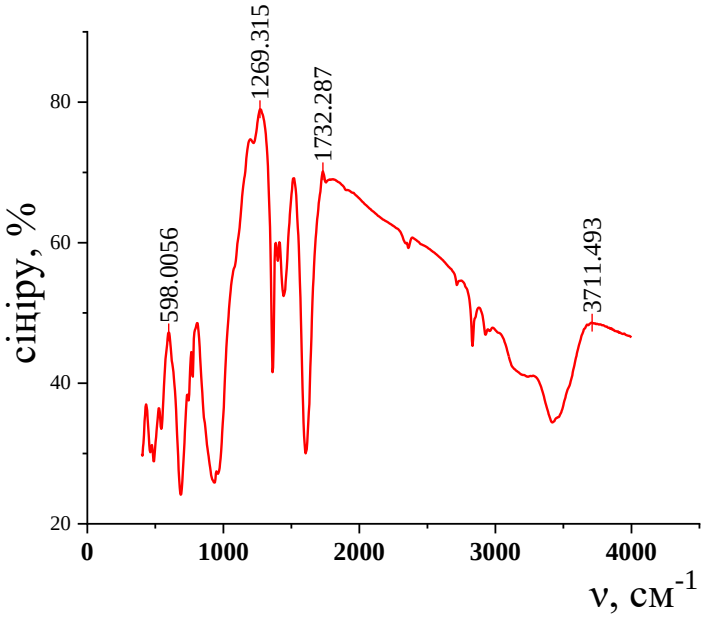
в

а – $GdMgTeO_{4,5}$; ә – $GdCaTeO_{4,5}$; б – $GdSrTeO_{4,5}$; в – $GdBaTeO_{4,5}$

Сурет 23 – Гадолиний жаңа қос теллуриттерінің инфра-қызыл спектрлері



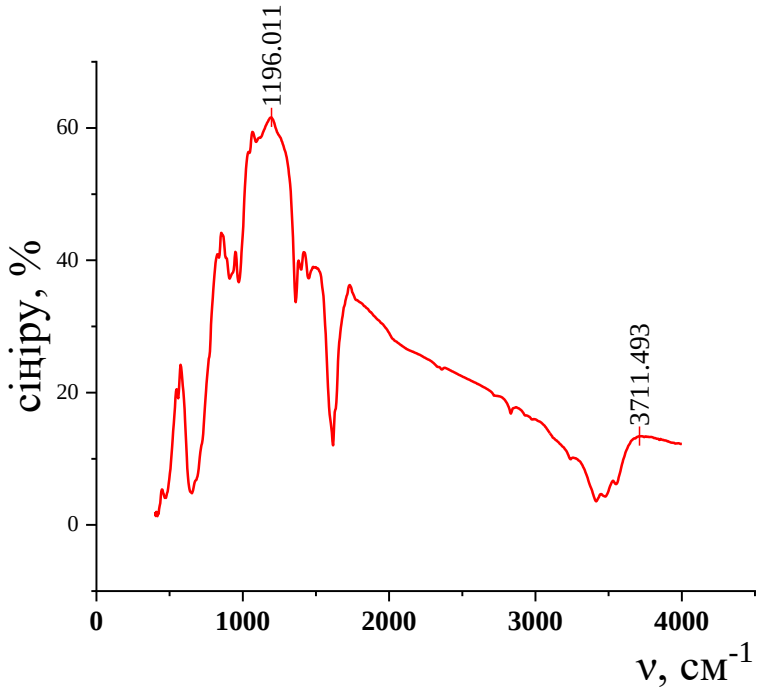
а



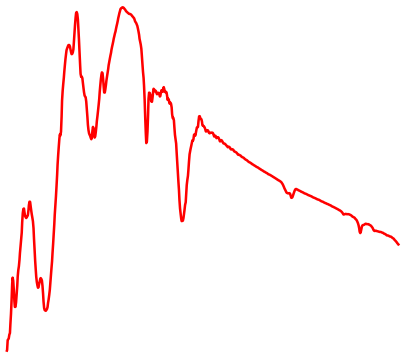
ә

а – $NdCaTeO_{4,5}$; ә – $NdBaTeO_{4,5}$

Сурет 24 – Неодим-сілтілік жер металдарының синтезделген теллуриттерінің ИҚ - спектрлері



а



ә

а – $SmMgTeO_{4,5}$; ә – $SmBaTeO_{4,5}$

Сурет 25 – Самарий қос теллуриттерінің инфра-қызыл спектрлері

$GdMeTeO_{4,5}$ (Me - Mg, Ca, Sr, Ba) қосылыстарының ИҚ-спектрлері оксотеллуриттік құрылымдарға сәйкес Te – O және Gd – O тербелістерін анық көрсетеді. Me^{2+} катионының радиусы артқан сайын Te – O тербеліс жолақтары төмен жиілікке ығысады, бұл кристалдық тордың жұмсаруы мен полиэдрлік фрагменттердің деформациясының азаюын дәлелдеді.

$NdCaTeO_{4,5}$ және $NdBaTeO_{4,5}$ оксотеллуриттерінің ИҚ-спектрлері теллурооттекті полиядролық құрылымдардың сақталғанын растайды. Кальций барий бағытында изовалентті алмастыру тордың локалды динамикасына әсер етіп, вибрациялық режимдердің кеңеюі мен интенсивтілігінің өзгеруіне алып келеді.

ИҚ-спектроскопиялық зерттеу нәтижелері $SmMgTeO_{4,5}$ және $SmBaTeO_{4,5}$ теллуриттерінің құрылымдық ерекшеліктері арасында елеулі айырмашылық бар екенін көрсетті.

$LuMeFeTeO_6$ (Me - Ca, Sr, Ba) оксотеллуриттерінің ИҚ спектрлері құрылымда FeO_6 және TeO_6 октаэдрлерінің тұрақты түрде сақталып отыратынын көрсетті. Me позициясындағы сілтілік жер металдарының радиусы ұлғайған сайын тербеліс жолақтарының интенсивтілігі біртіндеп төмендеп, жиіліктерінің аздап ығысатыны байқалды.

2-бөлім бойынша қорытынды

1. Сонымен, болжанған араласметалдар теллуриттерін қатты фазалық әдіспен синтездеудің оңтайлы жағдайлары анықталды. Стехиометриялық мөлшерде алынған Gd_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Lu_2O_3 сирек – жер металдары оксидтері және TeO_2, Fe_2O_3 оксидтері мен сілтілік – жер металдары карбонаттарының керамикалық технология бойынша қатты фазалық әрекеттесулерінен алғаш рет 16 жаңа қосылыс синтезделді.

2. Олардың сингониялық түрлері мен кристалдық тор параметрлері анықталды: $GdMgTeO_{4,5}$ - тетрагон., a=8,844±0,003 Å, c=10,695±0,002 Å, V˚=836,58±0,01 $(Å)^3$, Z=4, $\rho_{рент}$=3,02 г/см^3, $\rho_{пикн.}$=2,98±0,02 г/см^3; $GdCaTeO_{4,5}$- тетрагон., a=9,132±0,005 Å, c=11,232±0,013 Å, V˚=936,10±0,02$(Å)^3$, Z=4, $\rho_{рент}$=2,81 г/см^3, $\rho_{пикн.}$=2,80±0,02 г/см^3; $GdSrTeO_{4,5}$ - моноклин., a=12,761±0,007 Å, b=10,429±0,003 Å, c=8,624±0,005 Å, V˚=1141,83$(Å)^3$, Z=5, $\rho_{рент}$=3,22 г/см^3, $\rho_{пикн.}$=3,10±0,09 г/см^3; $GdBaTeO_{4.5}$ - моноклин., a=15.727 ± 0,001 Å, b=15,835±0,006 Å, c=7,139±0,008 Å, V˚=1769,72±0,05 $(Å)^3$, Z=8, $\rho_{рент}$=3,71 г/см^3, $\rho_{пикн.}$=3,61±0,10 г/см^3.

$NdCaTeO_{4,5}$ - тетрагон., a=8,099±0,002 Å, c=5,368±0,003 Å, V˚=352,10±0,01$(Å)^3$, $V^0_{оксид.эл.ұяш.}$=331,62$(Å)^3$, Z=2, $\rho_{рент.}$=3,62 г/см^3, $\rho_{пикн.}$=3,61±0,01 г/см^3; $NdBaTeO_{4,5}$ - тетрагон., a=8,223±0,003 Å, c=5,745±0,003 Å, V˚=388,40±0,02$(Å)^3$, $V^0_{оксид.эл.ұяш.}$=387,62$(Å)^3$, Z=2, $\rho_{рент}$=4,17 г/см^3, $\rho_{пикн.}$=4,15±0,02 г/см^3.

$SmMgTeO_{4,5}$ - тетрагон., a=2,226±0,002 Å, c=5,783±0,003 Å, $V^0_{эл.ұяш.}$=864,38 $(Å)^3$, $V^0_{оксид.эл.ұяш.}$=896,42 $(Å)^3$, α, β, γ=90°, Z=4, $\rho_{рент.}$=2,88 г/см^3, $\rho_{пикн.}$=2,87±0,02 г/см^3; $SmBaTeO_{4,5}$ - тетрагон., a=12,717±0,002 Å, c=6,132±0,004, $V^0_{эл.ұяш}$=991, 62$(Å)^3$, $V^0_{оксид.эл.ұяш.}$=987,79 $(Å)^3$, α, β, γ=90°, Z=4, $\rho_{рент.}$=3,26 г/см^3, $\rho_{пикн.}$=3,26±0,04 г/см^3.

$LuCaFeTeO_6$ - тетрагон., a=11,460±0,003 Å, c=7,600±0,003 Å, $V^0_{эл.ұяш.}$=998, 12±0,02 $(Å)^3$, $V^0_{оксид.эл.ұяш.}$=1001, 63 $(Å)^3$, Z=4, $\rho_{рент.}$=3,29 г/$см^3$, $\rho_{пикн.}$=3,29±0.02 г/$см^3$; $LuSrFeTeO_6$ - тетрагон., a=12,021±0,002 Å, c=6,534±0,002 Å, $V^0_{эл.ұяш.}$=944,19±0,02$(Å)^3$, $V^0_{оксид.эл.ұяш.}$=947,35 $(Å)^3$, Z=3, $\rho_{рент.}$=2,86 г/$см^3$, $\rho_{пикн.}$=2,84±0,02 г/$см^3$; $LuBaFeTeO_6$ - тетрагон., a=10,011±0,003 Å, c=10,461±0,003 Å, $V^0_{эл.ұяш.}$=1048,40±0,02$(Å)^3$, $V^0_{оксид.эл.ұяш.}$=1057,51 $(Å)^3$, Z=4, $\rho_{рент.}$=3,99 г/$см^3$, $\rho_{пикн.}$=3,97±0,02 г/$см^3$.

3. $LuMeFeTeO_6$ ферро – теллуриттердің элементар ұяшық көлемі ($V^0_{эл.ұяш.}$) өзгерістерінде Ca – Sr – Ba қатарында екіншілей периодтылық құбылысы байқалады. Ол әуелі Ca-дан Sr-ға қарай $V^0_{эл.ұяш.}$ азаюымен, одан соң Ba-ға қарай ұлғаюымен түсіндіріледі.

4. $NdMeTeO_{4,5}$, $SmMeTeO_{4,5}$ қос теллуриттері және $LuMeFeTeO_6$ үштік ферро – теллуриттері мысалында кристалдық тор параметрлерінің, оның ішінде рентгендік және оксидтердің $V^0_{эл.ұяш.}$ көлемдерінің қосындысынан есептелген элементар ұяшық көлемдерінің жоғары дәлдікпен сәйкес келетіндігі анықталды.

5. Рентгендік деректер синтезделген қос және үштік теллуриттердің P_m3_m перовскиттік құрылымдық типте кристалданатынын көрсетті. Ол синтезделген теллуриттер үшін «толеранттылық факторы» (t)-ны анықтаумен дәлелденді. Перовскит құрылымды барлық қосылыстар үшін t=0,8-1,0 аралығында болатыны белгілі.

Синтезделген $NdCaTeO_{4,5}$ және $NdBaTeO_{4,5}$ теллуриттері үшін (t) сәйкесінше 0,96 және 0,91 болды. Лютеций ферро – теллуриттері $LuSrFeTeO_6$ және $LuBaFeTeO_6$ үшін сәйкесінше t = 0,88 және 0,94 болуы синтезделген қосылыстардың перовскит типті қосылыстар сияқты бағалы электрофизикалық қасиеттерге ие болу мүмкіндігін дәлелдейді.

6. Синтезделген жаңа теллуриттердің байланыс ұзындығы мен валенттік бұрышы бойынша жүргізілген квантты-химиялық есептеулер қос теллуриттердің және үштік ферротеллуриттердің геометриялық құрылымдық модельдерін ұсынуға мүмкіндік берді.

Сонымен қатар, теллуриттер Mira 3 (TESCAN) сканерлеуші электронды микроскопын пайдаланып зерттелді. Жоғарыдағы дәлелдер сирек жер элементтері және сілтілік - жер металдарының теллуриттерін наноқұрылымды нанокластерлер ретінде зерттеуге болатынын көрсетеді.

7. Синтезделген қос және үштік теллуриттерге ИҚ-спектроскопиялық зерттеу жүргізілді.

3 СИРЕК ЖЕР ЭЛЕМЕНТТЕРІ ҚОС ТЕЛЛУРИТТЕРІНІҢ, ҮШТІК ФЕРРО – ТЕЛЛУРИТТЕРІНІҢ ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҚТАРЫН КАЛОРИМЕТРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

Бұл бөлімде s-f элементтерінің қос теллуриттерінің және s-d-f элементтерінің ферро – теллуриттерінің $LuMeFeTeO_6$ (Me – Ca, Sr, Ba), 298,15 - 673 К аралығында жылу сыйымдылықтарының температуралық тәуелділігін калориметриялық зерттеу нәтижелері берілген.

Жылу сыйымдылығы бойынша тәжірибелік мәліметтер негізінде зерттелетін қосылыстардың жылу сыйымдылықтарының температуралық тәуелділігінің теңдеулері шығарылды. Жылу сыйымдылығының тәжірибелік мәндері негізінде теллуриттердің стандартты энтропияларының есептелген мәндері бойынша олардың S°(T), H°(T) - H°(298,15) және $Ф^{xx}$(T) термодинамикалық функцияларының температуралық тәуелділіктері есептелді, олар жаңа теллуриттердің және басқа ұқсас қосылыстардың синтезін физика-химиялық модельдеу үшін қызығушылық тудырады.

3.1 Тәжірибе әдістемесі

Қатты заттардың термодинамикалық қасиеттерін калориметриялық зерттеу әдістері метатұрақты күй көрсеткіштерін анықтайтын бірқатар мәселелерді шешуде қолданылады.

Синтезделген заттардың жылу сыйымдылығын ИТ-С-400 сериялық калориметрі арқылы 298,15–673 К температура диапазонында зерттедік. Жылу сыйымдылығын өлшеу жұмысын [90, p. 951-956; 91, p. 741-747; 99, c. 39-44] жұмыстарда баяндалған әдістемелерге сай жүргіздік.

Ішкі энергия қорына суыту жылдамдығының қалай әсер ететіні, дефектілерді күйдірудің бастапқы температурасын табу, катиондық алмасу кезінде энергияның қалай өзгеретінін бақылау және тағы басқа мәселелер осы қатарға жатады. Аталған мәселелерді шешу теориялық та, тәжірибелік те тұрғыдан маңызды.

Бірқатар конструкциялық, магниттік және сегнетоэлектрлік материалдар арнайы термиялық өңдеу режімінен өткізілгендіктен термодинамикалық тұрақсыз күйде болады.

Осыған байланысты зерттелетін қосылыстардың жылу сыйымдылықтарын тәжірибе жүзінде өлшеу жұмысын 298,15–673 К аралығында жүргіздік, сонымен қатар термодинамикалық функциялардың Cp°(T), S°(T), H°(T)–H°(298,15) және $Ф^{xx}$(T) температуралық тәуелділіктерін есептедік. Алынған нәтижелер теллуриттер синтездеудің физика-химиялық негіздерін түсіну үшін қызығушылық тудырады [100, 101].

Тәжірибелерді үлгіні монотонды қыздыру режимінде секундына шамамен 0,1 К орташа жылдамдықпен жүргіздік, бұл уақытта үлгі мен қоршаған орта арасындағы температура айырмашылығы 3–30 К құрады. Осындай температура айырмашылығымен жылу өлшегіштегі температураның кешігу уақыты өлшенеді. Айта кетсек, температура айырмашылығының мәні жылу ағынының

шамасымен анықталады. Құрылғының өлшеу тізбегі әрбір 25°С сайын бекітілген нүктелердегі температура деңгейін өлшеуді қамтамасыз етеді. Құрылғыны пайдалану Ср = $10 \cdot 10^6$ Дж/К $м^3$ көлемдік жылу сыйымдылығымен шектеледі. Жылу есептегіші жылу ағынының түрлендіргіші болды, ол ағынды өлшеуді қамтамасыз етті, үлгінің бетінің температурасын теңестірді және қателерді есепке алу үшін тікелей қыздыру блогында калибрлеуді жүргізуге мүмкіндік берді. Сұйық азот салқындатқыш ретінде қызмет етті. Эксперименттік мәліметтерді өңдеу кезінде барлық температура диапазонында өлшеу ұзақтығы 2,5 сағаттан аспады. Паспорт деректеріне сәйкес құрылғының жіберетін қателік шегі ± 10% құрайды [102].

Калориметрдің жұмысы α – Al_2O_3 стандартты жылу сыйымдылығын (76,31 Дж/моль·К) анықтау арқылы тексерілді, оның стандартты жағдайдағы жылу сыйымдылығы анықтамалық деректерімен (79,0 Дж/(моль·К) [103, 104], сондай-ақ әдебиет деректерімен (79,41 Дж/(моль·К)) қанағаттанарлықтай сәйкес келеді [103, p. 4-126] (14-кесте).

Кесте 14 – Калориметр мәліметтерінен алынған α – Al_2O_3 жылу сыйымдылығын деректерімен салыстыру

Т, К	C_p , Дж/ (моль·К)		
	біздің деректеріміз	деректері	деректері
300	76,31	79,41	79,41
350	86,49	88,84	88,86
400	94,12	96,08	95,21
450	100,26	101,71	101,8
500	105,47	106,13	106,1
550	110,09	109,67	109,7
600	114,29	112,55	112,5
650	118,20	114,92	114,9
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [90, p. 951; 104; 105]			

Приборды градуирлеу жылу өлшеуіштің жылу өткізгіштігін ($К_Т$) анықтау негізінде жүргізілді. Бұл үшін мыс үлгісімен және бос ампуламен бес реттен тәжірибе жасадық. Салыстырмалы зат ретінде мысты пайдаландық [106].

Жылу өлшеуіштің жылу өткізгіштігін (Кт) мына (3.1) формула бойынша анықтадық:

$$K_T = C_{мыс} / (\bar{\tau}_{TM} - \bar{\tau}_T^0) \qquad (3.1)$$

мұнда $С_{(мыс)}$ – мыс үлгісінің толық жылу сыйымдылығы,(Дж/моль·К);

$\bar{\tau}_{TM}$ - жылу өткізгіштігі салыстырмалы заттың тәжірибе кезіндегі кешігу уақытының орташа мәні, (с);

$\overline{\tau_T^0}$ - жылу өткізгіштегі бос ампуламен тәжірибе кезіндегі кешігу уақытының орташа мәні, (с).

Мыс үлгісінің толық жылу сыйымдылығы келесі (3.2) формуламен есептелінеді:

$$C_{(\text{мыс үлгі})} = C_M \cdot m_{\text{үлгі}} \quad (3.2)$$

мұнда $C_{\text{мыс}}$ – мыстың анықтамадағы меншікті жылу сыйымдылығының мәні, (Дж/моль·г);

$m_{\text{үлгі}}$ – мыс үлгісінің массасы, (кг).

Зерттеліп отырған заттың меншікті жылу сыйымдылығы мына (3.3) формуламен есептеледі:

$$C_{(\text{менш.})} = K_T(\tau_T - \tau_T^0)/m_0 \quad (3.3)$$

мұнда $C_{(\text{сал.})}$ – зерттелетін заттың меншікті жылу сыйымдылығы, (Дж/К·г);

Кт - жылу өлшеуіштің жылу өткізгіштігі;

m_o - зерттелетін заттың массасы, (г);

τ_T -жылу өткізгіштегі зерттелетін затпен тәжірибе кезіндегі температураның кешігу уақыты, (с).

τ_T° - жылу өткізгіштегі температураның бос ампуламен кешігу уақыты.

Жылу сыйымдылықтың мольдік мәні (См) келесі (3.4) формуламен есептеледі:

$$C_м = C_{(\text{менш.})} \cdot M \quad (3.4)$$

мұнда $C_{\text{менш.}}$ – заттың меншікті жылу сыйымдылығы;

М - заттың мольдік массасы, (г/моль).

Әрбір температуралық аралықта бес тәжірибе жүргізілді, алынған нәтижелер ортақтастырылып, математикалық статистика әдісімен өңделді.

Әрбір температурадағы меншікті жылу сыйымдылығының орташа мәндері үшін орташа квадраттық ауытқулары ($\bar{\delta}$) есептелінді [107]:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \quad , \quad (3.5)$$

мұнда n – тәжірибе саны;

C_i – өлшенген меншікті жылу сыйымдылығының мәні, (Дж/моль·К);

$\bar{C}$– өлшенген меншікті жылу сыйымдылығының мәндерінің орташа мәні, (Дж/моль·К).

Содан кейін, мольдік жылу сыйымдылығының орташа мәндерінің кездейсоқ ауытқулары есептелінеді [107, с. 12-29]:

$$\overset{0}{\Delta} = \frac{\delta \cdot t_p}{\bar{C}} \cdot 100 \quad (3.6)$$

мұнда $\overset{0}{\Delta}$ – кездейсоқ ауытқушылық, %;

t_p – Стьюдент коэффициенті (n = 5, болғанда t_p = 2,57, p = 0,95 сенім аралығында).

Жүйелік ауытқушылығы келесі (3.7) формуламен есептелінеді:

$$\Delta_ж = \frac{\overline{C} - C_0}{C_0} \cdot 100 \qquad (3.7)$$

мұнда $\Delta_ж$ – жүйелік ауытқушылық, %;

C_o – сыйымдылығы анықталған температура кезіндегі салыстырмалы заттың жылу сыйымдылығының мәні, (Дж/г·К).

Жіберілетін ауытқушылық шегі келесі (3.8) формуламен анықталады:

$$\Delta = \Delta_Ж + \overset{\circ}{\Delta} \qquad (3.8)$$

Біздің жағдайымызда жүйелі ауытқушылық ($\Delta_ж$) және температураны өлшеу кезіндегі ауытқушылықтар есептеуге кірген жоқ, себебі олар кездейсоқ ауытқушылықпен салыстырғанда ($\overset{0}{\Delta}$) аз. Қателік теориясы бойынша, егер қондырғы шкалалары $\overset{0}{\Delta} >> \Delta_ж + \Delta$ болса, онда оның дәл өлшемі кездейсоқ ауытқушылықпен анықталады [105, p. 159-162].

Берілген мәліметтерді ыңғайлы қабылдау үшін орташа квадратты ауытқу (δ) (Дж/г·К) түрінде, ал кездейсоқ ауытқушылық ($\overset{0}{\Delta}$) (Дж/моль·К) түрінде көрсетілді.

Зерттелетін заттардың жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділік теңдеулеріндегі қателіктерін анықтағанда қарастырылып отырған барлық температура аралықтарында орташа кездейсоқ қателіктері қолданылған.

Зерттелетін заттардың стандартты энтропиясының қателіктері, солардың құрамына кіретін ион инкременттерінің қателіктерінен анықталады.

Жылу сыйымдылығының тәжірибелік мәндері арқылы 298,15-673 К аралығындағы температураға тәуелді полином теңдеуін қорытып шығарып,оның көмегімен кез-келген температурадағы жылу сыйымдылығының есептелген мәндерін табуға болады.

Жылу сыйымдылық пен энтропияның температураға тәуелділігі орташа кездейсоқ қателіктерімен бағаланады. Энтропия мен $Ф^{xx}$ (Т) функциясының температураға тәуелді қателіктері тәжірибе жүзінде анықталған жылу сыйымдылықтарының орташа қателігімен энтропияны есептеу дәлдігін қосу арқылы есептелінеді.

Қосылыстардың термодинамикалық қасиеттерін зерттеу - химия мен физиканың іргелі мәселелерін шешуге, күй теңдеулерін шығаруға, фазалық өзгерістерді зерттеуде және осы типті қосылыстар қатысуымен қатты фазалы реакциялардың жүру мүмкіндігін болжау үшін аса қажет.

Белгілі қатынастар негізінде H°(T)-H°(298,15), S°(T), $Ф^{xx}$(T)және C_p°(T) термодинамикалық функцияларының температуралық тәуелділіктері төмендегі (3.9), (3.10), (3.11) формулалармен есептелінді [108, 109]:

$$H^0(T) - H^0(298{,}15) = \int_{298{,}15}^{T} C_p^0 dT\,, \tag{3.9}$$

$$S^0(T) = S^0(298{,}15) + \int_{298{,}15}^{T} \frac{C_p}{T} dT\,, \tag{3.10}$$

$$Ф^{xx}(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(298{,}15)}{T}. \tag{3.11}$$

Прибордың техникалық сипаттамасы зерттелетін заттың стандартты энтропиясын S^0(298,15) жылу сыйымдылықтың $C_p{}^0$(T) тәжірибелік мәнінен тікелей өлшеу мүмкіндігі жоқ болғандықтан, ол Кумоктың ионды инкременттер әдісімен есептелінді [110].

3.2 $NdCaTeO_{4,5}$ және $NdBaTeO_{4,5}$ қос теллуриттерінің жылу сыйымдылықтары және термодинамикалық функциялары

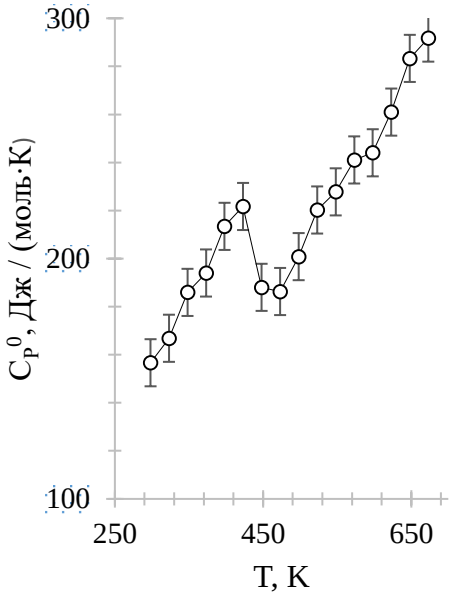
Теллуриттердің изобаралық жылу сыйымдылығы динамикалық калориметрия әдісімен 298,15 – 673 К температура аралығында ИТ-С-400 сериялық қондырғыда зерттелді. Жылу сыйымдылық өлшемдерінің ауытқулары барлық температураларда қондырғы дәлдігінен (±10%) аспайды. Калориметриялық зерттеулердің нәтижелері 15-кестеде және 27, 28-суреттерде көрсетілген.

Кесте 15 – $NdCaTeO_{4,5}$ және $NdBaTeO_{4,5}$ жылу сыйымдылықтарының тәжірибелік мәндері

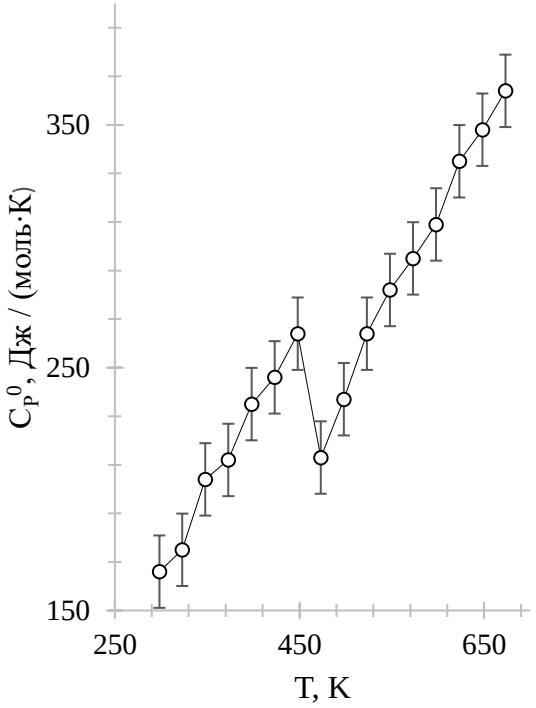
T, К	$C_p \pm \bar{\delta}, Дж/(г \cdot К)$	$C_p^0 \pm \Delta(Дж/(моль \cdot К)$
1	2	3
$NdCaTeO_{4,5}$		
298	0,4081±0,0361	157±10
323	0,4346±0,0066	167±11
348	0,4843±0,0141	186±11
373	0,5053±0,0111	194±9
398	0,5559±0,0193	213±8
423	0,5774±0,0164	222±8
448	0,4898±0,0296	188±8
473	0,4852±0,0043	186±10
498	0,5231±0,0178	201±10
523	0,5736±0,0353	220±11

15-кестенің жалғасы

1	2	3
548	0,5933±0,0424	228±13
573	0,6279±0,0475	241±15
598	0,6356±0,0458	244±13
623	0,6798±0,0361	261±11
648	0,7379±0,0286	283±8
673	0,7599±0,0119	292±11
$NdBaTeO_{4,5}$		
298	0,3426±0,0361	166±10
323	0,3614±0,0072	175±11
348	0,4203±0,0075	204±11
373	0,4372±0,0104	212±9
398	0,4860±0,0101	235±8
423	0,5089±0,0097	246±8
448	0,5453±0,0107	264±8
473	0,4405±0,0163	213±10
498	0,4888±0,0146	237±10
523	0,5448±0,0222	264±11
548	0,5834±0,0228	282±13
573	0,6089±0,0242	295±15
598	0,6386±0,0276	309±13
623	0,6923±0,0264	335±11
648	0,7191±0,0289	348±8
673	0,7511±0,0344	364±11



Сурет 27 – $NdCaTeO_{4,5}$ теллуриті жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігі



Сурет 28 – $NdBaTeO_{4,5}$ теллуриті жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігі

15-кесте және 27, 28-суреттер нәтижелері бойынша 298,15 – 673 К температура аралығында зерттелген теллуриттердің C^0_p~f (T) тәуелділік кисықтарында II-текті фазалық ауысуға жататын аномальды ауытқулар байқалады: $NdCaTeO_{4,5}$ (423, 473 К), $NdBaTeO_{4,5}$ (448, 473К).

II-текті фазалық ауысулардың температураларын ескере отырып, 15-кестеде келтірілген тәжірибе нәтижелері бойынша теллуриттердің жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділік теңдеулері шығарылды (16-кесте).

Кесте 16 – $NdCaTeO_{4,5}$ және $NdBaTeO_{4,5}$ жылу сыйымдылықтарының 298,15-673 К аралығындағы температуралық тәуелділік теңдеулері

Қосылыс	$C^0_p=a+bT+cT^{-2}$ теңдеуінің коэффициенттері, Дж/(моль·К)			ΔT, К
	a	$b\cdot10^{-3}$	$c\cdot10^{5}$	
$NdCaTeO_{4,5}$	206,02±2,17	144,11±2,45	81,97±2,15	298-423
	521,09±2,05	-(707,80)±2,74	-	423-473
	3,89±21,20	450,12±2,38	-68,235±2,45	473-673
$NdBaTeO_{4,5}$	200,92±2,33	247,29±2,24	96,22±2,21	298-448
	1172,67±3,16	2028,24±6,15	-	448-473
	-149,56±2,36	787,28±3,19	-21,417±1,19	473-673

Синтезделген қосылыстардың жылу сыйымдылықтарының температуралық

тәуелділік теңдеулерінен белгілі мәндер мен шамалардың коэффициенттерін қолданған кезде S°(T), H°(T)- H°(298,15) және Φ^{xx}(T) термодинамикалық функциялары есептелді. Алынған нәтижелерді 17-кестеде келтірдік.

Кесте 17 – $NdCaTeO_{4,5}$, $NdBaTeO_{4,5}$ теллуриттерінің 298,15–673 К аралығындағы термодинамикалық қасиеттері

Т, К	$C_p^0(T) \pm \overset{0}{\Delta}$, Дж/ (моль·К)	$S^0(T) \pm \overset{0}{\Delta}$, Дж/ (моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \overset{0}{\Delta}$, Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \overset{0}{\Delta}$, Дж/ (моль·К)
$NdCaTeO_{4,5}$				
298,15	157±7	175±7	-	158±12
300	157±7	176±8	314±15	158±12
325	166±8	178±8	4343±207	157±12
350	1789±9	184±9	8644±412	155±12
375	195±9	197±9	13316±634	153±12
425	218±9	159±12	13756±655	119±14
450	187±11	170±14	18742±892	117±14
500	202±11	159±16	19145±912	114±14
525	216±12	169±16	24367±1161	111±14
550	229±12	179±16	29925±1425	109±14
575	242±13	189±17	35812±1705	105±15
600	255±13	200±17	42025±2001	101±15
625	268±14	212±18	48560±2312	97±15
650	280±14	222±18	55413±2639	91±15
$NdBaTeO_{4,5}$				
298,15	166±8	197±10	-	197±14
300	167±8	198±11	333±16	197±14
325	182±8	212±12	4689±223	197±14
350	197±9	226±13	9421±449	195±15
400	230±10	255±14	20092±657	187±16
450	257±10	199±11	20612±982	139±17
475	212±12	211±12	26306±1253	136±18
525	265±12	198±11	26835±1278	135±18
550	279±12	211±12	33628±1601	132±16
575	294±13	224±13	40782±1942	128±16
600	310±13	237±13	48333±2302	123±17
625	328±14	249±13	56309±2681	117±15
650	346±14	263±14	64735±3083	110±13

Барлық температуралық аралықта термодинамикалық функциялардың температураға тәуелділік мәндері үшін орташа қателіктерді белгіледік, сонымен қатар S°(T) функциясының мәні үшін энтропияны анықтау дәлдігін де ескердік (±3%). Стандартты энтропия мәндерін Кумоктың иондық энтропиялық инкремент әдісімен бағаладық [108, с. 15-36; 109, с. 12-19]:

$$S°(298,15)NdCaTeO_{4,5} = S^i(298,15)Nd^{3+} + S^i(298,15)Ca^{2+} + S^i(298,15)Te^{4+} + 4,5S^i(298,15)O^{2-} = 175,75 \quad (3.12)$$

$S°(298,15)NdBaTeO_{4,5} = S^i(298,15)Nd^{3+} + S^i(298,15)Ba^{2+} + S^i(298,15)Te^{4+} + 4,5S^i(298,15)O^{2-} = 197,35$ (3.13)

мұнда $S_i(298,15)$ - ионның иондық энтропиялық инкременті.

3.3 298,15 – 673 К аралығында $LuMeFeTeO_6$ (Me – Ca, Sr, Ba) үштік ферро – теллуриттерінің жылу сыйымдылықтары және термодинамикалық функциялары

ИТ-С-400 калориметрі арқылы $LuMeFeTeO_6$ (Me - Ca, Sr, Ba) теллуриттерінің 298,15–673 К температура диапазонындағы меншікті жылу сыйымдылықтарын өлшедік, содан кейін осы мәліметтерді мольдік жылу сыйымдылықтарын есептеу үшін пайдаландық. Құралдың жұмыс принципін, калибрлеу тәртібін және деректерді өңдеу тәсілдерін 3.1 бөлімінде егжей-тегжейлі баяндағанбыз [89, с. 107-113; 90, p. 951-956; 97, б. 320-322; 103, p. 4-450].

Кесте 18 – $LuCaFeTeO_6$, $LuSrFeTeO_6$, $LuBaFeTeO_6$ жаңа үштік ферротеллуриттерінің тәжірибелік меншікті және есептелген мольдік жылу сыйымдылықтарының мәндері

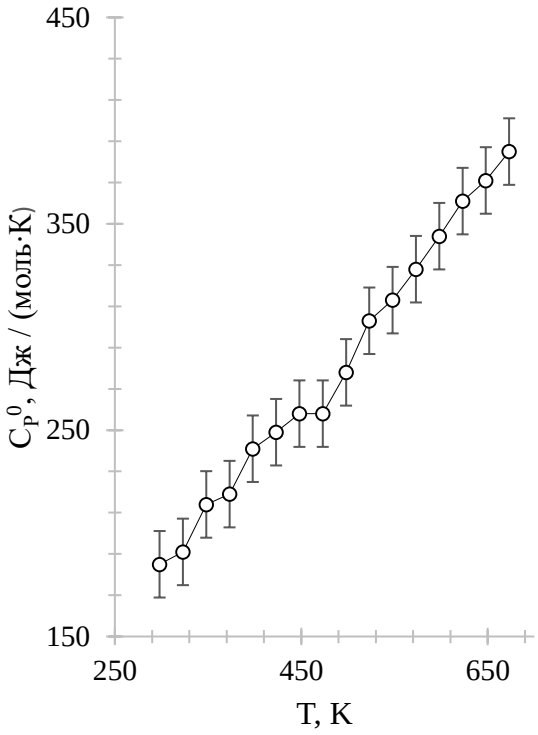
T, K	$C_p \pm \bar{\delta}, Дж/(г \cdot К)$	$C_p^0 \pm \overset{0}{\Delta}, Дж/(моль \cdot К)$
1	2	3
$LuCaFeTeO_6$		
298,15	0,3735±0,0086	185±9
323	0,3854±0,0108	191±9
348	0,4324±0,0041	214±10
373	0,4431±0,0254	219±10
398	0,4878±0,0261	241±11
423	0,5044±0,0310	249±11
448	0,5213±0,0358	258±12
473	0,5215±0,0747	258±11
498	0,5621±0,0732	278±13
523	0,6121±0,0661	303±14
548	0,6325±0,0837	313±15
573	0,6633±0,0899	328±14
598	0,6949±0,0995	344±16
623	0,7309±0,1035	361±17
648	0,7510±0,0933	371±17
673	0,7784±0,0903	385±18
$LuSrFeTeO_6$		
298,15	0,3525±0,0360	191±10
323	0,3642±0,0061	197±11
348	0,3997±0,0147	217±11
373	0,4140±0,0155	224±9
398	0,4470±0,0276	242±8
423	0,4545±0,0285	246±8
448	0,4668±0,0322	253±8

18-кестенің жалғасы

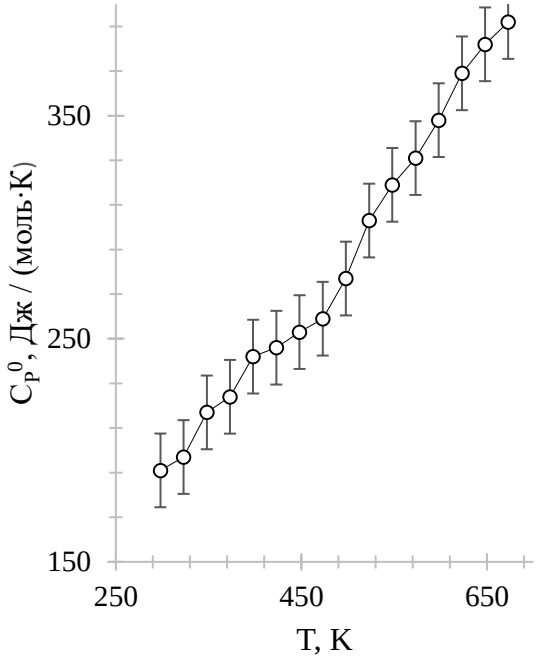
1	2	3
473	0,4785±0,0296	259±10
498	0,5107±0,0273	277±10
523	0,5600±0,0231	303±11
548	0,5881±0,0262	319±13
573	0,6107±0,0259	331±15
598	0,6415±0,0213	348±13
623	0,6813±0,0214	369±11
648	0,7066±0,0203	382±8
673	0,7224±0,0229	392±11
$LuBaFeTeO_6$		
298,15	0,3229±0,0360	193±10
323	0,3418±0,0061	202±11
348	0,3981±0,0058	235±11
373	0,4125±0,0085	244±9
398	0,4601±0,0081	272±8
423	0,4849±0,0076	287±8
448	0,5147±0,0075	305±8
473	0,5295±0,0070	313±10
498	0,5714±0,0064	338±10
523	0,6391±0,0065	378±11
548	0,6739±0,0180	399±13
573	0,7087±0,0220	419±15
598	0,7520±0,0216	445±13
623	0,8042±0,0247	476±11
648	0,8345±0,0220	494±8
673	0,8659±0,0169	512±11
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [90, p. 951; 91, p. 741]		

18-кестеде $LuCaFeTeO_6$, $LuSrFeTeO_6$, $LuBaFeTeO_6$ жаңа үштік теллуриттерінің жылу сыйымдылықтарына жүргізілген калориметриялық зерттеу нәтижелері берілген. Эксперименттік мәліметтерге сүйене отырып $LuMeFeTeO_6$ (Me - Ca, Sr, Ba) ферротеллуриттерінің жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділігін сипаттайтын теңдеу коэффициенттерін анықтадық (19-кесте).

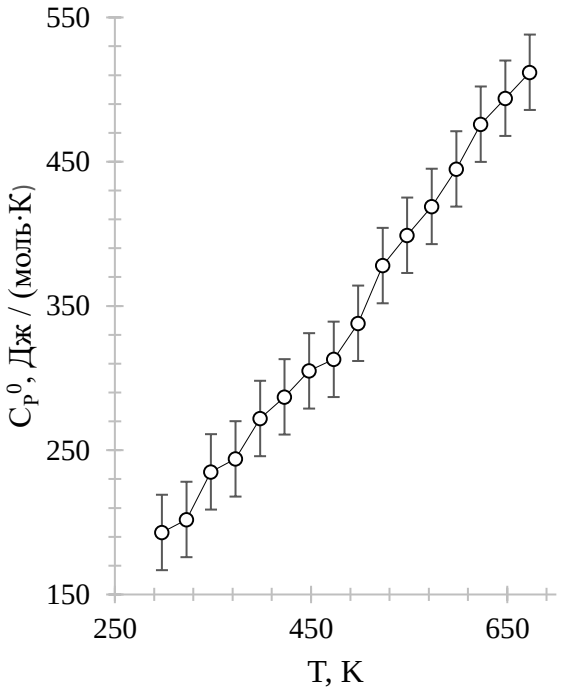
29, 30, 31-суреттердегі график тәжірибелік мәліметтерге және жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділік теңдеуіне негізделген (19-кесте). Алынған түзу сызықтар мен $C_p(T)$ тәуелділік қисықтарының сенімділігі мен дәлдігін қамтамасыз ету үшін 29, 30, 31-суреттерде жылу сыйымдылығының тәжірибелік мәндері көрсетілген.



Сурет 29 – $LuCaFeTeO_6$ лютеций ферротеллуритінің жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігі



Сурет 30 – $LuSrFeTeO_6$ лютеций ферротеллуритінің жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігі



Сурет 31 – $LuBaFeTeO_6$ лютеций ферротеллуритінің жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігі

18-кестеде келтірілген тәжірибе нәтижелеріне сүйене отырып теллуриттердің жылу сыйымдылықтарының температуралық тәуелділік теңдеулерін шығардық (19-кесте).

Кесте 19 – $LuMeFeTeO_6$ ферро - теллуриттерінің жылу сыйымдылықтарының 298,15-673 К аралығындағы температуралық тәуелділік теңдеулері

Қосылыс	$C^0_p=a+bT+cT^{-2}$ теңдеу коэффициенттері, Дж/(моль·К)			ΔT, *K*
	a	$b\cdot10^{-3}$	$c\cdot10^{5}$	
$LuCaFeTeO_6$	-(76,70±2,14)	668,52±2,73	55,21±2,27	298-673
$LuSrFeTeO_6$	-(127,59±3,05)	743,21±2,24	86,03±2,21	298-673
$LuBaFeTeO_6$	-(251,99±3,11)	1454,20±2,31	10,33±2,27	298-673
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [90, p. 952; 91, c. 742]				

Калориметрдің техникалық мүмкіндіктері қосылыстардың стандартты энтропияларын жылу сыйымдылықтарының тәжірибелік мәліметтері бойынша есептеуге мүмкіндік бермейтіндіктен, олар ионды инкременттік әдісімен келесі теңдеу бойынша есептелді:

$$S^0(298,15)\ LuMeFeTeO_6 = S'(298,15)\ Lu^{3+} + S'(298,15)\ Me^{2+} + S'(298,15)\ Fe^{3+} + S'(298,15)\ Te^{4+} + 6S'(298,15)\ O^{2-} \quad (3.14)$$

мұнда S' (298,15) - ионның энтропиялық өсімі, 298,15 К; Me^{2+} (Ca^{2+}, Sr^{2+},Ba^{2+}).

Есептеуге қажетті S' (298,15) Lu^{3+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{3+}, Te^{4+}, O^{2-} - мәндері [105, p. 159-162] алынған.

[64, p. 622-625; 103, p. 4-450]-қа ұқсас C_p^0 (T) және S^0 (298,15) есептелген мәндері бойынша тәжірибелік мәліметтерді пайдалана отырып, белгілі байланыстар [108, с. 4-228; 110, с. 108-122] негізінде C_p^0 (T), энтропия S^0 (T), энтальпия H^0 (T) - H^0 (298,15) және келтірілген термодинамикалық потенциал $Ф^{xx}$ алынды. Нәтижелер 20-кестеде берілген.

Кесте 20 – 298,15 - 673 К аралығындағы лютеций ферро - теллуриттерінің термодинамикалық функциялары

Т, К	$C_p^0(T) \pm \overset{0}{\Delta}$, Дж/ (моль·К)	$S^0(T) \pm \overset{0}{\Delta}$, Дж/ (моль·К)	$H^0(T) - H^0(298{,}15) \pm \overset{0}{\Delta}$, Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \overset{0}{\Delta}$, Дж/ (моль·К)
1	2	3	4	5
$LuCaFeTeO_6$				
298,15	187±9	209±8	-	200±14
300	188±9	210±12	2767±131	201±14
325	195±9	225±13	7546±359	202±14
350	204±10	240±14	12527±596	204±15
375	214±10	254±15	17753±845	207±15
400	226±11	268±16	23259±1107	210±15
425	239±11	283±17	29070±1384	214±15
450	252±12	297±17	35205±1676	218±16
475	266±13	311±18	41681±1985	223±16
500	280±13	325±19	48509±2309	228±16
525	295±14	339±20	55700±2652	233±17
550	310±15	353±21	63262±3012	238±17
575	325±15	367±22	71203±3391	243±17
600	341±16	381±22	79527±3787	248±18
625	356±17	395±23	88239±4202	254±18
650	372±18	409±24	97344±4635	260±19
675	388±18	424±25	106845±5088	266±19
$LuSrFeTeO_6$				
298,15	191±9	220±8	-	220±16
323	195±10	235±18	4788±223	221±16
348	202±11	250±19	9743±453	222±16
373	211±11	265±20	14903±693	225±16
398	222±10	279±21	20317±945	228±17
423	235±12	292±22	26025±1210	231±17
448	248±11	306±24	32054±1491	235±18
473	262±13	320±25	38429±1787	239±19
498	277±13	334±26	45166±2101	243±19
523	292±14	348±27	52283±2432	248±19
548	308±14	362±28	59791±2781	253±19
573	324±14	376±29	67699±3149	258±20
598	341±15	390±30	76017±3536	263±20
623	358±15	405±30	84752±3942	269±21
648	375±16	419±31	93909±4368	274±21
673	392±17	434±31	103493±4814	280±22

20-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5
$LuBaFeTeO_6$				
298,15	193±9	230±9	-	230±17
323	233±9	247±18	5311±247	231±17
348	266±10	266±18	11565±538	232±17
373	294±11	285±18	18578±864	235±18
398	318±11	305±19	26235±1220	239±18
423	339±11	325±19	34447±1602	244±19
448	357±12	345±21	43144±2007	249±20
473	373±12	365±21	52274±2431	254±20
498	388±13	384±22	61792±2874	260±21
523	402±14	404±22	71663±3333	267±21
548	414±14	424±22	81859±3807	273±21
573	426±15	442±23	92357±4296	280±21
598	437±15	460±24	103136±4797	287±22
623	447±16	478±25	114180±5310	295±23
648	457±17	496±25	125475±5836	302±24
673	466±17	513±26	137009±6372	310±24
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [90, p. 953; 91, p. 743]				

Барлық температура диапазонындағы жылу сыйымдылығы мен энтальпияның барлық мәндері үшін қатенің орташа кездейсоқ мәндері бағаланды. Сонымен қатар, қателік бағалау энтропия мәндері мен келтірілген термодинамикалық потенциал үшін энтропияны есептеудің дәлдігін (±3%) қамтиды.

298,15 К температурада зерттелген қосылыстардың стандартты изобаралық жылу сыйымдылығы C_p^0 мәндері эксперименттік деректер, сондай-ақ C_p теңдеуі, Нейман–Копп және Ландия әдістері бойынша есептеліп, өзара салыстырылды [112, 113]. Алынған нәтижелерді 21-кестеде келтірдік.

Кесте 21 – Стандартты мольдік жылу сыйымдылықтарының әртүрлі басқа да әдістер бойынша есептелген және тәжірибелік мәндерін салыстыру

C_p^0 (298,15), Дж / (моль · К)					
қосылыс	біздің деректер	C_p теңдеуі бойынша	кумок әдісі Бойынша есептелген деректер	Ландия әдісі бойынша есептелген деректер	Нейман – Копп әдісі бойынша есептелген деректер
$LuCaFeTeO_6$	185,16±9	184,81	195,24	211,51	208,81
$LuSrFeTeO_6$	191,12±9	191,32	200,11	215,22	212,21
$LuBaFeTeO_6$	193,45±9	193,03	204,04	217,23	214,69
$NdCaTeO_{4,5}$	157,23±10	156,66	161,13	158,21	161,67
$NdBaTeO_{4,5}$	166,31±8	165,89	168,32	163,85	166,82
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [85, p. 158; 90, p. 958; 91, p. 743; 110, c. 109; 112, p. 125; 114]					

21-кесте мәліметтерінен байқағанымыздай, барлық зерттелген теллуритер үшін есептелген $Cp^0(298,15)$ мәндері эксперимент жүзінде анықталған нәтижелермен сәйкес келеді. Байқалған айырмашылықтар негізінен тәжірибелік қателік шегінен аспайды, бұл аталған теңдеудің күрделі теллуриттік жүйелер үшін қолдануға болатынын көрсетеді.

Белгілі болғандай Нейман–Копп әдісі [113, p. 837-843] бойынша есептелген жылу сыйымдылық мәндері барлық жағдайда эксперименттік деректерден сәл жоғарылау. Мұны әдістің аддитивті сипатымен және кристалдық тордың нақты құрылымдық ерекшеліктерін ескермеуімен түсіндіруге болады. Ландия әдісі бойынша [114] да ұқсас жағдай байқалады, дегенмен кейбір неодиум құрамды теллуриттер үшін, атап айтсақ $NdCaTeO_{4,5}$ және $NdBaTeO_{4,5}$ үшін алынған мәндер эксперименттік деректерге салыстырмалы түрде жақынырақ болып шықты.

$LuCaFeTeO_6$–$LuSrFeTeO_6$–$LuBaFeTeO_6$ қатарында C_p^0 мәндерінің біртіндеп артып отырғаны байқалды. Бұл заңдылық сілтілік жер металдарының атомдық массасының өсуімен, сондай-ақ кристалдық тор ауырлаған сайын тербелмелі еркіндік дәрежелерінің артуымен байланысты.

3-бөлім бойынша қорытынды

1. Алғаш рет динамикалық калориметрия әдісімен 298,15-673 К температура аралығында $NdCaTeO_{4,5}$ және $NdBaTeO_{4,5}$ қос теллуриттерінің изобаралық жылу сыйымдылығы анықталды. Зерттелген қосылыстардың жылу сыйымдылықтарының температуралық тәуелділік теңдеулері шығарылды.

2. Зерттелген теллуриттердің 298,15 – 673 К температура аралығында C^0_p~f (T) тәуелділік кисықтарында II-текті фазалық ауысуға жататын аномальды ауытқулар $NdCaTeO_{4,5}$ (423, 473 К), $NdBaTeO_{4,5}$ (448, 473 К) байқалуы берілген қосылыстардың бірегей электрофизикалық қасиеттерге ие болуы мүмкін екенін көрсетеді.

3. Алғаш рет 298,15-673 К температура аралығында динамикалық калориметрия әдісімен $LuMeFeTeO_6$ лютеций үштік ферро – теллуриттерінің изобаралық жылу сыйымдылықтары анықталды. C_p мәндерінен температуралық тәуелділігін сипаттайтын жылу сыйымдылықтарының полином түріндегі $C_p(T) = a + bT + cT^{-2}$ теңдеулері шығарылды.

4. Алғаш рет тәжірибе жүзінде неодим қос теллуриттерінің және лютеций үштік ферротеллуриттерінің стандартты жылу сыйымдылықтары анықталды [Дж / (моль · К)]: 157±7 ($NdCaTeO_{4,5}$), 166 ± 8 ($NdBaTeO_{4,5}$), 187±9 ($LuCaFeTeO_6$), 191 ± 9 ($LuSrFeTeO_6$), 193±9 ($LuBaFeTeO_6$).

5. C_p^0~ f(T) тәжірибелік мәліметтері мен $S^0(298,15)$ стандартты энтропияның есептелген мәндері негізінде зерттелген қосылыстар үшін S°(T), H°(T)–H°(298,15), $Ф^{xx}$(T) термодинамикалық функцияларының температураға тәуелділіктерін есептедік.

6. Жылу сыйымдылықтары анықталған барлық қос және үштік теллуриттер үшін алынған мәндердің дұрыстығын тексеру мақсатында оларды Кумок, Нейман–Копп және Ландия әдістері, сондай-ақ C_p теңдеуі бойынша

есептелген мәндермен салыстырып, тиісті қорытындылар жасадық. Ұсынылған нәтижелер $C_p^0(298,15)$ мәндерінің эксперименттік деректермен жоғары дәлдікпен сәйкес келетінін көрсетеді.

4 СИНТЕЗДЕЛГЕН ТЕЛЛУРИТТЕРДІҢ ЭЛЕКТРОФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Кіріспеде айтып өткеніміздей, бұл диссертацияның міндеттерінің бірі жаңадан алынған қосылыстардың құнды физика-химиялық және физикалық қасиеттерін анықтау мақсатында зерттеу жүргізу болып табылады. Осы мақсатпен алғаш рет зерттеліп отырған бірнеше теллуриттің электр сыйымдылығының, диэлектрлік өткізгіштігінің және электр кедергісінің температуралық тәуелділіктерін зерделедік.

4.1 Тәжірибе әдістемесі

Қосылыстардың электрофизикалық қасиеттерін зерттеу жұмысын [115, 116] жұмыстарында баяндалған әдістемеге сай жүргіздік.

Электрофизикалық қасиеттерді, яғни диэлектрлік өткізгіштік пен электр кедергісін зерттеу үшін LCR-800 (Taiwan) құрылғысын пайдаландық. Өлшеулерді термостатикалық режимде құрғақ ауада үздіксіз 1 кГц жұмыс жиілігінде жүргіздік, бұл кезде әрбір бекітілген температурада үлгілердің электрлік сыйымдылығын белгілі бір ұстау уақытымен өлшедік.

Диаметрі 10 мм және қалыңдығы 1-5 мм болатын жазық параллель диск тәрізді үлгілер байланыстырғыш қоспамен (~1,5%) алдын ала дайындалды. Престеу 20 кг/см² қысыммен орындалды. Алынған дискілер силит пешінде 1000°C температурада 6 сағат бойы күйдірілді.

Тәжірибе үшін жеткілікті беріктікті қамтамасыз ету үшін үлгілер 600°C температурада 8 сағат бойы ұсталды және екі жағынан мұқият тегістеліп өңделеді. Екі электродты жүйеде, электродтар күміс пастасын күйдіру арқылы қолданылды.

Диэлектрлік өткізгіштік үлгі қалыңдығы мен электродтардың бетінің ауданы белгілі мәндері бар үлгінің электр сыйымдылығынан анықталды. Электрлік индукция D мен электр өрісінің кернеулігі E арасындағы тәуелділікті алу үшін Сойер-Тауэр схемасы қолданылды. D (E гистерезис контуры) визуалды бақылау 6 МОм және 700 кОм кедергіден және 0,15 мкФ эталондық конденсатордан тұратын кернеу бөлгіші бар С1-83 осциллографында орындалды. Генератор жиілігі 300 Гц болды. Барлық температуралық зерттеулерде үлгілер пешке орналастырылды, температура ±0,1 мВ қателікпен В2-34 вольтметрге қосылған хромель-алюмельді термопарамен өлшенді. Температураның өзгеру жылдамдығы ~5 К/мин болды. Әрбір температурадағы диэлектрлік өткізгіштіктің мәнін мына (4.1) формуламен анықтадық:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \tag{4.1}$$

мұнда $C_0 = \frac{\varepsilon_0 \cdot S}{d}$ - конденсатордың зерттелетін затсыз (ауа) сыйымдылығы.

Керамикалық материалдар белгілі бір инерцияға ие болғандықтан, электрлік қасиеттердегі өзгерістерді, оның ішінде интегралдық электр кедергісі

мен сыйымдылық деректерін белгіленген температурада шамамен 0,5 сағат алдын ала ұстағаннан кейін ғана анықтадық. Бұл жоғарыда аталған сипаттамаларда аномальды өзгерістер байқалған жағдайда аса маңызды. Электр өткізгіштік деректерін салыстыру мақсатында Е6-13А термоомметрі арқылы тікелей ауытқуды өлшеу жұмысын да жүргіздік.

Тыйым салынған аумақ енін есептеу. Аномальді эффект жағдайында электр өткізгіштік температураның жоғарылауымен төмендейді (кедергі артады), яғни үлгі металдық қасиеттер көрсетеді. Металдар үшін орта және жоғары температурадағы кедергі абсолютті температураға пропорционал [117, 118]:

$$R_T = R_0(1+\alpha\Delta T) \tag{4.2}$$

мұнда R_0 – бастапқы жағдайлардағы кедергі;

α – кедергінің температуралық коэффициенті;

$\Delta T=T-T_0$. Олай болса:

$$\alpha = \frac{R_T - R_0}{R_0 \Delta T} \tag{4.3}$$

Температураның жоғарылауымен жартылай өткізгіштердің электр өткізгіштігінің артуы заряд тасымалдаушы концентрациясының өсуіне байланысты. Қыздыру электрондардың валенттік аймақтан өткізгіштік аймағына ауысуына, яғни заряд тасымалдаушы концентрациясының жоғарылауына әкеледі. Жартылай өткізгіштердің электр өткізгіштігінің температураға тәуелділігі келесі қатынас арқылы берілген

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{2kT}\right) \ , \tag{4.4}$$

мұнда σ_0 – бастапқы жағдайлардағы өткізгіштік;

$\Delta\varepsilon$ – тыйым салынған аумақ ені;

k – Больцман тұрақтысы.

Кедергінің мынадай формула бойынша анықталатыны белгілі:

$$R = \rho\frac{l}{S} = \frac{1}{\sigma}\frac{l}{S}, \tag{4.5}$$

мұнда ρ - меншікті кедергі;

l және S - сәйкесінше үлгінің көлденең қимасының ұзындығы мен ауданы. σ мен (4.4) өрнектің мәнін (4.5)-ке қою арқылы мыналарды аламыз:

$$R = \frac{l}{\sigma_0 S}\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{2kT}\right) \tag{4.6}$$

мұнда $R_0 = \frac{l}{\sigma_0 S}$ енгізе отырып, түпкілікті аламыз:

$$R = R_0\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{2kT}\right), \tag{4.7}$$

(4.7) формула жартылай өткізгіштердің тыйым салынған аймағының енін анықтау әдістерінің бірінің негізінде жатыр. (4.7) формуланы логарифмдегеннен кейін төмендегілерді аламыз:

$$lnR = lnR_0 + \frac{\Delta\varepsilon}{2kT} \tag{4.8}$$

Бұл өрнекті T_1 және T_2 температураларына сәйкес келетін кедергілерді R_1 және R_2 деп белгілеп жазайық:

$$lnR_1 = lnR_0 + \frac{\Delta\varepsilon}{2kT_1} \tag{4.9}$$

$$lnR_2 = lnR_0 + \frac{\Delta\varepsilon}{2kT_2} \tag{4.10}$$

(4.9) теңдеуден (4.10) теңдеуді шегере отырып және R_0 алып тастаумен, мыналарды аламыз:

$$lnR_1 - lnR_2 = \frac{\Delta\varepsilon}{2k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{\Delta\varepsilon(T_2 - T_1)}{2kT_1T_2} \tag{4.11}$$

Соңғы өрнектен Δε аламыз:

$$\Delta\varepsilon = \frac{2kT_1T_2}{T_2 - T_1} ln\frac{R_1}{R_2} = \frac{2kT_1T_2}{0.43(T_2 - T_1)} lg\frac{R_1}{R_2} \tag{4.12}$$

Алынған деректерді тексеру үшін эталондық зат - барий $BaTiO_3$ титанатының диэлектрлік өткізгіштігі өлшенді. Мысалы, 1 кГц жиілігінде 293 К кезінде диэлектрлік өткізгіштіктің 1296-ға тең эксперименттік мәні ұсынылатын 1400 ± 250 мәнімен қанағаттанарлық үйлеседі [118, с. 26-29].

Қосылыстардың электрофизикалық параметрлерін, яғни электр кедергісі мен диэлектрлік өткізгіштігін өлшеу нәтижелерінің дұрыстығы аспап жұмысының жоғары дәлдігімен (±0,05 %) расталды [119].

4.2 $SmMgTeO_{4,5}$ және $SmBaTeO_{4,5}$ қос теллуриттерінің электрофизикалық қасиеттері

4.1-бөлімде баяндалған әдістемеге сай 293–483 К аралығында $SmMgTeO_{4,5}$ және $SmBaTeO_{4,5}$ қос теллуриттерінің диэлектрлік өткізгіштігі мен электр кедергісінің температуралық тәуелділіктерін зерттедік [89, с. 107-113].

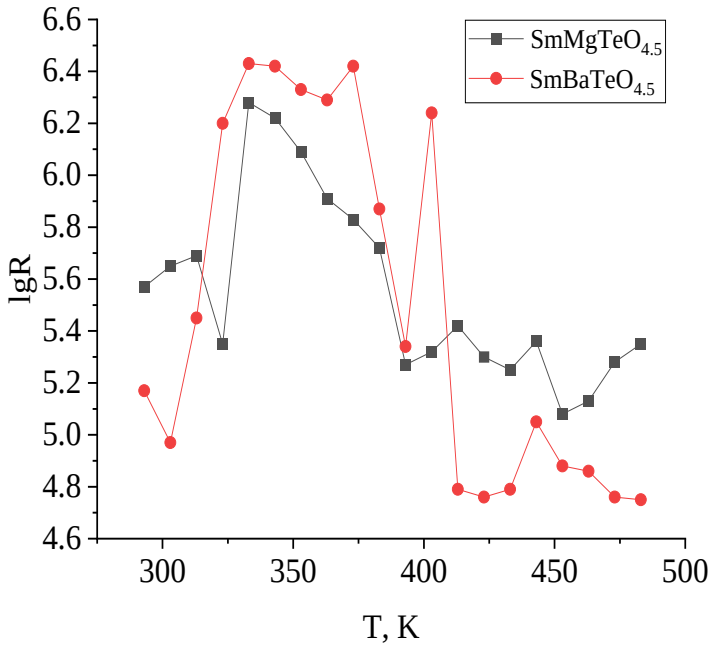
Қосылыстардың электрофизикалық қасиеттерін зерттеу барысында алынған эксперименттік деректер 22-кестеде және 32, 33-суреттерде көрсетілген.

Кесте 22 – $SmMeTeO_{4,5}$ қос теллуриттерінің электрофизикалық қасиеттерінің температуралық тәуелділіктері

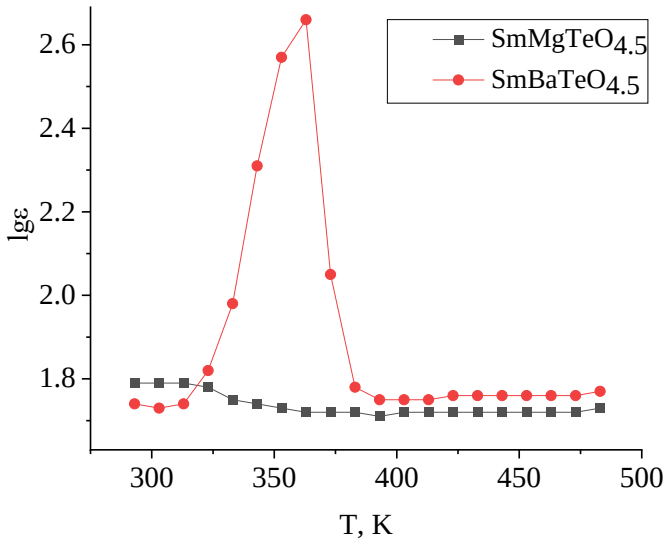
T, K	C, nF	R, Ом	lgR	ε	lgε
1	2	3	5	6	7
$SmMgTeO_{4,5}$					
293	0,00850	370500	5,57	61	1,79
303	0,00851	444700	5,65	61	1,79
313	0,00857	485200	5,69	62	1,79
323	0,00845	225300	5,35	61	1,78
333	0,00774	1917000	6,28	56	1,75
343	0,00767	1656000	6,22	55	1,74
353	0,00745	1228000	6,09	54	1,73
363	0,00735	804900	5,91	53	1,72
373	0,00726	670300	5,83	52	1,72
383	0,00724	521000	5,72	52	1,72
393	0,00717	185100	5,27	52	1,71
403	0,00722	210700	5,32	52	1,72
413	0,00725	264700	5,42	52	1,72
423	0,00726	199700	5,30	52	1,72
433	0,00727	176300	5,25	52	1,72
443	0,00729	228400	5,36	52	1,72
453	0,00734	120800	5,08	53	1,72
463	0,00735	134400	5,13	53	1,72
473	0,00730	191700	5,28	53	1,72
483	0,00740	225700	5,35	53	1,73
$SmBaTeO_{4,5}$					
293	0,0189	146600	5,17	54	1,74
303	0,01875	93480	4,97	54	1,73
313	0,01901	282500	5,45	55	1,74
323	0,02301	1591000	6,20	66	1,82
333	0,03350	2700000	6,43	96	1,98
343	0,07076	2635000	6,42	204	2,31
353	0,12886	2129000	6,33	371	2,57
363	0,15916	1946000	6,29	458	2,66
373	0,03888	2620000	6,42	112	2,05
383	0,02111	736600	5,87	61	1,78
393	0,01970	220800	5,34	57	1,75
403	0,01967	1733000	6,24	57	1,75
413	0,01968	61580	4,79	57	1,75
423	0,01983	56940	4,76	57	1,76

22-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6
433	0,01986	61680	4,79	57	1,76
443	0,02002	113200	5,05	58	1,76
453	0,02001	75830	4,88	58	1,76
463	0,02014	73200	4,86	58	1,76
473	0,02018	57020	4,76	58	1,76
483	0,02028	56020	4,75	58	1,77
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [89, p. 107-108]					



Сурет 32 – Самарий қос теллуриттерінің электрлік кедергілерінің температуралық тәуелділіктері



Сурет 33 – Самарий қос теллуриттерінің диэлектрлік өткізгіштіктерінің температуралық тәуелділіктері

22-кестенің және 32, 33-суреттердің деректерін талдағанда температура көтерілген сайын зерттеліп отырған теллуриттердің электрофизикалық сипаттамаларында елеулі өзгерістер болатыны анықталды, бұл ретте керамикалық материалдарға тән болғандай мұндай өзгерістер белгілі бір температуралар аралығында орын алатыны анықталды.

$SmMgTeO_{4,5}$. Диэлектрлік өткізгіштігі төмен. 293–313 К және 323–333 К температуралар аралығында $SmMgTeO_{4,5}$ кедергісі металдардың кедергісіне ұқсас түрде ұлғаяды. 293–313 К аралығында кедергі өседі, ал 313–323 К аралығында кедергі 323 К кезінде минимумға жетіп азаяды, 333 К кезінде кедергі қайтадан артады. Содан кейін 333–393 К аралығында кедергі тағы да азаяды, яғни электр өткізгіштігі ұлғаяды, бұл жартылай өткізгіштіктің пайда болғанын білдіреді.

Зерттелетін қосылыстың тыйым салынған аймағының (ΔЕ) енін (4.12) формула бойынша есептедік.

(4.12) формуламен есептелген $SmMgTeO_{4,5}$ теллуриті үшін тыйым салынған аймақтың ені (ΔЕ) 333–393 К температуралар аралығында 1,04 эВ құрайды, осыған орай оны тар зонды жартылай өткізгіштерге жатқызуға болады. 443–483 К температура аралығында өткізгіштік ауыспалы сипатта болады. Жиілік өскен сайын кедергі азаяды.

$SmBaTeO_{4,5}$. Бұл қосылыс 303–333 К температуралар аралығында металл тәрізді қасиет көрсетеді, ал 333–363 К кезінде, сондай-ақ 373–393 К және 443–483 К аралықтарында жартылай өткізгіштік қасиет байқатады. 433–483 К аралығындағы өткізгіштік ауыспалы. 333–363 К температуралар аралығында $SmBaTeO_{4,5}$ теллуриті үшін (4.12) формуламен есептелген тыйым салынған аймақтың ені 1,65 эВ, ал 443–483 К аралықта 2,27 эВ құрайды, сондықтан оны тар зонды жартылай өткізгішке жатқызуға болады.

Самарий қос теллуриттерінің диэлектрлік өткізгіштігі мен электр кедергісінің температуралық тәуелділігін зерттеу бұл қосылыстардың жартылай өткізгіштік, сонымен қатар сегнетоэлектрлік қасиеттерге ие болуы ықтимал екенін көрсетті. Қосылыстар кедергісінің температуралық тәуелділік қисықтарында көрінетін ауытқулар жаңа самарий қос теллуриттерінің жартылай өткізгіштік және сегнетоэлектрлік қасиеттеріне байланысты II текті фазалық ауысулармен түсіндірілуі мүмкін [29, 64, 65]. Егер мұндай ауысу катиондардың [120] аномальды жылдам үш өлшемді диффузиясына жағдай жасайтын құрылымның пайда болуымен қатар жүрсе, онда күрт ауысу орын алады, сондықтан осы қосылыстарда фазалық ауысулардың бар екендігі туралы айтуға негіз бар. $SmBaTeO_{4,5}$ диэлектрлік өткізгіштігінің температураға тәуелділік қисықтары (33-сурет) λ түрінде болады, ол [121] сәйкес сегнетоэлектрлік фазалық өтуге тура келеді. Барий титанаты $BaTiO_3$ үшін сегнетоэлектрлік өту температурасы, яғни Кюри температурасы $T_к$ 406 К құрайтыны, ал перовскит тобындағы поликристалды керамика үшін бұл мән 453–573 К диапазонында жататыны белгілі [119]. Осы факт барий теллуритінің сегнетоэлектрлік фазалық өтуге ұшырағанын жанама түрде растайды.

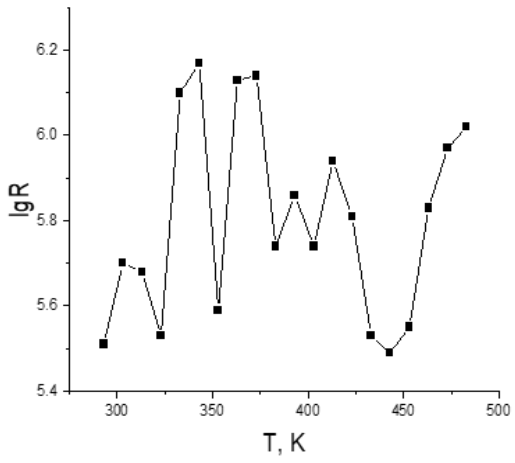
4.3 Гадолиний – магний қос теллуритінің электрофизикалық қасиеттері

4.1-бөлімде баяндалған әдістемеге сай 293–483 К аралығында $GdMgTeO_{4,5}$ қос теллуритінің диэлектрлік өткізгіштігі мен электр кедергісінің температураға тәуелділіктерін зерттедік [82, с. 281-288].

$GdMgTeO_{4,5}$ теллуритінің электрофизикалық қасиеттерін зерттеу барысында алынған эксперименттік деректер 23-кестеде және 34-суретте келтірілген.

Кесте 23 – $GdMgTeO_{4,5}$ теллуритінің электр сыйымдылығының (С) және электр кедергісінің (R) температураға тәуелділіктері

T, K	C, нФ	R, Ом	lgR
293	0,00874	321600	5,51
303	0,00864	504600	5,70
313	0,00880	482300	5,68
323	0,00882	335300	5,53
333	0,00873	1248000	6,10
343	0,00797	1492000	6,17
353	0,00882	390900	5,59
363	0,00798	1340000	6,13
373	0,00861	1371000	6,14
383	0,00748	543800	5,74
393	0,00758	732200	5,86
403	0,00757	551200	5,74
413	0,00753	865800	5,94
423	0,00765	652900	5,81
433	0,00754	339100	5,53
443	0,00755	310600	5,49
453	0,00758	357500	5,55
463	0,00771	675600	5,83
473	0,00771	922700	5,97
483	0,00772	1044000	6,02



Сурет 34 – $GdMgTeO_{4,5}$ теллуритінің электр кедергісінің температураға тәуелділігі

23-кестенің және 34-суреттің деректері температура көтерілген сайын $GdMgTeO_{4,5}$ теллуритінің электр кедергісінде елеулі өзгерістер болатынын көрсетеді, бұл ретте керамикалық материалдарға тән болғандай мұндай өзгерістер белгілі бір температуралық диапазонда орын алады.

293–303, 333–343, 353–373 және 443–483 К аралықтарында $GdMgTeO_{4,5}$ электр кедергісі тиісінше өседі. Кедергінің секірмелі өзгеруі жоғарылау мен төмендеудің кезектесуімен сипатталады. 303–323, 343–353, 373–383 және 413–443 К аралықтарында электр кедергісі азаяды, яғни температура өскен сайын электр өткізгіштігінің байқалатын ұлғаюы s-металмен легирленген гадолиний теллуритінің өткізгіштігінің жартылай өткізгіштік сипатта екенін көрсетеді. Аталған температуралар кезінде электр кедергісінің теріс температуралық коэффициентінің жартылай өткізгіштерге тән екенін атап өткен жөн. Үлгінің мұндай қасиет көрсетуінің басты себептері зарядты тасымалдаушылардың түрінің, сортының және табиғатының өзгеруінде жатуы мүмкін.

Тыйым салынған аймақтың енін (4.12) формула бойынша есептедік. $GdMgTeO_{4,5}$ теллуриті үшін (ΔE) 413–443 К аралығында 2,64 эВ тең болып шықты, осыған орай оны тар зоналы жартылай өткізгіштерге жатқызуға болады.

$GdMgTeO_{4,5}$ жаңа гадолиний теллуритінің электр кедергісінің температуралық тәуелділігін зерттеу бұл қосылыстың жартылай өткізгіштік және сегнетоэлектрлік қасиеттерге ие болуы ықтимал екенін көрсетті. Әдетте керамикалық сегнетоэлектриктерде электрофизикалық қасиеттердің температураға осылайша тәуелділігі байқалады. Қосылыстың электр кедергісінің температуралық тәуелділік қисығында байқалатын аномальды секірістер гадолинийдің жаңа қос теллуритінің жартылай өткізгіштік және сегнетоэлектрлік қасиеттерімен байланысты II текті фазалық ауысулардың бар екенін білдіреді.

Бұл ауысулар катиондық қайта бөлінулерге, термиялық кеңею коэффициенттерінің өзгерістеріне, электр өткізгіштікке, диэлектрлік өткізгіштікке, сыйымдылыққа және Шоттка әсерлеріне, Кюри нүктесіне, сегнетоэлектрлік және антисегнетоэлектрлік ауысуларға және тағы басқаларға байланысты болуы мүмкін [122]. Егер оған катиондардың аномальды жылдам үш өлшемді диффузиясына жағдай жасайтын құрылым қалыптасса, секіртпе түріндегі ауысу орын алады [120, с. 10-18], сондықтан осы қосылыста фазалық ауысулардың болуы туралы айтуға негіз бар.

4.4 $NdMeTeO_{4,5}$ (Me – Ca, Ba) теллуриттерінің электрофизикалық қасиеттері

LCR-781 қондырғысында 293–483 К диапазонында физикалық қасиеттерін анықтау мақсатында синтезделген $NdMeTeO_{4,5}$ (Me - Ca, Ba) теллуриттерінің электр сыйымдылығының, диэлектрлік өткізгіштігінің және электр кедергісінің температуралық тәуелділіктерін зерттедік.

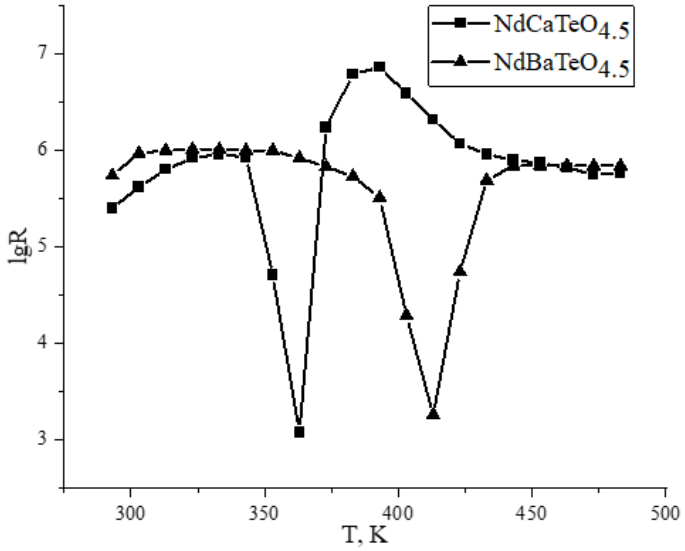
Қондырғының паспортына сәйкес электр сыйымдылығы мен электр кедергісін өлшеу дәлдігі ±0,05% құрайды [119]. Керамикалық

сегнетоэлектриктерде электрофизикалық қасиеттердің температуралық тәуелділігі болатыны белгілі.

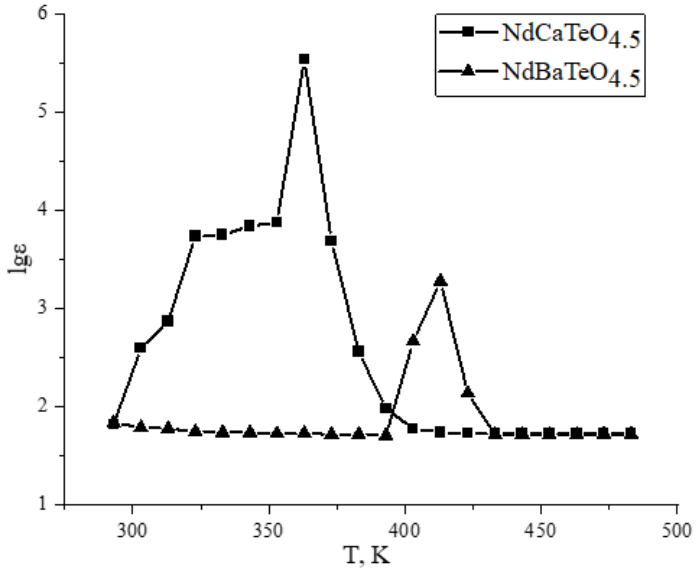
Кесте 24 – Неодим–сілтілік жер металдары қос теллуриттерінің электрофизикалық қасиеттерінің температуралық тәуелділіктері

T,K	C,нФ	R,Ом	lgR	ε	lgε
$NdCaTeO_{4,5}$					
293	0,00830	250600	5,40	66	1,82
303	0,05083	417200	5,62	402	2,60
313	0,09300	625000	5,80	736	2,87
323	0,69670	837400	5,92	5516	3,74
333	0,70560	911800	5,96	5586	3,75
343	0,86400	845300	5,93	6840	3,84
353	0,95600	51600	4,71	7568	3,88
363	44,04380	1200	3,08	348686	5,54
373	0,620810	1731000	6,24	4915	3,69
383	0,04540	6167000	6,79	359	2,56
393	0,01209	7232000	6,86	96	1,98
403	0,00768	3927000	6,59	61	1,78
413	0,00694	2082000	6,32	55	1,74
423	0,00675	1175000	6,07	53	1,73
433	0,00673	914100	5,96	53	1,73
443	0,00675	790500	5,90	53	1,73
453	0,00677	744700	5,87	54	1,73
463	0,00673	653700	5,82	53	1,73
473	0,00683	560100	5,75	54	1,73
483	0,00679	591300	5,77	54	1,73
$NdBaTeO_{4,5}$					
293	0,00795	544000	5,74	69	1,84
303	0,00707	933000	5,97	61	1,79
313	0,00697	1003000	6,00	60	1,78
323	0,00657	1013000	6,01	57	1,75
333	0,00643	1033000	6,01	56	1,74
343	0,00637	1003000	6,00	55	1,74
353	0,00629	992100	6,00	54	1,73
363	0,00617	826400	5,92	53	1,73
373	0,00610	670150	5,83	53	1,72
383	0,00602	537350	5,73	52	1,72
393	0,00600	321100	5,51	52	1,71
403	0,05435	19720	4,29	469	2,67
413	0,22055	1800	3,26	1905	3,28
423	0,01593	55210	4,74	138	2,14
433	0,00606	490050	5,69	52	1,72
443	0,00608	692100	5,84	53	1,72
453	0,00609	692103	5,84	53	1,72
463	0,00612	692108	5,84	53	1,72
473	0,00613	692112	5,84	53	1,72
483	0,00614	692119	5,84	53	1,72

24-кестеде, теллуриттердің электр кедергісі мен диэлектрлік өткізгіштігінің температуралық тәуелділігі және 35, 36-суреттерде берілген.



Сурет 35 – Неодим қос теллуриттерінің электрлік кедергісінің температуралық тәуелділіктері



Сурет 36 – Неодим қос теллуриттерінің диэлектрлік өткізгіштігінің температуралық тәуелділіктері

24-кесте және 35, 36-суреттер деректерін талдағанда температура көтерілген сайын теллуриттердің электрофизикалық сипаттамаларында елеулі өзгерістер байқалатыны анықталды, керамикалық материалдарға тән болғандай мұндай өзгерістер белгілі бір температура диапазонында орын алады.

Электрофизикалық сипаттамаларды өлшеу қателіктері аспаптың дәлдік шегінде (±0,05%) болды.

$NdCaTeO_{4,5}$. $NdCaTeO_{4,5}$ электр кедергісінің тәуелділігі 293–333 К мен 373–393 К аралықтарында металл тәрізді сипатта (35-сурет), кедергінің жоғары

температуралық коэффициенті сәйкесінше 0,12 $К^{-1}$ және 0,06 $К^{-1}$ құрайды. Температуралық коэффициентін α (4.3) формуламен есептедік.

Электр кедергісі 293–333 К диапазонында артады, ал 343–363 К диапазонында секіріс байқалады, мұнда электр кедергісі төмендеп 363 К кезінде минимумға жетеді (28-суретті қараңыз). Содан кейін 373–393 К аралығында электр кедергісі қайтадан жоғарылайды, ал 393–473 К аралығында біртіндеп төмендей бастайды.

ЗЗЗ–363 К және 393–473 К аралықтарында үлгі жартылай өткізгіштік қасиеттер көрсетеді, яғни температура өскен сайын электр кедергісі азаяды, электр өткізгіштігі артады. Тыйым салынған аймақтың енін (4.12) формуламен есептедік. Ол зерттелген қосылыс үшін 1,63 эВ болып шықты.

$NdBaTeO_{4,5}$. $NdBaTeO_{4,5}$ теллуриті үшін электрлік кедергісі 293–333 К аралықта артады, ал 343–413 К диапазонында секіріс бар, электр кедергісі 413 К кезінде минимумға жетіп төмендейді, әрі қарай 423–483 К аралығында электр кедергісінде өсу байқалады (35-сурет). 293–333 К және 423–483 К температура диапазондарындағы кедергі коэффициенттері тиісінше 0,04 $К^{-1}$ және 0,69 $К^{-1}$ құрайды. 343–413 К аралығында үлгі жартылай өткізгіштік қасиеттер көрсетеді, яғни температура өскен сайын электр кедергісі азаяды, электр өткізгіштігі артады. Тыйым салынған аймақтың ені $\Delta E = 1,84$ эВ.

Диэлектрлік өткізгіштік пен электр кедергісінің температураға тәуелділігін зерделеу неодим–сілтілік жер металдары теллуриттерінің жартылай өткізгіштік және ферроэлектрлік қасиеттерге ие екенін көрсетті. Әдетте электрофизикалық қасиеттердің температураға осылайша тәуелділігі керамикалық сегнетоэлектриктерде байқалады. Электр кедергісі мен қосылыстардың диэлектрлік өткізгіштігінің температуралық тәуелділік қисықтарында байқалатын аномальды секірулер жаңа қос теллуриттердің жартылай өткізгіштік және сегнетоэлектрлік қасиеттерімен негізделген II текті фазалық ауысулар туралы куәландырады. Секірмелі ауысу катиондардың қалыптан тыс жылдам үш өлшемді диффузиясына жағдай жасайтын құрылымның пайда болуымен қатар жүретіні белгілі, сондықтан бұл қосылыстарда фазалық ауысулардың бар екені туралы айтуға негіз бар. Теллуриттердің диэлектрлік өткізгіштігінің температуралық тәуелділік қисықтары сегнетоэлектрлік фазалық өтуге [118] сәйкес келетін «лямбда» түрінде болады.

4.5 $LuMeFeTeO_6$ (Me – Mg, Ca, Sr) ферро-теллуриттерінің электрофизикалық қасиеттері

4.1-бөлімде баяндалған әдістемеге сай 293–483 К аралығында лютеций–сілтілік жер металдары үштік ферротеллуриттерінің диэлектрлік өткізгіштігі мен электр кедергісінің температуралық тәуелділіктерін зерттедік.

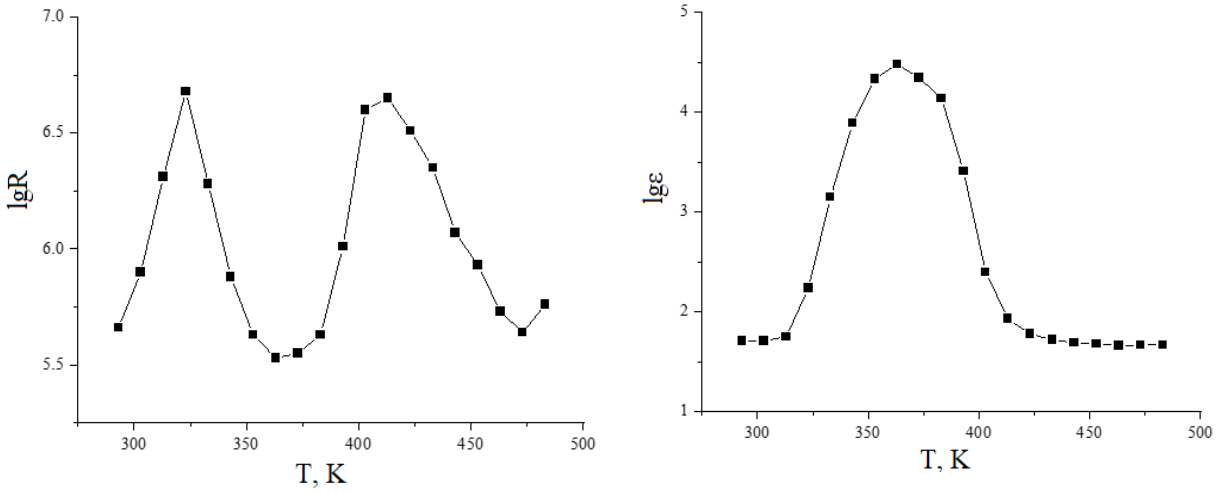
$LuMeFeTeO_6$ теллуриттерінің электрофизикалық қасиеттерін зерттеу барысында алынған эксперименттік деректер 25-кестеде және 37, 38, 39-суреттерде көрсетілген. Электрофизикалық сипаттамаларды өлшеу нәтижелері аспап жұмысының дәлдігін ескере отырып берілген.

Кесте 25 – Лютеций–сілтілік жер металдары үштік ферротеллуриттерінің электрофизикалық қасиеттерінің температуралық тәуелділіктер

T, K	C, nF	R, Ом	ε	lgε	lgR
1	2	3	4	5	6
$LuMgFeTeO_6$					
293	0,00890	453200	51	1,71	5,66
303	0,00896	787600	52	1,71	5,90
313	0,00967	2052000	56	1,75	6,31
323	0,03032	4826000	175	2,24	6,68
333	0,24761	1909000	1426	3,15	6,28
343	1,35110	765400	7779	3,89	5,88
353	3,68510	429800	21218	4,33	5,63
363	5,19640	335300	29919	4,48	5,53
373	3,82620	356300	22030	4,34	5,55
383	2,42080	429300	13938	4,14	5,63
393	0,44385	1019000	2556	3,41	6,01
403	0,04411	3936000	254	2,40	6,60
413	0,01472	4446000	85	1,93	6,65
423	0,01039	3231000	60	1,78	6,51
433	0,00913	2235000	53	1,72	6,35
443	0,00852	1177000	49	1,69	6,07
453	0,00827	850500	48	1,68	5,93
463	0,00802	532800	46	1,66	5,73
473	0,00807	435100	46	1,67	5,64
483	0,00820	575200	47	1,67	5,76
$LuCaFeTeO_6$					
293	0,00780	5046000	56	1,75	6,70
303	0,01147	6263000	83	1,92	6,80
313	0,05472	3605000	394	2,60	6,56
323	1,04710	751400	7536	3,88	5,88
333	3,18700	358900	22937	4,36	5,55
343	6,97370	207500	50190	4,70	5,32
353	12,20100	139200	87812	4,94	5,14
363	10,02000	158700	72115	4,86	5,20
373	1,1348	756800	8167	3,91	5,88
383	0,15966	2472000	1149	3,06	6,39
393	0,05262	4361000	379	2,58	6,64
403	0,01995	6402000	144	2,16	6,81
413	0,01097	6280000	79	1,90	6,80
423	0,00911	4423000	66	1,82	6,65
433	0,00854	3124000	61	1,79	6,49
443	0,00858	2566000	62	1,79	6,41
453	0,00871	2622000	61	1,80	6,42
463	0,00895	2502000	64	1,81	6,40
473	0,00934	2596000	67	1,83	6,41
483	0,00820	2651000	59	1,77	6,42
$LuSrFeTeO_6$					
293	0,00639	1211000	46	1,66	6,08
303	0,00658	2490000	47	1,68	6,40

25-кестенің жалғасы

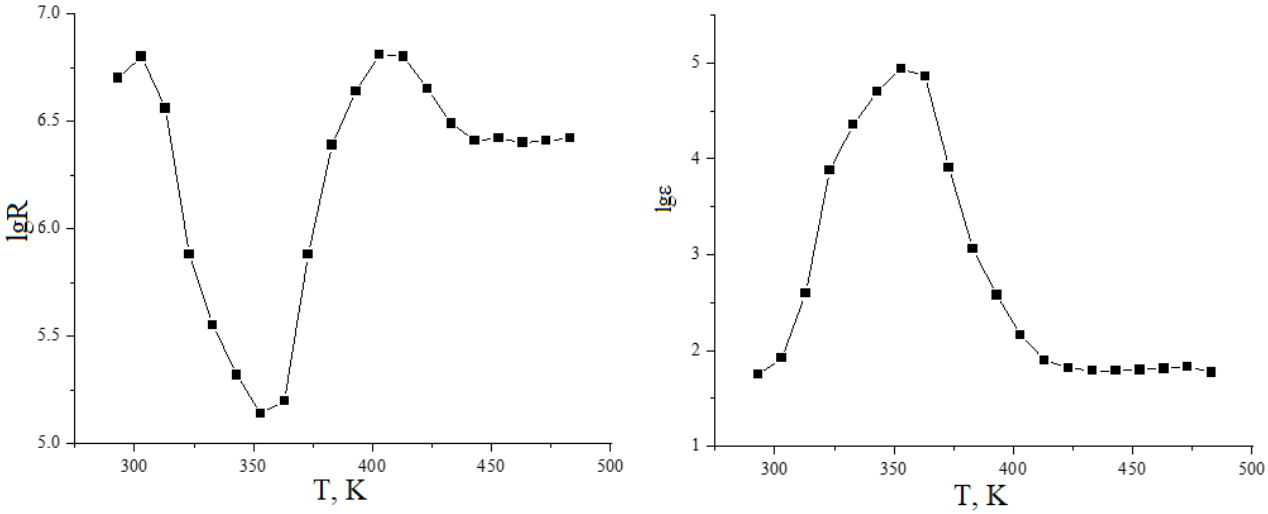
1	2	3	4	5	6
313	0,01290	7803000	93	1,97	6,89
323	0,05227	3961000	376	2,58	6,60
333	0,23118	2020000	1664	3,22	6,31
343	0,75999	1132000	5470	3,74	6,05
353	1,14750	911400	8259	3,92	5,96
363	0,27264	1841000	1962	3,29	6,27
373	0,05886	4422000	424	2,63	6,65
383	0,01923	7120000	138	2,14	6,85
393	0,01042	6659000	75	1,88	6,82
403	0,00807	4454000	58	1,76	6,65
413	0,00747	2968000	54	1,73	6,47
423	0,00735	2399000	53	1,72	6,38
433	0,00722	1464000	52	1,72	6,17
443	0,00727	1379000	52	1,72	6,14
453	0,00736	1366000	53	1,72	6,14
463	0,00743	1368000	53	1,73	6,14
473	0,00757	1385000	54	1,74	6,14
483	0,00762	1395000	55	1,74	6,14



а б

а – электрлік кедергісінің; б – диэлектрлік өткізгіштігінің температуралық тәуелділіктері

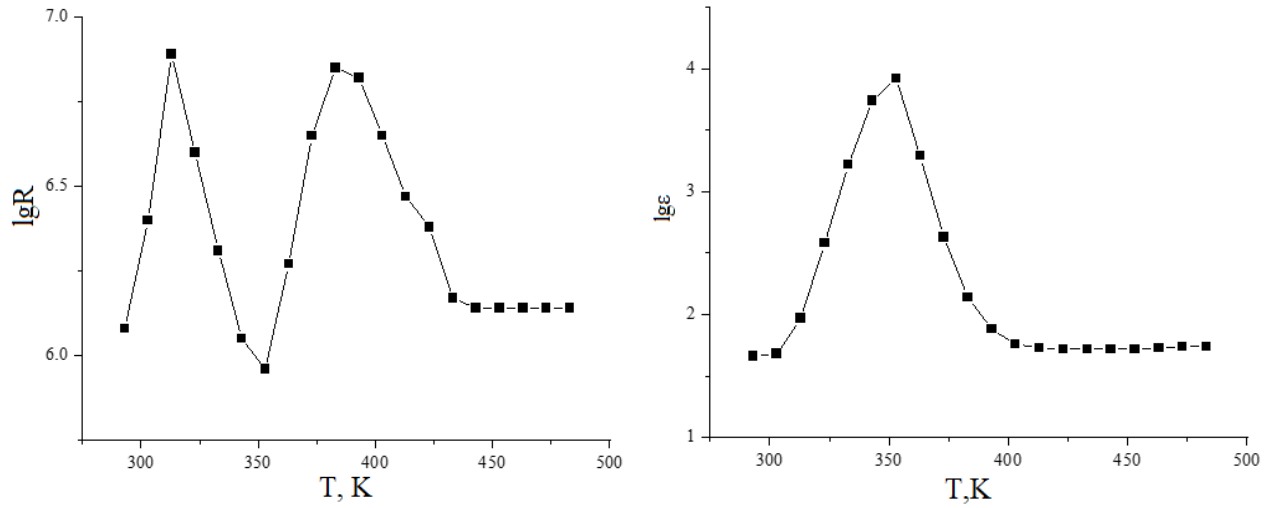
Сурет 37 – $LuMgFeTeO_6$ теллуритінің



а б

а – электрлік кедергісінің; б – диэлектрлік өткізгіштігінің температуралық тәуелділіктері

Сурет 38 – $LuCaFeTeO_6$ теллуритінің



а б

а – электрлік кедергісінің; б – диэлектрлік өткізгіштігінің температуралық тәуелділіктері

Сурет 39 – $LuSrFeTeO_6$ теллуритінің

$LuMgFeTeO_6$ қосылысының электр кедергісінің температуралық тәуелділіктері сирек жер катиондары мен ауыспалы металдарды қамтитын күрделі перовскиттік типтегі оксидтерге тән сызықты емес сипат көрсетеді. 293–323 К аралығында lgR мәні 5,66-дан 323 К кезіндегі максималды мән 6,68-ге дейін өседі. Бұл заряд тасымалдаушылардың тасымалдануының активациялық кедергісінің ұлғайғанын білдіреді.

363–423 К диапазонында кедергінің екінші толқыны пайда болады, 413 К температурада екінші максимум lgR=6,65 болады. Екінші максимумға жеткеннен кейін 423–483 К диапазонында lgR монотонды түрде төмендейді, бұл

термиялық белсендірілген өткізгіштікке тән құбылыс. Әрі қарай қыздырған кезде кедергінің төмендеуі осы температура диапазонында активациялық тасымалдың басым екенін көрсетеді, яғни температураның жоғарылауы заряд тасымалдаушылардың концентрациясы мен қозғалғыштығының артуына алып келеді.

$LuMgFeTeO_6$ күрделі оксидтік материалы үшін lgε шамасының температуралық тәуелділігін 293–483 K аралығында зерттедік. Алынған деректер диэлектрлік өткізгіштіктің сызықты емес сипатта екенін көрсетеді. 293–313 K аралығында lgε шамалары іс жүзінде тұрақты болып 1,70–1,75 аралығында өзгеріссіз сақталады. Температура 323 K-ге жеткеннен кейін диэлектрлік өткізгіштік қарқынды түрде артып 363 K маңында максимумға (lgε = 4,48) жетеді. Одан әрі температура көтерілген сайын lgε мәндері біртіндеп төмендейді және 443–483 K аралығында қайтадан тұрақталып шамамен 1,66–1,70 деңгейінде сақталады. Тыйым салынған аймақтың ені ΔE = 1,13 эВ.

Зерттеу жұмыстары $LuMgFeTeO_6$ теллуритінің диэлектрлік өткізгіштік қасиеттерінің температуралық тәуелді екенін көрсетті. Аталған ерекшелік материал құрылымындағы катиондық реттелу, октаэдрлік бірліктердің бұрмалануы және поляризация механизмдерінің температуралық эволюциясы сияқты факторлармен тығыз байланысты. Осындай қасиеттер перовскит тектес теллуриттік оксидтерге тән болып табылады және материалдың функционалдық қолданылуын бағалауда маңызды рөл атқарады.

Жүргізілген зерттеу нәтижелері $LuCaFeTeO_6$ оксидтік материалының диэлектрлік және электрлік қасиеттерінің температуралық тәуелді сипатта екенін көрсетті.

Жалпы алғанда $LuCaFeTeO_6$ үштік теллуритінің диэлектрлік және өткізгіштік қасиеттерінің ерекшеліктері Максвелл-Вагнер типті поляризация механизмдеріне сәйкес келеді және теллурит құрамды перовскит тектес оксидтердің құрылымдық-гетерогендік табиғатын анық көрсетеді. Тыйым салынған аймақтың ені ΔE = 1,15 эВ.

$LuSrFeTeO_6$ теллуриті диэлектрлік өткізгіштіктің температуралық тәуелділігін көрсетеді. Бұл құбылыс шамамен 353 K температура маңында байқалатын ε(T) мәнінің максимумымен, сондай-ақ осы температурада электр кедергісінің минимумымен дәлелденеді. Тыйым салынған аймақтың ені ΔE=1,52 эВ тең.

Осындай ерекшеліктердің болуы жартылай өткізгіштік механизмі бар материалдарға тән белгі болып табылады және электрондық құрылымның температура әсеріне сезімталдығын көрсетеді.

Сонымен қатар СЖЭ негізінде синтезделген теллуриттердің және перовскит құрылымды оксидтердің тыйым салынған аймақ енінің (ΔE) есептелген мәндері көрсетілген (26-кесте).

Қос және үштік теллуриттер үшін тыйым салынған аймақ ені шамамен 1,04–2,64 эВ аралығында болатыны байқалды. Осылайша алынған нәтижелер синтезделген теллуриттердің энергетикалық параметрлері перовскит типтес

оксидтермен жуық мәнде екенін және олардың жартылай өткізгіш материалдар ретінде қолдануға болатынына негіз бола алады.

Кесте 26 – Синтезделген теллуриттердің және перовскит құрылымды оксидтердің тыйым салынған аймақ енінің мәндері

Қосылыс	ΔE, эВ	Перовскит құрылымды оксидтер	ΔE, эВ
$SmMgTeO_{4,5}$	1,04	$CaTiO_3$	3,2
$SmBaTeO_{4,5}$	1,65	$SrTiO_3$	3,2
$GdMgTeO_{4,5}$	2,64	$BaTiO_3$	3,4
$NdCaTeO_{4,5}$	1,63	$KTaO_3$	3,1
$NdBaTeO_{4,5}$	1,84	Жартылай өткізгіш	0,1-4,0
$LuMgFeTeO_6$	1,13		
$LuCaFeTeO_6$	1,15		
$LuSrFeTeO_6$	1,52		
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [123, 124]			

Перовскит құрылымды қосылыстар үшін тыйым салынған аймақтың ені кең диапазонда өзгеретіндігі әдебиеттерде берілген. Жалпы алғанда, олардың ΔE мәндері шамамен 1,0-4,0 эВ аралығында орналасады, бұл олардың химиялық құрамына және катионның табиғатына тікелей байланысты [123, p. 4-516; 124, c. 4-189].

Кестеде көрсетілген белгілі перовскит құрылымды оксидтер үшін тыйым салынған аймақтың ені (ΔE) 3,1–3,4 эВ аралығында өзгеретіні байқалады. Сонымен қатар, біздің зерттеу нысаны болып табылатын теллуриттер үшін де ΔE мәндері жартылай өткізгіштік аймақта орналасады. Жалпы әдеби деректерді және алынған нәтижелерді салыстыру негізінде, зерттелген қосылыстардың (теллуриттер мен перовскиттер) тыйым салынған аймағының ені кең диапазонда, шамамен 0,1–4,0эВ аралығында болатыны анықталды. Бұл біздің зерттеу жұмысымыздың дұрыстығына дәлел бола алады.

4-бөлім бойынша қорытынды

1. Алғаш рет 293–483 К температура аралығында LCR-800 қондырғысында $SmMeTeO_{4,5}$, $GdMeTeO_{4,5}$, $NdMeTeO_{4,5}$ қос теллуриттерінің және $LuMeFeTeO_6$ (Me - Mg, Ca, Sr, Ba) ферротеллуриттерінің электрофизикалық қасиеттерінің, яғни диэлектрлік өткізгіштік пен электрлік кедергінің температуралық тәуелділіктерін зерттедік.

2. lgR ~ f(T) және lgε ~ f(T) тәуелділік қисықтарында байқалатын максимумдар мен минимумдар II текті фазалық ауысуға сәйкес келетін λ-тәрізді эффектілермен түсіндіріледі.

3. Синтезделген қосылыстардың 293-483 К температура аралығында электрлік кедергілерінің температуралық коэффициенттері, тыйым салынған аймақтарының ені (ΔE, эВ) анықталды.

4. Алынған деректер зерттелген теллуриттердің жартылай өткізгіштік және сегнтоэлектрлік қасиеттерге ие болғандықтан электрондық және конденсаторлық технология үшін қызығушылық тудырады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмыс бойынша жүргізілген тәжірибелердің нәтижелері келесідей **қорытынды** жасауға мүмкіндік береді:

1. Алғаш рет қатты фазалық реакция әдісімен сирек жер элементтерінің 16 қос және үштік ферро – теллуриттері синтезделді.

2. Алғаш рет зерттелген қосылыстардың сингония типтері, кристалдық тор параметрлері, элементтік құрамы, РФА және ИҚ-спектроскопия мәліметтерімен және квантты – химиялық есептеулері нәтижесінде қосылыстардың құрылымдық нұсқалары анықталды.

3. Алғаш рет $NdMeTeO_{4,5}$ және $LuMeFeTeO_6$ теллуриттерінің мысалында 298,15 – 673 К аралығында динамикалық калориметрия әдісімен қосылыстардың жылу сыйымдылықтарының температуралық тәуелділіктері зерттеліп, стандартты термодинамикалық функциялары есептелді.

4. Алғаш рет 293-483 К аралығында синтезделген теллуриттердің электрофизикалық қасиеттерін зерттеу синтезделген қосылыстардың жартылай өткізгіштік, сегнетоэлектрлік қасиеттерге ие болатындығын көрсетті.

5. Жаңа қосылыстардың құрамы мен құрылымы, рентгендік және термодинамикалық сипаттамалары туралы мәліметтер күрделі оксидтік жүйелерді зерттеуде сұранысқа ие және олар бейорганикалық және физикалық химия, материалтану салаларында іргелі зерттеулер үшін алғашқы ақпараттық көздері бола алады. Бағалы электрофизикалық қасиеттерге ие синтезделген қосылыстар перспективалы әрі полифункционалды материалдар ретінде жартылай өткізгіштік және конденсаторлық технология саласында белгілі бір практикалық қызығушылық тудырады.

Қойылған мақсаттарды шешудің толықтығын бағалау. Диссертацияда $[Gd_2O_3; Nd_2O_3; Sm_2O_3] – TeO_2 – MeCO_3$ және $Lu_2O_3 – TeO_2 – Fe_2O_3 – MeCO_3$ (Me - Mg, Ca, Sr, Ba) жүйелерінде түзілетін бинарлы және үштік теллуриттердің синтезін, рентгендік, термодинамикалық және электрофизикалық қасиеттерін зерттеу бойынша жұмыстың алға қойылған мақсаты мен міндеттері толығымен орындалды.

Зерттеу нәтижелерін нақты пайдалану бойынша ұсыныстар. Алынған нәтижелер күрделі оксидті қосылыстардың бейорганикалық және физикалық химиясына өз үлесін қосады. Бинарлы және үштік теллуриттердің рентгендік, термодинамикалық, электрофизикалық сипаттамалары іргелі мәліметтер банкі мен анықтамалар үшін алғашқы ақпарат көзі болып табылады. Оларды берілген қасиеттері бар заттардың бағытталған синтезінде, сондай-ақ жартылай өткізгіштер мен сегнетоэлектриктер технологиясында қолдануға болады.

Диссертация бойынша жекелеген қағидалар мен тәжірибелік мәліметтер Е.А. Бөкетов атындағы ҚарҰЗУ бейорганикалық және техникалық химия кафедрасында оқу үрдісіне енгізілді.

Жұмыстың ғылыми деңгейін осы саладағы үздік жетістіктермен салыстырғанда бағалау. Зерттеу жұмыстарын физика-химиялық талдаудың заманауи әдістерін қолдана отырып жүргіздік. Күрделі құрамды сирек жер

элементтерінің 16 қос және үштік ферротеллуритінің синтезін, рентгендік, термодинамикалық және электрофизикалық қасиеттерін зерделеу бойынша жүргізілген жұмыс нәтижелерінің таяу және алыс шетелдерде баламасы жоқ. Қос және үштік ферротеллуриттерінің алынған жаңа рентгендік және термодинамикалық тұрақтылары «Beilstein Abstracts» (Германия), «ИВТАНТЕРМО» (РҒА, Ресей) сынды халықаралық мәліметтер банкілеріне енгізу үшін ақпарат көзі бола алады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1 Пимнева Л.А., Полещук И.Н., Решетова А.А. и др. Получение сложных оксидов: монография. – Тюмень ТИУ, 2022. – 228 с.

2 Prinz G.A. Spin-polarized transport // Physics Today. – 1995. – Vol. 48, №4. – P. 353-355.

3 Рязанов В.В. Джозефсоновский π-контакт сверхпроводник-ферромагнетик-сверхпроводник как элемент квантового бита // Успехи физических наук. – 1999. – Т. 169, №8. – С. 920-922.

4 Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М. и др. Спинтроника и спинтронные материалы // Известия АН СССР. – 2004. – №11. – С. 2255-2303.

5 Maekawa S. Concepts in Spin Electronics. – Oxford: Oxford University Press, 2006. – 416 p.

6 Воронов В.К., Подоплелов А.В. Физика на переломе тысячелетий: конденсированное состояние. – М.: ЛКИ, 2012. – 336 с.

7 Кропанев А.Ю., Петров А.Н., Рабинович А.Я. Твердофазный синтез кобальтитов Р.З.Э. состава $RCoO_3$ (R – Sm, Eu, Gd). // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20, №1. – С. 139-143.

8 Zhu J., Li H., Zhong L. et al. Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis //ACS Catalysis. – 2014. – Vol. 4, №9. – P. 2917-2940.

9 Li X., Zhao H., Liang J. et al. A-site perovskite oxides: an emerging functional material for electrocatalysis and photocatalysis // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – Vol. 9, №6. – P. 358-364.

10 Li X. et al. A-site perovskite oxides: an emerging functional material for electrocatalysis and photocatalysis // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – Vol. 9. – P. 6650-6670.

11 Zhu J. et al. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis // American Chemical Society Catalysis. – 2014. – Vol. 4. – P. 2917-2940.

12 Вашман А.А., Петров К.И. Фундаментальные неорганические соединения лития. – М.: Энергоатомиздат, 1996. – 208 с.

13 Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Манганиты, хромиты, ферриты редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов. – Караганда: ТОО «Литера», 2016. – 616 с.

14 Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971. – 400 с.

15 Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия: краткий курс. – М., 2004. – Ч. 1. – 335 с.

16 Mitchell R.H., Chakhmouradian A.R., Woodward P.M. Crystal chemistry of perovskite-type compounds in the tausonite-loparite series, $(Sr1{-}2xNaxLax)TiO_3$ // Physics and Chemistry of Minerals. – 2000. – Vol. 27. – P. 583-589.

17 Woodward P.M. Octahedral tilting in perovskites II. Structure stabilizing forces // Acta Cryst. B. – 1997. – Vol. 53. – P. 44-66.

18 Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскитоподобные кристаллы. – Новосибирск: Наука, 1997. – 216 с.

19 Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. – М.: Мир, 1981. – 736 с.

20 Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, 1995. – 292 с.

21 Киотько А.В., Пресняков Е.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела. – М.: Академия, 2006. – 301 с.

22 Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. – М.: Высшая школа, 1993. – 352 с.

23 Pena M.A., Fierro J.L.G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides // Chem. Rev. – 2001. – Vol. 101. – P. 1981-2018.

24 Tsipis E.V., Kharton V.V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects // J. Solid State Electrochem. – 2008. – Vol. 12. – P. 1367-1391.

25 Siebert E., Hammouche A., Kleitz M. Impedance spectroscopy analysis of La_1−xSrxMnO_3-yttria-stabilized zirconia electrode kinetics // Electrochim. Acta. – 1995. – Vol. 40. – P. 1741-1753.

26 Ralph J.M., Schoeler A.C., Krumpelt M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells // J. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 36. – P. 1161-1172.

27 Manthiram A. et al. Crystal chemistry and properties of mixed ionic-electronic conductors// J. Electroceram. – 2011. – Vol. 27. – P. 93-107.

28 Chung Y.-C., Park J.E., Choi J.W. et al. The Graft-polymerization of Polystyrene Using 3-Isopropenyl-α,α-Dimethylbenzyl Isocyanate onto Polyurethane to Modify the Tensile and Shape Memory Characteristics // Bull. Korean Chem. Soc. – 2019. – Vol. 40, №4. – P. 381-384.

29 Рустембеков К.Т. Оксоселениты, селенаты и теллуриты ряда s-, d- и f-элементов. – Караганда: Гласир, 2018. – 252 с.

30 Ok K.M., Halasyamani P.S. Mixed-metal tellurites: synthesis, structure and characterization of $Na_{1.4}Nb_3Te_{4.9}O_{18}$ and $NaNb_3Te_4O_{16}$ // Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 44. – P. 3919-3925.

31 Chi E.O., Ok K.M., Porter Y. et al. $Na_2Te_3Mo_3O_{16}$: A new molybdenum tellurite with second – harmonic generating and pyroelectric properties // Chem. Mater. – 2006. – Vol. 18. – P. 2070-2074.

32 Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Теллур и теллуриды. – М.: Наука, 1966. – 278 с.

33 M.B. Grishechkin at al., Deep Tellurium Purification for the Production of Electronic and Photonic Materials // Rus. Microelectronics. – 2017. – Vol. 46, №8. – P. 551-556.

34 Химия и технология редких и рассеянных элементов: в 3ч. / под ред. К.А. Большакова. – М.: Высш.шк., 1976. – Ч. 3. – 320 с.

35 Nouveau traite de chimie minerale, sous La Direction de Paul Pascal // Comp.rend. (Paris). – 1968. – Vol. 266, №1. – P. 277-281.

36 Krebs H.Z. Tellurium // Ange W. Chem. – 1961. – Bd. 265, №1-3. – P. 156-163.

37 Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. – М.: Высшая школа, 1967. – 212 с.

38 Brooks L.S. The structure of $\alpha - Te(IV)O$ // Z. org. allg. Chem. – 1968. – Vol. 362, №1. – P. 98-104.

39 Ганелина Е.Ш. Изополи- и гетерополикислоты теллура. – Л.: Изд-во Ленингр. педагогическ. ин-та, 1975. – 89 с.

40 Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971. – 400 с.

41 Folger F. Die Cristallstructur von Li_2TeO_3 // Z. anorg. allg. Chem. – 1975. – Vol. 411, №2. – P. 103-108.

42 Kuban R.J. On the structur Na_2TeO_3 // Cristal Research and Technol. – 1983. – Vol. 18, №1. – P. 85-89.

43 Loopstra B.O., Goubitz K. Electron micrascopic study on the layered structure substituted for cation sites in Cs_2TeO_3 // Acta Crystallogr. – 1986. – Vol. 42, №5. – P. 520-525.

44 Yamada T., Iwasaki H. Properties and crystal structures of $M^{II}TeO_3$ (M^{II} – Cu, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Co, Ni) // J. Appl. Phus. – 1973. – Vol. 44, №9. – P. 3934-3943.

45 Tromel M., Scmid D., Zierthen-Reichnach H. The crustal structure of $SrTeO_3$, $BaTeO_3$, $ZnTeO_3$ // Naturwissenschaft. – 1970. – Vol. 57, №10. – P. 495-499.

46 Lindqvist O. On the crystal structures of $CuTeO_3$ and $CuTe_2O_5$ // Acta Chim. Scand., 1972. – Vol. 26, №4. – P. 1423-1428.

47 Tromel M. Die Cristallstruktur von $MgTe_2O_5$ // Z. anord allg. Chem. – 1975. – Vol. 418, №2. – P. 141-147.

48 Declercq N.F. at al. Enhanced anisotropy in Paratellurite for inhomogeneous waves and its possible importance in the future development of acousto-optic devices // Ultrasonics. – 2006. – Vol. 44. – P. e833-e837.

49 Y. Chu at al. Growth of the high quality and large size paratellurite single crystals // J. Crys. Growth. – 2006. – Vol. 295, №2. – P. 158-161.

50 Grishechkin M.B. at al. Extra Pure Tellirium Oxide for the Growth of High Quality Paratellurite Crystals // 5th internat. conf. on Competitive Materials and Technology Processes: abstr. – Miskolc. 2018. – P. 111.

51 Баешов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. Алма-Ата: Наука, 1989. – 170 с.

52 Pell M.A., Ibers J.A. New ternary group-IV tellurides with extensive Te-Te bonding: the low-dimensional compounds $Cs_3Ti_3Te_{11}$ and $Cs_5Hf_5Te_{26}$ // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 8, №7. – P. 1386-1390.

53 Böttcher P., Doert Th., Arnold H. et al. Contribution to the crystal chemistry of rare earth chalcogenides. I. The compounds with layer structures LnX_2 // Z. Kristallogr. – 2000. – Vol. 215, №4. – P. 246-253.

54 Yin W., Wang W., Bai L. Syntheses, Structures, Physical Properties, and Electronic Structures of Ba_2MLnTe_5 (M = Ga and Ln = Sm, Gd, Dy, Er, Y; M = In and Ln = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Y) // Inorg. Chem. – 2012. – Vol. 51. – P. 11736-11744.

55 Malliakas C.D., Iavarone M., Fedor J. et al. Coexistence and Coupling of Two Distinct Charge Density Waves in Sm_2Te_5 // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 130, №11. – P. 3310-3312.

56 Уэллс А. Структурная неорганическая химия: в 3 т. – М.: Мир. 1988. – 407 с.

57 Singh A.K., Jayaraman A., Chatterjee A. Pressure-Induced Electronic and NaCl-to-CsCl Type Transition in Some Rare Earth Monotellurides // Solid State. Commun. – 1971. – Vol. 9, №17. – P. 1459-1463.

58 Chatterjee A., Singh A.K., Jayaraman A. Pressure-induced electronic collapse and structural changes in rare-earth monochalcogenides // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 6, №6. – P. 2285-2291.

59 Қасымова М.С. s - элементтері полиселенит – (селенат) – тары мен полителлуриттерінің синтезі және термодинамикасы: 02.00.01., 02.00.04: хим. ғыл. канд. ... автореф. – Қарағанды, 2002. – 29 б.

60. Дюсекеева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуритов некоторых d - элементов: автореф. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – Караганда, 2008. – 19 с.

61 Рустембеков К.Т. Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: автореф. ... док. хим. наук: 02.00.01. – Караганда, 2009. – 32 с.

62 Бектурганова А.Ж. Синтез и физико-химические свойства ряда теллуритов и никелитов некоторых s -, d - и f- элементов: дис. ... док. PhD: 6Д060600. – Караганда, 2017. – 109 с.

63 Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T., Bekturganova A.Zh. et al. Heat capacity and thermodynamic functions of thulium tellurites in the Range of 298,15-673 K // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2016. – Vol. 90, №2. – P. 263-266.

64 Rustembekov K.T., Bekturganova A.Zh. X-ray diffraction and thermodynamic characteristics for tellurite of composition Li_2CeTeO_5 // Russ. J.Phys. Chem. A. – 2017. – Vol. 91, №4. – P. 622-626.

65 Rustembekov K.T., Kasenov B.K., Bekturganova A.Zh. et al. Thermodynamic and electrophysical properties of $La_2SrNiTeO_7$ // Russ. J.Phys. Chem. A. – 2019. – Vol. 93, №9. – P. 1665-1669.

66 Berdonosova P.S, Oleneva A.V., Dolgikha V.A. et al. The synthesis and crystal structures of the first rare-earth alkaline-earth selenite chlorides $MNd_{10}(SeO_3)_{12}Cl_8$ (M=Ca and Sr) // J of Solid State Chemistry. – 2007. – Vol. 180. – P. 3019-3025.

67 Geng L., Wang Y. Synthesis and Characterization of Ammonium Potassium Tellurium Polyoxomolybdate: $(NH_4)_2K_2TeMo_6O_{22}\cdot 2H_2O$ with One-Dimensional Anionic Polymeric Chain $[TeMo_6O_{22}]^{4-}$ // Crystals. – 2021. – Vol. 11, №4. – P. 375.

68 Christy A.G., Mills S.J., Kampf A.R. A review of the structural architecture of tellurium oxycompounds // Mineralogical Magazine. – 2016. – Vol. 80, №03. – P. 415-545.

69 Lee H.E., Jo H., Lee M.H. et al. Unique synthesis, structure determination, and optical properties of seven new layered rare earth tellurite nitrates, RE(TeO_3)(NO_3) (RE = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, and Y) // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 851. – P. 156855.

70 Wen M., Wu H., Hu C. et al. Experiment and First-Principles Calculations of $A_2Mg_2TeB_2O_{10}$ (A = Pb, Ba): Influences of the Cosubstitution on the Structure Transformation and Optical Properties // Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 58, №16. – P. 11127-11132.

71 Lu W., Gao Z., Wu Q. et al. Tailored fabrication of a prospective acousto–optic crystal $TiTe_3O_8$ endowed with high performance // Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – Vol. 6, №10. – P. 2443-2451.

72 Ok K.M., Chaudhuri T., Ivanov S.A. et al. Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials: second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity // Chemical Society Reviews. – 2006. – Vol. 35, №8. – P. 710.

73 Berdonosov P.S., Gavin A.G., Grin Y. The synthesis and crystal structures of the first rare-earth alkaline-earth selenite chlorides $MNd_{10}(SeO_3)_{12}Cl_8$ (M=Ca and Sr) // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – Vol. 180. – P. 3019-3025.

74 Geng L. Synthesis and Characterization of Ammonium Potassium Tellurium Polyoxomolybdate: $(NH_4)_2K_2TeMo_6O_{22}\cdot 2H_2O$ with One-Dimensional Anionic Polymeric Chain $[TeMo_6O_{22}]^{4-}$ // Crystals. – 2021. – Vol. 11, №4. – P. 375.

75 Christy A.G. A review of the structural architecture of tellurium oxycompounds // Mineralogical Magazine. – 2016. – Vol. 80, №3. – P. 415-545.

76 Черепанов В.А., Гаврилова Л.Я., Волкова Н.Е. и др. Фазовые равновесия и термодинамические свойства оксидов в системах на основе редкоземельных, щелочноземельных и 3d-переходных (Mn, Fe, Co) металлов. Краткий обзор // Chimica Techno Acta. – 2015. – Vol. 2, №4. – P. 289-305.

77 Аксенова Т.В. и др. Фазовые равновесия, кристаллическая структура при 1373 К и свойства сложных оксидов в системе Nd – Co- Fe – O // Журнал неогранической химии. – 2017. – Т. 62, №8. – С. 1092-1101.

78 Федорова А.В., Чежина Н.В., Сухенко К.Ю. Состояние атомов и межатомные взаимодействия в перовскитоподобных оксидах. XXXV. Магнитные свойства твердых растворов манганитов лантана, допированных иттербием и кальцием, в $LaAlO_3$ // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86, №7. – С. 1072-1077.

79 Rustembekov K.T., Toibek A.A., Davletiarova B.S. Synthesis and properties of polyfunctional inorganic compounds (materials) // Silk road chemistry: modern chemical technologies and science: col. of abstr. of the 1st internat. scient.-pract. conf., ded. to the 100th an. of academician Ye.A. Buketov. – Karaganda, 2025. – P. 47-48.

80 Malvern Panalytical's (XRD) X-ray diffraction // https://www.malvernpanalytical.com. 10.10.2025.

81 Toibek A.A., Rustembekov K.T., Kaikenov D.A. et al. Synthesis and properties of double gadolinium tellurites // Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry. – 2021. – Vol. 103, №3. – P. 67-73.

82 Рустембеков К.Т., Тойбек А.А., Касенов Б.К. и др. Новые оксотеллуриты гадолиния: Синтез и характеристика // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2024. – Т. 60, №4. – С. 281-289.

83 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М., 1976. – 256 с.

84 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.

85 Rustembekov K.T., Toibek A.A., Stoev M. et al. Synthesis and properties of $NdMe^{II}TeO_{4,5}$ (Me^{II} – Ca, Ba) tellurites // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2024. – Vol. 59, №1. – P. 157-164.

86 Crystallography Open Database // http://www.crystallography. 10.10.2025.

87 Уэллс А. Структурная неорганическая химия. – Изд. 5-е. – М.: Мир. 1987. – 372 с.

88 Сайто К., Хаякава С., Такси Ф. и др. Химия и периодическая система / пер. с яп. – М.: Мир, 1982. – 320 с.

89 Toibek A.A., Rustembekov K.T., Fomin V.N. et al. New Samarium Oxotellurites: Synthesis and Characteristic // Eurasian Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 110, №2. – P. 107-114.

90 Rustembekov K.T., Toibek A.A., Davrenbekov S.Zh. Synthesis, X-ray Diffraction, and Thermodynamic Properties of Ferrotellurite $LuCaFeTeO_6$ // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2025. – Vol. 99, №5. – P. 951-957.

91 Toibek A.A., Rustembekov K.T., Synthesis and physicochemical properties of new triple lutetium tellurites // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2025. – Vol. 60, №5. – P. 741-748.

92 Abulyaissova L.K., Adekenov S.M. Quantum chemical analysis of the molecular structure and vibrational spectrum of arglabin // Journal of Structural Chemistry. – 2015. – Vol. 56, №5. – P. 865-873.

93 Соломоник В.Г., Маренич А.В. Строение, силовые поля колебательные спектры молекул теллуритов щелочных металлов по данным Ab-ibinio // ЖСХ. – 1999. – Т. 40, №3. – С. 431-443.

94 Toibek A.A., Rustembekov K.T., Atygaeva A.B. et al. New ytterbium tellurites: X-ray phase and quantum chemical studies // Ключови въпроси в съвременната наука. – 2024. – №2. – С. 61-64.

95 Toibek A.A., Rustembekov K.T., Sakhiyeva F.S. et al. Synthesis and quantum chemical properties of tellurites $LuMe^{II}TeO_{4.5}$ (Me^{II} – Ca, Sr, Ba) // Efektivní nástroje moderních věd – 2024: procced. mezinárodní vědecko-praktická publikace vydaná". – Praha, 2024. – P. 193-146.

96 Рустембеков К.Т., Тойбек А.А., Рустембекова Г.К. и др. Квантово-химическое исследование новых двойных теллуритов самария // Теоретическая и экспериментальная химия: матер. 7-й междунар. науч.-практ. конф., посв. 50-лет. химич. факультета и 100-лет. 1-го декана проф. Р.Г. Омаровой. – Караганда, 2023. – С. 323-326.

97 Рустембеков К.Т., Тойбек А.А., Қадырбаева Ж.Ж. и др. Гадолиний жаңа қос теллуриттерінің құрылымын квантты – химиялық есептеу // Теориялық және эксперименталды химия: химия факульт. 50 жыл. және тұңғыш деканы профес. Р.Г. Омарованың 100 жыл. арнал. 7-ші халық. ғыл.-практ. конф. матер. – Қарағанды, 2023. – Б. 320-323.

98 Григорьев Ф.В., Зюбин А.С., Дембовский С.А. Квантово-химическое моделирование структуры стабильности и ИК-спектров дефектов с участием атомов теллура в аморфном селене // ЖНХ. – 2004. – Т. 49, №4. – С. 631-635.

99 Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Синтез и термохимия селенатов некоторых s-d-элементов // Вестник Карагандинского университета. – 2010. – №1(57). – С. 39-45.

100 Рустембеков К.Т., Давлетярова Б.С., Тойбек А.А. Кейбір s-f-элементтері теллур оксоқосылыстарының синтезі, рентгендік және термохимиялық сипаттамалары // Академик Е.А. Бөкетовтің 100 жыл. арнал. халық. ғыл.-практ. конф. «Е.А. Бөкетовтің ғылыми көкжиектері» көкжиектері. – Қарағанды, 2025. – Б. 135-138.

101 Rustembekov K.T., Toibek A.A., Bakibaev A.A. et al. Synthesis and physicochemical properties of tellurites of some s-f elements // Будущие исследования – 2026: матер. 23-й междунар.-практ. конф. – София, 2026. – С. 11-19.

102 Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400 / Актюбинский завод «Эталон». – Актюбинск, 1986. – 48 с.

103 Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodinamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – Washington, 1978. – 456 p.

104 NIST-JANAF Thermochemical Tables / https://janaf.nist.gov/. 10.10.2024.

105 Ditmars D.A., Ishihara S., Chang S.S. Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire (a-A1 2 0 3) from 10 to 2250 K // J. of Research of the National Bureau of Stondards. – 1982. – Vol. 87, №2. – P. 159-163.

106 Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В. и др. Теплофизические измерения и приборы. – Л., 1986. – 256 с.

107 Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В., Математическая обработка экспериментальных данных. – М., 1970. – 221 с.

108 Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. – М., 1960. – Т. 1. – 230 с.

109 Термодинамические свойства индивидуальных веществ: в 4 т. / под. ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – Т. 1, кн. 1. – 496 с.

110 Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики: сб. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108-123.

111 Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T. Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Cadmium Tellurites in the Range of 298,15-673 K // Russ. J. Phys. Chem. A – 2013. – Vol. 87, №5. – P. 714-718.

112 Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. – Ed. 3ed. – NY., 1993. – 2003 p.

113 Рустембеков К.Т., Тойбек А.А., Давренбеков С.Ж. Синтез, рентгенографические и термодинамические свойства ферро-теллурита $LuCaFeTeO_6$ // Журнал физической химии. – 2025. – Т. 99, №6. – С. 837-844.

114 Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси, 1962. – 221 с.

115 Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. – М.: Энергия, 1976. – 256 с.

116 Жумадилов Е.К., Давренбеков С.Ж., Мустафин Е.С. и др. Исследование электрофизических свойств хромита $GdSrCr_2O_{5.5}$ // Вестник НАН РК. – 2004. – №5. – С. 114-118.

117 Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / пер. с англ. – М.: Наука, 1978. – 791 с.

118 Жумадилов Е.К., Мурашова З.Ф. Электрофизические свойства ферритов $YbMFe_2O_{5,5}$ (M – Mg, Ca, Sr, Ba) // Вестник Карагандинского университета. Серия Физика. – 2010. – №2(58). – С. 26-30.

119 Izmeritel' RLC (LCR-81): operation manual // https://www.electronpribor.ru/. 10.11.2024.

120 Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т. 45, №4. – С. 10-19.

121 Струков Б.А., Левантюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, 1983. – 240 с.

122 Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. Н.С. Зефирова. – М., 1995. – Т. 4. – 639 с.

123 Fundamentals of Perovskite Oxides: Synthesis, Structure, Properties and Applications / ed. R. Maier. – Weinheim, 2016. – 520 p.

124 Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2004. – 527 с.

ҚОСЫМША

Енгізу актісі

Согласовано
Председатель Комиссии по обеспечению качества химического факультета
НАО «КарНИУ имени академика Е.А. Букетова»
_____ассоц. проф. Т.М. Садыков
«19» 01 2026 г.

Утверждаю
Декан химического факультета
НАО «КарНИУ имени академика Е.А. Букетова»
_____проф. М.К. Ибраев
«20» 01 2026 г.

АКТ

о внедрении результатов НИР в учебный процесс химического факультета НАО «Карагандинский национальный исследовательский университет имени академика Е.А. Букетова».

Мы нижеподписавшиеся, председатель комисии по обеспечению качества химического факультета Садыков Т.М., заместители декана факультета Кездикбаева А.Т. и Нурмаганбетова М.Т., зав. кафедрой неорганической и технической химии Мукушева Г.К. составили акт о том, что результаты научно – исследовательской работы диссертационного исследования «Кейбір сирек жер элементтері теллур туындыларының синтезі және физика – химиялық қасиеттері» докторанта PhD Тойбек А.А. внедрены в учебный процесс кафедры неорганической и технической химии в следующим виде:

1. Отдельные научные положения диссертации, разработанные методики синтеза, экспериментальные данные и методология изучения и идентификации результатов рентгенфазового анализа, калориметрии и электрофизических исследований новых металлосмешанных теллуритов s - f и d - f элементов внедрены в учебный процесс при преподавании дисциплин «Бейорганикалық химия-1», «Бейорганикалық химия-2», «Бейорганикалық химия», «Элементтер химиясы», «Химия и технология неорганических веществ».
2. Научные положения и экспериментальные материалы используются дипломниками и магистрантами при выполнении исследования дипломных и диссертационных работ.

Использование указанных результатов позволяет повысить уровень качества предоставляемых образовательных услуг и уровень подготовки бакалавров и магистрантов.

Председатель Комиссии по обеспечению качества химического факультета
_____Садыков Т.М.
«19» 01 2026 г.

Зам. декана по учебной работе
_____Кездикбаева А.Т.
«14» 01 2026 г.

Зав. кафедрой неорганической и технической химии
_____Мукушева Г.К.
«19» 01 2026 г.

Зам. декана по научной работе
_____Нурмаганбетова М.Т.
«14» 01 2026 г.

Руководитель
_____Рустембеков К.Т.
«12» 01 2026 г.

Исполнитель
_____Тойбек А.А.
«12» 01 2026 г.