

УДК 546.33'47'244:536.6+537.226.33

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНОГО ТЕЛЛУРИТА НАТРИЯ-ЦИНКА

К.Т. Рустембеков, А.Т. Дюсекеева, З.М. Шарипова, Е.К. Жумадилов*

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда
*Карагандинский государственный технический университет, Республика Казахстан,
E-mail: murzabek_b@mail.ru

Впервые твердофазным способом из оксидов теллура (IV), цинка и карбоната натрия синтезирован теллурид натрия-цинка. Методом рентгенофазового анализа определены тип сингонии и параметры элементарной ячейки соединения. Методом динамической калориметрии в интервале 298,15...673 К исследована изобарная теплоемкость, на основе которой выведены уравнения зависимости $C_p^0 - f(T)$ и определены термодинамические функции. Исследованы диэлектрическая проницаемость, электрическое сопротивление теллурида натрия-цинка.

Ключевые слова:

Теллурид, сингония, теплоемкость, диэлектрическая проницаемость, электрическое сопротивление.

Key words:

Tellurite, crystal system, heat capacity, inductive capacity, resistivity.

Установление взаимосвязи между составом, строением и свойствами веществ является одной из важнейших проблем современной химии. Знание взаимосвязи строения и свойств позволяет систематизировать, а также предсказывать существование и направленный синтез соединений с заданными свойствами.

В этом аспекте теллур и его соединения, обладающие полупроводниковыми, пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами, вызывают несомненный интерес. Особенно это касается малоизученных сложных оксосоединений теллура, которые представляют определенный как теоретический, так и практический интерес для неорганического материаловедения в качестве перспективных веществ, обладающих ценными физико-химическими свойствами. В литературе до сих пор практически отсутствуют сведения о двойных теллуридах $s-d$ -элементов.

В связи с этим целью данной работы является синтез и исследование рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств теллурида натрия-цинка.

Для синтеза теллурида натрия-цинка использовали оксид теллура (IV) марки «ос.ч.», оксид цинка и карбонат натрия квалификации «х.ч.». Стехиометрические количества исходных веществ тщательно перетерлись в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли и подвергались термообработке для твердофазного взаимодействия на воздухе в силитовой печи. Был использован следующий режим термообработки: отжиг в течение 25 ч при температуре 673...773 К с периодическим перетиранием в ступке; далее при 673 К в течение 15 ч проводили отжиг с целью получения стабильного при низких температурах соединения.

Проведен химический анализ синтезированного соединения на содержание теллура, а также оксидов натрия, цинка по известным методикам

[1, 2]. Результаты анализа показали, что содержание указанных элементов в составе $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ находится в хорошем согласии с вычисленными значениями.

Образование равновесного состава соединения контролировалось методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2,0 (CuK_α -излучение). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобальной шкале. Индексирование рентгенограммы порошка исследуемого соединения проводили методом гомологии [3]. Результаты индексирования приведены в табл. 1.

По результатам индексирования определено, что соединение кристаллизуется в ромбической сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки: $a=7,15$; $b=11,74$; $c=5,56$ Å; $V_{\text{эл.яч.}}=466,7$ Å³; $Z=8$; $\rho_{\text{рент.}}=4,86$; $\rho_{\text{пикн.}}=4,75 \pm 0,12$ г/см³. Корректность индексирования подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^3/d^2$ и согласованностью рентгеновской и пикнометрической плотностей. Плотность теллурида измеряли по методике [4] в стеклянном пикнометре объемом 1 мл. В качестве индифферентной жидкости выбран тетрабромэтан («ч.д.а.»), т. к. он хорошо смачивает исследуемое вещество, а также химически инертен к нему и имеет малую зависимость плотности от температуры. Плотность соединения измеряли 5 раз. Данные рентгенографического исследования показывают, что синтезированное соединение кристаллизуется в структурном типе искаженного перовскита P_m3_m .

Теплоемкость теллурида исследовали методом динамической калориметрии на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298,15...673 К, табл. 2.

Погрешности измерения теплоемкости в исследуемом температурном диапазоне находятся в пределах точности прибора ($\pm 10\%$) [5, 6]. Для усредненных значений удельных теплоемкостей при

каждой температуре определяли среднеквадратичные отклонения δ , а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности Δ [7]. Случайные составляющие погрешности опытных значений теплоемкостей укладываются в пределах погрешности прибора. Проверку работы калориметра проводили измерением теплоемкости α -Al₂O₃. Найденное опытным путем значение $C_p^0(298,15)$ α -Al₂O₃ составило 76,0 Дж/(моль·К), что вполне удовлетворяет справочному (79,0 Дж/(моль·К)) [8].

Таблица 1. Индексирование рентгенограммы соединения Na₂Zn(TeO₃)₂

I/I_0 , %	d , Å	$10^4/d_{\text{экс}}^2$	hkl	$10^4/d_{\text{вхн}}^2$
13	7,1556	195	100	196
17	5,5782	321	001	324
18	5,0765	388	011	396
29	4,4060	515	101	519
22	4,1494	581	111	592
9	3,9406	644	030	653
27	3,5796	780	200	783
10	3,4512	840	130	849
100	2,9381	1158	040	1161
32	2,7789	1295	002	1295
9	2,7341	1338	140	1356
30	2,6430	1432	230	1436
7	2,3928	1742	231	1759
22	2,2835	1918	240	1944
5	2,2136	2041	220	2051
7	2,1633	2137	51	2138
6	2,1120	2242	132	2144
9	2,0432	2395	321	2375
15	1,9171	2721	232	2731
20	1,7872	3131	400	3131
32	1,7643	3213	023	3204
15	1,7322	3333	322	3346
7	1,6480	3682	203	3697
33	1,6354	3740	421	3745
22	1,6239	3792	430	3784
13	1,4676	4643	080	4643
23	1,4203	4957	323	4965
7	1,3639	5376	104	5376

I/I_0 – относительная интенсивность дифрактограмм;

d – межплоскостное расстояние;

$10^4/d^2$ – обратный квадрат межплоскостного расстояния;

hkl – индекс плоскости элементарной ячейки

Таблица 2. Экспериментальные данные по удельной и мольной теплоемкостям Na₂Zn(TeO₃)₂

T , К	$C_p \pm \delta$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	T , К	$C_p \pm \delta$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298,15	0,4683±0,0162	217±21	498	0,6892±0,0043	319±6
323	0,5230±0,0045	242±6	523	0,6969±0,0052	322±7
348	0,6038±0,0039	279±5	548	0,5827±0,0097	270±13
373	0,4183±0,0108	193±14	573	0,6318±0,0030	292±4
398	0,4972±0,0077	230±10	598	0,6689±0,0043	309±6
423	0,5455±0,0065	252±8	623	0,6947±0,0071	321±9
448	0,6057±0,0086	280±11	648	0,7203±0,0110	333±14
473	0,6312±0,0067	292±9	673	0,7358±0,0051	340±7

При исследовании зависимости теплоемкости Na₂Zn(TeO₃)₂ от температуры при 348 и 523 К обнаружены резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II-го рода. Эти переходы могут быть связаны с катионным перераспределением, с изменением коэффициента термического расширения и изменением магнитного момента синтезированного теллурита (рис. 1). На основании экспериментальных данных (табл. 2), с учетом температур фазовых переходов II-го рода выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости теллурита (табл. 3).

Таблица 3. Коэффициенты уравнения температурной зависимости теплоемкости $C_p^0 = a + bT + cT^2$, Дж/(моль·К) для Na₂Zn(TeO₃)₂

Коэффициенты			ΔT , К
a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
-156,8±5,5	1253,0±44,0	–	298...348
1473,8±51,7	-3432,4±120,5	–	348...373
682,3±24,0	-334,0±11,7	-506,7±17,8	373...523
1427,3±50,1	-2112,8±74,2	–	523...548
918,1±32,2	-477,1±16,8	-1162,6±40,8	548...673

С использованием опытных данных по $C_p^0 \sim f(T)$ и расчетного значения $S^0(298,15)$ [9] по известным соотношениям в интервале 298,15...673 К вычислены температурные зависимости функций $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{ex}(T)$ теллурита (табл. 4). В ходе изменения теплоемкости от температуры при 348 и 523 К обнаружены λ -образные эффекты, вероятно, относящиеся к фазовым переходам II-рода, свидетельствующие о ценных электрофизических свойствах нового теллурита натрия-цинка.

Таблица 4. Термодинамические функции Na₂Zn(TeO₃)₂ в интервале 298,15...673 К

T , К	$C_p^0(T)$, Дж/(моль·К)	$S^0(T)$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15)$, Дж/моль	$\Phi^{ex}(T)$, Дж/(моль·К)
298,15	217±8	288±9	–	288±19
300	219±8	289±19	436±15	288±19
325	250±9	308±20	6306±221	289±19
350	282±10	328±21	12960±455	291±19
375	187±7	344±22	18698±656	294±19
400	232±8	356±23	24077±845	296±19
425	260±9	372±24	30236±1061	301±20
450	282±10	387±25	37016±1299	305±20
475	299±11	403±26	44283±1554	310±20
500	313±11	420±27	51938±1823	316±21
525	323±11	434±28	59887±2102	320±21
550	265±9	448±29	67179±2358	326±21
575	292±10	461±30	74233±2606	331±22
600	309±11	473±31	81754±2870	337±22
625	322±11	486±32	89651±3147	343±22
650	333±12	499±32	97846±3434	349±23
675	341±12	512±33	106273±3730	354±23

Φ^{ex} – приведенный термодинамический потенциал

С целью изучения электрофизических свойств исследованы диэлектрическая проницаемость и

электрическое сопротивление теллурида натрия-цинка.

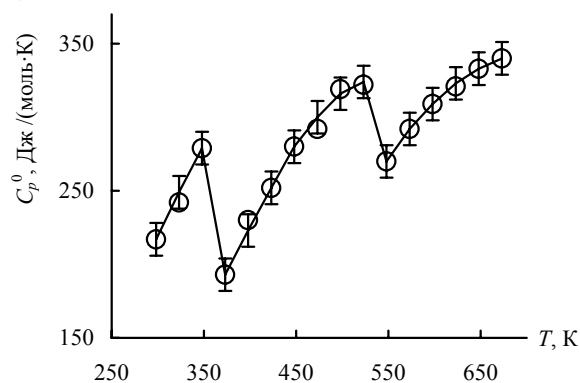


Рис. 1. Зависимость теплоемкости $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ от температуры в интервале 298,15...673 К

Образец соединения был спрессован под давлением 20 кг/см². Далее он выдерживался в течение 8 ч при температуре 373 К с целью придания ему достаточной для проведения эксперимента прочности. Полученный образец подвергался тщательной двухсторонней шлифовке. Применена двухэлектродная система, серебряные электроды нанесены вжиганием пасты.

Для электрофизических измерений готовили плоскопараллельный образец в виде диска диаметром 10 мм со связующей добавкой (~1,5 %). Измерение электрической емкости образцов проводилось на приборе Е7-8 при частоте измерения 1 кГц по двухэлектродной схеме с охранным кольцом непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме с выдержкой по времени при каждой фиксированной температуре.

Диэлектрическая проницаемость определялась из электрической емкости образца при известных значениях толщины образца и площади поверхности электродов, либо по отношению емкости конденсатора с исследованным веществом к емкости воздушного конденсатора, т. е. $E=C/C_{\text{возд}}$. Для получения зависимости между электрической индукцией D и напряженностью электрического поля E ис-

пользована схема Соьера-Тауэра. Визуальное наблюдение D (E петли гистерезиса) проводилось на осциллографе С1-83.

Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой при помощи дифференциального вольтметра В2-34. Скорость измерения температуры составляла ~5 К в минуту. При каждом измерении осуществлялось 10 мин выдержка. На рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления.

Анализ данных показывает, что синтезированное соединение имеет высокую диэлектрическую проницаемость ϵ при достаточно высоком значении сопротивления R . До 333 К диэлектрическая проницаемость, рис. 2, а, и электрическое сопротивление, рис. 2, б, постоянны, от 333 до 402 К наблюдается увеличение электропроводности, т. е. образец обнаруживает полупроводниковые свойства. Ширина запрещенной зоны составляет 1,6 эВ. В диапазоне температур от 402 до 430 К электропроводность уменьшается (электрическое сопротивление увеличивается) и после 447 К остается постоянной (рис. 2, б). Такой аномальный эффект может быть обусловлен фазовым переходом. Протяженность этого перехода, по-видимому, определена керамической технологией синтеза соединения. Достаточно большая диэлектрическая проницаемость образца и ее возрастание с температурой с резким скачком при 333 К аналогична для классического сегнетоэлектрика BaTiO_3 .

Исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления теллурида натрия-цинка или дителлуриитоцинката натрия показали, что данное соединение обладает полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами, которые также хорошо согласуются с результатами термохимического исследования его теплоемкости.

Полученные результаты являются первичными данными для включения в банки данных и справочники рентгенографических и термодинамиче-

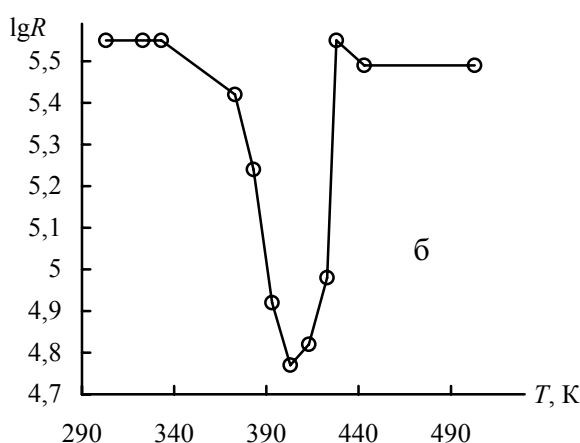
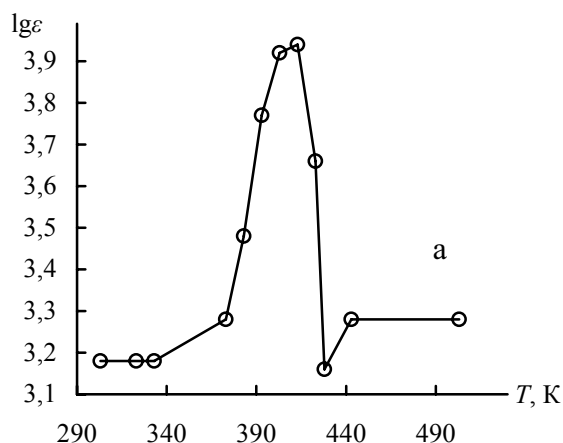


Рис. 2. Зависимость электрофизических свойств $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ от температуры в интервале 300...503 К: а) диэлектрическая проницаемость; б) электрическое сопротивление

ских констант. Они представляют интерес для физико-химического моделирования реакций с участием исследуемого соединения и его аналогов, а также для направленного синтеза веществ с ценными физико-химическими свойствами.

Выводы

1. Впервые твердофазным способом из оксидов теллура (IV), цинка и карбоната натрия синтезирован теллурид натрия-цинка.
2. Методом рентгенофазового анализа определены тип сингонии и параметры элементарной ячейки соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.-Л.: Химия, 1966. – 976 с.
2. Файнберг С.Ю., Филиппова И.А. Анализ руд цветных металлов. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 543 с.
3. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 256 с.
4. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.
5. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В. Теплофизические измерения и приборы. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с.
6. Техническое описание и инструкция по эксплуатации ИТ-С-400. – Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. – 48 с.
3. Методом динамической калориметрии в интервале 298,15...673 К исследована изобарная теплоемкость, на основе которой выведены уравнения зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ и определены термодинамические функции. На кривой $C_p^0 \sim f(T)$ при 348 и 523 К обнаружены резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II-го рода.
4. Исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления теллурида показали, что данное соединение обладает полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами.
7. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 221 с.
8. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10⁵ Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – Washington: United States Government Printing Office, 1978. – 456 p.
9. Кумок В.П. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108–123.

Поступила 16.04.2009 г.