

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ
Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

МОШАЛКОВА Нина Аркадьевна

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ

(Me^I) - СУРЬМА - ТЕЛЛУР (СЕЛЕН) И СИНТЕЗ
СОЕДИНЕНИЙ $Me^I Sb Te_2 (Se_2)$

/Специальность 02.00.01 - неорганическая химия/

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 1978

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова АН СССР

Научные руководители: доктор химических наук,
профессор В.Б. ЛАЗАРЕВ
доктор химических наук,
профессор Л.М. КОВБА

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Н.П. ЛУЖНАЯ
доктор химических наук
А.А. ЕЛИСЕЕВ

Ведущая организация: Ужгородский Государственный
университет

Автореферат разослан " ____ " _____ 1978 г.

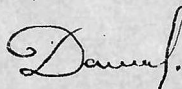
Защита диссертации состоится " ____ " _____ 1978 г.

в 10 часов на заседании специализированного Совета
К.002.37.02 по химии и технологии неорганических
веществ при Ордена Ленина Институте общей и неорганической
химии АН СССР им. Н.С. Курнакова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР (Москва, Ленинский пр-кт, 31)

Статьи в двух экземплярах, заверенные печатью,
просим направлять по адресу: 117071, Москва, В-71,
Ленинский пр-кт, 31, ИОНХ, Ученому секретарю Совета.

Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук



(В.П. Данилов)

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В области исследования полупроводниковых материалов все больше внимания уделяется веществам сложного химического состава в связи с тем, что они обладают целым комплексом новых свойств по сравнению со свойствами элементарных и бинарных полупроводников.

В последние годы существенно увеличилось количество работ, посвященных химии, физике и кристаллохимии соединений, представляющих собой халькогениды элементов I и V групп Периодической системы типа $Me^I B^V C_2^{\overline{VI}}$, где Me^I - щелочной металл, $B^V - As, Sb, Bi, C^{\overline{VI}} - S, Se, Te$.

Тройные полупроводниковые соединения $Me^I B^V C_2^{\overline{VI}}$ обладают ценными фотоэлектрическими и термоэлектрическими свойствами, делающими их перспективными полупроводниковыми материалами.

Целенаправленное изучение соединений $Me^I B^V C_2^{\overline{VI}}$, где Me^I - щелочной металл, началось в последнее десятилетие. В настоящее время соединения указанного типа с S и Se изучены достаточно полно, в то же время публикаций, посвященных синтезу соединений $Me^I B^V C_2^{\overline{VI}}$, где $C^{\overline{VI}} - Te$ практически нет.

Соединения $Me^I B^V C_2^{\overline{VI}}$ образуются на квазибинарных разрезах $Me_2^I C^{\overline{VI}} - B_2^V C_3^{\overline{VI}}$ тройных диаграмм $Me^I - B^V - C^{\overline{VI}}$. Изучение соответствующих диаграмм состояния необходимо с точки зрения выяснения закономерностей кристаллизации, характера плавления, кристаллической структуры и физико-химических свойств и установления на основе этого закономерностей, выражающих взаимосвязь состава, структуры и свойств сложных полупроводниковых веществ.

Исследование диаграмм состояния позволяет выявить новые полупроводниковые фазы, образующиеся в данных системах, а также получить ценную технологическую информацию, необходимую для раз-

работки рационального процесса синтеза обнаруженных соединений и роста их монокристаллов.

Для выявления закономерностей взаимодействия по разрезам $Me_2^I C^{\text{VI}} - B_2^{\text{V}} C_3^{\text{VI}}$ систем $Me^I - B^{\text{V}} - C^{\text{VI}}$ необходимо изучение всех разрезов данного типа с S, Se, Te .

Цель работы. Получение соединений $Me^I Sb Se_2$ ($Me^I - Rb, Cs$), всего ряда соединений $Me^I Sb Te_2$, изучение диаграмм состояния квазибинарных разрезов $Me_2^I Te (Se) - Sb_2 Te_3 (Se_3)$, исследование физико-химических свойств соединений $Me^I Sb Te_2 (Se_2)$, а также изучение одной из тройных диаграмм состояния системы $Me^I - Sb - Te$.

Мы выбрали диаграмму состояния системы $Na - Sb - Te$, так как, во-первых, к началу данной работы наиболее полно были изучены двойные диаграммы состояния, ограничивающие именно эту тройную систему. Во-вторых, диаграммы плавкости систем $Na - Sb - S$, $Na - Sb - Se$ были изучены ранее, и представляло интерес проследить изменение вида тройной диаграммы $Na - Sb - C^{\text{VI}}$ при замене калькогена в ряду $S \rightarrow Se \rightarrow Te$.

Научная новизна. Впервые проведено физико-химическое исследование диаграмм состояния $Rb_2 Se - Sb_2 Se_3$, $Cs_2 Se - Sb_2 Se_3$, $Me_2^I Te - Sb_2 Te_3$, являющихся квазибинарными разрезами тройных систем $Me^I - Sb - Te (Se)$, а также построена поверхность ликвидуса тройной системы $Na - Sb - Te$ и изучены фазовые отношения в солидусной области этой системы.

Получено одиннадцать новых полупроводниковых соединений:
 $Li Sb Te_2$, $Na Sb Te_2$, $Rb Sb Te_2$, $Cs Sb Te_2$, $Rb Sb Se_2$, $Cs Sb Se_2$,
 $Na_3 Sb Te_3$, $K_3 Sb Te_3$, $Rb Sb_3 Se_5$, $Cs Sb_3 Se_5$, $Cs Sb_3 Se_5$.

Определены области твердых растворов в системах $Me_2^I Te - Sb_2 Te_3$

на основе соединений $Me^I SbTe_2$, Sb_2Te_3 , а также $RbSb_3Se_5$.
Установлено, что $NaSbTe_2$, $LiSbTe_2$ имеют структуру типа $NaCl$, $RbSbTe_2$, $CsSbTe_2$ кристаллизуются в моноклинной сингонии, $RbSbSe_2$ - в триклинной, $CsSbSe_2$ - в ромбической, $RbSb_3Se_5$ - в ромбической.

Определены параметры элементарных ячеек: $LiSbTe_2$, $NaSbTe_2$, $RbSbSe_2$, $CsSbSe_2$, $RbSb_3Se_5$.

Проведено физико-химическое изучение полученных соединений.

Практическое значение. Результаты данной диссертационной работы, являясь завершающим этапом исследований по получению всего ряда полупроводников типа $Me^I SbC_2^{II}$ и выявляя взаимосвязь состава, структуры и свойств сложных полупроводниковых веществ, необходимы для осуществления целенаправленного синтеза полупроводников с заданными свойствами.

Данные по диаграммам состояния являются важными при разработке оптимальных условий синтеза полупроводников $Me^I SbTe_2 (Se_2)$ и выращивания их монокристаллов.

Рентгенографические характеристики могут использоваться как справочные данные.

Обнаруженные широкие области твердых растворов на основе Sb_2Te_3 в системах $Me^I Te - Sb_2Te_3$ могут быть использованы для варьирования термоэлектрических свойств Sb_2Te_3 , который применяется в качестве материала для твердотельных охладителей.

Апробация работы. Основные результаты диссертации неоднократно докладывались на семинаре лаборатории химической термодинамики ИОНХ АН СССР, на конференции молодых ученых ИОНХ АН СССР (1978 г.), на I Всесоюзном совещании по химии твердого тела (Свердловск, 1975 г.), I Всесоюзном совещании по химии халькогенов и халько-

генидов (Караганда, 1978 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов (основные результаты), списка цитированной литературы и приложений. Работа изложена на 147 страницах текста, включая 32 рисунка и 45 таблиц (8 таблиц в Приложении). Список литературы содержит 159 наименований отечественных и зарубежных авторов.

II. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава является литературным обзором. Кратко излагаются имеющиеся сведения о синтезе тройных полупроводниковых соединений $Me^I B^V C_2^{VI}$ (где Me^I - щелочной металл, $B^V - As, Sb, Bi; C^{VI} - S, Se, Te$), их физико-химических свойствах, кристаллической структуры, а также данные по соединениям $Me^I B^V Te_2$ ($Me^I - Ag, Cu$). Рассмотрены изученные диаграммы состояния двойных систем типа $Me_2^I C^{VI} - B_2^V C_3^{VI}$ и тройные диаграммы состояния $Me^I - B^V - C^{VI}$ (Me^I - щелочной металл).

Приводятся данные по двойным системам, $Me^I - Te(Se)$, $Me^I - Sb$, $Sb - Te(Se)$ (Me^I - щелочной металл), ограничивающие тройные диаграммы состояния $Me^I - Sb - Te(Se)$.

Во второй главе описаны характеристики и идентификация исходных веществ, методика синтеза сплавов систем $Me_2^I Te(Se) - Sb_2 Te_3(Se_3)$ (Me^I - щелочной металл) и методы физико-химических исследований, использованные в данной работе (дифференциально-термический, рентгенофазовый, рентгеноструктурный, количественный фазовый анализ, измерение плотности, химический анализ, мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{121}Sb и ^{125}Te , из-

мерение термоэДС, удельной электропроводности. Соединения $Me^I Sb Te_2 (Se_2)$ и сплавы с большим содержанием $Me_2 Te (Se)$ в системах получали методом непосредственного синтеза из элементов, все измерительные работы проводили на отожженных сплавах. В случае соединений, не устойчивых на воздухе, подготовительные операции проводили в камерах, заполненных сухим аргоном или азотом.

Исследование спектров ЯГР проводилось на кафедре радиохимии МГУ совместно с П.Б.Фабричным.

В третьей главе излагаются результаты исследования диаграммы состояния систем $Rb_2 Se - Sb_2 Se_3$, $Cs_2 Se - Sb_2 Se_3$, $Me^I Te - Sb_2 Te_3$ (где $Me^I - Li, Na, K, Rb, Cs$).

Диаграмма состояния системы $Rb_2 Se - Sb_2 Se_3$ (рис. I)

изучена в интервале концентраций 50-100 мол.% $Sb_2 Se_3$. В данном интервале концентраций кристаллизуются два соединения:

$RbSbSe_2$ ($Rb_2 Se \cdot Sb_2 Se_3$) и $RbSb_3Se_5$ ($Rb_2 Se \cdot 3 Sb_2 Se_3$).

$RbSbSe_2$ плавится конгруэнтно при $420^\circ C$, $RbSb_3Se_5$ образуется по перитектической реакции при $405^\circ C$ и имеет область гомогенности в интервале 68-76 мол.% $Sb_2 Se_3$.

Ветви кристаллизации $RbSbSe_2$ и $Sb_2 Se_3$ пересекаются в эвтектической точке, отвечающей сплаву, содержащему 61 мол.% $Sb_2 Se_3$. Температура плавления эвтектики $345^\circ C$.

Методом порошка найдено, что $RbSb_3Se_5$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами ячейки: $a = 23,09(3)$; $b = 4,023(1)$; $c = 11,38(2)$ Å; $Z = 4$, $\rho_{рент.} = 5,30$, $\rho_{пикн.} = 5,25 \frac{г}{см^3}$. Вероятная пространственная группа P_{nma} .

$RbSbSe_2$ изоструктурен $RbSbS_2$, определены параметры элементарной ячейки: $a = 6,680(2)$; $b = 6,744(2)$; $c = 12,792(4)$ Å; $\alpha = 102,65(3)^\circ$; $\beta = 99,46(3)^\circ$; $\gamma = 104,64(3)^\circ$; $Z = 4$, $\rho_{рент.} = 4,63$; $\rho_{пикн.} = 4,66 \frac{г}{см^3}$.

Диаграмма состояния системы $Cs_2Se - Sb_2Se_3$ (рис.2) исследована в интервале концентраций 50-100 мол.% Sb_2Se_3 . В системе обнаружено три соединения: $CsSbSe_2$ ($Cs_2Se \cdot Sb_2Se_3$), $Cs_3Sb_5Se_9$ ($3Cs_2Se \cdot 5Sb_2Se_3$) и $CsSb_3Se_5$ ($Cs_2Se \cdot 3Sb_2Se_3$). Все три фазы имеют конгруэнтный характер плавления, температуры плавления соответственно равны 442, 450, 455°C.

Три эвтектические точки данной системы имеют координаты 53, 71 и 77 мол.% Sb_2Se_3 и температуры 405, 415, 420°C соответственно.

Предварительный анализ монокристаллов показал, что $CsSbSe_2$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами ячейки: $\alpha = 7,226 \text{ \AA}$; $\beta = 15,110 \text{ \AA}$; $\gamma = 10,153 \text{ \AA}$; $Z = 8$ $\rho_{\text{рент.}} = 4,95$ $\rho_{\text{пикн.}} = 4,92 \text{ г/см}^3$.

Диаграмма состояния системы $LiSbTe_2 - Sb_2Te_3$ (рис.3) является системой эвтектического типа с ограниченными областями твердых растворов на основе как $LiSbTe_2$, так и Sb_2Te_3 . $LiSbTe_2$ плавится конгруэнтно при 668°C, имеет кубическую граноцентрированную структуру типа $NaCl$ со статистическим расположением Li и Sb по одной кристаллографической позиции. Параметр элементарной ячейки равен $\alpha = 6,051 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{пикн.}} = 5,72 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{рент.}} = 5,75$. Границы областей гомогенности в системах $LiSbTe_2 - Sb_2Te_3$, $Na_2Te - Sb_2Te_3$ определяли с помощью количественного рентгенофазового анализа на отожженных и закаленных в воду образцах.

Диаграмма состояния системы $Na_2Te - Sb_2Te_3$ (рис.4). В системе обнаружено два соединения: $NaSbTe_2$, плавящееся конгруэнтно при 637°C и Na_3SbTe_3 , образующееся в твердой фазе ниже 430°C. Ветви кристаллизации Na_2Te и $NaSbTe_2$ пересекаются в эвтектике при 480°C и составе 33 мол.% Sb_2Te_3 . При температуре 575°C твердые растворы на основе $NaSbTe_2$ и Sb_2Te_3

кристаллизуются совместно в эвтектике состава 73 мол.% Sb_2Te_3 .

$NaSbTe_2$ образует область твердых растворов в области концентраций 50-55 мол.% Sb_2Te_3 при 200°C. С увеличением температуры растворимость увеличивается незначительно. Растворимость $NaSbTe_2$ в Sb_2Te_3 при эвтектической температуре равна 10 мол.% Na_2Te . С понижением температуры предельная концентрация $NaSbTe_2$ в твердом растворе уменьшается до 7,5 мол.% Na_2Te (200°C). $NaSbTe_2$ имеет структуру типа $NaCl$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром элементарной ячейки $a = 6,345 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{рент.}} = 5,22$; $\rho_{\text{пикн.}} = 5,20$.

Диаграмма состояния системы $K_2Te - Sb_2Te_3$ (рис.5) изучена в интервале концентраций 23-100 мол.% Sb_2Te_3 . В системе образуется одно соединение K_3SbTe_3 (75 мол.% K_2Te + 25 мол.% Sb_2Te_3). Соединение K_3SbTe_3 темно-серого цвета с металлическим блеском, на воздухе не устойчиво, плавится с разложением при температуре 550°C. При температуре 415°C кристаллизуется эвтектика, содержащая 40 мол.% Sb_2Te_3 . На основе Sb_2Te_3 рентгенографически обнаружена область твердых растворов до 95 мол.% Sb_2Te_3 , при температуре 200°C. Отожженные и закаленные образцы состава 50 мол.% K_2Te + 50 мол.% Sb_2Te_3 представляют собой смесь фаз K_3SbTe_3 и Sb_2Te_3 .

Диаграмма состояния системы $Rb_2Te - Sb_2Te_3$, изученная в интервале концентраций 33,3-100 мол.% Sb_2Te_3 , представлена на рис.6. В изученном интервале концентраций обнаружено одно соединение $RbSbTe_2$ (50 мол.% Rb_2Te + 50 мол.% Sb_2Te_3). $RbSbTe_2$ - вещество темно-серого цвета, на воздухе покрывается темной пленкой, плавится с разложением при 455°C. В данной системе обнаружены области твердых растворов как на основе тройного ссе-

динения $RbSbTe_2$ (50-55 мол.% Sb_2Te_3 при температуре $200^\circ C$), так и на основе соединения Sb_2Te_3 (95 мол.%-100 мол.% Sb_2Te_3 при температуре $200^\circ C$).

Диаграмма состояния системы $Cs_2Te - Sb_2Te_3$ изучена в интервале концентраций 33,3-100 мол.% Sb_2Te_3 (рис.7). В изученном интервале концентраций обнаружена кристаллизация одного конгруэнтно плавящегося при $450^\circ C$ соединения $CsSbTe_2$. $CsSbTe_2$ - вещество темно-серого цвета с металлическим блеском, на воздухе покрывается темной пленкой. В системе имеются широкие области гомогенности как на основе тройного соединения $CsSbTe_2$ (до 60 мол.% Sb_2Te_3 при температуре $200^\circ C$), так и на основе Sb_2Te_3 (100-80 мол.% Sb_2Te_3 при температуре $200^\circ C$).

$RbSbTe_2$ и $CsSbTe_2$ изоструктурны. Яркие линии рентгенограммы проиндцированы, используя метод гомологии в приближении моноклинной субъчейки.

Важнейшая часть главы посвящена рассмотрению закономерностей в системах $Me_2^I C^{\text{VI}} - Sb_2 C^{\text{VI}}$ и сопоставлении этих систем между собой. При этом учитывалось различие в структурах $Sb_2 S_3$, $Sb_2 Se_3$, $Bi_2 S_3$, с одной стороны, и тетрадимита ($Sb_2 Te_3$, $Bi_2 Se_3$ и $Bi_2 Te_3$) с другой. Это различие в структурах, являющееся отражением различного характера связи, различной координации в соединениях сурьмы и висмута с серой, селеном и теллуром имеет некоторые аналогии и в тройных соединениях.

Показано, что в системах $Me_2^I C^{\text{VI}} - Sb_2 C^{\text{VI}}$ ($C^{\text{VI}} - S, Se$) характер взаимодействия иной, чем в теллуровых системах ($C^{\text{VI}} - Te$). Увеличение радиуса щелочного металла приводит к упорядочению в расположении Me^I и Sb в тройных соединениях, к увеличению числа соединений в системах $Me^I Sb C_2^{\text{VI}} - Sb_2 C_3^{\text{VI}}$ ($C^{\text{VI}} - S, Se$) при переходе от Li и Na к K, Rb и Cs , а также переходу от

структур двойных сульфидов и селенидов, имеющих неупорядоченную структуру типа $NaCl$ (высокотемпературные модификации $\beta-NaSbS_2$, $\beta-LiSbSe_2$, $\beta-NaSbSe_2$) к сульфидо- и селено-комплексам.

Из рассмотрения имеющихся литературных данных по структурам $Me^I Sb C_2^{VI}$ ($C-S, Se$), $K_2 Sb_4 S_7$ показано, что для соединений с S и Se характерны цепочечные структуры, сурьма имеет координационный полиэдр в виде тригональной бипирамиды (ψ -бипирамиды) и тригональной пирамиды (ψ -тетраэдр). В этих соединениях на стереохимию оказывает большое влияние неподеленная электронная пара сурьмы.

В системах $Me^I Sb Te_2 - Sb_2 Te_3$ соединения не образуются, но обнаружены твердые растворы на основе компонентов, то есть при сохранении структуры компонентов оказывается выгодным образование дефектов типа катионных вакансий (твердый раствор на основе $Me^I Sb Te_2$) или внедрение катионов в пустоты решетки. В структурах $Me^I Sb Te_2$ и $Sb_2 Te_3$ имеются слои плотнейшей упаковки с близкими параметрами. Поэтому можно было бы ожидать образование блочных структур или структур срастания, содержащих фрагменты структур $Me^I Sb Te_2$ и $Sb_2 Te_3$, расположенных упорядоченно или неупорядоченно. Таких фаз не обнаружено.

Предполагается, что отсутствие блочных структур, типа структур срастания в системах $Me^I Sb Te_2 - Sb_2 Te_3$ обусловлено тем, что в $Sb_2 Te_3$ осуществляется совместная плотнейшая упаковка атомов сурьмы и теллура, в то время как в $NaSbTe_2$ и $LiSbTe_2$ атомы Sb и Me^I заполняют пустоты в плотнейшей упаковке из атомов теллура, то есть сурьма играет различную кристаллохимическую роль. Рассматривается природа твердых растворов на основе $Sb_2 Te_3$ и $Me^I Sb Te_2$.

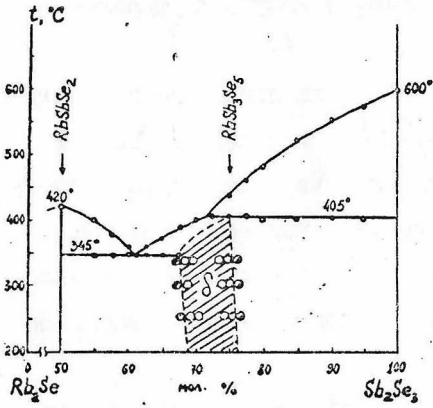


Рис.1 Диаграмма состояния системы $Rb_2Se-Sb_2Se_3$

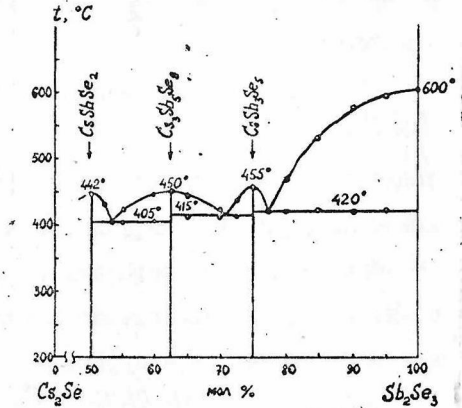


Рис.2 Диаграмма состояния системы $Cs_2Se-Sb_2Se_3$

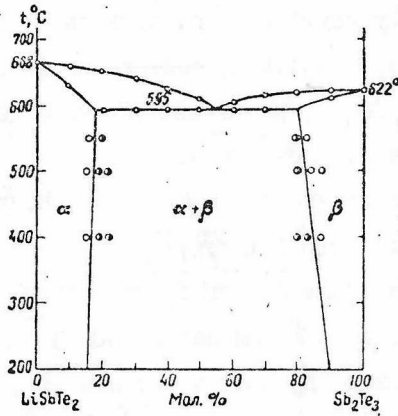


Рис.3 Диаграмма состояния системы $LiSbTe_2-Sb_2Te_3$

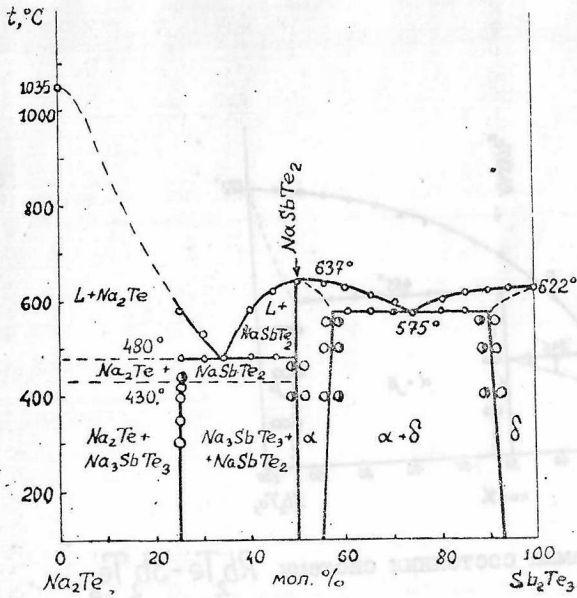


Рис.4 Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$

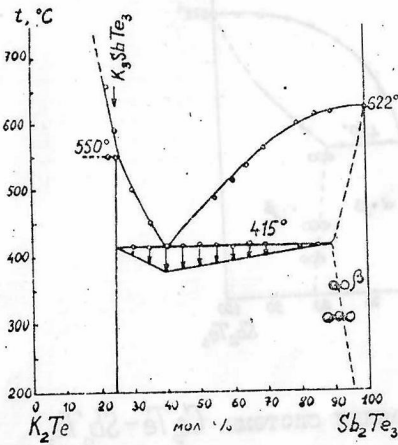


Рис.5 Диаграмма состояния системы $\text{K}_2\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$

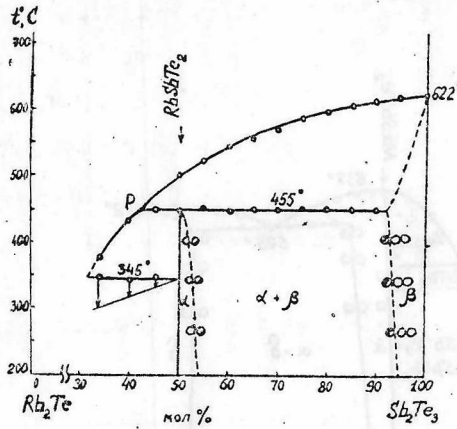


Рис.6 Диаграмма состояния системы $Rb_2Te-Sb_2Te_3$

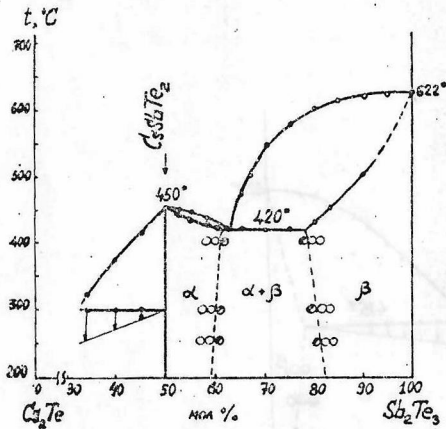


Рис.7 Диаграмма состояния системы $Cs_2Te-Sb_2Te_3$

В четвертой главе описываются результаты изучения диаграммы конденсированного состояния тройной системы $Na-Sb-Te$. На основании результатов исследования семи внутренних разрезов и литературных данных по двойным системам, ограничивающих тройную, построена поверхность ликвидуса тройной системы $Na-Sb-Te$ и изучены фазовые отношения в солидусной области этой системы (рис.8) (толстыми линиями показаны триангулирующие сечения).

Разрез $Na_{0,67}Te_{0,33}-Sb$ (II) изучен в интервале концентраций 40-100 ат. % Sb . Это квазибинарный разрез эвтектического типа. Линии ликвидуса Na_2Te и Sb пересекаются при 25 ат. % Sb и температуре $605^{\circ}C$.

Разрез $Na_{0,33}Te_{0,67}-Sb$ (III). Изученная часть разреза $NaSbTe_2-Sb$ представляет систему с ограниченной растворимостью. На ветви кристаллизации $NaSbTe_2$ в области концентраций 28-52 ат. % Sb наблюдается расслаивание. Моноэвтектическому трехфазному процессу $L_2 \rightleftharpoons NaSbTe_2 + L_1$ отвечает температура $605^{\circ}C$. Заканчивается кристаллизация при $550^{\circ}C$.

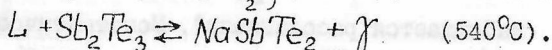
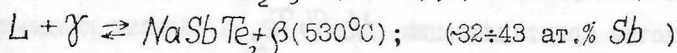
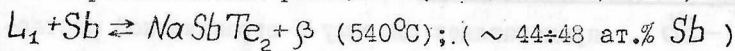
Разрез $Na_{0,5}Sb_{0,5}-Te$ (IV) проходит через состав соединения $NaSbTe_2$ и имеет сложное строение, он пересекает поля первичной кристаллизации $NaSb$, Na_2Te , Sb , $NaSbTe_2$ и Te . Часть разреза 50-100 ат. % Te является квазибинарной эвтектического типа. Сплавы, содержащие ~23+48 ат. % Te лежат в области расслаивания. У сплавов (38+50 ат. % Te) происходит четырехфазное моноэвтектическое превращение $L_1 \rightleftharpoons L_2 + NaSbTe_2 + Sb$ ($545^{\circ}C$). В области концентраций 20-50 ат. % Te ниже $430^{\circ}C$ в твердой фазе образуется соединение Na_3SbTe_3 .

ж/ L_1 - жидкость обогащенная Sb

L_2 - жидкость обогащенная $NaSbTe_2$

Разрез $\text{Na}_{0,44}\text{Te}_{0,56}\text{-Sb}$ (У). В изученном интервале концентраций (18-100 ат. % Sb) разрез пересекает поля первичной кристаллизации фаз Sb и NaSbTe_2 . Сплавы, содержащие ~23+52 ат. % Sb , лежат в области расслаивания. У сплавов (23+100 ат. % Sb) имеет место четырехфазный монотектический процесс $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \text{Sb} + \text{NaSbTe}_2$ (545°C). Ниже 430°C в твердой фазе образуется соединение Na_3SbTe_3 .

Разрез $\text{Na}_{0,2}\text{Te}_{0,8}\text{-Sb}$ (У1) (17-100 ат. % Sb) имеет сложный характер, пересекает поля первичной кристаллизации NaSbTe_2 , β -фазы, Sb . У сплавов в интервале концентраций 32-100 ат. % Sb имеются три перитектические горизонталы, соответствующие четырехфазным перитектическим реакциям: (~60+100 ат. % Sb)



Разрез $\text{Na}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}\text{-Te}$ (УП) (43-67 ат. % Te) Данная часть разреза пересекает поля первичной кристаллизации Na_2Te и NaSbTe_2 . Для сплавов (42-50 ат. % Te) при 320°C имеет место перитектическая четырехфазная реакция $L + \text{Na}_3\text{SbTe}_3 \rightleftharpoons \text{NaTe} + \text{NaSbTe}_2$. На основе полученных результатов обсуждается характер взаимодействия в системе Na-Sb-Te . Характерной особенностью системы является наличие двух тройных соединений: NaSbTe_2 , плавящегося конгруэнтно при 637°C и Na_3SbTe_3 , образующегося в твердой фазе ниже 430°C. Особенностью системы является существование значительной области расслаивания внутри системы в полях первичной кристаллизации NaSbTe_2 и Sb . (Область расслаивания на рис. 8 показана пунктиром). Линии моновариантных процессов, протекающих при кристаллизации сплавов, пересекаются в семи тройных эвтектических точках, пятнадцати двойных эвтектических

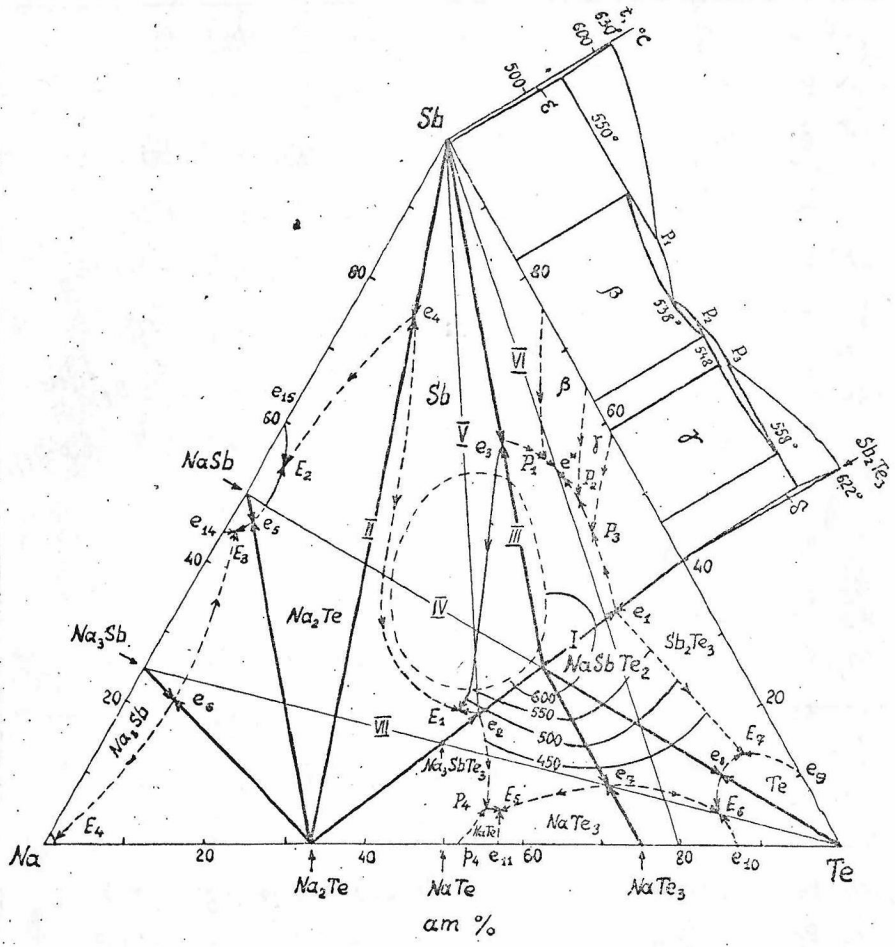


Рис.8 Диаграмма состояния системы Na-Sb-Te

Таблица 1

Нонвариантная точка : $t, ^\circ\text{C}$: Характер происходящего невариантного процесса

E_1	465	$L \rightleftharpoons Na_2Te + Sb + NaSbTe_2$
E_2	395	$L \rightleftharpoons Na_2Te + Sb + NaSb$
E_3	-	$L \rightleftharpoons Na_2Te + Na_3Sb + NaSb$
E_4	~ 97	$L \rightleftharpoons Na + Na_3Sb + Na_2Te$
E_5	300	$L \rightleftharpoons NaTe + NaSbTe_2 + NaTe_3$
E_6	-	$L \rightleftharpoons NaSbTe_2 + NaTe_3 + Te$
E_7	390	$L \rightleftharpoons NaSbTe_2 \text{ тв.р-р} + Sb_2Te_3 \text{ тв.р-р} + Te$
e_1	575	$L \rightleftharpoons NaSbTe_2 \text{ тв.р-р} + Sb_2Te_3 \text{ тв.р-р}$
e_2	480	$L \rightleftharpoons NaSbTe_2 + Na_2Te$
e_3	550	$L \rightleftharpoons NaSbTe_2 + Sb$
e_4	605	$L \rightleftharpoons Na_2Te + Sb$
e_5	-	$L \rightleftharpoons Na_2Te + NaSb$
e_6	-	$L \rightleftharpoons Na_2Te + Na_3Sb$
e_7	410	$L \rightleftharpoons NaSbTe_2 + NaTe_3$
e_8	415	$L \rightleftharpoons NaSbTe_2 + Te$
P_1	540	$L + Sb \rightleftharpoons NaSbTe_2 \text{ тв.р-р} + \beta$
P_2	530	$L + \gamma \rightleftharpoons NaSbTe_2 \text{ тв.р-р} + \beta$
P_3	540	$L + Sb_2Te_3 \text{ тв.р-р} \rightleftharpoons NaSbTe_2 \text{ тв.р-р} + \gamma$
P_4	320	$L + Na_3SbTe_3 \rightleftharpoons NaTe + NaSbTe_2$
$e^*/$	520	$L \rightleftharpoons NaSbTe_2 \text{ тв.р-р} + \beta$

тв.р.-р. - твердый раствор

β, γ - фазы системы $Sb-Te$

точках (тринадцать из которых являются седловидными), четырех тройных перитектических точках (точки двойного подъема) и четырех двойных перитектических точках. Температуры, характер происходящих в неинвариантных точках процессов приведены в таблице I.

(Приводятся неинвариантные точки, которые лежат внутри системы). Обсуждается изменение характера взаимодействия компонентов в тройных системах $Na-Sb-C^{VI}$ при замене C^{VI} в ряду S, Se, Te .

В пятой главе рассматриваются физико-химические свойства полученных соединений.

а) Поскольку соединения $Me^I Sb Te_2$ содержат два мессбауэровских элемента Sb и Te , представляло интерес изучение методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{121}Sb и ^{125}Te электронной структуры этих атомов в рассматриваемых соединениях.

Структура $Li Sb Te_2$ и $Na Sb Te_2$, определяемая рентгенографически, могла не отражать истинной симметрии окружения сурьмы в случае ее статистического смещения из позиций структуры $NaCl$. Такое смещение привело бы к искажению симметрии ближнего окружения сурьмы.

Спектры ЯГР по ^{125}Te и ^{121}Sb представляли собой во всех случаях сильно уширенные синглетные линии: почти в полтора раза превышая естественную ширину линии для ^{121}Sb [$\Gamma_{1/2} = 3,6-4,8(\pm 0,6)$ мм/сек] и в два раза больше естественной ширины линии для мессбауэровского перехода на ядрах ^{125}Te [$\Gamma_{1/2} = 10,3-10,6(\pm 0,4)$ мм/сек] (величина ^{поглощение} эффекта $\epsilon \sim 4\%$). Такое уширение может быть обусловлено только слабыми квадрупольными эффектами, указывающими на то, что ближайшее октаэдрическое окружение не является идеальным. $Cs Sb Te_2$ имеет более низкосимметричную структуру со сверхструктурными линиями по сравнению с $Li Sb Te_2$ и $Na Sb Te_2$.

Близость спектров ЯГР для всех трех соединений и свидетельствует о существовании ближнего порядка в расположении Sb и щелочного металла, занимающих одну кристаллографическую позицию в структуре $NaCl$, а также, возможно, о незначительном смещении атомов из позиций идеализированной структуры.

На основании полученных значений химических сдвигов для ^{121}Sb и ^{125}Te можно сделать вывод, что характер химической связи в $Me^I Sb Te_2$ при переходе от $Li \rightarrow Cs$ существенно не меняется (увеличение ионности связи $Me^I - Te$ незначительное).

б) Вторая часть заключительной главы посвящена описанию физико-химических свойств полученных соединений $Me^I Sb Te_2 (Se_2)$. В табл. 2 приведены температуры плавления, пикнометрическая плотность, кристаллическая структура, удельная электропроводность, энергия термической активации проводимости, коэффициент термоэдс и тип проводимости соединений $Me^I Sb Te_2 (Se_2)$.

Соединения $Me^I Sb Te_2$ являются полупроводниками р-типа с небольшими энергиями активации проводимости. Электрические параметры в подгруппе теллура меняются в пределах одного порядка. Как показало изучение спектров ЯГР, ближайшее окружение Sb и Te , а также природа химической связи в $Me^I Sb Te_2$ изменяются незначительно.

Температурная зависимость электропроводности соединений $Me^I Sb Te_2 (Se_2)$ имеет типичный полупроводниковый характер, то есть для них наблюдается свойственная полупроводникам экспоненциальная зависимость электропроводности от температуры.

Знак носителей тока в исследуемых веществах определен по знаку термоэдс. Полученные соединения являются полупроводниками р-типа.

Дана характеристика всего класса соединений $Me^I Sb C_2^{VI}$

Таблица 2

Соединения	t пл. °C	ρ пикн. г/см ³	Кристаллическая структура	σ , ом ⁻¹ ·см ⁻¹	E_{α} , эВ	α , град	Тип проводимости
RbSbSe ₂	420	4,66	Тригональная, (P1) $\alpha = 6,680$; $\beta = 6,744$, $c = 12,792$ А, $\alpha = 102,65^\circ$, $\beta = 99,46^\circ$, $\gamma = 104,64^\circ$.	$6 \cdot 10^{-6}$	1,55	xx)	P
CsSbSe ₂	442	4,92	Ромбическая $\alpha = 7,226$; $\beta = 15,110$; $c = 10,153$ А.	$2 \cdot 10^{-7}$	1,70	xx)	P
LiSbTe ₂	668	5,72	Куб. тип NaCl ^o $\alpha = 6,051$ А	0,6	0,13	400	P
NaSbTe ₂	637	5,20	Куб. тип NaCl ^o $\alpha = 6,345$ А	1,4	0,45	200	P
RbSbTe ₂	455 ^ж /	5,10	Моноклинная, произ- водная от NaCl	0,4	0,33	220	P
CsSbTe ₂	450	5,34	Моноклинная, произ- водная от NaCl	0,3	0,43	115	P

*) Плавится с разложением

xx) порядки 10³

(где Me^I - щелочной металл, $C - S, Se, Te$). Отмечается, что эти соединения обладают широким диапазоном свойств, изменяющихся от значений, характерных для полупроводников с большой шириной запрещенной зоны до значений, характерных для узкозонных полупроводников. Соединения $Me^I Sb S_2$ являются фоточувствительными. $Me^I Sb Te_2$ имеют большие α при небольших сопротивлениях и могут представлять интерес как термоэлектрические материалы.

Наблюдается определенная корреляция в электрических свойствах при переходе от $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ (электропроводность увеличивается на 4-6 порядков, уменьшается энергия активации проводимости.)

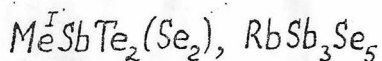
Предполагается, что одной из причин такой закономерности является изменение характера химической связи в соединениях $Me^I Sb C_2^V$ при переходе от $S \rightarrow Se \rightarrow Te$.

ВЫВОДЫ

1. Методом непосредственного синтеза из элементов впервые получены полупроводниковые соединения $Me^I Sb Te_2$ (Me^I - щелочной металл), $Rb Sb Se_2$, $Cs Sb Se_2$.

2. При исследовании методами ДТА и РФА систем $Me^I Te - Sb_2 Te_3$, $Rb_2 Se - Sb_2 Se_3$, $Cs_2 Se - Sb_2 Se_3$ найдено одиннадцать новых соединений: $Li Sb Te_2$, $Na Sb Te_2$, $Rb Sb Te_2$, $Cs Sb Te_2$, $Na_3 Sb Te_3$, $K_3 Sb Te_3$, $Rb Sb Se_2$, $Rb Sb_3 Se_5$, $Cs Sb Se_2$, $Cs_3 Sb_5 Se_9$, $Cs Sb_3 Se_5$.

Соединения $Li Sb Te_2$, $Na Sb Te_2$, $Cs Sb Te_2$, $Rb Sb Se_2$, $Cs Sb Se_2$, $Cs_3 Sb_5 Se_9$, $Cs Sb_3 Se_5$ плавятся конгруэнтно при температурах 668, 637, 450, 420, 442, 450, 455, °C соответственно. $Rb Sb Te_2$, $K_3 Sb Te_3$, $Rb Sb_3 Se_5$ имеют инконгруэнтный характер плавления ($t_{\text{разл.}}$ 455, 550, 405 °C соответственно). $Na_3 Sb Te_3$ существует в твердой фазе ниже 430°C. Для всех соединений типа



пикнометрическим методом изме-

рены плотности.

3. Определены области твердых растворов в системах $Me_2^I Te - Sb_2 Te_3$ на основе соединений $Me^I Sb Te_2$ и $Sb_2 Te_3$, а также на основе $RbSb_3 Se_5$. На основании полученных данных сделано предположение об односторонней области гомогенности у $Me^I Sb Te_2$.

4. Методами ДТА и РФА изучена диаграмма состояния тройной системы $Na - Sb - Te$, на основании результатов ^{полученных для} семи внутренних разрезов, построена поверхность ликвидуса системы и изучены фазовые отношения в солидусной области этой системы.

5. Характерной особенностью тройной системы $Na - Sb - Te$ является наличие двух тройных соединений: $Na Sb Te_2$, плавящегося конгруэнтно и $Na_3 Sb Te_3$, образующегося в твердой фазе. Найдена значительная область расслаивания внутри системы в полях первичной кристаллизации $Na Sb Te_2$ и Sb . Обсуждено изменение характера взаимодействия в тройных системах $Na - Sb - C^{VI}$ при замене халькогена от S к Te .

6. Установлено, что $Li Sb Te_2$ и $Na Sb Te_2$ имеют кубическую гранецентрированную структуру типа $NaCl$ с параметром элементарной ячейки $\alpha = 6,051 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $\alpha = 6,345 \pm 0,001 \text{ \AA}$ соответственно.

Показано, что $RbSbTe_2$ и $CsSbTe_2$ изоструктурны, определены параметры моноклинных субъячеек этих соединений.

7. Показано, что $RbSbSe_2$ изоструктурен $RbSbS_2$, определены параметры ячейки: $\alpha = 6,680 (2)$; $\beta = 6,744 (2)$; $c = 12,792 (4) \text{ \AA}$; $\alpha = 102,65 (3)^\circ$, $\beta = 99,46 (3)^\circ$; $\gamma = 104,64 (3)^\circ$; $Z = 4$, пр. гр. $P1$.

8. Методом порошка найдено, что $RbSb_3Se_5$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами $\alpha = 23,09$ (3); $b = 4,023$ (1); $c = 11,38$ (2) Å; $Z = 4$, пр. гр. $Pnma$.

9. Найдено, что $CsSbSe_2$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами: $\alpha = 7,226$ (2); $b = 15,110$ (3); $c = 10,153$ (3) Å, $Z = 8$.

10. Проведено мессбауэровское изучение теллуровых соединений $Me^I SbTe_2$. На основании полученных данных сделан вывод о существовании ближнего порядка в расположении атомов Sb и щелочного металла, занимающих одну кристаллографическую позицию в фазах со структурой $NaCl$, а также, возможно, и смещение атомов из позиции идеализированной структуры.

11. Изучены температурные зависимости электропроводности соединений типа $Me^I SbTe_2(Se_2)$, определены значения термической энергии активации, термо-э.д.с. и показано, что все они являются полупроводниками p-типа.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. В.Б.Лазарев, Н.В.Салов, С.И.Беруль, Н.А.Мошалкова, Тезисы докладов Всесоюзного совещания по химии твердого тела, г.Свердловск, ч.4, 5 (1975)

2. Л.М.Ковба, В.Б.Лазарев, Н.А.Мошалкова, А.В.Салов. Тезисы докладов Всесоюзного совещания по химии твердого тела, г.Свердловск, ч.4, 70 (1975)

3. Л.М.Ковба, В.Б.Лазарев, Н.А.Мошалкова, А.В.Салов. Ж.Неорган. химии, 21, 1569 (1976)

4. Л.М.Ковба, В.Б.Лазарев, Н.А.Мошалкова, А.В.Салов. Ж.Неорган. химии, 23, 502 (1978)

5. Л.М.Ковба, В.Б.Лазарев, Н.А.Мошалькова, А.В.Салов.
Ж.Неорган. химии, 23, 774 (1978)

Т-12777 от 4/7-1978 г.

Зак.1859

Тир.150

Типография ХОЗО Госплана СССР