

На правах рукописи

Харитонцев Владимир Борисович

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ
Ln – Ln₂Se₃ (Ln = Pr, Nd, Sm, Y, Er) И СВОЙСТВА ФАЗ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Тюмень – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Андреев Олег Валерьевич

Официальные оппоненты: **Жихарева Ирина Георгиевна**
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Тюменский
государственный нефтегазовый университет»,
профессор кафедры общей и физической
химии

Прибыльский Николай Юрьевич
кандидат химических наук, доцент,
ООО «СЕВЕРПРОМ ИНВЕСТ», директор

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии твердого
тела Уральского отделения Российской
академии наук

Защита состоится «24» декабря 2013 года в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.274.11 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, аудитория 410.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан «22» ноября 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Нестерова Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Селениды редкоземельных металлов (РЗМ) перспективны как соединения, проявляющие разнообразные полупроводниковые свойства. Селениды РЗМ составов Ln_3Se_4 , Ln_2Se_3 со структурой типа Th_3P_4 представляют интерес как возможные высокотемпературные термоэлектрические материалы. В пределах твердого раствора (ТР) $\text{Ln}_3\text{Se}_4 - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ возможно регулировать концентрацию носителей заряда и получать составы с максимальным значением термоэлектрической добротности. В SmSe при действии гидростатического давления происходит изоструктурный фазовый переход типа $\text{NaCl} - \text{NaCl}$, сопровождающийся изменением физических свойств [1].

Фазовые диаграммы систем $\text{Ln} - \text{Ln}_2\text{Se}_3$, в которых сконцентрированы все основные данные по составам, структуре селенидов РЗМ, изучались эпизодически. Построены фазовые диаграммы для систем $\text{LnSe} - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ (Gd , Tb , Dy) [2] и спрогнозированы типы фазовых диаграмм систем $\text{LnSe} - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ для всего ряда РЗМ [2]. Первая группа систем $\text{LnSe} - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Pr , Nd , Sm) с образованием непрерывного ТР между фазами Ln_3Se_4 и Ln_2Se_3 со структурой Th_3P_4 и эвтектикой между фазами LnSe и Ln_3Se_4 . Вторая группа систем $\text{LnSe} - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$, Tb , Dy) эвтектического типа без образования фазы Ln_3Se_4 . Данные по типу фазовой диаграммы системы $\text{ErSe} - \text{Er}_2\text{Se}_3$ противоречивы, имеются данные по образованию фазы Er_3Se_4 [2], а также отсутствию данной фазы [3]. Данные, представленные в литературе для других фазовых диаграмм систем $\text{Ln} - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$), в основном получены в 1960 – 1970 годы, эпизодичны и неоднозначны.

Построение фазовых диаграмм систем $\text{Ln} - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$, Nd , Sm , Y , Er) позволяет установить закономерности фазовых равновесий в системах $\text{Ln} - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$).

Основным методом получения селенидов РЗМ является синтез из элементов редкоземельных металлов и селена. В связи с существованием в системах нескольких селенидных фаз LnSe , Ln_3Se_4 , Ln_2Se_3 , LnSe_2 шихта после ампульного этапа синтеза часто многофазна. Актуально установить зависимость фазового состава образцов от исходного соотношения компонентов $\text{Ln} : \text{Se}$ в шихте и условий термической обработки шихты, определить температурные интервалы взаимодействия РЗМ с селеном.

Цель работы состоит в построении фазовых диаграмм систем $\text{Ln} - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$, Nd , Sm , Y , Er), в определении фазового состава образцов, полученных в закрытой системе из редкоземельного металла и селена, в зависимости от соотношения $\text{Ln} : \text{Se}$ и температурных режимов обработки образцов.

Задачи исследования:

1. Определение температурных интервалов взаимодействия РЗМ с селеном в закрытой системе (вакуумированная и запаянная кварцевая ампула). Установление влияния исходного состава шихты (соотношение $\text{Ln} : \text{Se}$) и температуры обработки на фазовый состав образцов.

2. Определение формы, размера, зеренной структуры частиц селенидов неодима и иттрия после ампульного этапа получения шихты.

3. Изучение методами физико-химического анализа фазовых равновесий в системах $\text{Ln} - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$, Nd , Sm , Y , Er) и построении фазовых диаграмм

систем. Определение энтальпий фазовых превращений в системе $YSe - Y_2Se_3$. Установление закономерностей изменения фазовых диаграмм систем $Ln - Ln_2Se_3$ ($Ln = La - Lu$) в ряду редкоземельных элементов.

4. Изучение электрофизических свойств твердого раствора $Sm_3Se_4 - Sm_2Se_3$ со структурой Th_3P_4 , образцов систем $Ln - Ln_2Se_3$.

Научная новизна. В системах $LnSe - Ln_2Se_3$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Y, Er$) выделено 2 основных типа фазовых диаграмм. Фазовые диаграммы систем $LnSe - Ln_2Se_3$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) качественно подобны. Образуются конгруэнтно плавящиеся соединения: $LnSe$ ($PrSe, T_{пл} = 2390 \pm 50$ К; $NdSe, T_{пл} = 2350$ К; $SmSe, T_{пл} = 2400$ К), Ln_3Se_4 ($Pr_3Se_4, T_{пл} = 2260$ К; $Nd_3Se_4, T_{пл} = 2250$ К; $Sm_3Se_4, T_{пл} = 2250$ К), Ln_2Se_3 ($Pr_2Se_3, T_{пл} = 2110$ К; $Nd_2Se_3, T_{пл} = 2140$ К; $Sm_2Se_3, T_{пл} = 2150$ К). Между фазами $LnSe$ и Ln_3Se_4 образуется эвтектика. Ликвидус – солидусная область системы $Ln_3Se_4 - Ln_2Se_3$ I – го типа по классификации Розебома.

Фазовые диаграммы систем $LnSe - Ln_2Se_3$ ($Ln = Y, Er$) эвтектического типа с конгруэнтно плавящимися соединениями: $LnSe$ ($YSe, T_{пл} = 2390$ К; $ErSe, T_{пл} = 2310$ К) и Ln_2Se_3 ($Y_2Se_3, T_{пл} = 1780$ К; $Er_2Se_3, T_{пл} = 1990$ К). Твердые растворы $Y_{1-x}Se_{1-y}, Er_{1-x}Se_{1-y}$, в которых на зависимостях $a - x, H - x$ и на линии ликвидуса имеется сингулярная точка, рассмотрены как двухсторонние ТР на основе соединений дальтонидного типа YSe и $ErSe$. Обнаружен полиморфный переход в фазе $Y_2Se_3, T = 1595 \pm 5$ К; $\Delta H = 4 \pm 0,4$ кДж/моль. Системы $Ln - LnSe$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Y, Er$) эвтектического типа с положением эвтектики в интервале 2 – 5 ат. % Se.

Температурные интервалы взаимодействия РЗМ с селеном в закрытой системе, нагреваемой со скоростью 10 К/мин, коррелируют с энергиями ионизации РЗМ: 620 – 750 К ($Pr, E_{ион} = 5,42$ эВ), 620 – 870 К ($Nd, E_{ион} = 5,49$ эВ), 580 – 870 К ($Sm, E_{ион} = 5,63$ эВ), 620 – 920 К ($Er, E_{ион} = 6,10$ эВ), 720 – 1170 К ($Y, E_{ион} = 6,21$ эВ). Взаимодействие Yb с селеном (при 580 – 620 К), протекающее по типу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, коррелирует с высоким парциальным давлением паров иттербия. В частицах шихты образуются слои селенидных фаз: $Ln, LnSe, Ln_3Se_4, Ln_2Se_3, LnSe_2$, следование которых подобно фазовым равновесиям в системах $Ln - Se$.

В изотермических режимах термообработки преимущественно образуются фазы: 770 К – $LnSe_2$ (до 100%); 1170 К – $LnSe_{2-x}$ (до 100%), Ln_2Se_3 (до 100%), Ln_3Se_4 ($Pr_3Se_4, Nd_3Se_4, Sm_3Se_4$ до 100%), $LnSe$ (33 – 54%, $YbSe$ до 100%).

Зеренная структура порошков фаз $NdSe, Nd_3Se_4, Nd_2Se_3$ подобна. Зерна фаз (1 – 2 мк × 2 – 7 мк) образуют губчатую структуру агломератов (от 15 до 100 мк). Частицы фаз YSe, Y_2Se_3 (10 – 100 мк) состоят из плотно сросшихся зерен (2 – 7 мк).

Практическая значимость. Подобраны условия термической обработки шихты из РЗМ и селена в закрытой системе, обеспечивающие максимальный выход селенидов РЗМ заданного состава. Последовательная термическая обработка шихты при 770 К, 1170 К приводит к образованию фаз Ln_2Se_3 (до 100%), Ln_3Se_4 (до 100%), $YbSe - 100\%$. Фаза $LnSe_2$ образуется в гомогенном состоянии при 770 К (отжиг 480 ч). Для наиболее полного термического разложения фаз $YSe_2, ErSe_2$ необходимы отжиги шихты при 1500 – 1700 К. Для получения фазы Y_2Se_3 необходимы длительные отжиги выше температуры

термической диссоциации полиселенидных фаз. Шихта исходного состава $1Ln : 1Se$ после ампульного этапа остается многофазной и должна быть подвергнута высокотемпературной обработке.

Данные по фазовым равновесиям в системах $Ln - Se$ позволяют выбирать условия получения образцов заданных составов в спеченном и литом состояниях. Установленный характер и температуры плавления соединений $LnSe$, Ln_3Se_4 , Ln_2Se_3 явились основой для получения образцов соединений при направленной кристаллизации из расплава. Систематизированные данные по фазовым диаграммам систем $Ln - Ln_2Se_3$ являются справочным материалом.

Определены значения удельного сопротивления и термоэдс образцов твердого раствора $Sm_3Se_4 - Sm_2Se_3$ в интервале температур от 300 до 560 К. При температуре горячей зоны 560 К и различием температур 130 К между торцами образца создается термоэдс равная 0,04 В. Исходя из температурных зависимостей сопротивления и термоэдс, выделены составы $SmSe_{1,4} - SmSe_{1,47}$, для которых оценена термоэлектрическая добротность. Определены значения удельного сопротивления образцов из области твердого раствора на основе YSe .

На защиту выносятся:

1. Фазовые диаграммы систем $Ln - Ln_2Se_3$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Y, Er$). Закономерности изменения фазовых диаграмм систем $Ln - Ln_2Se_3$ ($Ln = La - Lu$). Физико-химическая природа твердых растворов на основе фаз YSe , $ErSe$, энтальпии фазовых превращений в системе $YSe - Y_2Se_3$.

2. Фазовый состав образцов взаимодействия РЗМ с селеном в закрытой системе в зависимости от соотношения $Ln : Se$ и температурных режимов обработки шихты. Форма и размер зерен шихты селенидов неодима, иттрия после ампульного этапа синтеза.

3. Температурные интервалы взаимодействия РЗМ с селеном при нагревании в закрытой системе и их корреляция с характеристиками РЗМ.

4. Электрофизические свойства образцов твердого раствора $Sm_3Se_4 - Sm_2Se_3$ со структурой типа Th_3P_4 , твердого раствора на основе YSe .

Достоверность результатов. Образцы систем изучены комплексом методов физико-химического анализа. Образцы в системах получены в литом или спеченном состояниях. Образцы в процессе отжига доведены до равновесного состояния. Фазовые диаграммы систем $Ln - Ln_2Se_3$ построены из принципа согласованности результатов независимых методов физико-химического анализа.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы представлены на VII семинаре СО РАН – УрО РАН "Термодинамика и материаловедение" (Новосибирск, 2 – 5 февраля 2010 г.); Всероссийской научной конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 6 – 10 февраля 2012 г.); Всероссийской научной конференции с международным участием «Первый Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 9 – 13 июля 2012 г.); на VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2 – 5 апреля 2013 г.); Всероссийской научной конференции с международным участием «X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу» (Самара, 1 – 5 июля 2013 г.).

Публикации. Основные результаты исследований представлены в 9 публикациях, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «САПОиН» при финансовой поддержке НИР государственного задания (шифр 3.3763. 2011 (7-12)), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» № 14.В37.21.1184 при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (125 источника), приложения. Работа изложена на 165 страницах, включает 89 рисунков и 28 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, научная новизна, практическая значимость работы, выделены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе обобщены литературные данные по фазовым равновесиям в системах $\text{LnSe} - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) по структурам и свойствам образующихся соединений.

Во второй главе описаны методы физико-химического анализа, применяемые к изучению систем. Образцы в системах $\text{Ln} - \text{Se}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}, \text{Er}$) получались ампульным методом из РЗМ и селена. Образцы после взаимодействия сплавляли в графитовых и танталовых тиглях на установке токов высокой частоты (ТВЧ). Каждый образец трижды расплавлялся и охлаждался, расплав выдерживался в течение 2 минут. Отжигались образцы на установке ТВЧ при температуре 1770 К в течение 20 минут и в муфельных печах, в запаянных и вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 770 К и 1170 К.

Методы физико-химического анализа (ФХА). Рентгенофазовый анализ (РФА) применялся для определения фазового состава образцов, идентификации фаз, определения кристаллохимических параметров элементарной ячейки (э.я.). Применяли дифрактометры ДРОН – 6, ДРОН – 7. Для идентификации фаз и расчета параметров э.я. кристаллической решетки использовались программные комплексы Serch Match и PDWin 4.0.

Микроструктурный и дюрометрический анализы (МСА и ДМА). Микроструктурный анализ применялся для определения последовательности кристаллизации фаз, установления положения эвтектического состава, размерных и цветовых характеристик зерен. Дюрометрический анализ применялся для установления микротвердости фаз, положения границ областей гомогенности, идентификации фаз. Применялся микроскоп МЕТАМ ЛВ–31, микротвердомер ПМТ–3М.

Визуально-политермический анализ (ВПТА) использовался для определения температуры плавления индивидуальных тугоплавких соединений, установления положений линий солидус и ликвидус, определения характера плавления образцов. Установка ВПТА спроектирована и собрана в Тюменском государственном университете на кафедре физической и неорганической химии.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) использовался для установления начала и конца тепловыделения – теплопоглощения при взаимодействии элементов в запаянной кварцевой ампуле. Установка ДТА –

1М спроектирована и собрана в Тюменском государственном университете на кафедре физической и неорганической химии.

Синхронный термический анализ (СТА) использовался для установления температуры эвтектического плавления, построения линий ликвидус и солидус, установления фазовых переходов, определения величин энтальпий плавления фаз и энтальпий полиморфных переходов. Анализ образцов проводили на установке STA 449 по стандартным методикам.

Измерение электрофизических свойств образцов проводилось на установке, спроектированной и собранной в Тюменском государственном университете на кафедре физической и неорганической химии. Для измерения свойств использовались образцы в литом или спрессованном состоянии.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) использовалась для исследования поверхности, формы и размера частиц образцов. Использовался растровый электронный микроскоп JEOL JSM – 6510LV.

Термодинамический анализ экспериментально построенных фазовых диаграмм систем проводился для оценки теплот плавления селенидных фаз. Из коэффициентов регрессии линеаризованной формы уравнения Ван-Лаара определяли теплоту плавления образующихся в системах фаз.

В третьей главе определены температурные интервалы взаимодействия РЗМ с селеном, определены составы фаз, образующихся в результате взаимодействия РЗМ с селеном при термической обработке шихты при 770 К (400 ч), 1170 К (100 ч). При нагревании ампул, содержащих РЗМ и селен, взаимодействие элементов с заметной скоростью (проявление экзоэффектов на ДТА зависимостях) начинает протекать при 580 К (Sm), 620 К (Pr) и 620 К (Er) (рис. 1). Скорость образования селенидных фаз отражается на термограммах в виде экзоэффектов и зависит от природы РЗМ, условий термической обработки шихты, дисперсности, удельной поверхности стружки РЗМ. Температурные интервалы взаимодействия элементов, общий характер тепловых эффектов воспроизводится в параллельных синтезах.

Тепловые эффекты взаимодействия металлических иттербия и самария с селеном проявляются при наименьших температурах: Yb (580 К), Sm (580 К) по сравнению с другими РЗМ: Pr (620 К), Nd (620 К), Er (620 К), Y (720 К). Результат коррелирует с более высоким давлением пара над металлами Yb (1000 К – $5,49 \times 10^{-1}$ мм рт. ст.), Sm (1000 К – $9,7 \times 10^{-2}$ мм рт. ст.) по сравнению с другими РЗМ: Nd (1000 К – $8,5 \times 10^{-9}$ мм рт. ст.), Y (1000 К – $\approx 10^{-10}$ мм рт. ст.) [4].

Температурные интервалы проявления экзоэффектов при взаимодействии РЗМ с селеном: 620 – 750 К (Pr), 620 – 870 (Nd), 580 – 870 К (Sm), 620 – 920 К (Er), 720 – 1170 (Y), 580 – 620 К (Yb) коррелируют с потенциалами ионизации РЗМ [5] (табл. 1), по мере возрастания которых увеличиваются температурные интервалы взаимодействия элементов, максимум экзоэффектов смещается в более высокие температуры (табл. 1, рис. 1). Празеодим и иттербий взаимодействуют с селеном по типу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Взаимодействие протекает в узком температурном интервале и сопровождается исчезновением в ампуле интенсивных паров газообразного селена. Реакция между иттербием и селеном протекает при более низкой температуре, чем при участии празеодима, что также

коррелирует с наибольшим значением давления пара над иттербием [4]. За счет выделяющегося тепла при протекании СВС температура в ампуле повышается на 200 – 400 К выше температуры печи. Протекание СВС приводит к увеличению выхода фаз, состав которых задан исходным соотношением элементов.

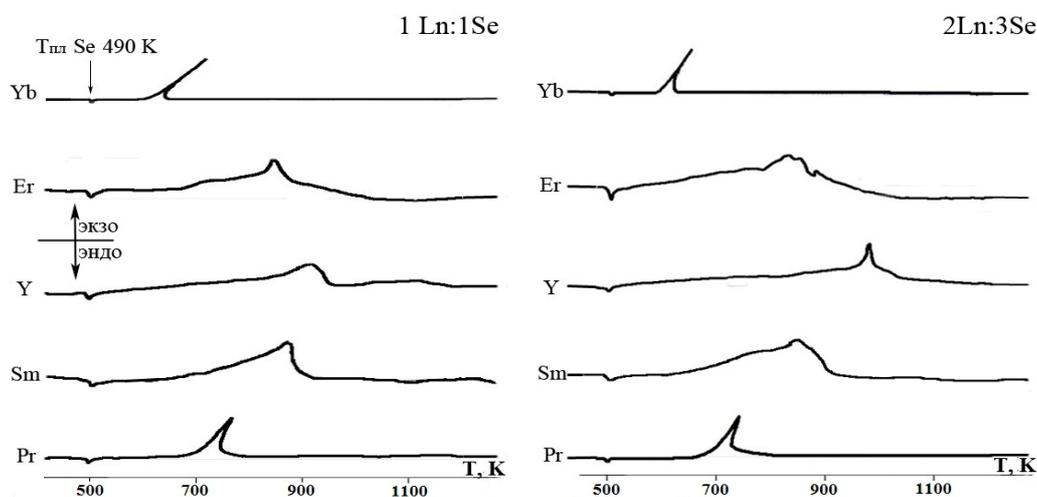


Рис. 1. Дифференциальные термические зависимости взаимодействия РЗМ с селеном для исходных соотношений 1Ln:1Se, 2Ln:3Se в интервале 298–1420 К, скорость нагрева 10К/мин. Масса навесок веществ 0,2 г находилась в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле объемом 0,3 см³.

Таблица 1

Характер взаимодействия РЗМ с селеном

РЗМ	Потенциал ионизации, эВ		Температурные интервалы взаимодействия элементов по данным ДТА, К		Характер взаимодействия элементов	Фазовый состав образцов* после нагревания до 1270 К	
	E ₁	E ₂				1:1	2:3
Pr	5,42	10,55	620–750	≈ 130	Типа СВС	PrSe–74% Pr ₃ Se ₄ –13% Pr _{мет} –13%	Pr ₂ Se ₃
Nd	5,49	10,72	620–870	≈ 250	Диффузия компонентов через слои селенидных фаз	NdSe–54% Nd ₃ Se ₄ –23% Nd _{мет} –23%	Nd ₂ Se ₃
Sm	5,63	11,07	580–870	≈ 290	Диффузия компонентов через слои селенидных фаз	SmSe–60% Sm ₃ Se ₄ –20% Sm _{мет} –20%	Sm ₂ Se ₃
Er	6,10	11,93	620–920	≈ 300	Диффузия компонентов через слои селенидных фаз	Er ₂ Se ₃ –60% Er _{мет} –40%	Er ₂ Se ₃ –11% ErSe ₂ –45% Er _{мет} –44%
Y	6,22	12,24	720–1170	≈ 450	Диффузия компонентов через слои селенидных фаз	YSe–68% YSe ₂ –16% Y _{мет} –16%	Y ₂ Se ₃ –68% YSe ₂ –16% Y _{мет} –16%
Yb	6,25	12,18	580–620	≈ 40	Типа СВС	YbSe	Yb ₂ Se ₃

*Состав выражен в моль. %

Взаимодействие Pr, Nd, Sm, Y, Er, Yb с селеном приводит к образованию в частицах слоев селенидных фаз (рис. 2). Последовательность слоев фаз соответствует фазовым равновесиям в системах Ln – Ln₂Se₃: Ln, LnSe, Ln₃Se₄, Ln₂Se₃. Образовавшиеся слои селенидных фаз следует рассматривать как затрудняющий слой. В образцах, содержащих Pr, Nd, Y, Er, после охлаждения имелся непрореагировавший металл (табл. 1). При температуре 770 К преимущественно образуется фаза LnSe₂ (табл. 2).

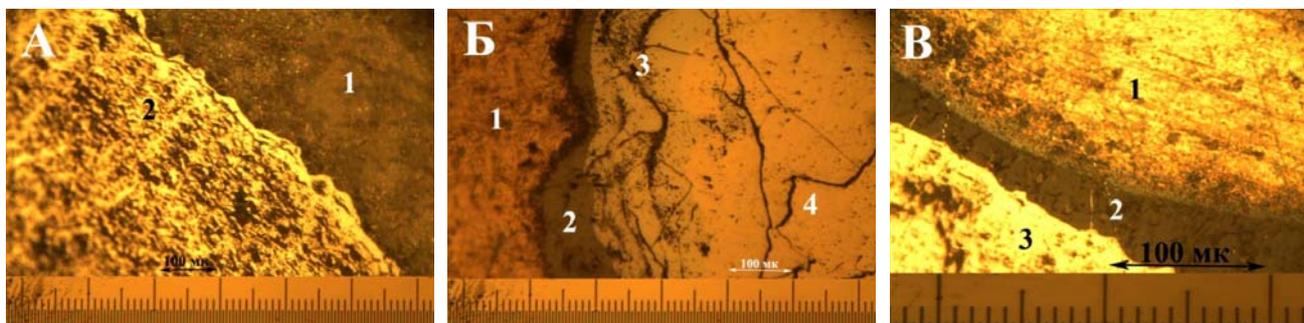


Рис. 2. Фотографии слоев селенидных фаз, образующихся при взаимодействии РЗМ с Se. А – Nd, нагрев до 770 К 1 – Nd; 2 – NdSe₂; Б – Sm, нагрев до 1270 К. 1 – Sm; 2 – SmSe; 3 – твердый раствор Sm₃Se₄ – Sm₂Se₃; 4 – SmSe₂; В – Y, нагрев до 1270 К. 1 – Y; 2 – YSe; 3 – Y₂Se₃.

Фазовый состав образцов, взаимодействия редкоземельных металлов с селеном после температурной обработки при 770 К (400 ч), 1170 К (100 ч). Для установления состава фаз, получаемых в изотермических условиях термообработки шихты, выбраны температуры 770 К и 1170 К. При 770 К все РЗМ уже активно взаимодействуют с селеном, при 1070 К большая часть селена уже вступила в химическое взаимодействие с металлом.

В образцах составов 1Ln:1Se, 3Ln:4Se, 2Ln:3Se, отожженных при 770 К (400 ч), в продуктах взаимодействия присутствует фаза LnSe₂ в количестве от 40 до 100% (табл. 2).

Образование фазы LnSe₂ соответствует правилу Ле Шателье. На первых стадиях синтеза из-за избытка в ампуле паров селена образуется та фаза, которая в наибольшей степени уменьшает давление пара селена, каковой является фаза LnSe₂.

При нагреве в запаянной ампуле исходной шихты 1Sm : 2Se до 770 К в ампуле имеется расплав селена ($T_{пл}Se = 490\text{ К}$; $T_{кип}Se = 958\text{ К}$). Равновесное давление паров селена в ампуле, вычисленное по эмпирической формуле $\lg P = 8,2354 - 5011/T$, составляет при 770 К 0,233 мм рт. ст. [4]. В ампуле объемом 10 мл при массе навески 1Sm : 2Se 10 г давление 0,233 мм рт. ст. в расчете на состав пара Se₂ обеспечивает нахождение в газовой фазе $7,61 \cdot 10^{-6}$ г Se.

Для исходной шихты 1Sm : 2Se вступление селена в химическое взаимодействие с самарием при всех температурах экспериментов 770 К, 1070 К, 1270 К приводит к образованию однородной по данным РФА фазы SmSe₂. При температуре обработки 770 К (480 ч) в образцах с соотношением Ln : Se = 1 : 1; 3 : 4 (табл. 2) одновременно присутствуют диселениды LnSe₂ и РЗМ: Pr, Nd, Sm, Y, Er.

Фазовый состав продуктов взаимодействия РЗМ с селеном при 770 и 1170 К

Ln:Se	РЗМ	Температуры синтеза и последующего отжига	
		770 К (480 ч.)	1170 К (100 ч.)
1 : 1	Pr	PrSe–60%; PrSe ₂ –20%; Pr–20%	PrSe–54%; Pr ₃ Se ₄ –23%; Pr–23%
	Nd	NdSe–50%; NdSe ₂ –25%; Nd–25%	NdSe–33%; Nd ₃ Se ₄ –33%; Nd–33%
	Sm	SmSe–50%; SmSe ₂ –25%; Sm–25%	SmSe–33%; Sm ₃ Se ₄ –33%; Sm–33%
	Y	Y ₂ Se ₃ –36%; YSe ₂ –24%; Y–40%	YSe–33%; Y ₂ Se ₃ –33%; Y–33%
	Er	ErSe–50%; ErSe ₂ –25%; Er–25%	ErSe–48%; Er ₂ Se ₃ –26%; Er–26%
	Yb	YbSe до 100%	YbSe до 100%
3 : 4	Pr	Pr ₃ Se ₄ –30%; PrSe ₂ –70%	Pr ₃ Se ₄ до 100%
	Nd	Nd ₃ Se ₄ –40%; NdSe ₂ –60%	Nd ₃ Se ₄ до 100%
	Sm	Sm ₃ Se ₄ –40%; SmSe ₂ –60%	Sm ₃ Se ₄ до 100%
	Y	Y ₂ Se ₃ –45%; YSe ₂ –30%; Y _{мет} –25%	YSe–20%; Y ₂ Se ₃ –70%; Y–10%
	Er	ErSe ₂ –66%; Er–33%	Er ₂ Se ₃ –50%; Er–50%
	Yb	YbSe–50%; Yb ₂ Se ₃ –50%	Yb ₃ Se ₄ –80%; Yb ₂ Se ₃ –20%
2 : 3	Pr	Pr ₂ Se ₃ –10%; PrSe ₂ –90%	Pr ₂ Se ₃ до 100%
	Nd	Nd ₂ Se ₃ –10%; NdSe ₂ –90%	Nd ₂ Se ₃ до 100%
	Sm	Sm ₂ Se ₃ –10%; SmSe ₂ –90%	Sm ₂ Se ₃ до 100%
	Y	Y ₂ Se ₃ –20%; YSe ₂ –40%; Y–40%	Y ₂ Se ₃ –80%; YSe ₂ –15%; Y _{мет} –5%
	Er	ErSe ₂ –75%; Er–25%	Er ₂ Se ₃ до 100%
	Yb	Yb ₂ Se ₃ до 100%	Yb ₂ Se ₃ до 100%
1 : 2	Pr	PrSe ₂ до 100%	PrSe _{2-x} до 100%; xSe
	Nd	NdSe ₂ до 100%	NdSe _{2-x} до 100%; xSe
	Sm	SmSe ₂ до 100%	SmSe _{2-x} до 100%; xSe
	Y	YSe ₂ до 100%	YSe _{2-x} до 100%; xSe
	Er	ErSe ₂ до 100%	ErSe _{2-x} до 100%; xSe
	Yb	Yb ₂ Se ₃ до 100%	Yb ₂ Se ₃ до 100%

Состав выражен в моль. %

Выделены две возможные причины, определяющие экспериментальный результат: термическая устойчивость фазы LnSe₂ при 770 К; низкая скорость диффузии паров селена к частицам РЗМ через образующиеся на поверхности частиц слои селенидных фаз (табл. 2, рис. 2).

При ампульном методе диселенид иттербия не получен, что согласуется с его образованием только при высоких давлениях [1]. Взаимодействие иттербия с селеном по типу СВС приводит уже при 770 К к образованию, по данным РФА, гомогенных фаз: YbSe, Yb₂Se₃.

При 1170 К фаза LnSe₂ становится термически неустойчивой. В ампулах с составом шихты 1Ln : 2Se, закаленных от 1170 К, присутствует элементарный селен, хотя на дифрактограммах проб образцов преимущественно зафиксированы рефлексы фаз LnSe₂. Состав полиселенида принят как LnSe_{2-x} (табл. 2), величина значения x – отклонение от стехиометрии зависит от массы навески и объема ампулы.

Парообразный селен, образующийся за счет термической диссоциации LnSe₂, вступает во взаимодействие с фазами LnSe, оставшимся РЗМ. За выбранное время термообработки при 1170 К 100 ч большинство фаз Ln₂Se₃, Ln₃Se₄ получены в однофазном состоянии по данным РФА. Образцы с соотношением компонентов 1 : 1 после отжига в течение 100 ч остаются многофазными. Образцы состоят из селенидных фаз: LnSe, Ln₃Se₄, Ln, стабильных при 1170 К. Фазы Ln₃Se₄ и РЗМ, взаимодействие которых должно

происходить, разделены затрудняющим слоем – фазой LnSe (рис. 2). Увеличение продолжительности отжига до 300 ч приводит к незначительному увеличению выхода фазы LnSe. Для достижения гомогенности образцов с соотношением элементов 1Ln : 1Se необходима стадия их высокотемпературной обработки.

После ампульного этапа синтеза зеренно-агломератная структура образовавшихся селенидных фаз NdSe, Nd₃Se₄, Nd₂Se₃ имеет подобные элементы. Образцы состоят из продолговато-овальных зерен с поперечным размером порядка 1 – 2 мкм и линейным размером в среднем 5 – 7 мкм, а также овальными зернами из сросшихся фрагментов размерами 3 – 10 мкм. Элементарные фрагменты образуют губчатую структуру с многочисленными внутренними полостями неправильной формы. Объединенные фрагменты формируют частицы образцов размерами от десяти до нескольких сотен микрон (рис. 3).

Частицы порошков фаз YSe, Y₂Se₃ подобны. Частицы состоят из округлых зерен размером от 2 мк и более. Агломераты состоят из плотно сросшихся зерен (2 – 7 мк). Размеры агломератов фаз в среднем 10 – 100 мк (рис. 3).

Однородная зеренная структура в различных ее участках коррелирует с фазовой однородностью полученных образцов по данным РФА. Непрореагировавшие частицы РЗМ для образца LnSe находятся в центре крупных агломератов с размерами до нескольких сотен микрон. Высокотемпературная обработка (1570 – 1770 К) обеспечит получение фаз LnSe в однофазном состоянии.

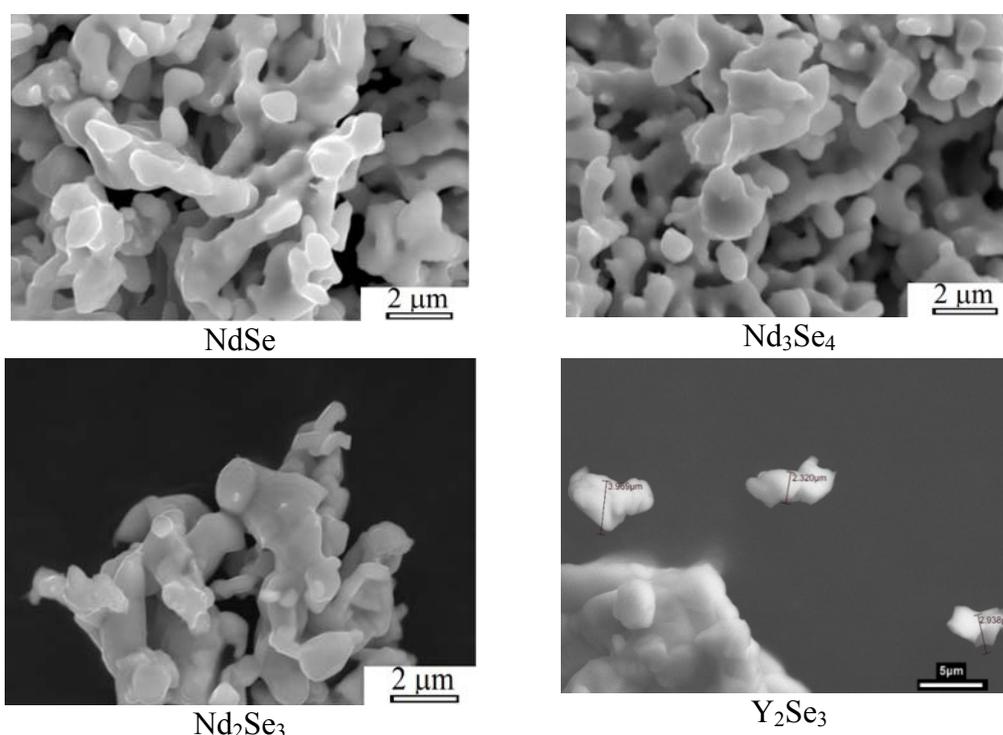


Рис. 3. Изображение частиц фаз, образующихся в результате взаимодействия неодима и иттрия с селеном после термической обработки при 1170 К. Растровый электронный микроскоп Jeol JSM – 6510LV.

В четвертой главе приведены данные по изучению фазовых равновесий в системах Ln – Ln₂Se₃ (Ln = Pr, Nd, Sm, Y, Er), по построению фазовых диаграмм систем Ln – Ln₂Se₃ (Ln = Pr, Nd, Sm). В системах LnSe –

Ln_2Se_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) образуются по три конгруэнтно плавящихся соединения: LnSe , Ln_3Se_4 , Ln_2Se_3 (рис. 4, табл. 3). Между фазами Ln_3Se_4 и Ln_2Se_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) образуется область твердого раствора со структурой типа Th_3P_4 . Линии солидуса и ликвидуса области $\text{Ln}_3\text{Se}_4 - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ не имеют точек соприкосновения и отнесены к первому типу по классификации Розебома.

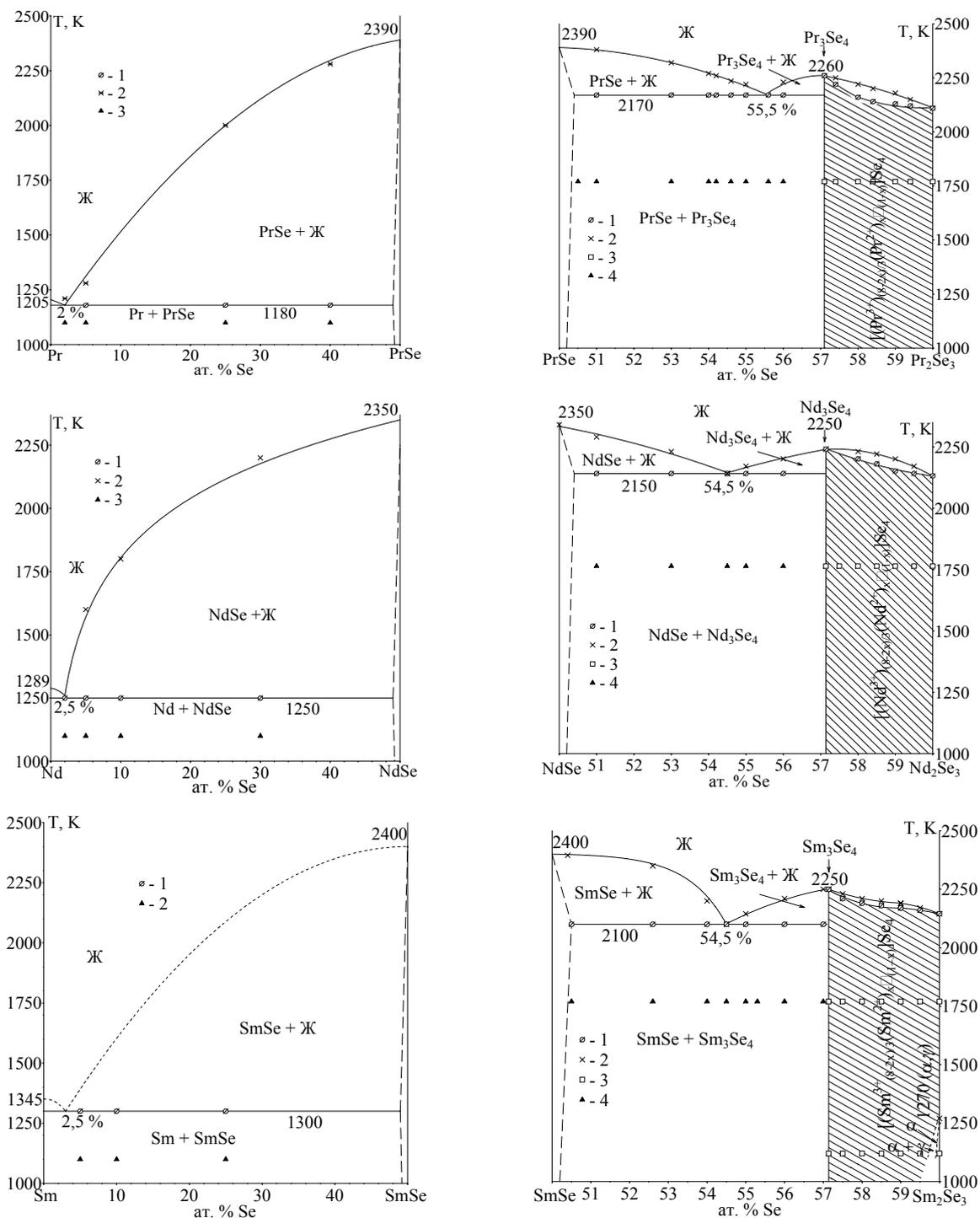


Рис. 4. Фазовые диаграммы систем Pr – PrSe, PrSe – Pr₂Se₃, Nd – NdSe, NdSe – Nd₂Se₃, Sm – SmSe, SmSe – Sm₂Se₃. Результаты – ВПТА: 1–начало плавления образца; 2–полный расплав образца; РФА: 3–двухфазный образец; 4–однофазный образец. Система Sm – SmSe: ВПТА: –начало плавления образца; РФА: 2–двухфазный образец.

Между фазами LnSe и Ln₃Se₄ (Ln = Pr, Nd, Sm) существует эвтектика с координатами: 55,5 ат. % Se, 2170 К (Pr); 54,5 ат. % Se, 2150 К (Nd); 54,5 ат. % Se, 2100 К (Sm). Установлен полиморфный переход фазы Sm₂Se₃: ромбическая структура типа Sb₂S₃ → кубическая структура типа Th₃P₄. Характеристики перехода: 1270 К; ΔH = 710 Дж/моль. Значение теплот плавления соединений LnSe и Ln₃Se₄ вычислены из ветви линии ликвидус от эвтектики LnSe + Ln₃Se₄ до фаз LnSe либо Ln₃Se₄ с применением линеаризованной формы уравнения Ван-Лаара (табл. 3).

Таблица 3

Физико – химические характеристики фаз LnSe, Ln₃Se₄, Ln₂Se₃

Фаза	Структурный тип	a (нм)	H (МПа)	T _{пл} (К)	ΔH _{пл} (кДж/моль) (вычисл.)
PrSe	NaCl	0,5942	2650	2390 ± 50	277
NdSe	NaCl	0,5903	3000	2350 ± 50	230
SmSe	NaCl	0,6200	2350	2400 ± 50	204
Pr ₃ Se ₄	Th ₃ P ₄	0,8900	4630	2260 ± 50	113
Nd ₃ Se ₄	Th ₃ P ₄	0,8874	5000	2250 ± 50	191
Sm ₃ Se ₄	Th ₃ P ₄	0,8925	3350	2250 ± 50	136
Pr ₂ Se ₃	Th ₃ P ₄	0,8890	6100	2110 ± 50	–
Nd ₂ Se ₃	Th ₃ P ₄	0,8860	5300	2140 ± 50	–
Sm ₂ Se ₃	Th ₃ P ₄	0,8815	5300	2150 ± 50	–

Образование в ТР γ – Sm₃Se₄ – Sm₂Se₃ фазы Sm₃Se₄ (1SmSe : 1Sm₂Se₃) следует рассматривать как результат заполнения структурных вакансий в фазе γ – Sm₂Se₃ (Sm₈□Se₁₂ □–структурная вакансия) ионами двухвалентного самария при образовании общей анионной подрешетки ионами селена. Увеличение параметра э.я. в области составов Sm₂Se₃ – Sm₃Se₄ коррелирует с заполнением катионных вакансий в Sm₈□Se₁₂ большими по размеру ионами rSm²⁺ (КЧ8) = 0,1270 нм, rSm³⁺ (КЧ8) = 0,1079 нм, что приводит к увеличению параметра э.я. от a = 0,8816 нм до a = 0,8924 нм Δa = 0,0108 нм (рис. 5).

В фазе PrSe празеодим имеет валентность III и подобное соединение рассматривается как Pr³⁺Se, имеющее свободный электрон. Увеличение параметра э.я. в области ТР Pr₃Se₄ – Pr₂Se₃ происходит за счет заполнения структурных вакансий такими же по размеру ионами Pr³⁺ и должно сопровождаться меньшим увеличением параметра э.я., чем в ТР с самарием. В системе Pr₃Se₄ – Pr₂Se₃ Δa = 0,0009 нм (рис. 5).

В области ТР Ln₃Se₄ – Ln₂Se₃ проявляются разнонаправленные отклонения от закона Вегарда. В системе Pr₃Se₄ – Pr₂Se₃ положительные Δ = 0,0001 нм, в системе Sm₃Se₄ – Sm₂Se₃ отрицательные Δ = 0,0006 нм. Большие отклонения в системе с самарием коррелируют с различием в ионных радиусах rSm²⁺ и rSm³⁺.

В ТР Ln₂Se₃ – Ln₃Se₄ действуют два симбатных фактора, вызывающих уменьшение микротвердости при изменении состава образцов от фаз Ln₂Se₃ к фазам Ln₃Se₄. Валентно насыщенные соединения Ln₂Se₃ имеют ионно-ковалентный вид химической связи.

Увеличение содержания в ТР формульных единиц LnSe приводит к постепенному проявлению металлической составляющей химической связи, что и должно вызывать уменьшение микротвердости. Также в области составов Ln₂Se₃ – Ln₃Se₄ происходит увеличение параметра э.я. Значение

микротвердости уменьшается по зависимости, близкой к линейной в ТР $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{Pr}_3\text{Se}_4$ от 6100 МПа до 4630 МПа, для $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{Sm}_3\text{Se}_4$ от 5300 МПа до 3350 МПа (рис. 5).

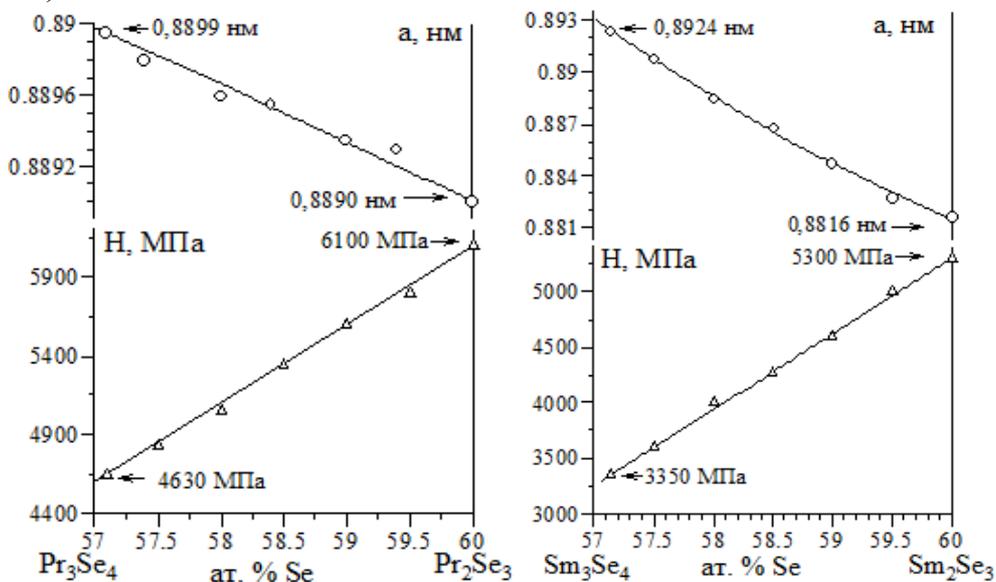


Рис. 5. Зависимости $a - x$; $H - x$ образцов из области твердых растворов $\text{Pr}_3\text{Se}_4 - \text{Pr}_2\text{Se}_3$ и $\text{Sm}_3\text{Se}_4 - \text{Sm}_2\text{Se}_3$ со структурой Th_3P_4 , отожженных при 1770 К.

Для образцов ТР $\text{Sm}_3\text{Se}_4 - \text{Sm}_2\text{Se}_3$ определено значение термоэдс в интервале температур от 300 – 570 К. Зависимость термоэдс от состава подтверждает природу твердого раствора. Коэффициент термоэдс закономерно уменьшается с увеличением в ТР от фазы Sm_2Se_3 к фазе Sm_3Se_4 частиц $(\text{SmSe})^e$, которые могут доносить дополнительные электроны.

Максимальный температурный коэффициент термоэдс имеет состав $\text{SmSe}_{1,5}$. В одинаковых условиях при температуре горячей зоны выше 470 К величина термоэдс закономерно уменьшается в ряду составов ТР от $\text{SmSe}_{1,5}$ к $\text{SmSe}_{1,33}$. При температуре горячей зоны 560 К и различии температур 130 К между противоположными торцами образца создается термоэдс равная 0,04 В.

Фазовые диаграммы систем $\text{YSe} - \text{Y}_2\text{Se}_3$, $\text{ErSe} - \text{Er}_2\text{Se}_3$ качественно подобны. В системах образуются по два конгруэнтно плавящихся соединения LnSe , Ln_2Se_3 (табл. 4, рис. 6). В системах на основе соединения LnSe образуется двухсторонний твердый раствор. На основе Ln_2Se_3 имеется ограниченный твердый раствор.

Таблица 4

Физико-химические характеристики фаз LnSe , Ln_2Se_3

Фаза	Структурный тип	a (нм)	b (нм)	c (нм)	H (МПа)	$T_{\text{пл}}$ (К)	$\Delta H_{\text{пл}}$ (кДж/моль) (вычисленное)
YSe	$\text{Y}_{0,75}\text{Se}$	1,1393			2650	2390 ± 50	37
ErSe	NaCl	0,5646			3000	2310 ± 50	73
Y_2Se_3	Sc_2S_3	1,146	0,817	2,438	5300	1780 ± 15	41
Er_2Se_3	Sc_2S_3	1,135	0,809	2,418	5300	1990 ± 50	43

Впервые при нахождении соединения $\text{Y}_2\text{Se}_{3-x}$ в поликристаллическом состоянии зафиксирован эндотермический эффект при температуре 1595 ± 5 К (1325°C); $\Delta H = 4 \pm 0,4$ кДж/моль. Высказано предположение, что фазовым

превращением является полиморфный переход в соединении Y_2Se_3 , что подтверждается понижением температуры его проявления в области ТР на основе Y_2Se_3 до температуры эвтектидного фазового превращения при 1545 К (табл. 5).

Таблица 5

Температуры и энтальпии фазовых превращений в системе $YSe - Y_2Se_3$

Состав образца ат. % Se	T^0C ; ΔH полиморфного перехода	ΔT^0C ; ΔH плавления первичных кристаллов фаз	T^0C ; ΔH плавления эвтектических кристаллов
57	–	(ТР YSe) 1352-1406 0C ; – 75 Дж/г	1352 0C ; – 22 Дж/г
57,5	1260 0C ; – 1,3 Дж/г	–	1358 0C ; – 43 Дж/г
58	1270 0C ; – 8,1 Дж/г	(ТР Y_2Se_3) 1352-1396 0C ; – 49 Дж/г	1353 0C ; – 28 Дж/г
59,5	1305 0C ; – 9,7 Дж/г	(ТР Y_2Se_3) 1408-1485 0C ; – 158 Дж/г	–

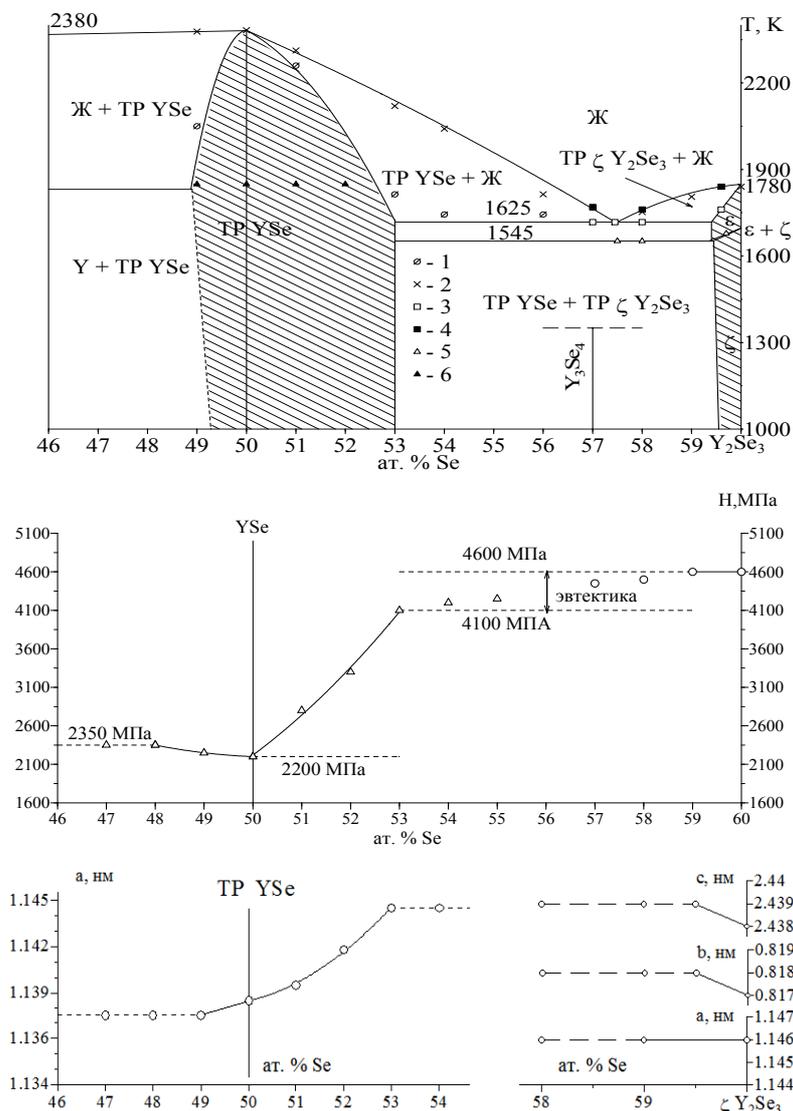


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы $Y - Se$ (46 – 60 ат. % Se). Результаты ВПТА: 1 – начало плавления образца; 2 – полный расплав образца. СТА: 3 – начало плавления образца; 4 – полный расплав образца; 5 – полиморфный переход. РФА: 6 – однофазный образец. Зависимости состав – микротвердость (46 – 60 ат. % Se), состав – параметр э.я. (46 – 60 ат. % Se).

Фаза YSe существует в виде протяженного ТР со структурой типа $Y_{0,75}Se$, расположенного в области концентраций от 49 до 53 ат. % Se. По физико-химической природе ТР $YSe_{0,96} - YSe - Y_{0,88}Se$ является двухсторонним ТР на

основе соединения дальтонида типа YSe. На зависимостях а – х, Н – х и на линии ликвидуса, для ТР YSe имеется сингулярная точка на составе 50 ат. % Se (рис. 6). На основе Y₂Se₃ образуется ограниченный ТР около 0,5 ат. % Se. В системе YSe – Y₂Se₃ в области двухфазности в равновесии находятся крайние составы твердых растворов на основе соединений YSe и Y₂Se₃ (рис. 6). На синхронно термических зависимостях образцов 57; 57,5; 58 ат. % Se присутствуют пики плавления эвтектических кристаллов при 1625 ± 15 К (рис. 7). Для образца 57,5 ат. % Se на синхронно термической зависимости отсутствуют пик плавления первичных кристаллов, площадь пика плавления эвтектики максимальна, образец приближен к составу эвтектики. Образцы полностью находились в расплаве (визуальный анализ после охлаждения). Состав эвтектики принят 57,5 ат. % Se; T = 1625 ± 15 К, построены ветви линий солидуса и ликвидуса.

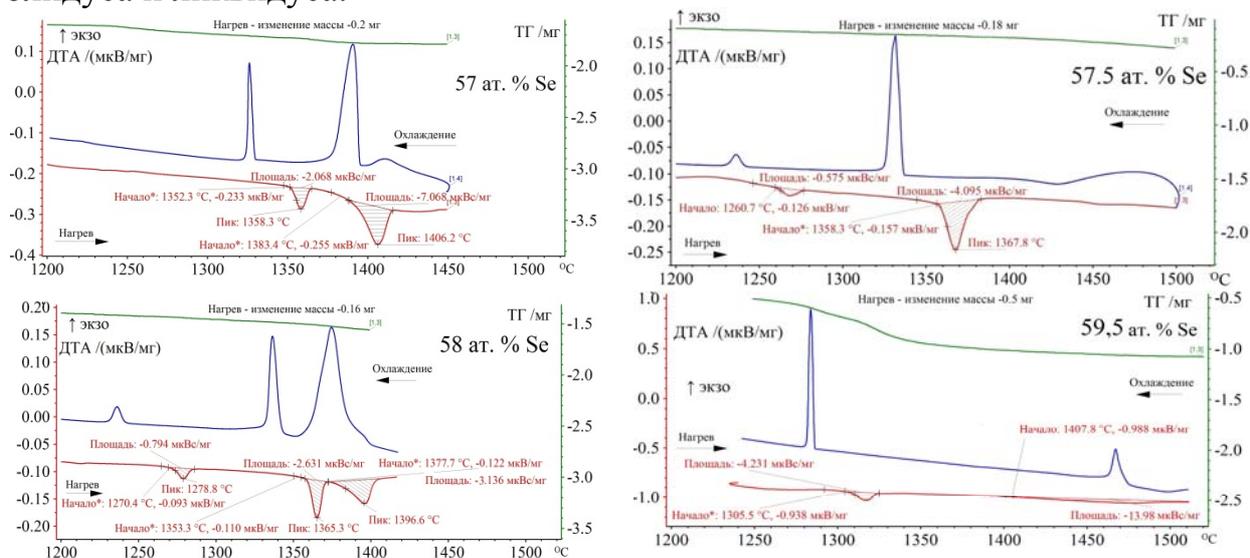


Рис. 7. Синхронно термические зависимости образцов системы YSe – Y₂Se₃. Установка STA 449 F3 Jupiter. Масса образцов: 124 мг (57 ат. % Se), 141 мг (57,5 ат. % Se), 174 мг (58 ат. % Se), 123 мг (59,5 ат. % Se). Режим нагрева: 10 К/мин.

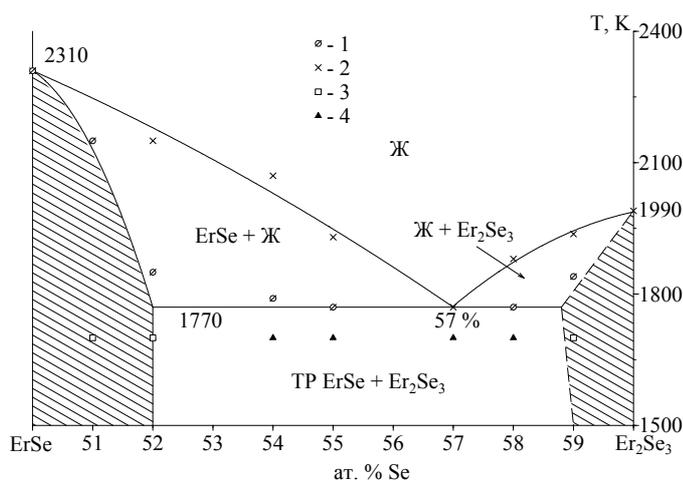


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы ErSe – Er₂Se₃. Результаты ВПТА: 1 – начало плавления образца; 2 – полный расплав образца. МСА, РФА: 3 – однофазный образец; 4 – двухфазный образец.

Фаза ErSe существует в виде протяженного твердого раствора со структурой типа NaCl, расположенного в области концентраций от 49 до 52 ат. % Se (рис. 8). На зависимостях а – х, Н – х на линии ликвидуса для ТР ErSe имеется сингулярная точка на составе 50 ат. % Se. Физико-химическая природа фазы рассмотрена как двухсторонний твердый раствор на основе конгруэнтно плавящегося соединения ErSe. На основе Er₂Se₃ существует область твердого до 1 ат. % Se. Между ТР ErSe и ТР Er₂Se₃ образуется эвтектика с коорди-

натами: 57 ат. % Se; 1770 ± 50 К. Теплоты плавления фаз вычислены из коэффициентов регрессии линеаризованной формы уравнения Ван-Лаара (табл. 4).

Все диаграммы систем Ln – LnSe (Ln = Pr, Nd, Sm, Y, Er) эвтектического типа с координатой эвтектики в интервале 2 – 5 ат. % Se. В образцах, отожженных при 1100 К, методом РФА не обнаружено новых соединений, к которым можно было бы отнести фазу Ln₂Se, присутствуют рефлексы фаз РЗМ (Ln) и LnSe.

По уравнениям Ефимова-Воздвиженского, Кордеса и Васильева рассчитано положение эвтектики [6] исходя из температуры плавления эвтектик, определенных методом ВПТА и СТА и температур плавления компонентов системы. При подстановке в эмпирические формулы температуры плавления эвтектики, вычисленные значение состава эвтектик в пределах сумм ошибок совпадают с данными эксперимента.

Электрофизические свойства твердого раствора Sm₃Se₄ – Sm₂Se₃ и твердого раствора YSe. По величинам удельного сопротивления его понижению с повышением температуры ТР Sm₃Se₄ – Sm₂Se₃ относятся к полупроводникам (табл. 6). Удельное сопротивление для всех составов из области ТР Sm₃Se₄ – Sm₂Se₃ с ростом температуры понижается, что, вероятно, связано с увеличением свободных электронов, которые образуются в результате: $Sm^{+2} \rightarrow Sm^{+3} + e$. Исходя из температурных зависимостей сопротивления и термоэдс выделены составы SmSe_{1,41} – SmSe_{1,47}, для которых zT (термоэлектрическая добротность) при температуре горячей зоны 570 К составила $5,24 \cdot 10^{-6}$ и $1,1 \cdot 10^{-5}$ соответственно. Образцы данных составов стабильны при высоких температурах и термически не диссоциируют. Перспективны, как высокотемпературные материалы при температурах горячей зоны выше 870 К.

Удельное сопротивление образцов из области ТР на основе YSe с ростом температуры возрастает. Все образцы имеют металлический тип проводимости. В изотермических условиях максимальное удельное сопротивление имеет образец состава 53 ат. % Se, что связано с максимальной растворимостью атомов Se в кристаллической решетке соединения YSe (табл. 7).

Таблица 6

Значение удельного сопротивления, термоэдс ТР Sm₃Se₄–Sm₂Se₃

Содержание (ат. % Se)	SmSe _{1,33}	SmSe _{1,35}	SmSe _{1,41}	SmSe _{1,47}	SmSe _{1,5}
ρ (Омм) 370 К	4	27	40	72	154
ρ (Омм) 470 К	2	15	21	30	35
E, V (В); гт– 100 К; тгз–500 К	–0,0044	–0,0084	–0,0095	–0,014	–0,017
E, V (В); гт– 115 К; тгз–525 К	–0,006	–0,0112	–0,0135	–0,019	–0,024
E, V(В); гт– 125К; тгз–550 К	–0,008	–0,0142	–0,018	–0,025	–0,032
α (мкВ/К); гт – 100 К; тгз – 500 К	–44	–84	–95	–140	–170
α (мкВ/К); гт – 115 К; тгз – 525 К	–52	–97	–117	–165	–208
α(мкВ/К); гт – 125 К; тгз – 550 К	–64	–113	–144	–200	–256

*градиент температур –гт *температура горячей зоны –тгз

Таблица 7

Изменение удельного сопротивления образцов ТР YSe (СТ Y_{0,75}Se)

Состав (ат. % Se)	48	49	50	51	52	53
ρ (Ом * м) t = 320 К	0,018	0,019	0,026	0,037	0,072	0,110
ρ (Ом * м) t = 370 К	0,018	0,019	0,027	0,035	0,072	0,114
ρ (Ом * м) t = 400 К	0,020	0,021	0,039	0,039	0,070	0,113

Выводы

1. Определены температурные интервалы проявления экзотических эффектов в результате взаимодействия РЗМ с селеном в закрытой системе в процессе ее нагрева со скоростью 10 К/мин: 620 – 750 К (Pr), 620 – 870 К (Nd), 580 – 870 К (Sm), 620 – 920 К (Er), 720 – 1170 К (Y), 580 – 620 К (Yb), значения температур взаимодействия элементов коррелируют с энергиями ионизации лантаноидов: Pr (5,42 эВ), Nd (5,49 эВ), Sm (5,63 эВ), Er (6,10 эВ), Y (6,21 эВ), Yb (6,25 эВ). Высокое парциальное давление паров иттербия ($1000 \text{ K} - 5,49 \times 10^{-1} \text{ мм рт. ст.}$) и химическая активность празеодима определяют протекание реакции взаимодействия элементов с селеном по типу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В частицах образуются слои фаз: LnSe , Ln_3Se_4 , Ln_2Se_3 , LnSe_2 , последовательность которых соответствует фазовым равновесиям в системах Ln – Se. Частицы порошков фаз NdSe , Nd_3Se_4 , Nd_2Se_3 имеют губчатую структуру, образованную из зерен фаз ($1 - 2 \times 5 - 7 \text{ мк}$). Частицы порошков YSe , Y_2Se_3 образованы из плотно сросшихся зерен ($2 - 7 \text{ мк}$). Размеры агломератов фаз в среднем $10 - 100 \text{ мк}$.

2. Установлены составы селенидных фаз, образующихся в закрытой системе, в процессе термической обработки шихты при 770 К (400 ч) и 1170 К (100 ч). Для исходных соотношений Ln : Se и температуры обработки шихты 770 К образуются следующие фазы: **1Ln : 2Se** – LnSe_2 (100 мол. %); **2Ln : 3Se** – LnSe_2 , Ln_2Se_3 , Ln_3Se_4 ; **3Ln : 4Se** – LnSe_2 , Ln_3Se_4 , Ln; **1Ln : 1Se** – LnSe_2 , Ln_3Se_4 , LnSe , Ln. Одновременное присутствие в шихте фаз РЗМ (Ln) и LnSe_2 связано с образованием по поверхности частиц рыхлого слоя фазы LnSe_2 . Обработка шихты при 1170 К (100 ч) приводит к преимущественному выходу фаз, состав которых соответствует исходному соотношению Ln: Se. Образуются следующие фазы: **1Ln : 2Se** – LnSe_{2-x} (до 100 мол. %); **2Ln : 3Se** – Ln_2Se_3 (до 100 мол. %); **3Ln : 4Se** – Ln_3Se_4 (Pr_3Se_4 , Nd_3Se_4 , Sm_3Se_4 до 100 мол. %); **1Ln : 1Se** – Ln_3Se_4 (Ln = Pr, Nd, Sm), LnSe , Ln_2Se_3 (Ln = Y, Er), Ln. Фаза YSe_2 термически устойчива и присутствует в зернах закристаллизованных из расплава образцов составов 58 – 60 ат. % Se.

3. Впервые построены фазовые диаграммы систем Ln – Ln_2Se_3 (Ln = Pr, Nd, Sm, Y, Er). В системах выделено 2 основных типа фазовых диаграмм. Фазовые диаграммы систем $\text{LnSe} - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ (Ln = Pr, Nd, Sm) с образованием конгруэнтно плавящихся соединений: LnSe ($\text{PrSe } T_{\text{пл}} = 2390 \pm 50 \text{ K}$, $\text{NdSe } T_{\text{пл}} = 2350 \text{ K}$, $\text{SmSe } T_{\text{пл}} = 2400 \text{ K}$), Ln_3Se_4 ($\text{Pr}_3\text{Se}_4 T_{\text{пл}} = 2260 \text{ K}$, $\text{Nd}_3\text{Se}_4 T_{\text{пл}} = 2250 \text{ K}$, $\text{Sm}_3\text{Se}_4 T_{\text{пл}} = 2250 \text{ K}$), Ln_2Se_3 ($\text{Pr}_2\text{Se}_3 T_{\text{пл}} = 2110 \text{ K}$, $\text{Nd}_2\text{Se}_3 T_{\text{пл}} = 2140 \text{ K}$, $\text{Sm}_2\text{Se}_3 T_{\text{пл}} = 2150 \text{ K}$). Между фазами LnSe и Ln_3Se_4 образуется эвтектика. Ликвидус-солидусная область $\text{Ln}_3\text{Se}_4 - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ первого типа по классификации Розебома. Фазовые диаграммы систем $\text{LnSe} - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ (Ln = Y, Er) эвтектического типа с ограниченными твердыми растворами конгруэнтно плавящихся соединений: LnSe ($\text{YSe } T_{\text{пл}} = 2390 \text{ K}$, $\text{ErSe } T_{\text{пл}} = 2310 \text{ K}$) и Ln_2Se_3 ($\text{Y}_2\text{Se}_3 T_{\text{пл}} = 1780 \text{ K}$, $\text{Er}_2\text{Se}_3 T_{\text{пл}} = 1990 \text{ K}$). Твердые растворы $\text{Y}_{1-x}\text{Se}_{1-y}$ и $\text{Er}_{1-x}\text{Se}_{1-y}$, для которых на зависимостях $a - x$, $H - x$ и на линии ликвидуса имеется сингулярная точка, рассмотрены как двухсторонние твердые растворы на основе соединений дальтонида типа YSe и ErSe . Обнаружен полиморфный переход $\epsilon\text{-Y}_2\text{Se}_3$ (Sc_2S_3) \rightarrow $\zeta\text{-Y}_2\text{Se}_3$; $T = 1595 \pm 5 \text{ K}$, $\Delta H = 4 \pm 0,4 \text{ кДж/моль}$. Фаза $\zeta\text{-Y}_2\text{Se}_3$ охлаждением не фиксируется. Системы Ln – LnSe (Ln = Pr, Nd, Sm, Y, Er) эвтектического типа с положением эвтектики в интервале 2 – 5 ат. % Se.

4. Все образцы из области твердого раствора $\text{Sm}_3\text{Se}_4 - \text{Sm}_2\text{Se}_3$ обладают полупроводниковым характером проводимости. В твердом растворе $\text{Sm}_3\text{Se}_4 - \text{Sm}_2\text{Se}_3$ с увеличением содержания ионов Sm^{2+} в образцах возрастает электропроводность, уменьшается термоэдс. В ТР $\text{YSe}_{0,96} - \text{YSe} - \text{Y}_{0,88}\text{Se}$ закономерно понижается электропроводность образцов при проявлении металлического типа зависимости электропроводности от температуры.

Список цитируемой литературы:

1. Смирнов, И.А. Редкоземельные полупроводники – перспективы развития и применения / И. А. Смирнов // Журнал ВХО им. Менделеева. – 1981. – №6. – Т. 26. – С. 602 – 610.
2. Прибыльская, Н.Ю. Фазовые диаграммы систем лантаноид – селен и свойства образующихся фаз: Дис. канд. хим. наук: Тюмень, – 1999. – 118 с.
3. Ярембаш, Я.И. Халькогениды редкоземельных элементов. / Я.И. Ярембаш, А.А. Елисеев // М.: Наука. – 1975. – 260 с.
4. Несмеянов, А.Н. Давление пара химических элементов / А.Н. Несмеянов // М.: Изд. АН СССР. – 1961. – 396 с.
5. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин // Л.: Химия. – 1978. – 392 с.
6. Ганеев, А.А. Разработка методики расчета эвтектических концентраций и температур диаграмм состояния / А.А. Ганеев, А.Р. Халиков, Р.Р. Кабиров // Вестник УГАТУ. – 2008. – № 2 (29). – Т. 11. – С. 116 – 122.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Андреев, О.В. Твердые растворы со структурой Th_3P_4 в системах $\text{Ln}_3\text{Se}_4 - \text{Ln}_2\text{Se}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$) / О.В. Андреев, В.Б. Харитонцев // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. – № 5. – С. 211 – 215.
2. Харитонцев, В.Б. Фазовый состав продуктов взаимодействия самария с селеном / В.Б. Харитонцев, П.О. Андреев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2012. – № 3. – Т. 55. – С. 46 – 49.
3. Андреев, О.В. Составы фаз взаимодействия редкоземельных металлов с селеном / О.В. Андреев, В.Б. Харитонцев, А.В. Елышев // Журнал неорганической химии. – 2013. – № 8 – Т. 58. – С. 1024 – 1028.
4. Харитонцев, В.Б. Термический анализ системы $\text{YSe} - \text{Y}_2\text{Se}_3$ / В.Б. Харитонцев, О.В. Андреев // Вестник Тюменского государственного университета. – 2013. – № 5. – С. 109 – 117.

Публикации в сборниках научных трудов и конференций

1. Харитонцев, В.Б. Фазообразование в системе $\text{Sm} - \text{Se}$ / В.Б. Харитонцев, А.И. Халиков, О.В. Андреев // Тезисы заочных докладов VII семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». Новосибирск, 2010. – С. 105.
2. Харитонцев, В.Б. Электрофизические свойства твердого раствора $\text{Sm}_3\text{Se}_4 - \text{Sm}_2\text{Se}_3$ / В.Б. Харитонцев, О.В. Андреев // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург, 2012. – С. 173.
3. Харитонцев, В.Б. Взаимодействие РЗМ с селеном / В.Б. Харитонцев, А.В. Елышев, О.В. Андреев // Всероссийская научная конференция с международным участием «Первый Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ, 2012. – С. 163 – 164.
4. Харитонцев, В.Б. Фазовый состав и морфология зерен селенидов неодима / В.Б. Харитонцев, А.В. Елышев, А.И. Халиков // VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013». С.-Пб., 2013. – С. 248 – 249.
5. Андреев, О.В. Закономерности фазовых равновесий в системах сульфидов, селенидов, фторсульфидов редкоземельных элементов / О.В. Андреев, Л.Н. Моница, А.В. Елышев, В.Б. Харитонцев // Всероссийская научная конференция с международным участием «X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу». Самара, 2013. – С. 6 – 7.

Подписано в печать 21.11.2013. Тираж 100 экз.
Объем 1,0 уч.-изд. л. Формат 60x84/16. Заказ 1543.

Государственный аграрный университет Северного Зауралья
625007 г. Тюмень, ул. Республики, 7

