

Член-корреспондент АН СССР Г. Б. БОКИЙ,  
В. И. БУЗАНОВ, В. Я. ШЕВЧЕНКО, В. Б. ЛАЗАРЕВ,  
В. М. МАЛОВЕЦКАЯ

## О КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОМ ПРИНЦИПЕ КЛАССИФИКАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

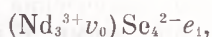
В работах (<sup>1, 2</sup>) был обоснован кристаллохимический принцип в систематике фаз переменного состава, химические формулы которых нельзя выразить целочисленными коэффициентами. В этом случае предлагалось использовать кристаллохимическую целочисленность — кратность правильных систем точек, наиболее полно отражающую сущность фазы переменного состава как твердого раствора определенного типа (замещения, внедрения, вычитания). Подавляющее большинство промежуточных фаз на диаграмме состояния имеют некоторую область гомогенности и при этом ее ширина не является признаком, характеризующим физико-химическую природу фазы (дальтонида или бертоллида). Разница заключается в том, что для дальтонидов область гомогенности образуется на основе дальтонического состава, постоянного при всех изменениях факторов равновесия. Для бертоллидов такого состава, вообще говоря, указать нельзя. Даже если их состав проходит через одну или несколько точек рациональных отношений, то этим отношениям не отвечают особые «сингулярные» точки на кривой свойств и этими точками (составами) нельзя характеризовать бертоллиды. Однако во всех случаях кратности правильных систем точек целочисленны, поэтому эти фазы можно представить в виде предельных формул с целочисленными коэффициентами. Замещаться или освобождаться та или иная правильная система точек может либо до конца (что отразится на химической формуле соединения), либо ограничение будет наложено правилами валентности и так, что сохранится целочисленность коэффициентов в химической формуле. В (<sup>3</sup>) этот критерий был проиллюстрирован на примере бинарных интерметаллических систем, структура которых исследована в (<sup>4</sup>). Ниже будет показана плодотворность его использования и в случае анализа полупроводниковых фаз переменного состава на основе халькогенидов р.з.м. типа  $\text{Ln}_2\text{X}_3$  и  $\text{Ln}_3\text{X}_4$ . Сульфиды и селениды легких р.з.м. этих соединений, как правило, кристаллизуются в структурном типе  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , пространственная группа  $I\bar{4}3d$ . Структурный тип  $\text{Th}_3\text{P}_4$  можно представить как пространственную связь из тетрагональных тетраэдров. На элементарную ячейку приходится 12 атомов Th и 16 атомов P. Переход от  $\text{Ln}_3\text{X}_4$  к  $\text{Ln}_2\text{X}_3$  связан с процессом образования вакансий. Дефектная структура  $\text{Ln}_2\text{X}_3$  сохраняет структурный тип  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , но в катионной подрешетке возникают вакансии в количестве  $\frac{4}{3}$  на элементарную ячейку. Соответственно,  $10\frac{2}{3}$  атомов Ln статистически распределены по 12 эквивалентным положениям и каждый 9-й узел в катионной решетке является вакантным.

Детальное изучение физико-химических и электрических свойств для халькогенидов типа  $\text{Ln}_3\text{Se}_3\text{—Ln}_3\text{Se}_4^*$  (Ln—Nd, Sm) (<sup>5</sup>) показывает, что свойства фазы переменного состава  $\text{Ln}_{3-x}\text{Se}_4$  существенно зависят от соотношения компонентов Ln/Se в твердом растворе, которое в свою очередь зависит от валентного состояния ионов и концентрации вакансий. В частно-

ств, из результатов изучения молярной магнитной восприимчивости удельного сопротивления следует, что заполнение вакантных катионных узлов в ряду  $\text{Sm}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{Sm}_3\text{Se}_4$  приводит к понижению валентного состояния третьей части ионов самария  $\text{Sm}^{3+}$  до  $\text{Sm}^{2+}$ . Число ионов, понизивших свою валентность, будет равно введенному заряду, т. е. при помощи заполнения вакансий ( $\text{Sm}_3\text{Se}_4$ ) треть ионов в катионной подрешетке будет занята  $\text{Sm}^{2+}$ . Отсюда прежде всего следует, что обычная запись соединений в виде химических брутто-формул не отражает их кристаллохимической и физико-химической сущности и не отвечает практическим целям. В этом случае следует пользоваться кристаллохимической формулой. Для ряда  $[\text{Th}_3\text{P}_4] (\text{Ln}_3\text{Se}_4) \text{LnSe}_{1,33} \rightarrow \text{LnSe}_{1,5} (\text{Ln}_2\text{Se}_3) [\text{Th}_3\text{P}_4]$ , где  $\text{Ln} - \text{Nd}, \text{S}$  можно написать, для фазы  $\text{Nd}_{3-z}\text{Se}_4$

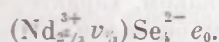


где  $0 \leq z \leq 1/3$ ,  $v_z$  — вакансии ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $e_{1-3z}$  — свободные электроны, возникающие при заполнении вакансий  $\text{Nd}^{3+}$ . При  $z=0$  формула приводит к виду



т. е. этот граничный состав отвечает структуре без вакансий, построенной не по правилу формальной валентности. На каждую формульную единицу приходится один избыточный электрон, что и обуславливает его высокую проводимость.

При  $z=1/3$  имеем



Этот граничный состав не имеет свободных носителей, а на каждую формульную единицу в нем приходится  $1/3$  вакансии.

Можно рассчитывать также концентрацию вакансий для составов во всей области гомогенности

$$N_v = \frac{K}{V_{\text{эл.яч.}}} z,$$

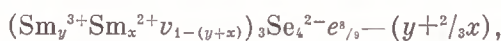
где  $K$  — число формульных единиц в элементарной ячейке,  $V_{\text{эл.яч.}}$  — объем элементарной ячейки.

$$0 \leq z \leq 1/3.$$

Концентрация избыточных носителей может быть рассчитана по формуле

$$n = \frac{K}{V_{\text{эл.яч.}}} (1-3z).$$

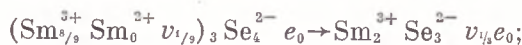
Для фазы  $\text{Sm}_{3-z}\text{Se}_4$



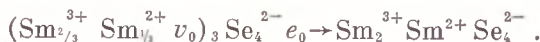
где

$$2/3 \leq y \leq 8/9; \quad 0 \leq x \leq 1/3; \quad y + 2/3 x = 8/9;$$

при  $x=0$ ,  $y=8/9$



при  $x=1/3$ ,  $y=2/3$



Расчет концентрации вакансий в данной системе можно произвести по формуле

$$N_v = \frac{3K}{V_{\text{эл.яч.}}} [1 - (y+x)].$$

Таким образом, любую фазу бинарной системы можно интерпретировать двумя или тремя составами (граничными) с целочисленными индексами.

Интересно, что в случае полупроводниковых фаз переменного состава даже для изоструктурных соединений различие в кристаллохимических свойствах, в частности появление вакансий, приводит к очень большим различиям в электрических свойствах (например, система  $\text{Nd}_2\text{Se}_3 - \text{Nd}_3\text{Se}_4$ ).

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
21 III 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. Б. Бокий, ЖНХ, 8, в. 5, 1035 (1963). <sup>2</sup> Г. Б. Бокий, ЖСХ, 4, № 1, 73 (1963). <sup>3</sup> Г. Б. Бокий, Кристаллохимия, «Наука», 1972. <sup>4</sup> Е. С. Макаров, Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке, Изд. АН СССР, 1947. <sup>5</sup> В. И. Бузанов, Автореф. кандидатской диссертации, М., 1970.