

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Р. Р. КАГРАМАНОВА

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СВОЙСТВА ФАЗ СИСТЕМЫ
La—Se

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук Е. И. ЯРЕМБАШ

МОСКВА — 1968

78811 -

АБ-

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

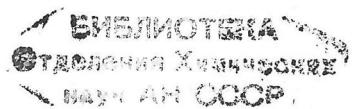
Р. Р. ҚАГРАМАНОВА

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СВОЙСТВА ФАЗ СИСТЕМЫ
La—Se

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук Е. И. ЯРЕМБАШ

МОСКВА — 1968



Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии Наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета или прислать свои отзывы.

Защита предполагается

1968 г.

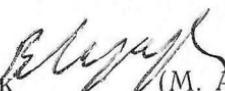
О дне и времени защиты будет за 10 дней опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР (Ленинский проспект, 31).

Дата рассылки автореферата « »

1968 г.

Ученый секретарь ИОНХ
кандидат химических наук



(М. А. ГЛУШКОВА)

ВВЕДЕНИЕ

За последние годы значительно усилился интерес исследователей к химии d - и f -переходных металлов. Потребности практики стимулируют изучение химических соединений переходных металлов, среди которых встречаются вещества с весьма разнообразными свойствами: тугоплавкие и легкоплавкие, сверхпроводники и полупроводники, ферромагнетики, диамагнетики, сегнетоэлектрики и многие другие. Только класс халькогенидов редкоземельных металлов (Р. З. М.) насчитывает более 300 химических соединений. Важно подчеркнуть, что специфика физических свойств, присущая большинству РЗМ, часто сохраняется в их соединениях благодаря исключительной устойчивости термов ионов РЗМ, обусловленных локализованными f -электронами. Даже при самых общих оценках перспектив практического использования халькогенидов РЗМ можно рассчитывать на получение новых тугоплавких материалов с интересными оптическими, магнитными и электрическими свойствами. Исследование кристаллической структуры, а также физических свойств халькогенидов РЗМ и твердых растворов на их основе невозможно без детального изучения двойных систем «РЗМ-Х» ($X = S, Se, Te$), т. к. большинство халькогенидов РЗМ существует в фазах переменного состава.

Задачей нашей работы явилось исследование системы La—Se и свойств индивидуальных фаз. Научно-методической основой исследования являлся метод физико-химического анализа, приложение которого к полупроводникам оказалось весьма полезным и плодотворным.

Работа проводилась в лаборатории химии полупроводников Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Измерения отдельных физических свойств осуществлялись: в лаборатории магнитных измерений на физическом факультете МГУ, в лаборатории физики сверхпроводников Института физических проблем АН СССР, рентгенографические ис-

следования селенидов лантана проведены под руководством А. А. Елисеева, в лаборатории рентгеноструктурного анализа В. Г. Кузнецова.

Диссертация состоит из введения и четырех глав:

1. Литературный обзор.
2. Методы работы.
3. Результаты эксперимента.
4. Обсуждение результатов и выводы.

В конце работы приведен список цитируемой литературы.

Глава 1

В первой главе рассмотрены литературные данные о физических и химических свойствах редкоземельных металлов (РЗМ) цериевой подгруппы и их соединений с серой, селеном и теллуром (халькогениды РЗМ). Приводятся описания основных методов синтеза халькогенидов РЗМ, а также — методик химического анализа. На основании критического рассмотрения литературных данных сделано заключение о возможности практического использования халькогенидов лантана со структурой Th_3P_4 в полупроводниковой энергетике в качестве тугоплавких материалов для термоэлектропреобразователей (ТЭГ'ов).

Синтез халькогенидов лантана проводят в основном двумя методами:

- а) вакуумно-термическим,
- б) восстановлением окислов халькогеноводородом.

Продукты синтеза (халькогениды типа Me_2X_3), полученные этим методом, недостаточно однородны и требуют гомогенизации. Получение халькогенидов РЗМ связано с преодолением значительных трудностей экспериментального характера, обусловленных химической активностью редкоземельных элементов и их соединений.

По мнению большинства исследователей, монохалькогениды (MeX) кристаллизуются в структуре NaCl , пр. группа $\text{Fm}3\text{m}$ ($z = 4$). Брикснер для монотеллурида лантана обнаружил моноклинную сингонию. Монохалькогениды РЗМ по широкораспространенному суждению представляют собой фазы постоянного состава. Однако в 1965—66 гг. Флао, Гитар, Янделли установили, что моносульфиды La , Ce , Pr , $\text{Nd}, \dots, \text{Yb}$ существуют в фазах переменного состава, кристаллические решетки которых имеют вакансии, образующие F- или V-центры. Физические свойства монохалькогенидов РЗМ детально описаны в работах В. П. Жузе, Г. В. Самсонова, В. И. Марченко, Риана, Миллера и др. Результаты измерения магнитной восприимчивости указывают на то, что кристаллические решетки MeX содержат трехвалентные ионы Me^{3+} ; исключение составляют SmX , EuX , YbX . Межатомные связи в MeX имеют

частично ионный, частично металлический характер. В процессе образования ионной связи атом металла отдает два валентных 6S-электрона атому халькогена. Один 5d-электрон оказывается частично делокализованным и идет на связь Me—Me, осуществляющуюся вследствие перекрытия 5d-волновых функций электронов соседних атомов металла. Присутствие металлической компоненты связи приводит к большим значениям электропроводности у монохалькогенидов. Модель зонной структуры MeX, предложенная В. П. Жузе, указывает на частичное перекрытие валентной зоны и зоны проводимости этих соединений, что характерно для полуметаллов.

Халькогениды РЗМ типа Me_3X_4 и Me_2X_3 кристаллизуются в структуре типа Th_3P_4 ; Пр. группа $\bar{J}43d$ ($Z = 4$). Согласно рентгеноструктурным исследованиям, проведенным Захариазеном и П. И. Крипяковичем, Ce_2S_3 имеет дефектную решетку Th_3P_4 с 16 атомами серы в ячейке и $10^{2/3}$ атомами металла, статистически распределенными по 12 эквивалентным позициям. При переходе от Me_2X_3 к Me_3X_4 , т. е. при увеличении содержания металла, вакантные узлы заполняются до тех пор, пока не образуется строго стехиометрическое соединение состава Me_3X_4 . В литературе имеются сведения о полиморфизме полуторных халькогенидов РЗМ типа Me_2X_3 . Данные о полиморфизме халькогенидов типа Me_3X_4 практически отсутствуют. Во всех работах подчеркивается изоструктурность Me_2X_3 и Me_3X_4 ; приводятся данные, свидетельствующие об образовании Me_3X_4 и Me_2X_3 непрерывного ряда твердых растворов.

Области гомогенности Me_3X_4 — Me_2X_3 существуют в интервале концентраций, отвечающих стехиометрии Me_3X_4 (57,2 ат. % X) и Me_2X_3 (60,0 ат. % X), по-видимому, только для легких РЗМ (La, Ce, Pr и Nd). Начиная с самария, область гомогенности Me_3X_4 уже не доходит стехиометрического Me_2X_3 , имея максимальную атомную концентрацию 59% X. Значительное расхождение электрофизическими параметров (σ , a , ΔE) халькогенидов типа Me_3X_4 и Me_2X_3 указывает на возможность их отнесения к различным химическим индивидам. Из полуторных халькогенидов РЗМ более подробно изучены физические свойства сульфидов (в основном Ce_2S_3 и La_2S_3). При рассмотрении термоэлектрических свойств сульфидов церия Картер, Курник, Миллер, Хаймс и др. приняли модель поляронных полупроводников. Переход от Me_3X_4 к Me_2X_3 сопровождается дефектообразованием в катионной подрешетке и может приводить к формированию V-центров. «Ионно-металлическая» связь в Me_3X_4 уступает место в Me_2X_3 ковалентной связи; в энергетическом спектре носителей зарядов Me_2X_3 возникают разрывы. Это приводит к появлению характерной для полупроводников запрещенной зоны (ΔE) и резкому отличию электрофизических свойств Me_2X_3 от свойств Me_3X_4 .

Халькогениды типа Me_4X_7 , MeX_2 , Me_3X_7 , Me_2Te_5 , $\text{Me}_4\text{Te}_{11}$ и MeTe_3 образуют группу полихалькогенидов. К началу нашей работы в литературе были известны лишь полихалькогениды типа MeX_2 , Me_2Te_5 и MeTe_3 . К моменту окончания работы в печати появились сведения о полихалькогенидах типа Me_4X_7 , Me_3X_7 и $\text{Me}_4\text{Te}_{11}$. В настоящее время наиболее полно изучены дихалькогениды MeX_2 .

Дихалькогениды La, Ce, Pr и Nd являются фазами переменного состава.

Большинство исследователей (В. Г. Кузнецов, Е. И. Ярембаш, А. А. Елисеев, Флао, Стейнфинк и др.) рассматривают дихалькогениды как твердые растворы типа MeX_{2-x} . Исходя из результатов экспериментальных работ, опубликованных до 1967 г., можно заключить, что диселениды и дителлуриды РЗМ цериевой подгруппы кристаллизуются в структуре анти- Cu_2Sb ($C-38$; $D_{4h}^7 - P4/nmm$, $z = 2$). Однако в одной из последних статей Стейнфинга (1967 г.) есть указание на индивидуальность структурного типа LaSe_2 , который характерен также для CeSe_2 и NdSe_2 , но отличается от структурного типа Cu_2Sb . В работах Е. И. Ярембаша и Бро описаны методы выращивания монокристаллов дихалькогенидов РЗМ и их некоторые физические свойства.

Результаты измерения парамагнитной восприимчивости монокристаллов $\text{PrX}_{1,9}$ и $\text{NdX}_{1,9}$ приводятся в работах В. И. Чечерникова, Е. И. Ярембаша и др. Из полученных данных следует, что магнитная восприимчивость диселенидов и дителлуридов празеодима и неодима обусловлена локализованными f -электронами трехвалентных ионов металла Me^{3+} .

По физическим свойствам MeX_2 могут быть отнесены к полупроводникам.

В главе 1 также рассматриваются литературные данные по фазовым диаграммам систем «РЗМ—халькоген». Эти данные наиболее полно представлены для теллуридов РЗМ. Для сульфидных систем известна лишь диаграмма системы Ce—S в интервале 15% (Истмен и др.).

Для систем Me—Se в настоящее время опубликованы диаграммы состояния: Pr—Se , Er—Se , Yb—Se (часть диаграммы).

Для систем Me—Te построено пять диаграмм: La—Te , Ce—Te , Pr—Te , Nd—Te , Er—Te .

В системах Me—X ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) установлено образование следующих соединений: MeX , Me_3X_4 , Me_2X_3 , Me_4Se_7 , Me_4Te_7 , MeX_2 , Me_3Se_7 , Me_3Te_7 , Me_2Te_5 , $\text{Me}_4\text{Te}_{11}$, MeTe_3 .

Халькогениды типа MeX и Me_3X_4 в ряде работ рассматриваются как «субхалькогениды». Это — тугоплавкие вещества, физические свойства которых имеют полуметаллический характер.

Халькогениды типа Me_2X_3 (полновалентные соединения) представляют собой тугоплавкие полупроводники, кристаллизующиеся в дефектных структурах. Халькогениды РЗМ типа Me_4X_7 , MeX_2 , Me_3X_7 , Me_2X_5 , Me_4X_{11} , MeX_3 (полихалькогениды) — соединения полианионного типа; в слоистых кристаллических решетках этих соединений имеются характерные группировки ($-\text{X}-\text{X}-$)²⁻.

Анализируя литературные данные, можно заключить, что халькогениды РЗМ представляют собой новую группу малоизученных полупроводниковых материалов, обладающих интересными термоэлектрическими, магнитными и люминесцентными свойствами, исследование которых должно проводиться на основе фазовых диаграмм соответствующих систем.

Глава II

Вторая глава содержит описание методов работы.

Основным методом получения халькогенидов лантана являлся метод прямого синтеза. Чистота исходных веществ составляла: La — 99,5 %, Te — 99,9 %, Se — 99,99 %, S — x. ч. (ВТУ № 9—56). Продукты синтеза подвергались диффузионному отжигу в силитовой печи с верхним обогревом, при температурах от 800 до 1100°C, в зависимости от состава препарата. Всего было синтезировано около 200 образцов сульфидов, селенидов и теллуридов лантана. Состав образцов контролировался методами химического (погрешность $\pm 0,5$ вес. %), рентгенофазового (чувствительность 1—3 %), дифференциального-термического и микроструктурного анализов.

Химический анализ проводился по методикам, разработанным А. А. Рещиковской (ИОНХ АН СССР) и Л. Х. Кравченко (ИНХ СО АН СССР).

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводился до 1200°C на пиromетрах НТР—62 и ФПК—59.

Термический анализ тугоплавких селенидов и теллуридов (верхний температурный предел нагрева 2000°C) был проведен на установке с высокочастотным обогревом. Температуры эффектов определялись (по кривым охлаждения) с помощью термопары BP5/BP20 с точностью $\pm 25^\circ\text{C}$ при 1500—2000°C. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводился в камерах РКД (57,3 мм), на FeKa-излучении. Промер рентгенограммы осуществлялся на компраторе ИЗА-2 с точностью $\pm 0,05$ мм; интенсивность линий оценивали визуально по 10-балльной шкале; поправка на поглощение образцов учитывалась по Гаддингу. Погрешность определения периодов идентичность не превышали $\pm 0,005$ Å. Дифрактограммы селенидов лантана снимались на дифрактометре УРС-50-Н (М). Излучение — CuKa. Микроструктуры плавленых образцов изу-

чили на металл-микроскопе типа МИМ-7. Для травления был использован 0,05%-ный раствор азотной кислоты. Сверхпроводимость халькогенидов лантана изучали в Институте физических проблем АН СССР. Электропроводность (σ) образцов измерялась обычным компенсационным методом.

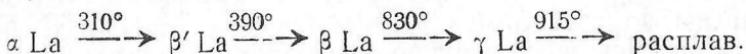
Измерения термоЭДС (α) проводили методом теплового контакта. Для измерения теплопроводности был использован прибор конструкции И. С. Лиссера (динамический метод).

Глава III

В третьей главе изложены основные результаты проведенной работы. Глава III состоит из трех разделов. В первом разделе приводятся данные, полученные при исследовании системы La—Se от 0 до 100% Se. Второй раздел содержит описание результатов изучения участков системы La—Te от 45 до 61 ат. % Te. В третьем разделе изложены данные, полученные при измерении физических свойств селенидов лантана. В этом же разделе сопоставлены свойства сульфидов, селенидов и теллуридов лантана со структурой Th_3P_4 .

При исследовании системы La—Se были обнаружены следующие индивидуальные соединения: LaSe, La_3Se_4 , La_2Se_3 , La_4Se_7 , LaSe_2 , La_3Se_7 (см. рис. 1).

Приведем краткое описание диаграммы состояния системы. Один из компонентов — лантан при нагревании от комнатной температуры испытывает следующие превращения:



Примесь селена в сплавах с лантаном приводит к сравнительно небольшому понижению температур полиморфных переходов лантана.

Для сплавов, содержащих до 7 ат. % Se, отмечено незначительное понижение температуры начала кристаллизации (ветвь «ав», рис. 1). Напротив, температуры кристаллизации сплавов, содержащих более 7 ат. % Se, резко возрастают по мере увеличения содержания селена (ветвь «вб»), достигая максимума для сплава с 50 ат. % Se (LaSe). Лантан образует с моноселенидом эвтектику, содержащую ~ 7 ат. % Se; температура плавления: $895 \pm 5^\circ\text{C}$. В области от 0 до 50 ат. % Se, как показал рентгенофазовый анализ, все сплавы двухфазные и состоят из лантана и моноселенида.

Моноселенид лантана LaSe — кристаллизуется из расплава при температуре 1980°C (конгр.) в структуре NaCl (пр. гр. Fm3m); $a = 6,044 \text{ \AA}$; $z = 4$. $d_{\text{пикн.}} = 6,34 \text{ г/cm}^3$; $\alpha = 30 - 70 \text{ мкв/гр.}$ (Р — тип), $\sigma_{293^\circ\text{K}} = 2,3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $\sigma_{700^\circ\text{K}} = 1,4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

La_3Se_4 — кристаллизуется в структуре Th_3P_4 (пр. гр. J43d); $a = 9,048 \text{ \AA}$; $z = 4$; $d_{\text{пикн.}} = 6,50 \text{ г/см}^3$. Температура плавления 1850°C (конгр.); $\sigma_{273-800^\circ\text{K}} = 3,1 \cdot 10^3 - 1,4 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; $\alpha = 10-40 \text{ мкв/град}$ (Р-тип). $\lambda = 0,57 \cdot 10^{-2} \text{ вт.см}^{-1}$, град^{-1} .

La_3Se_4 является сверхпроводником с $T_{\text{к}} \approx 8^\circ\text{K}$. Твердый раствор $\text{La}_{3-x}\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 0,33$) простирается от $57,2$ (La_3Se_4) до 60 ат. % Se (La_2Se_3).

La_2Se_3 — кристаллизуется в дефектной структуре Th_3P_4 (пр. гр. J43d); $a = 9,045 \text{ \AA}$; $z = 16/3$; $d_{\text{пикн.}} = 6,19 \text{ г/см}^3$; темп. плавления 1650°C (инконгр.); $\rho_{293-850^\circ\text{K}} = 10^7 + 10^8 \text{ ом. см.}$ Для пленки, напыленной на кварц — $\rho_{293^\circ\text{K}} = 10^9 \text{ ом. см.}$ (n — тип). $\lambda = 0,67 \cdot 10^{-2} \text{ вт. см.}^{-1} \text{ гр}^{-1}$.

La_4Se_7 — кристаллизуется в неизвестной структуре (пр. группа $\text{P}2_1/c$; $a = 8,438 \text{ \AA}$, $c = 8,522 \text{ \AA}$; $z = 2$; $d = 6,13 \text{ г/см}^3$. Темп. плавления 1460°C (инконгр.). На основе La_4Se_7 , по-видимому, образуется двухсторонний твердый раствор, с границами гомогенности $62,5-64,5$ ат. % Se.

LaSe_2 — диселенид лантана, — кристаллизуется в тетрагональной структуре анти- Cu_2Sb (пр. группа $\text{P}4/nmm$ — D_{4h}^7) $a = 4,256 \text{ \AA}$; $C = 8,564 \text{ \AA}$; $z = 2$; $d = 6,33 \text{ г/см}^3$. Темп. плавления $1240 \pm 20^\circ\text{C}$ (инконгр.).

La_3Se_7 — кристаллизуется в неизвестной структуре. Темп. плавления 1080° (инконгр.). $\rho_{293^\circ\text{K}} = 90 \text{ ом. см.}$, $\rho_{400^\circ\text{K}} = 0,2 \text{ ом. см.}$; $\alpha_{293^\circ\text{K}} = 100 \text{ мкв/град}$ (n — тип). При температуре выше 460°K La_3Se_7 имеет Р-тип проводимости. Кристаллохимические и физические свойства селенидов лантана приведены в таблицах 1 и 2.

В системе La—Te, в области концентрации от $45,0$ до 61 ат. % Te, было установлено существование трех индивидуальных соединений: LaTe , La_3Te_4 , La_2Te_3 . Полученный результат совпал с литературными данными.

Область системы от 45 до 50 ат. % Te представляет собой эвтектическую смесь $\text{LaTe} + \text{Te}$. На рис. 2 приведена полная фазовая диаграмма системы La—Te. При ее построении мы использовали результаты наших исследований, а также данные, полученные в работах Е. И. Ярембаша и А. А. Елисеева.

LaTe — монотеллурид лантана — кристаллизуется в структуре NaCl ; $a = 6,422 \pm 0,001 \text{ \AA}$; $d_{\text{пикн.}} = 6,70 \text{ г/см}^3$. Температура плавления $\text{LaTe} 1775^\circ$ (конгр.); $\sigma_{293-800^\circ\text{K}} = 1,25 \cdot 10^4 - 3,1 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

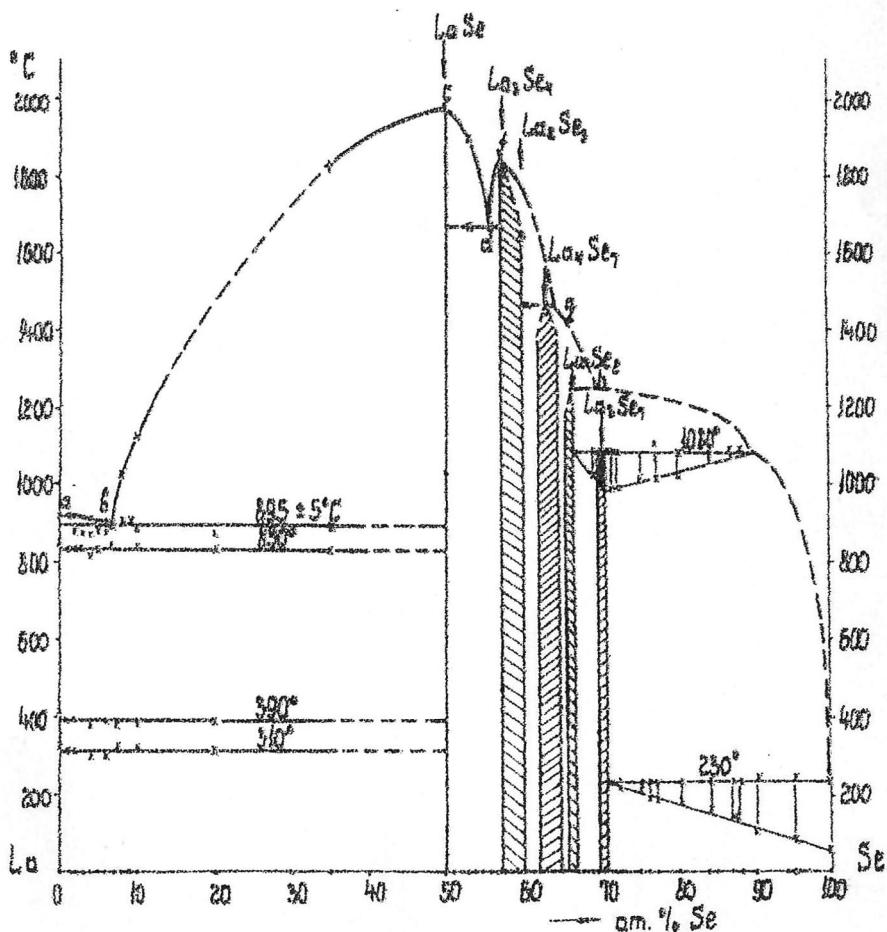
Монотеллурид лантана образует с La_3Te_4 эвтектику, содержащую ~ 56 ат. % Te; темп. плавления 1385°C .

La_3Te_4 — кристаллизуется в структуре Th_3P_4 $a = 9,621 \text{ \AA}$; $d_{\text{пикн.}} = 6,68 \text{ г/см}^3$; температура плавления 1525°C (конгр.). Микротвердость $H_{\mu} = 370 \text{ кг/мм}^2$.

Таблица 1

Кристаллохимические свойства селенидов лантана 293 К⁸

Состав	Цвет	Сингония и пр. группа	Периоды решетки (Å)		Z	Темп. плавления °C	Плотность (г/см ³)	
			α	c			пикн.	рент.
LaSe	Зол. желтый	куб. Fm 3m	6,044 ± 0,005	—	4	1980	6,34	—
La ₃ Se ₄	Темно-серый	куб. J <bar>4</bar> 3d	9,048 ± 0,005	—	4	1850	6,50	6,47
La ₂ Se ₃	Оранжево-кирпичн.	куб. J <bar>4</bar> 3d	9,045 ± 0,005	—	16/3	1650	6,19	6,15
La ₄ Se ₇	Серо-коричн.	(монокл.) P2 ₁ /c	8,440 ± 0,005	8,522 ± 0,005	2	1460	6,13	6,04
LaSe ₂	Серо-чёрн с зел. отл.	тетраг. P4 ₁ /mm	4,255 ± 0,02	8,565 ± 0,005	2	1240	6,33	6,30
La ₂ Se ₇	Серый с зел. отл.	(тетраг)	—	—	—	1080	—	—



puc 1.

La_2Te_3 — структурный тип Th_3P_4 : $a = 9,619 \text{ \AA}$, $d_{\text{никн.}} = 6,53 \text{ г/см}^3$; температура плавления 1450°C ; $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 0,1 \div 0,2 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; $\sigma_{800^\circ\text{K}} 0,5 \cdot 10^2 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; $\alpha = 100 \text{ мкв/град}$ (n -тип) и $\alpha = 80 \text{ мкв/град}$ (p -тип); $\Delta E = 0,67 \text{ эВ}$; $\lambda = 0,7 \cdot 10^{-2} \text{ вт.см}^{-1} \text{ град}^{-1}$.

Глава IV

В четвертой главе проведено сопоставление результатов нашей работы с литературными данными по халькогенидам лантана. В системах $\text{La}-X$ ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) обнаружены следующие химические соединения: $\text{La}-\text{O}$: LaO и La_2O_3 ; $\text{La}-\text{S}$: LaS , La_3S_4 , La_2S_3 , LaS_2 ; $\text{La}-\text{Se}$: LaSe , La_3Se_4 , La_2Se_3 , La_4Se_7 , LaSe_2 , La_3Se_7 ; $\text{La}-\text{Te}$: LaTe , La_3Te_4 , La_2Te_3 , La_4Te_7 , LaTe_2 , La_3Te_7 , La_2Te_5 , $\text{La}_4\text{Te}_{11}$, LaTe_3 .

Фазовые диаграммы систем $\text{La}-\text{O}$ и $\text{La}-\text{S}$ до настоящего времени не опубликованы. Диаграмма состояния систем $\text{La}-\text{Se}$ и $\text{La}-\text{Te}$ были исследованы в лаборатории полупроводников ИОНХ им. Н. С. Курнакова.

Таблица 2
Физические свойства селенидов лантана

Состав	α мкв/гр	σ $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\lambda \cdot 10^2 \text{ вт.} \text{ см}^{-1} \text{ гр}^{-1}$	Тип проводимости	$\chi_A \cdot 10^{17}$ CGSM
LaSe	9	$1,8 \cdot 10^4$	$2,42 \cdot 10^{-1}$	p	7,08
La_3Se_4	10—40	$3,1 \cdot 10^3$	0,57	p	6,9
La_2Se_3	—	10^{-7}	0,67	n	3,8
LaSe_2	50—60 27,6	2,5 1,3	—	n	32,0 36,3
La_3Se_7	100	$1,2 \cdot 10^{-2}$	—	n	—

Электронная конфигурация атома лантана $4f^0 5d' 6s^2$ обычно служит основанием для отнесения этого элемента к группе d -переходных металлов. Однако, если сопоставить фазовые диаграммы системы $\text{La}-\text{Se}$ и $\text{Pr}-\text{Se}$, можно отметить, что в характере химического взаимодействия лантана и празеодима с селеном имеется много общего. В указанных системах образуются однотипные соединения: MeSe , Me_3Se_4 .

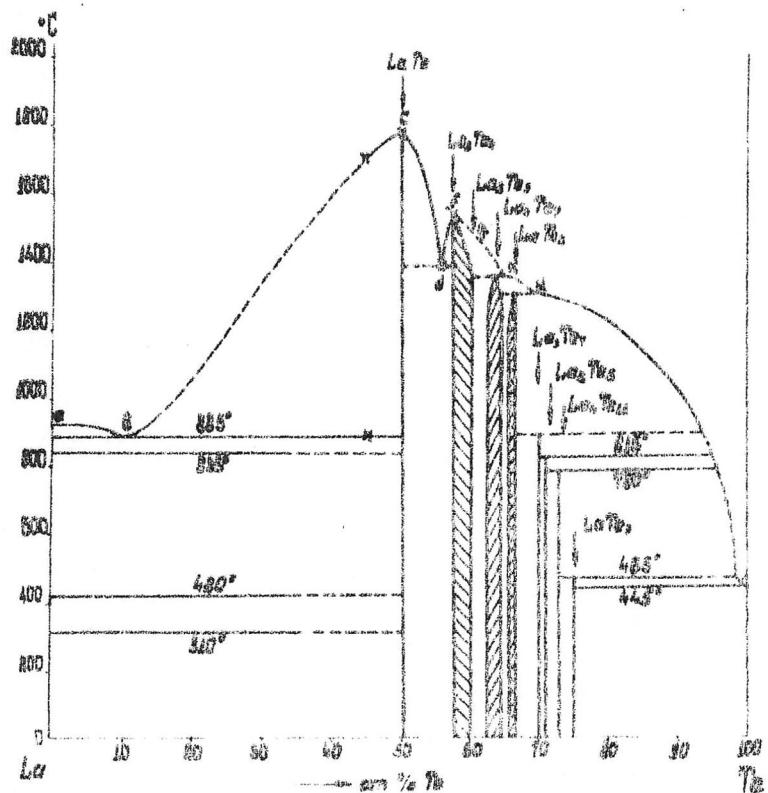
Me_2Se_3 , Me_4Se_7 , MeSe_2 ($\text{MeSe}_{1,9}$) и Me_3Se_7 . Для кристаллоструктурных свойств большинства селенидов лантана и празеодима характерна далеко идущая аналогия, заключающаяся не только в совпадении кристаллографических систем, но и в тождественности структурных типов. Сходство химических диаграмм систем La—Se и Pr—Se может служить основанием для предположения о возможности осуществления для La и Pr в их соединениях с селеном смешанных конфигураций типа $f^x d^{1-x}$ и $f^x d^{1-x} d^x$.

Реальная валентность атомов легких РЗМ в однотипных селенидах при переходе от La и Pr , по-видимому, понижается. Так, например, в системе Pr—Se диселенид типа MeSe_2 (66,7 ат. % Se) уступает место соединению с предельной стехиометрией $\text{PrSe}_{1,9}$. Однако данное истолкование отмеченного факта находится в противоречии с сравнительно большой легкостью образования селенида типа Me_3Se_7 (70,0 ат. % Se) именно в системе Pr—Se , но не La—Se .

Рассматривая экспериментальные данные, полученные при изучении системы La—Se , необходимо иметь в виду трудности в проведении эксперимента с легко окисляющимся лантаном и летучим селеном, а также химическую агрессивность компонентов при повышенных температурах. В связи с этим нельзя исключить, что дополнительные исследования приведут к дальнейшему уточнению фазовой диаграммы системы La—Se , в частности, в области 69—71 ат. % Se.

На основании результатов наших исследований, а также исследований других авторов, можно заключить, что для селенидов лантана характерны смешанные типы химической связи. Так, например, наряду с ионной связью в MeX отмечается значительный процент металлической компоненты, а в кристаллических решетках нормальновалентных Me_2X_3 можно предположить наличие как ионной, так и ковалентной составляющих химической связи. В слоистых решетках полиселенидов лантана (а также полутеллуридов) межслойная связь имеет явно ослабленный характер и, по-видимому, приближается к связи типа ван-дер-ваальсовой.

Рассмотрение данных, приведенных в табл. 3, иллюстрирующих физические свойства халькогенидов лантана со структурой типа Th_3P_4 , показывает, что изменение периодов кристаллических решеток и температур плавления La_3X_4 и La_2X_3 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) находятся в регулярной зависимости от порядкового номера халькогена. Величины коэффициентов термоЭДС в общем не выходят за границы интервала 10—40 мкв/град (по отношению к меди, при комнатной температуре); однако для La_3S_4 получено значение $\alpha = 207$ мкв/град (по литературным данным для $\text{La}_3\text{S}_4 \alpha = 354$ мкв/град). Интересно отметить, что Me_2X_3 ($X = \text{S}, \text{Se}$) являются изодилято-



Puc 2.

Таблица 3

Кристаллофизические свойства халькогенидов лантана со структурой Th_3P_4 (293° К)

Состав	Цвет	Период решений (A)	Температура плавления ($^{\circ}\text{C}$)	α мкв/град	σ $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	λ $\text{вт.см}^{-1} \text{град}^{-1}$	Тип проводимости	$\Delta E_{\text{эф}}$	$\alpha_A \cdot 10^7$ CGSM
La_3S_4	т. серый	8,730*	2100*	354*	4,16*	$0,67 \cdot 10^{-2}$	P	—	7,15
La_2S_3	коричневый	8,723*	1915*	11,68*	$2 \cdot 10^{-6}$	$0,23 \cdot 10^{-1}*_{\text{}}$	n	$2,26^*$	27,1*
La_3Se_4	т. серый	9,048	1850	10-40	$3 \cdot 1 \cdot 10^3$	$0,57 \cdot 10^{-2}$	P	—	6,9
La_2Se_3	оранжево-кирпичный	9,045	1650	—	10^{-7} $10^{-10}*_{\text{}}$	—	n	$1,6-1,5^*$	3,8
La_3Te_4	черный	9,621	1525	27	$1 \cdot 10^{-2}$	—	P	—	0,68
La_2Te_3	серо-черный	9,619	1450	22	$7 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	n	$0,67$	0,9

* литературные данные.

рами; напротив, уд. электросопротивление La_2Te_3 невелико: $\rho \approx 0,5 \cdot 10^4 \text{ ом} \cdot \text{см}$. В соответствии с представлениями, развитыми в работах В. П. Жузе и Б. Ф. Ормента, переход от серы к теллуру в соединениях Me_2S_3 , Me_2Se_3 , Me_2Te_3 должен сопровождаться «металлизацией» свойств. Действительно, халькогениды полуторные лантана обнаруживают уменьшение ширины запрещенной зоны от 2,26 эв (La_2S_3), 1,5—1,6 эв (La_2Se_3) до 0,67 эв (La_2Te_3).

Следует отметить, что для всех образцов Me_3X_4 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) превалировал p -тип проводимости; в случае Me_2X_3 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$): n -тип. Последнее может быть связано с возможностью формирования в дефектной решетке типа $\text{Th}_3\text{P}_4\text{F}$ -центров. Как показывают измерения магнитной восприимчивости, все Me_3X_4 и Me_2X_3 ($X = \text{S}, \text{Se}$), являются диамагнетиками. Это свидетельствует о присутствии в кристаллических решетках указанных халькогенидов лантана трехвалентных ионов La^{3+} с термом. S_0 ($4f^\circ$).

Небезынтересно отметить, что ориентировочные оценки коэффициентов термоэлектрической добротности z для халькогенидов лантана (при комнатной температуре) приводят к величинам $0,3—0,5 \cdot 10^{-3} \text{ гр.}^{-1}$.

В заключение следует подчеркнуть, что при переходе в системах $\text{La}-\text{X}$ ($X = \text{Se}, \text{Te}$) от MeX ... к Me_3X_7 и, далее, к MeTe_3 , величины концентрации носителей заряда и электропроводности проходят через некоторый минимум, приходящийся на соединения типа Me_2X_3 . При рассмотрении физических свойств в сериях однотипных соединений (MeX , Me_2X_3 , MeX_2 и др.) по мере перехода по ряду $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, проявление металличности в свойствах становится более отчетливым. Это обстоятельство (очевидное с теоретической точки зрения) представляет значительный интерес для поиска и синтеза тугоплавких полупроводниковых термоэлектрических материалов на основе твердых растворов $\text{Me}_3\text{X}_4-\text{Me}_2\text{X}_3$, обладающих низкой теплопроводностью и оптимальными концентрациями носителей.

Общие выводы

1. Методами термического, микроструктурного, рентгено-фазового и химического анализов изучена система $\text{La}-\text{Se}$ и впервые построена ее диаграмма состояния.

В системе $\text{La}-\text{Se}$ обнаружены следующие соединения: LaSe , La_3Se_4 , La_2Se_3 , La_4Se_7 , LaSe_2 , La_3Se_7 и три эвтектики: $(\text{La}+\text{LaSe})$, $(\text{LaSe}+\text{La}_3\text{Se}_4)$, $(\text{La}_3\text{Se}_7+\text{Se})$.

Существование соединений La_4Se_7 и La_3Se_7 установлено впервые.

2. Разработаны методы прямого синтеза поликристаллических образцов селенидов лантана во всем интервале концентраций, т. е. от нуля до 100% Se.

3. Для халькогенидов лантана, содержащих от 50 до 60 ат. % X, определены: периоды решеток, температуры плавления, микротвердости и плотности; проведены измерения электропроводности, термоЭДС, теплопроводности и магнитной восприимчивости.

4. По физическим свойствам субселениды лантана (LaSe и La_3Se_4) могут быть отнесены к полуметаллам; La_2Se_3 , La_4Se_7 , LaSe_2 и La_3Se_7 — являются полупроводниками.

Результаты нашей работы, а также исследования других авторов указывают на возможность использования халькогенидов лантана для изготовления термоэлементов высокотемпературных ТЭГ'ов. Достижение соответствующей цели требует, естественно, более детального изучения физических свойств халькогенидов лантана, нахождения материалов, пригодных для коммутаций и оболочек термоэлементов, а также — решения ряда других технических задач.

Отдельные разделы диссертации были доложены и обсуждены на:

1. Семинарах лаборатории химии полупроводников ИОНХ им. Н. С. Курнакова АН СССР (1965—67 гг.).

2. II Всесоюзном совещании по халькогенидам. ИПМ АН УССР, г. Киев, 1967 г.

3. Ученом совете ИНФХ АН Аз. ССР, г. Баку, 1967 г.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Р. Р. Каграманова, И. С. Лискер, Е. И. Ярембаши. Аз. хим. журнал АН Аз. ССР, № 4, 46, 1967 г.

2. Е. И. Ярембаши, Е. С. Вигилева, Р. Р. Каграманова, Л. Х. Кравченко. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, т. 17, 1968 (в печати).

3. Тезисы докладов. II Семинар по химии и техническому применению халькогенидов, стр. 19, ИПМ АН УССР, г. Киев, 1967 г.

T-01550 Подп. к печ. 26.I.68 г. Объем 1 печ л. Тираж 200 экз.
Типография ВАХЗ Зак. 163