

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11+537.226:546.244

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$

© 2019 г. К. Т. Рустембеков<sup>a,\*</sup>, Б. К. Касенов<sup>b</sup>, А. Ж. Бектурганова<sup>a</sup>, М. С. Касымова<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

<sup>b</sup> Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

\* e-mail: rustembekov\_kt@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2018 г.

После доработки 24.02.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Калориметрическим методом в интервале температур 298.15–673 К исследована изобарная теплоемкость никелито-теллурида  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$ . Для изучаемого соединения в указанном диапазоне температур выявлены  $\lambda$ -образные эффекты, относящиеся к фазовому переходу II рода. С учетом температур фазовых переходов выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости соединения. На основе опытных значений теплоемкости и расчетных данных по стандартной энтропии никелито-теллурида вычислены температурные зависимости теплоемкости, энтропии, энтальпии и приведенного термодинамического потенциала. В интервале 293–483 К исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления никелито-теллурида. На кривых зависимостях  $\lg \epsilon = f(T)$  и  $\lg R = f(T)$  имеются максимумы и минимумы, которые подтверждают  $\lambda$ -образные эффекты на кривой зависимости  $C_p^\circ = f(T)$  у указанного соединения, отнесенные к фазовому переходу II рода.

**Ключевые слова:** никелито-теллурид, теплоемкость, термодинамические функции, диэлектрическая проницаемость, электросопротивление

**DOI:** 10.1134/S0044453719090218

Среди важнейших классов неорганических соединений, с изучением которых связано создание целого ряда уникальных практически ценных веществ, особое место занимают соединения селена и теллура. Производные селена и теллура характеризуются высокой химической активностью, что определяет перспективность синтетических трансформаций, направленных на получение новых полупроводниковых, сегнетоэлектрических и радиoluminesцентных материалов широкого спектра применения. Особенно это касается малоизученных сложных оксосоединений, в частности, двойных и тройных теллуридов  $d$ - и  $f$ -элементов, которые представляют собой определенный теоретический и практический интерес для неорганического материаловедения в качестве материалов, обладающих ценными физико-химическими свойствами [1, 2]. В последнее время внимание ученых особо привлекают соединения на основе оксидов редкоземельных, щелочноземельных и переходных металлов в связи с их перспективными свойствами в микроэлектронике [3–5].

Учитывая вышеуказанное можно заключить, что определенный интерес вызывает сочетание

оксидов редкоземельных элементов, переходных металлов и теллура в одном соединении. В связи с вышеизложенными в данной работе приводятся результаты исследования термодинамических и электрофизических свойств никелито-теллурида лантана  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом керамической технологии из оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  (“ос. ч.”),  $\text{NiO}$  (“ос. ч.”),  $\text{TeO}_2$  (“ч. д. а.”) и карбоната  $\text{SrCO}_3$  (“ч. д. а.”) в интервале 800–1200°C синтезирована новая фаза – никелито-теллурид  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$ . В предыдущей работе [6] описаны методика синтеза и рентгенографические свойства этого соединения. Методами рентгенографии установлено, что синтезированный никелито-теллурид  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$  кристаллизуется в кубической сингонии. Предполагаемая структура синтезированного никелито-теллурида является перовскитной с пространственной группы  $P_{m3m}$ .

На калориметре ИТ-С-400 в интервале температур 298.15–673 К были измерены удельные, а затем по ним рассчитаны молярные теплоемкости

**Таблица 1.** Экспериментальные значения теплоемкостей никелито-теллурида  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$ 

$T, \text{K}$	$C_p \pm \bar{\delta},$ Дж/(г К)	$C_p^\circ \pm \bar{\Delta},$ Дж/(моль К)	$T, \text{K}$	$C_p \pm \bar{\delta},$ Дж/(г К)	$C_p^\circ \pm \bar{\Delta},$ Дж/(моль К)
298.15	$0.6841 \pm 0.0099$	$281 \pm 11$	498	$0.3821 \pm 0.0102$	$157 \pm 12$
323	$0.7513 \pm 0.0099$	$309 \pm 11$	523	$0.3378 \pm 0.0114$	$139 \pm 13$
348	$0.3513 \pm 0.0059$	$144 \pm 7$	548	$0.3730 \pm 0.0064$	$153 \pm 7$
373	$0.4706 \pm 0.0115$	$193 \pm 13$	573	$0.4075 \pm 0.0089$	$168 \pm 10$
398	$0.5452 \pm 0.0083$	$224 \pm 10$	598	$0.4470 \pm 0.0076$	$184 \pm 9$
423	$0.5795 \pm 0.0123$	$238 \pm 14$	623	$0.4642 \pm 0.0054$	$191 \pm 6$
448	$0.6029 \pm 0.0114$	$248 \pm 13$	648	$0.4935 \pm 0.0100$	$203 \pm 11$
473	$0.4613 \pm 0.0081$	$190 \pm 9$	673	$0.5207 \pm 0.0087$	$214 \pm 10$

$\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$ . Принцип работы прибора, его градуировка и методика обработки полученных результатов подробно описаны в [2, 7–10].

Как правило, в керамических сегнетоэлектриках наблюдается температурная зависимость электрофизических свойств. С этой целью нами исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электросопротивления теллурида  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$  в диапазоне 293–483 К по методикам [11, 12].

Исследование электрофизических свойств (диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления) проводилось путем изме-

рения электроемкости на приборе LCR-800 (Taiwan) при рабочей частоте 1 кГц непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме со временем выдержки при каждой фиксированной температуре.

Диэлектрическая проницаемость определялась из электроемкости образца при известных значениях толщины образца и площади поверхности электродов. Для получения зависимости между электрической индукцией ( $D$ ) и напряженностью электрического поля ( $E$ ) использована схема Сойлера–Тауэра. Величина диэлектрической проницаемости при каждой температуре определялась по формуле:

$$\varepsilon = C/C_0, \quad (1)$$

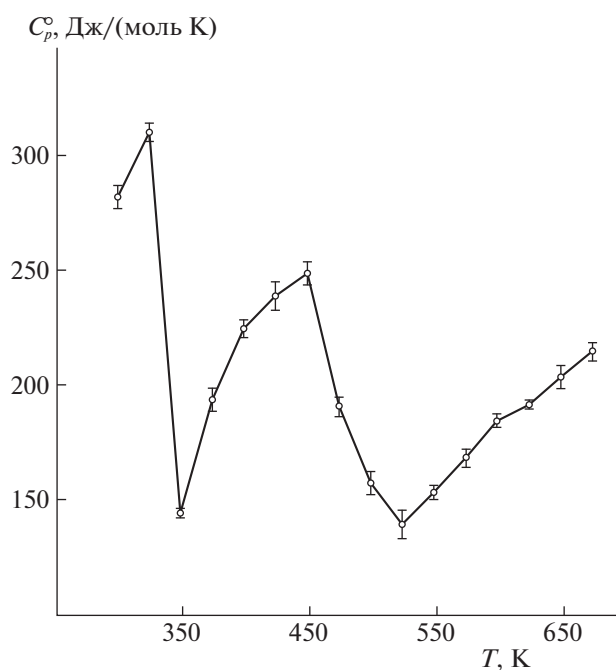
где  $C_0 = \varepsilon_0 S/d$  – емкость конденсатора без исследуемого вещества (воздушного).

Поскольку керамические материалы обладают определенной инерционностью, изменение электрофизических свойств, данные по интегральному электрическому сопротивлению и электроемкости определялись только после предварительной выдержки в течение  $\sim 0.5$  ч при фиксированной температуре. Это особенно важно в области аномальных изменений указанных выше характеристик. Для сравнения данных по электропроводности проводятся также измерения методом непосредственного отклонения с помощью термоомметра Е6-13А.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 и на рис. 1 приведены результаты калориметрического исследования теплоемкости соединения.

Из данных табл. 1 и рис. 1 видно, что на кривой зависимости  $C_p^\circ(T)$  при 323 и 448 К у  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$  наблюдаются  $\lambda$ -образные эффекты, по-видимому, относящиеся к фазовым переходам II рода.



**Рис. 1.** Зависимость теплоемкости  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$  от температуры.

**Таблица 2.** Коэффициенты уравнения  $C_p^\circ = a + bT + cT^{-2}$  температурной зависимости теплоемкости никелито-теллурида  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$  (Дж/(моль К))

$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	$\Delta T$ , К
$150 \pm 8$	$440.0 \pm 23.45$	–	298–323
$2203 \pm 117$	$-(5916.0 \pm 315.25)$	–	323–348
$1598 \pm 85$	$-(1988.2 \pm 105.95)$	$-(922.76 \pm 49.17)$	348–448
$-(1810 \pm 96)$	$2259.5 \pm 120.40$	$2098.81 \pm 111.84$	448–523
$122 \pm 6$	$229.6 \pm 12.24$	$-(281.17 \pm 14.98)$	523–673

**Таблица 3.** Термодинамические функции  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$ 

$T$ , К	$C_p^\circ \pm \Delta$ , Дж/(моль К)	$S^\circ(T) \pm \Delta$ , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15) \pm \Delta$ , Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$ , Дж/(моль К)
298.15	$262 \pm 14$	$277 \pm 8$	–	$277 \pm 8$
300	$282 \pm 15$	$279 \pm 23$	$560 \pm 30$	$277 \pm 23$
325	$293 \pm 16$	$302 \pm 25$	$7760 \pm 410$	$278 \pm 23$
350	$133 \pm 7$	$318 \pm 27$	$12920 \pm 690$	$281 \pm 24$
375	$197 \pm 11$	$330 \pm 28$	$17280 \pm 920$	$284 \pm 24$
400	$226 \pm 12$	$344 \pm 29$	$22600 \pm 1200$	$288 \pm 24$
425	$242 \pm 13$	$358 \pm 30$	$28480 \pm 1520$	$291 \pm 24$
450	$248 \pm 13$	$373 \pm 31$	$34630 \pm 1850$	$295 \pm 25$
475	$193 \pm 10$	$384 \pm 32$	$40050 \pm 2130$	$300 \pm 25$
500	$159 \pm 9$	$393 \pm 33$	$44420 \pm 2400$	$304 \pm 25$
525	$138 \pm 7$	$400 \pm 33$	$48100 \pm 2560$	$309 \pm 26$
550	$155 \pm 8$	$407 \pm 34$	$51790 \pm 2760$	$313 \pm 26$
575	$169 \pm 9$	$414 \pm 35$	$55840 \pm 2980$	$317 \pm 26$
600	$181 \pm 10$	$422 \pm 35$	$60210 \pm 3210$	$321 \pm 27$
625	$193 \pm 10$	$429 \pm 36$	$64890 \pm 3460$	$326 \pm 27$
650	$204 \pm 11$	$437 \pm 36$	$69860 \pm 3720$	$330 \pm 28$
675	$215 \pm 12$	$445 \pm 37$	$75100 \pm 4000$	$334 \pm 28$

Эти переходы могут быть связаны с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения, магнитных моментов, диэлектрической проницаемости, электросопротивления синтезированного никелито-теллурида и др.

Математической обработкой данных экспериментов с учетом температур фазовых переходов выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости никелито-теллурида  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$ . Согласно данным табл. 1 и рис. 1 у никелито-теллурида наблюдаются фазовые переходы, поэтому зависимость  $C_p^\circ(T)$  соединения описывалась не-

сколькими уравнениями, коэффициенты которых приведены в табл. 2.

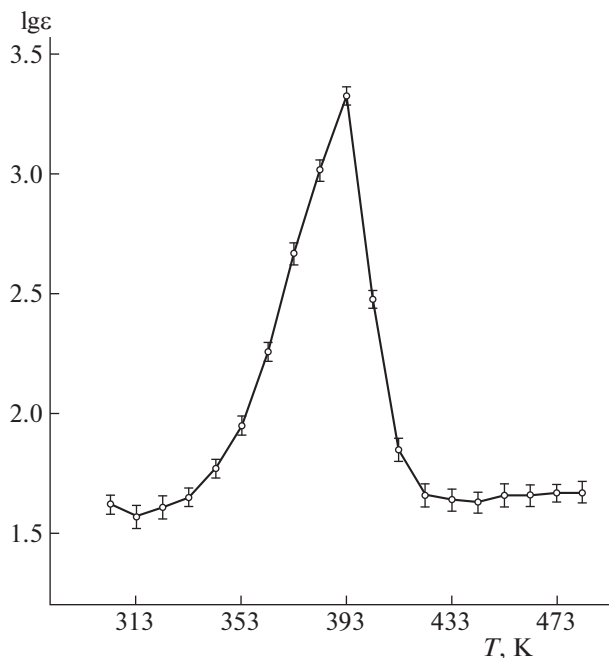
Технические характеристики калориметра ИТ-С-400 не позволяют вычислить значения стандартной энтропии соединения из опытных данных по теплоемкости. Поэтому она была оценена с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [13]. Далее по известным соотношениям [14] в интервале 298.15–673 К аналогично [2] были рассчитаны температурные зависимости  $C_p^\circ(T)$  и энтропии  $S^\circ(T)$ , энтальпии  $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$  и приведенного термодинамического потенциала  $\Phi^{xx}(T)$ , результаты которых представлены в табл. 3. При оценке погрешно-

**Таблица 4.** Зависимость емкости ( $C$ ), диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и электросопротивления ( $R$ ) никелито-теллурида  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$  от температуры

$T$ , К	$C$ , мкФ	$\epsilon$	$\lg \epsilon$	$R$ , кОм	$\lg R$
303	8.21	41	1.62	429.3	5.63
313	7.45	38	1.57	742.1	5.87
323	8.01	40	1.61	1640	6.21
333	8.88	45	1.65	3271	6.51
343	11.58	58	1.77	5849	6.77
353	17.65	89	1.95	6511	6.81
363	36.49	184	2.26	5452	6.74
373	92.86	468	2.67	3472	6.54
383	209.64	1056	3.02	2201	6.34
393	421.18	2122	3.33	1460	6.16
403	60.47	305	2.48	4190	6.62
413	13.91	70	1.85	4815	6.68
423	9.17	46	1.66	2184	6.34
433	8.57	43	1.64	1478	6.17
443	8.40	42	1.63	1295	6.11
453	8.97	45	1.66	1484	6.17
463	9.10	46	1.66	1603	6.20
473	9.24	47	1.67	1783	6.25
483	9.37	47	1.67	1946	6.29

стей функций  $S^\circ(T)$  и  $\Phi^{xx}(T)$  учитывались погрешности оценки  $S^\circ(298.15)$  ( $\pm 3\%$ ).

Экспериментальные данные по исследованию электрофизических свойств никелито-теллурида  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$  приведены в табл. 4 и на рис. 2, 3.



**Рис. 2.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$ .

Анализ данных табл. 4 и рис. 2 и 3 показывает, что соединение  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$  в интервале 313–343 К проявляет металлическую, при 353–373 К – полупроводниковую, при 393–403 К – металлическую, при 403–423 К – полупроводниковую и при 453–483 К – металлическую проводимость.

Расчет ширины запрещенной зоны рассчитывали по формуле:

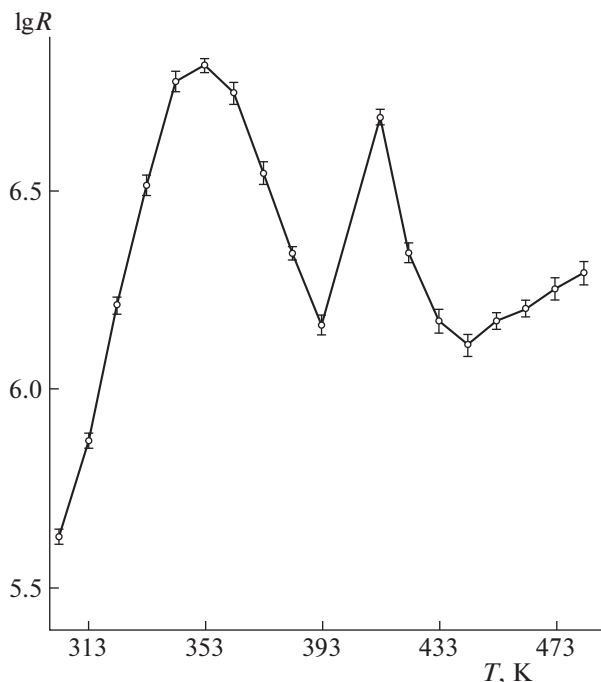
$$\Delta E = \frac{2kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2}, \quad (2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $R_1$  и  $R_2$  – сопротивления при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно.

Ширина запрещенной зоны ( $\Delta E$ ), рассчитанной по формуле (2), для никелито-теллурида  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$  в интервале 353–373 К равна 2.75 эВ, а при 403–423 К составляет 3.57 эВ.

Таким образом, впервые экспериментальным методом динамической калориметрии в интервале 298.15–673 К исследованы температурные зависимости изобарной теплоемкости  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$  и установлена его фундаментальная константа – стандартная теплоемкость. Для изучаемого никелито-теллурида в исследуемых диапазонах температур на кривой зависимости  $C_p^\circ(T)$  выявлены  $\lambda$ -образные температурные зависимости теплоемкости, относящиеся к фазовому переходу II рода.

С учетом температур фазовых переходов выведены уравнения температурной зависимости теп-



**Рис. 3.** Температурная зависимость электросопротивления  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$ .

лоемкости никелито-теллурида. Методом ионных инкрементов рассчитана стандартная энтропия исследуемого теллурида. В интервале 298.15–673 К вычислены температурные зависимости теплоемкости  $C_p^\circ(T)$  и термодинамических функций: энтропии  $S^\circ(T)$ , энтальпии  $H^\circ(T)$  –  $H^\circ(298.15)$  и приведенного термодинамического потенциала  $\Phi^{xx}(T)$ .

Впервые на приборе LCR исследованы температурные зависимости электрофизических свойств (диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления) никелито-теллурида  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$ . На кривых зависимостей  $\lg \epsilon(T)$  и  $\lg R(T)$  имеются максимумы и минимумы, которые подтверждают  $\lambda$ -образные эффекты на кривой зависимости  $C_p^\circ(T)$  у данного соединения, отнесенные к фазовому переходу II рода.

Полученные данные показали, что исследуемое соединение  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$  обладает полупроводниковыми свойствами и представляет интерес для электронной технологии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bekturganova A.Zh., Rustembekov K.T., Kasenov B.K., et al.* // Bulletin of the Karaganda University. "Chemistry" series. 2017. № 2 (86). P. 68.
2. *Рустембеков К.Т., Бектурганова А.Ж.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 596. DOI: 10.7868 / S0044453717040276. *Rustembekov K.T., Bekturganova A.Zh.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 4. P. 622. DOI: . <https://doi.org/10.1134/S0036024417040252>
3. *Набока М.Н., Палатник Л.С., Шевченко В.Я.* // Журн. ВХО. 1981. Т. 36. № 6. С. 31.
4. *Третьяков Ю.Д., Брылев О.А.* // Журн. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева. 2000. Т. 45. № 4. С. 10.
5. *Ерин Ю.* Найдено вещество с гигантским значением диэлектрической проницаемости // Химия и химии. 2009. № 1. С. 16. <http://chemistryand-chemistis.narod.ru>.
6. *Бектурганова А.Ж., Сагинтаева Ж.И., Рустембеков К.Т. и др.* // Изв. НАН РК. Серия химии и технологии. 2017. № 2 (422). С. 99.
7. *Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С.* Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.
8. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод "Эталон", 1986. 48 с.
9. *Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher I.R.* Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and  $(10^5 \text{ Paskals})$  Pressure and at Higher Temperatures. Washington: United States Government Printing Office, 1978. 456 p.
10. *Спирidonov В.П., Лопаткин Л.В.* Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.
11. *Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Шарипова З.М., Жумадилов Е.К.* // Изв. Томского политех. ун-та. Химия. 2009. Т. 315. № 3. С. 16.
12. *Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т.* // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 8. С. 1272. *Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. № 8. P. 1357. . <https://doi.org/10.1134/S1070363212080051>
13. *Кумок В.Н.* Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
14. *Герасимов Я.И., Крестовников А.И., Шахов А.С.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1960. Т. 1. 230 с.