

ХИМИЯ СИЛИЦИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Г. В. Самсонов

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1478
2. Структура и свойства	1478
3. Способы получения	1485
4. Силициды скандия, иттрия и лантанидов	1488
5. Применение	1494

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших условий развития современной техники является создание новых высокотемпературных материалов со специальными физическими и химическими свойствами — полупроводниковыми, магнитными, ядерными, огнеупорными, эмиссионными, жаропрочными. В этом отношении серьезное внимание привлекают силициды редкоземельных металлов. Соединения редкоземельных элементов представляют также теоретический интерес в связи с тем, что, в отличие от переходных металлов, с достраивающимися d -электронными уровнями, лантан и лантаниды имеют глубоколежащие недостроенные $4f$ -электронные уровни, которые не могут принимать непосредственного участия в химической связи, но могут оказывать влияние на характер химической связи, образуемой при помощи внешних или неглубоколежащих электронов. В частности, связи с близостью $4f$ - и $5d$ -электронных состояний, последние могут возникать в кристаллах соединений вследствие $f \rightarrow d$ -переходов.

Вследствие этого, а также в результате одновременного существования в решетках силицидов ковалентных связей между атомами кремния и металлических связей между атомами металлов и кремния, связь в силицидах имеет сложный характер, что дает возможность в широких пределах варьировать физические и химические свойства этих соединений.

К лантанидам весьма близки по многим свойствам, геохимическим признакам и поведению в соединениях также скандий и иттрий, являющиеся промежуточными между d - и f -переходными элементами; их силициды обнаруживают признаки, характерные как для силицидных фаз переходных металлов IV—VIII групп, так и для силицидов лантанидов.

Задачи дальнейшего исследования электронного строения и физических свойств силицидов редкоземельных элементов, а также расширения областей применения вызывают необходимость обобщения уже накопленных сведений об этой группе неорганических соединений.

2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Характерным для кристаллических структур дисилицидов редкоземельных металлов является структурный тип $\alpha\text{-ThSi}_2$, в котором атомы кремния образуют трехмерный каркас (рис. 1), а атомы металла располагаются в пустотах этого каркаса (число атомов в элементарной ячейке равно 4). Этот структурный тип возникает при отношении радиуса атома кремния к радиусу атома металла $r_{\text{Si}}:r_{\text{Me}}=k$, большем 0,7

и меньшем 0,8 ($0,7 < k < 0,8$), чему отвечают практически силициды всех редкоземельных металлов, так как для них $k = 0,69_5 - 0,75_5$. В этом случае существенная разница в атомных радиусах не благоприятствует взаимному расположению атомов металла и кремния по принципу плотной упаковки, как это имеет место в случае силицидов MeSi_2 типа дисилицида железа. Каждый атом кремния в силицидах типа $\alpha\text{-ThSi}_2$ окружен тремя соседними атомами кремния и шестью атомами металла. Расстояния $\text{Si}-\text{Si}$ указывают на существование ковалентной связи (близки к $2r_{\text{Si}} = 2,35 \text{ \AA}$). Конфигурация связи отвечает sp^3 -гибридизации. Напротив, расстояния $\text{Me}-\text{Si}$ указывают на отсутствие ковалентности или на слабые ковалентные связи между атомами металла и кремния в структуре этого типа. Связь эта, по-видимому, носит металлический характер.

К этому типу структуры относятся силициды лантана, церия, празеодима и европия, тогда как силициды неодима, самария, гадолиния, диспрозия и иттрия кристаллизуются в несколько иной ромбической решетке (табл. 1), в которой, однако, оси a и b очень мало отличаются друг от друга, вследствие чего Брауэр и Хааг^{1, 2} приписывали дисилициду неодима тетрагональную решетку, аналогичную решеткам силицидов лантана, церия и празеодима. Характер взаимного расположения атомов металла и кремния в этих структурах такой же, как и в структуре $\alpha\text{-ThSi}_2$. Переход в ряду дисилицидов редкоземельных металлов $\text{La}-\text{Ce}-\text{Pr}-\text{Nd} \dots$ от тетрагональной к ромбической решетке при комнатной температуре и увеличение в ряду $\text{NdSi}_2-\text{SmSi}_2-\text{GdSi}_2-\text{DySi}_2$ степени «ромбичности» решетки, т. е. разности периодов a и b (соответственно 0,03; 0,07; 0,08 и 0,09 \AA), а также появление у EuSi_2 вновь тетрагональной решетки, которая затем опять становится ромбической у GdSi_2 , можно, согласно³, объяснить эффектом лантанидного сжатия. Периоды решеток дисилицидов редкоземельных металлов обнаруживают такую же зависимость от атомного номера, как сами редкоземельные металлы и их бориды — непрерывное уменьшение от LaSi_2 к DySi_2 (и, по-видимому, далее, до конца лантанидного ряда) с резким увеличением у EuSi_2 (рис. 2) и, по-видимому, у YbSi_2 . Такой характер изменения для металлических Eu и Yb связывают с привлечением одного электрона из внешней орбиты ($5d^1$) (дырки) во внутренней орбите ($4f^6$)³.

По данным работы⁵, дисилициды Sm, Gd, Dy и Y, имеющие при комнатной температуре ромбическую решетку, при температуре выше

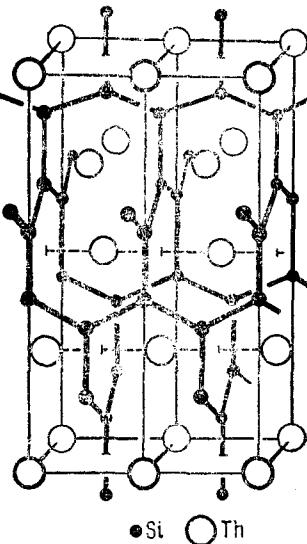


Рис. 1. Структурный тип $\alpha\text{-ThSi}_2$

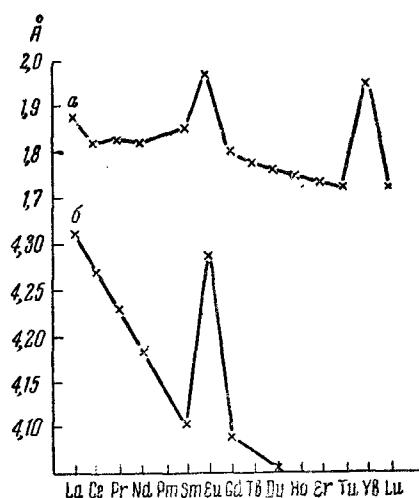


Рис. 2. Зависимость атомных радиусов редкоземельных металлов (a) и периодов решеток их силицидов (b) от порядкового номера элементов

лицидов редкоземельных металлов $\text{La}-\text{Ce}-\text{Pr}-\text{Nd} \dots$ от тетрагональной к ромбической решетке при комнатной температуре и увеличение в ряду $\text{NdSi}_2-\text{SmSi}_2-\text{GdSi}_2-\text{DySi}_2$ степени «ромбичности» решетки, т. е. разности периодов a и b (соответственно 0,03; 0,07; 0,08 и 0,09 \AA), а также появление у EuSi_2 вновь тетрагональной решетки, которая затем опять становится ромбической у GdSi_2 , можно, согласно³, объяснить эффектом лантанидного сжатия. Периоды решеток дисилицидов редкоземельных металлов обнаруживают такую же зависимость от атомного номера, как сами редкоземельные металлы и их бориды — непрерывное уменьшение от LaSi_2 к DySi_2 (и, по-видимому, далее, до конца лантанидного ряда) с резким увеличением у EuSi_2 (рис. 2) и, по-видимому, у YbSi_2 . Такой характер изменения для металлических Eu и Yb связывают с привлечением одного электрона для заполнения вакантного состояния

300—500° переходят в тетрагональную модификацию типа $\alpha\text{-ThSi}_2$, аналогичную структуре дисилицидов La и Ce. У дисилицидов празеодима ромбическая α -модификация существует только при температурах ниже —120°. Температура перехода из ромбической модификации в тетрагональную повышается с увеличением атомного номера металла. У EuSi_2 ромбическая модификация не была обнаружена (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Кристаллические структуры силицидов редкоземельных элементов

Силицид	Структурный тип	Сингония	Пространственная группа	Периоды решетки, $\text{к}\text{\AA}$			Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Ссылки на литературу
				a	b	c		
YSi	CaSi	ромбич.	D_{2h}^{17}	4,25	10,52	3,826	4,53	2
Y_5Si_3	Mn_5Si_3	гексаг.	D_{6h}^3	8,403	—	6,303	—	4
$\alpha\text{-YSi}_2$	$\alpha\text{-YSi}_2$	ромбич.	D_{4h}^{28}	4,04	3,95	13,23	4,5	3
$\beta\text{-YSi}_2$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	тетраг.	D_{4h}^{19}	4,04	—	13,42	—	5
LaSi_2	$\alpha\text{-ThSi}_2$	тетраг.	D_{4h}^{19}	4,31	—	13,80	5,0	3
CeSi	FeB	ромбич.	D_{2h}^{16}	—	—	—	—	2
CeSi ₂	FeB	ромбич.	D_{2h}^{18}	4,27	—	13,88	5,45	3
$\alpha\text{-PrSi}_2$	$\alpha\text{-YSi}_2$	ромбич.	D_{4h}^{28}	4,23	4,20	13,68	—	4
$\beta\text{-PrSi}_2$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	тетраг.	D_{4h}^{19}	4,20	—	13,76	—	3
$\alpha\text{-NdSi}_2$	$\alpha\text{-YSi}_2$	ромбич.	D_{4h}^{28}	4,18	4,15	13,56	4,7	3, 6
$\beta\text{-NdSi}_2$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	тетраг.	D_{4h}^{19}	4,03	—	13,53	5,84	1, 7
$\alpha\text{-SmSi}_2$	$\alpha\text{-YSi}_2$	ромбич.	D_{4h}^{28}	4,105	4,035	13,46	—	3
$\beta\text{-SmSi}_2$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	тетраг.	D_{4h}^{19}	4,08	—	13,51	6,26	4
EuSi_2	$\alpha\text{-ThSi}_2$	тетраг.	D_{4h}^{19}	4,29	—	13,66	—	3
$\alpha\text{-GdSi}_2$	$\alpha\text{-YSi}_2$	ромбич.	D_{4h}^{28}	4,09	4,01	13,44	6,4	3
$\beta\text{-GdSi}_2$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	тетраг.	D_{4h}^{19}	4,10	—	13,61	5,92	5
$\alpha\text{-DySi}_2$	$\alpha\text{-YSi}_2$	ромбич.	D_{4h}^{28}	4,04	3,95	13,34	6,8	3
$\beta\text{-DySi}_2$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	тетраг.	D_{4h}^{19}	4,03	—	13,58	—	5

Моносилициды редкоземельных металлов, известные в настоящее время для иттрия, лантана и церия, кристаллизуются в решетках ромбо-ди пирамидальной сингонии. Анализ отношений радиусов кремния к радиусам металлов, при которых образуются ромбические моносилициды, показывает, что они возникают при большой разнице в атомных радиусах ($k=0,6$ — $0,9$). Эти сложные структуры отличаются наличием цепочек ковалентных связей между атомами кремния. Следует отметить, что тенденция к усложнению структуры и возникновению ковалентных связей между атомами кремния с удалением значения k от единицы является общей для всех соединений переходных металлов с кремнием⁸. Однако большое различие в радиусах атомов кремния и металла не единственное условие образования ромбических решеток моносилицидов переходных и, в частности, редкоземельных металлов; второе обязательное условие — определенная эффективная электронная концентрация, которую можно характеризовать отношениями Z/ξ^* , поскольку эффективная электронная концентрация в решетке тем больше, чем больше суммарное число валентных электронов металла и кремния

* Z — сумма чисел валентных электронов металла и кремния; $\xi=1/Nn$, где N — главное квантовое число недостроенного уровня, n — число электронов на этом уровне⁹.

и тем меньше, чем больше акцептирующая способность незаполненных оболочек атома переходного металла. Как видно из рис. 3¹⁰, поле диаграммы $k - Z/\zeta$ распределяется на три области, верхняя и нижняя из которых соответствуют ромбическим, а средняя — кубическим моносилицидам. Из этой диаграммы следует, что ромбические моносилициды образуются либо при значительной разнице атомных радиусов металла и кремния, независимо от электронной концентрации, либо, в случае близости атомных радиусов металла и кремния, — при большой электронной концентрации, требующей более вместительной зоны Бриллюена. Первый случай как раз характерен для моносилицидов иттрия и церия.

Рассмотрение известных в настоящее время температур плавления дисилицидов редкоземельных металлов (табл. 2) показывает, что отношение этих температур плавления (в абсолютной шкале) к температурам плавления как металлов, так и кремния больше 1, но, как правило, в отличие от боридов, не слишком превосходит единицу. Следует отметить, что вообще отношение $T_{\text{Me}_x\text{Si}_y} : T_{\text{Me}}$, как правило, уменьшается при увеличении содержания кремния в силицидной фазе, что свидетельствует об ослаблении связей между атомами металла в решетках силицидов и находится в хорошем соответствии с постепенным нарастанием в этом направлении кремниевого мотива в структуре. Отношение $T_{\text{Me}_x\text{Si}_y} : T_{\text{Me}}$ при этом также уменьшается, приближаясь для соединений с наибольшим числом связей Si—Si, т. е. с наиболее выраженным кремниевым мотивом, к единице.

Это, в частности, хорошо иллюстрируется на примере дисилицидов редкоземельных металлов, обладающих трехмерным каркасом связей Si—Si (табл. 2).

Одновременно привлекает внимание, что для силицидов с ромбической решеткой (дисилициды иттрия, гадолиния, диспрозия) отношения температур плавления к температурам плавления соответствующих металлов значительно меньше, чем для дисилицидов с тетрагональной решеткой.

По теплотам образования силицидов данных почти не имеется. Бруэр и Крикориан¹¹ оценили величину теплоты образования силицида церия CeSi_2 и нашли значение от 16,6 до 34,4 ккал/атом Si (рекомендуемое среднее значение $+25 \pm 10$ ккал/атом Si), или около 50 ккал/моль. В работе¹⁰, на основе анализа манометрической кривой при получении дисилицида и моносилицида лантана в вакууме восстановлением окиси лантана кремнием, получены приближенные значения теплот образование LaSi (30 ккал/моль) и LaSi_2 (44,4 ккал/моль). Отсюда теплота образования дисилицида лантана на атом кремния равна ~ 22 ккал, что близко к соответствующему значению для дисилицида церия

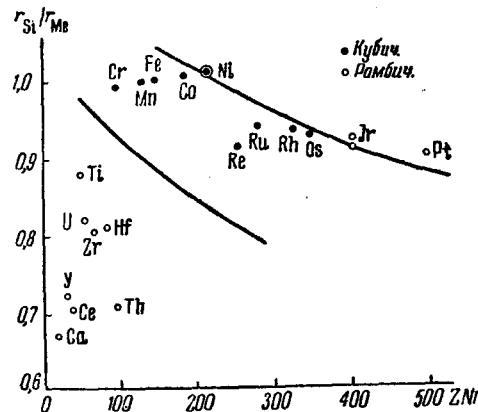


Рис. 3. Зависимость характера структур силицидов переходных металлов от отношения $r_{\text{Si}}/r_{\text{Me}}$ и произведения $ZN^{n^{15}}$

Температуры плавления дисилицидов редкоземельных металлов

Силицид	Температура плавления, °C	$T_{\text{Me}_x\text{Si}_y} : T_{\text{Me}}$	$T_{\text{Me}_x\text{Si}_y} : T_{\text{Si}}$
YSi_2	1520	1,04	1,04
LaSi_2	1520	1,50	1,04
NdSi_2	1525	1,39	1,05
EuSi_2	1500	1,39	1,03
GdSi_2	1540	1,12	1,06
DySi_2	1550	1,03	1,06

дисилициды иттрия, гадолиния, диспрозия) значительно меньше, чем для дисилицидов с тетрагональной решеткой.

По теплотам образования силицидов данных почти не имеется. Бруэр и Крикориан¹¹ оценили величину теплоты образования силицида церия CeSi_2 и нашли значение от 16,6 до 34,4 ккал/атом Si (рекомендуемое среднее значение $+25 \pm 10$ ккал/атом Si), или около 50 ккал/моль. В работе¹⁰, на основе анализа манометрической кривой при получении дисилицида и моносилицида лантана в вакууме восстановлением окиси лантана кремнием, получены приближенные значения теплот образование LaSi (30 ккал/моль) и LaSi_2 (44,4 ккал/моль). Отсюда теплота образования дисилицида лантана на атом кремния равна ~ 22 ккал, что близко к соответствующему значению для дисилицида церия

(25 ккал/атом Si) по данным Бруэра и Крикориана. Теплота образования моносилицида иттрия YSi составляет 32,2 ккал/моль¹².

Электропроводность, термо-э.д.с. и эффект Холла исследованы только для некоторых дисилицидов¹³⁻¹⁶. Полученные результаты сведены в табл. 3, где для сравнения приведены данные для соответствующих металлов.

ТАБЛИЦА 3

Электрофизические свойства дисилицидов редкоземельных металлов¹³⁻¹⁶

Силицид, металл	Удельное электросопротивление, $\mu\Omega \cdot cm$	Коэффициент Холла, $R \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{кул}$	Термо-э. д. с. (абсолютная), $\mu V/\text{град}$
La	56,8	-8,0	-
$LaSi_2$	236 ± 20	$-17,5 \pm 0,4$	$-4,2 \pm 0,3$
Ce	75,3	+18,1	-
$CeSi_2$	408 ± 20	$+19,3 \pm 1,0$	$+7,8 \pm 0,5$
Pr	68,0	+7,1	-
$PrSi_2$	202 ± 20	$-10,7 \pm 0,5$	$-3,2 \pm 0,4$
$NdSi_2$	349	-	-
$GdSi_2$	263	-	-
$DySi_2$	3020	-	-

Как следует из данных табл. 3, удельное сопротивление дисилицидов редкоземельных металлов значительно выше сопротивления соответственных металлов и имеет порядок $10^{-4} \text{ ом} \cdot \text{см}$, однако существенно меньше сопротивления полупроводниковых силицидов, например, таких, как $CrSi_2$ и $ReSi_2$ ¹⁵. Силициды редкоземельных металлов имеют низкие значения термо-э. д. с., что также характерно для металлов; это же можно отметить и для значений коэффициентов Холла; для дисилицида празеодима, однако, знак эффекта Холла обратен таковому для металла, что может служить указанием на существенное различие в характере энергетического спектра электронов в празеодиме и его силициде.

Температурная зависимость сопротивления и термо-э. д. с. исследована для дисилицида лантана^{13, 14}. Сопротивление $LaSi_2$ (рис. 4) обладает аномальной температурной зависимостью — почти линейное, характерное для металлических проводников, увеличение с ростом температуры до $\sim 500^\circ$

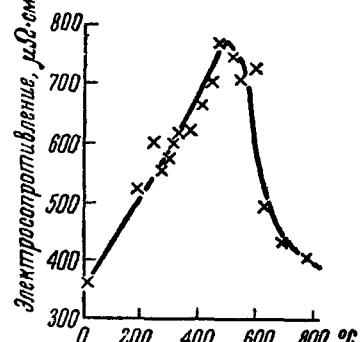


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления $LaSi_2$ ¹²

и затем довольно резкое падение, переходящее в более плавное при дальнейшем повышении температуры. Аномалия температурной зависимости сопротивления $LaSi_2$ может быть связана либо с изменением механизма проводимости вследствие увеличения расстояний La-La в результате теплового расширения, либо с наличием полиморфного превращения. Последнее установлено для $ThSi_2$ ¹⁷, низкотемпературная модификация которого изоструктурна с $LaSi_2$. Однако, по данным микроструктурного исследования, каких-либо изменений при переходе через температуру 500° не обнаружено.

Абсолютная термо-э. д. с. силицида лантана (рис. 5) отрицательна во всем исследованном температурном интервале, что указывает на отрицательный знак носителей тока, и проходит через минимум при $500-600^\circ$. При температуре $\sim 500^\circ$ кривая зависимости термо-э. д. с. от

температуры меняет знак, так же как кривая температурной зависимости сопротивления. Постоянная Холла LaSi_2 при комнатной температуре отрицательна и имеет величину $17,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{кул}$.

Анализ температурной зависимости сопротивления силицида лантана в нелинейной области показывает, что она выражается экспонентой $\rho_t = \rho_0 \cdot \exp(0,19/kT)$, т. е. не подчиняется ни закону T^3 (или T^5), что требуется теорией при $T=\theta$ (где θ — дебаевская температура, равная для LaSi_2 502°К), ни закону $T^{3/2}$, требуемому теорией хорошо проводящих полупроводников¹⁸. Расчет сопротивления дисилицида лантана по формуле Грюнайзена¹⁹ для металлов также не дает достаточно удовлетворительного согласия с опытными данными:

Температура, °С	0	100	200	300	400	500
Приведенное удельное сопротивление:						
расчетное	0,48	0,71	0,93	0,16	1,37	1,59
экспериментальное	0,67	0,81	0,95	1,10	1,25	1,43

Все это указывает на более сложный характер проводимости в металлических силицидах, к которым относится LaSi_2 , по сравнению с металлами. Во всяком случае, можно предварительно полагать, что LaSi_2 от 20 до 500° является металлическим проводником *n*-типа, а выше 500° он представляет собой полупроводник, по-видимому, *p*-типа¹³.

Ширина запрещенной зоны в области полупроводниковой температурной зависимости электросопротивления LaSi_2 составляет $\sim 0,19$ eV. Такое поведение дисилицида лантана нельзя объяснить при помощи теории полупроводников с примесной зоной⁶, поскольку при этом трудно объяснить весь ход температурной зависимости сопротивления LaSi_2 в области его возрастания и, кроме того, ширина запрещенной зоны в области полупроводниковой температурной зависимости сопротивления слишком мала. Можно, однако, предположить, что наблюдаемый характер температурной зависимости электросопротивления LaSi_2 связан с анизотропией его теплового расширения. Последнее вследствие резкой гетеродесмичности межатомных связей в решетке этого соединения может привести к существенному изменению характера перекрытия энергетических полос в валентной зоне, которая при низких температурах является также и зоной проводимости. В связи с электронным строением полупроводниковых силицидов¹⁹, следует предположить, что единственный *d*-электрон лантана переходит при повышенных температурах на связи между атомами кремния. Этот эффект приводит к заполнению полосы электронных состояний, возникновение которой обусловлено участием в химической связи атомов кремния, и к появлению энергетической щели между этой заполненной и вышележащими свободными полосами. Очевидно, что появление разрыва между проводящими и непроводящими состояниями в некоторой области температур должно вызывать сначала значительное повышение сопротивления с повышением температуры, а за-

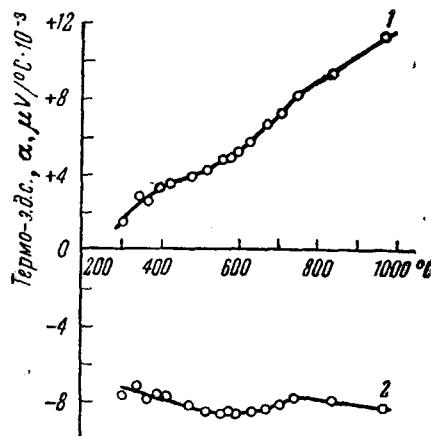


Рис. 5. Температурная зависимость термо-Э.Д.С. LaSi_2 ¹²

тем его экспоненциальное убывание. Низкая холловская подвижность носителей тока в LaSi_2 (табл. 4) указывает на то, что электроны в LaSi_2 в значительной степени связаны, так что даже небольшое перераспределение электронов может вызвать изменение характера проводимости.

ТАБЛИЦА 4

Эффективная концентрация свободных носителей тока и холловская подвижность носителей тока в силицидах редкоземельных металлов

Фаза	Эффективная концентрация свободных носителей тока, n		Холловская подвижность носителей тока $\text{см}^2/\text{V}\cdot\text{сек.}$
	на 1 см^3	на 1 моль-кулу	
LaSi_2	$2,9 \cdot 10^{22}$	2	0,7—(для La 1,4—)
CeSi_2	$3,1 \cdot 10^{22}$	2,3	0,5+ (для Ce 2,4+)
PrSi_2	$4,4 \cdot 10^{22}$	3,4	0,5—(для Pr 0,5—)

температурах (его точка Кюри лежит при $10,5^\circ\text{K}$), тогда как дисилициды Sc , Y , La , Ce и Nd оказались парамагнитными до температур $\sim 1^\circ\text{K}$.

Твердость силицидов редкоземельных металлов существенно ниже твердости соответствующих боридов, например:

Фаза	Микротвердость, kg/mm^2	Фаза	Микротвердость, kg/mm^2
LaSi_2	325	LaB_6	2500
CeSi_2	545	CeB_6	2350

Это может быть объяснено как значительным ослаблением связей между атомами металлов в силицидах, так и особенностями структуры последних, которые облегчают сдвиговую деформацию, характерную для измерения твердости. Следует отметить, что характер изменения твердости совершенно аналогичен изменению температур плавления.

По данным²¹ предел прочности при изгибе некоторых дисилицидов составляет: LaSi_2 27,2; GdSi_2 4,4; DySi_2 6,68 kg/mm^2 .

Стойкость против окисления силицидов редкоземельных металлов, как и силицидов d -переходных металлов, существенно зависит от характера образующейся на них окисной пленки, летучести окислов и способности окислов к образованию с SiO_2 силикатов. Так, по данным²¹, дисилицид диспрозия DySi_2 обнаруживает при 1000° сравнительно высокую стойкость против окисления с существенным уменьшением скорости окисления во времени (рис. 6), в то же время по данным, полученным Нешпором¹², дисилицид лантана, правда при более высокой температуре (1300°), окисляется весьма быстро (что видно из сравнительного графика рис. 7) с образованием серого неплотного окисного слоя, плохо удерживающегося на поверхности образца, и одновременного растрескивания последнего. Предварительно можно предположить, что эта разница в поведении при окислении между дисилицидами лантана и диспрозия сводится к различию в способности образовывать силикаты, так как в летучести окислов этих металлов трудно ожидать больших различий.

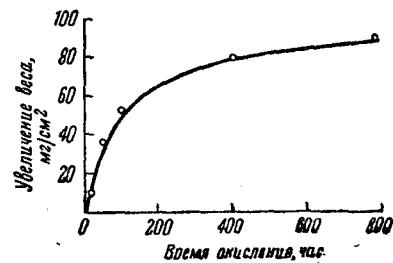


Рис. 6. Изменение веса образца DySi_2 при окислении на воздухе при 1000° ¹⁶

Дисилициды редкоземельных металлов, по данным работы¹, легко разлагаются растворами HF, разбавленной HCl, а также расплавами $K_2CO_3 + Na_2CO_3$, что используется в практике химических анализов этих соединений.

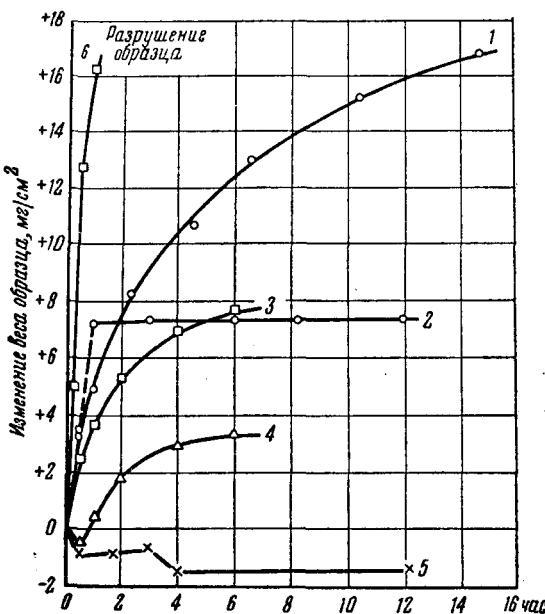


Рис. 7. Изменение веса при окислении силицидов некоторых переходных металлов при 1300°: 1 — $BaSi_2$; 2 — $ReSi_2$; 3 — $MnSi_2$; 4 — $FeSi_2$; 5 — $CrSi_2$; 6 — $LaSi_2$.

3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Основные способы получения силицидов редкоземельных металлов подобны способам получения боридов и могут быть подразделены на следующие группы: 1) непосредственное соединение редкоземельных металлов с кремнием; 2) восстановление окислов редкоземельных металлов кремнием; 3) электролиз расплавленных сред, содержащих редкоземельные металлы и кремний.

Непосредственное соединение редкоземельных металлов с кремнием может производиться сплавлением или спеканием. Этот метод впервые использовался, по-видимому, в работе Фогеля²² для синтеза сплавов церия с кремнием. В работе¹¹ этот же способ применялся для получения тех же сплавов церия с кремнием спеканием кусочков церия с порошком кремния при 1430° (с частичным оплавлением образцов). Вследствие высокого сродства редкоземельных металлов к кислороду и азоту, спекание или плавление их с кремнием должно производиться в инертной среде (аргона и т. п.), что усложняет и удороажает метод. Вариант этого метода заключается в проведении реакции между редкоземельным металлом и кремнием в расплаве алюминия, что проверили Брауэр и Хааг¹ для получения дисилицида церия. Сплав церия с алюминием (~10% Ce) сплавляли с избытком кремния в корундовом тигле при 900°, после чего сплав отмывали сначала кислотой, а затем раствором едкого натра. Однако полученное при этом вещество оказалось тройным сплавом приблизительного состава $Ce_2Si_2Al_3$; следовательно, в этом методе $CeSi_2$ или вообще не образуется, или образуется наряду с тройным сплавом и растворяется при кислотно-щелочной обработке продуктов сплавления.

Таким образом, попытки применить для получения силицидов метод, подобный медносилицидному способу Лебо²³, известному для получения силицидов *d*-переходных металлов, не дали сколько-нибудь удовлетворительных результатов.

Непосредственным синтезом из элементов получен также дисилицид лантана³.

Восстановление окислов редкоземельных металлов кремнием является в настоящее время наиболее распространенным методом получения силицидов многих редкоземельных металлов. Этот метод был предложен в своей первоначальной форме еще в 1902 г. Штербой²³, который получал силицид церия восстановлением CeO_2 кремнием:

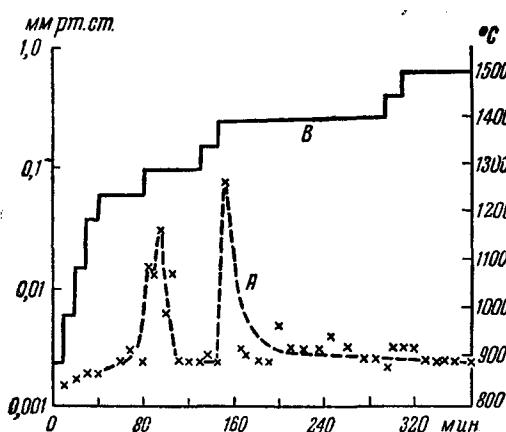
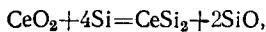


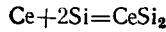
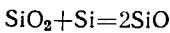
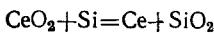
Рис. 8. Манометрическая кривая реакции восстановления оксида лантана кремнием в вакууме¹⁴

Однако проверка этого метода показала^{1, 2}, что даже при 2000—2400° в течение 10—40 минут (в графитово-трубчатой печи сопротивления) образуется не CeSi_2 , а смесь оксида церия, карбida кремния, а также силиката церия. Образование последнего наблюдал также Вальтер²⁴ при исследовании взаимодействия CeO_2 с Si при 970—1700°. В связи с этим был разработан вакуумный вариант этого метода¹,

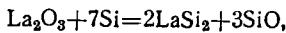
рассчитанный на удаление летучей моноокиси кремния и выражаемый, применительно к получению дисилицида церия, следующей суммарной реакцией:



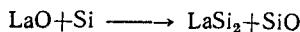
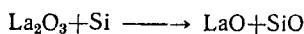
которая, по мнению Брауера и Хаага, проходит через следующие стадии:



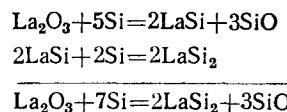
Указанная схема реакции не подтверждается, однако, данными последующих исследований, проведенных в работе¹⁴, посвященной получению этим способом силицида лантана. Манометрическая кривая реакции:



приведенная на рис. 8, обнаруживает не один, как это должно было бы быть при принятии схемы Брауера и Хаага (выделение моноокиси кремния), а два скачка давления. Кроме того, ни в одном случае на рентгенограммах препаратов не наблюдалось линий, соответствующих какой-либо из модификаций SiO_2 . Попытка объяснения наличия двух скачков за счет прохождения реакции восстановления через стадию образования низшего окисла лантана LaO :



также не дала положительных результатов, так как рентгенографическое исследование продукта восстановления, получающегося после первого скачка давления, не показало кубической решетки, которой должна была бы обладать моноокись лантана LaO, по аналогии с низшими окислами других редкоземельных металлов, например, SmO и EuO⁷, а также не показывает наличия в продукте восстановления металлического лантана. В связи с этим было высказано предположение о прохождении реакции восстановления в две стадии с образованием в качестве промежуточного продукта моносилицида лантана:



Эта схема подтверждается наличием на рентгенограммах низкотемпературных продуктов, наряду с линиями моносилицида, и линий дисилицида, а также результатами термодинамической обработки манометрической кривой, которая приводит для этой схемы к разумным данным для теплот образования LaSi и LaSi₂.

В работе¹ методом восстановления в вакууме окислов избытком кремния с удалением летучей моноокиси кремния получались дисилициды церия (при 1550°), лантана, неодима, празеодима, самария, иттербия, иттрия и скандия. Процесс проводили в трубках из окиси алюминия, нагреваемых в графито-трубчатых печах сопротивления.

Соответствие составов получаемых при этом дисилицидов расчетным показано по данным¹ в табл. 5.

В работе¹¹ также использовался аналогичный метод получения силицидов многих редкоземельных металлов, однако не указаны режимы и другие характеристики соответствующих процессов.

Силициды лантана¹⁴, церия и празеодима получались по тому же методу, но с использованием шихт стехиометрического состава, в продолжение 30-минутного нагрева при 1550—1600° и начальном давлении в вакуумной печи 10⁻³ мм рт. ст.

Вакуумнотермическое получение дисилицидов ряда редкоземельных металлов восстановлением окислов кремнием использовалось также в работе³. Окислы лантана, церия, празеодима, самария, европия, гадолиния, диспрозия и иттрия имели чистоту 99—99,5%, окись неодима 95%. Реакции восстановления проводились в лодочках из окиси алюминия в вакууме при непрерывной откачке при 1100—1600° (оптимальные температуры получения SmSi₂ 1200—1300°, YSi₂ и DySi₂ 1400—1550°); повышение температуры выше 1600° приводило к взаимодействию с материалом лодочки и загрязнению силицидов.

Сделанные в этой же работе попытки получения силицидов восстановлением окислов кремнием в среде водорода не дали удовлетворительных результатов вследствие образования на частицах силицидов пленок из окислов кремния, что приводило к получению препаратов, сильно загрязненных кислородом.

ТАБЛИЦА 5
Результаты химических анализов дисилицидов, получаемых восстановлением окислов редкоземельных металлов кремнием

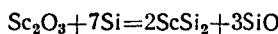
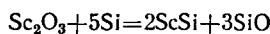
Силиций	Металл, %		Кремний, %	
	расчетное	полученное	расчетное	полученное
LaSi ₂	71,23	70,9	28,7	28,8
CeSi ₂	71,43	72,1	28,57	27,6
PrSi ₂	71,57	71,3	28,43	27,6
NdSi ₂	71,99	70,7	28,01	27,8
SmSi ₂	72,83	72,4	27,17	26,8
YSi ₂	61,31	62,4	38,69	37,6

Электролиз расплавленных сред. Этот метод аналогичен методу получения боридов, подробно разработанному в известных исследованиях Андрие. Впервые его использовал в 1865 г. Улик²⁵, который подвергал электролизу фторидные расплавы, затем он был применен для смесей CeO_2 , SiO_2 и CaO в работе⁴. Наиболее подробно этот метод исследовал Додеро²⁶ на примере получения силицидов церия и лантана электролизом расплавленных смесей окислов редкоземельного металла, кремния, карбоната, хлорида и фторида кальция. Недостатком метода является обычное загрязнение силицидов силикатами, для отделения которых необходимы сложные и трудоемкие операции, что делает электролиз расплавленных сред практически неприемлемым для получения силицидов редкоземельных металлов.

4. СИЛИЦИДЫ СКАНДИЯ, ИТТРИЯ И ЛАНТАНИДОВ

Силициды скандия. Первые попытки получения силицидов скандия восстановлением окиси скандия кремнием в вакууме были сделаны в работе¹, однако полученные продукты не удалось достаточно удовлетворительно идентифицировать рентгенографически; предварительный анализ рентгенограмм показал их существенное отличие от рентгенограмм тетрагональных дисилицидов лантанидов и иттрия.

В опытах²⁷ по получению моно- и дисилицида скандия восстановлением Sc_2O_3 98%-ным кремнием по реакциям:



при температурах от 1100 до 1900°, обнаружено, что рентгенограммы продуктов восстановления, рассчитанного на образование ScSi_2 и полученных при температурах от 1100 до 1500° идентичны, а при 1600—1700° имеют некоторые отличия и менее четкий вид, что, по-видимому, связано с разложением образовавшегося продукта с выделением кремния. Рентгенограммы продуктов, рассчитанных на получение ScSi , отличны от предыдущих. Идентифицировать как первые, так и вторые рентгенограммы не удалось. Химический анализ продуктов восстановления, рассчитанного на ScSi , дает состав, действительно близкий к этой формуле, а продуктов восстановления, рассчитанного на получение ScSi_2 — состав, близкий к формуле Sc_3Si_5 (силицид такого состава известен для урана, однако ему приписывается структура, обнаруженная для $\alpha\text{-USi}_2$).

Силициды иттрия. Для иттрия установлено существование трех силицидов: YSi , Y_5Si_3 и YSi_2 . Последний получается восстановлением окиси иттрия при 1400—2250° кремнием в вакууме^{1, 21}. Силицид YSi_2 кристаллизуется в ромбической решетке с пространственной группой D_{4h}^{23} , характерной для низкотемпературных α -модификаций дисилицидов лантанидов (табл. 1), $\beta\text{-YSi}_2$ имеет тетрагональную решетку типа $\alpha\text{-ThSi}_2$ (пространственная группа D_{4h}^{19}). Переход $\alpha \rightarrow \beta$ происходит при 450°. Физические свойства YSi_2 не изучены; установлен только его paramagnetism до температуры 1°К¹⁹.

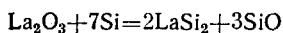
Моносилицид YSi был получен²⁸ дуговой плавкой и имел состав, близкий к стехиометрическому. Рентгенографическое исследование показало, что YSi имеет ромбическую решетку, относящуюся к пространственной группе D_{2h}^1 — *Cmcm*, близкую к структуре CrB ²⁹ и идентичную структурному типу CaSi .

Силицид Y_5Si_3 имеет гексагональную решетку типа Mn_5Si_3 ³⁰.

Силициды лантана. В системе лантан — кремний установлено существование двух силицидных фаз — моносилицида LaSi и дисилицида LaSi_2 .

В работе²⁶ дисилицид лантана получали электролизом расплавленной при 1100° смеси из 10 г La₂O₃, 30 г SiO₂, 50 г CaCO₃, 78 г CaF₂ и 20 г CaCl₂ при токе в 30 А; после часового электролиза на катоде образуется грушеобразный осадок, состоящий из силикатов с включениями силицида лантана. Так как химическое и механическое разделение полученной смеси затруднительно, то рекомендуется проводить электролиз с алюминиевым водоохлаждаемым катодом по методу касания; по истечении времени электролиза температуру повышают и сбрасывают грушу в расплав, где силицид собирается в довольно чистый конгломерат. Для очистки от свободного кремния осадок обрабатывают 5%-ным раствором едкого натра.

Более чистый силицид LaSi₂ получается восстановлением окиси лантана кремнием в вакууме^{1, 3, 21}. Наиболее детально этот процесс исследован в работе¹⁴, где дисилицид лантана получался из шихты стехиометрического состава, рассчитанного в предположении прохождения реакции:



Для установления оптимальных условий прохождения реакции шихту в форме брикетов помещали в графитовый нагреватель вакуумной электропечи сопротивления и нагревали при температурах от 1200 до 1600° в продолжение 30 мин.

при каждой температуре. Начальное давление в печах составляло 10⁻³ мм рт. ст. Полнота прохождения реакции отмечалась как химическими и рентгеновскими анализами, так и по величине отношения $\gamma = G_1/G_2 \cdot 100\%$, где G_1 — вес продукта, который ожидался при полном завершении реакции в соответствии с уравнением, а G_2 — фактически полученный вес продукта реакции при каждой температуре. При этом значения $\gamma \leq 100\%$ отвечают более или менее полному прохождению реакции. Результаты химического и рентгенофазового анализа продуктов, полученных при разных температурах, приведены в табл. 6 и на рис. 9.

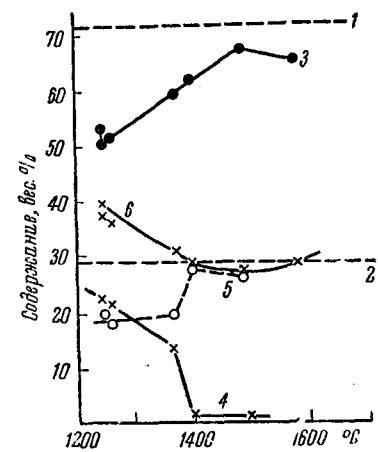


Рис. 9. Зависимость состава продуктов восстановления окиси лантана кремнем от температуры: 1 и 2 соответственно расчетные содержания La и Si в LaSi₂; экспериментально найденные содержания La и Si в продуктах реакции: 3 — La; 4 — Si_{своб.}; 5 — Si_{связ.}; 6 — Si_{общ.} (время реакции 30 мин.¹⁴)

ТАБЛИЦА 6

Химический и фазовый состав продуктов восстановления окиси лантана кремнем (время выдержки 30 мин.)

Температура, °C	γ, %	Химический состав, %					Фазовый состав
		La	Si _{общ.}	Si _{своб.}	Si _{связ.}	100 — (La + Si _{общ.})	
—	—	71,3*	28,7*	—	28,7*	—	LaSi ₂
1250	104	53,0	37,25	22,3	19,25	9,75	
1260	101	51,0	36,80	22,1	18,87	11,61	
1370	87	53,5	30,6	13,65	19,65	9,9	
1400	75	61,4	28,75	1,6	27,6	9,85	
1490	72	67,3	27,2	1,3	26,3	5,5	LaSi ₂
1580	78,7	65,0	28,8	—	—	6,2	X-фаза

* Расчетный состав LaSi₂.

Из данных табл. 6 следует, что связывание кремния начинается уже при температурах ниже 1250° . Количество свободного кремния довольно быстро уменьшается с повышением температуры, однако и при 1580° в продукте реакции еще остается кислород, содержание которого может быть приближенно оценено по разности $100 - (\text{La} + \text{Si}_{\text{общ}})$. По рентгеновским данным, LaSi_2 в продуктах реакции обнаруживается уже при 1250° и содержание этой фазы увеличивается с температурой, однако наряду с LaSi_2 , рентгенограммы обнаруживают фазу X, содержащуюся которой максимально в низкотемпературных продуктах и уменьшающуюся с ростом температуры реакции.

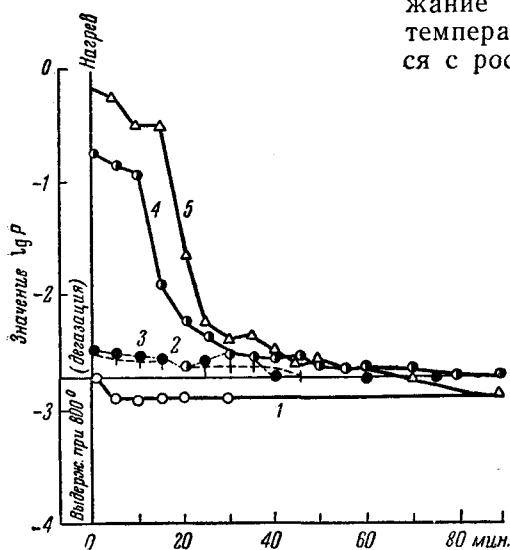


Рис. 10. Изотермы давления в печи при реакции восстановления оксида лантана кремнием¹⁴: 1 — 1150° ; 2 — 1250° ; 3 — 1375° ; 4 — 1490° ; 5 — 1600°

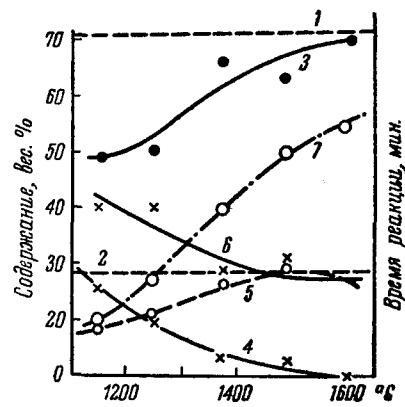


Рис. 11. Зависимость состава продуктов восстановления оксида лантана кремнием и времени реакции от температуры (обозначения те же, что и на рис. 9; 7 — время, часы)⁹

Изменение времени реакции приводит к результатам, показанным на рис. 10. Нагревание производилось до тех пор, пока давление в печи не приближалось к давлению до начала реакции. Резкое повышение выделению SiO , наблюдается, начиная с 1400° . В табл. 7 приведены результаты химических и рентгенофазовых анализов продуктов реакции, а также указано время прохождения реакции до достижения давления в печи, близкого к начальному, а на рис. 11 приведена зависимость состава и времени заметного прохождения реакции от температуры.

ТАБЛИЦА 7

Химический и фазовый состав продуктов восстановления кремнием в зависимости от температуры и времени нагрева в вакууме

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Время, мин.	$\gamma, \%$	Химический состав, %					Фазовый состав
			La	$\text{Si}_{\text{общ}}$	$\text{Si}_{\text{своб.}}$	$\text{Si}_{\text{связ.}}$	$100 - (\text{La} + \text{Si}_{\text{общ}})$	
1150	30	120	50,0	40,25	26,0	19,25	9,75	LaSi_2 , Si, X-фаза
1250	45	118	50,7	40,3	24,4	21,08	9,00	
1375	70	75	66,5	28,9	3,6	26,3	4,6	
1490	90	81	63,75	31,0	2,7	29,1	5,25	LaSi_2 , (X)
1600	100	53,5	70,20	28,4	0	28,4	1,4	LaSi_2

Как следует из этих данных, оптимальным режимом получения дисилицида лантана является выдержка при 1600° в течение 1,5 часов. Из чистой окиси лантана по этому режиму получается силицид состава La 70,9%; Si связ. 28,1%, с примесью 0,15% С (за счет графитового нагревателя).

Фаза X, образующаяся при относительно низких температурах, как это следует из данных манометрического исследования реакции восстановления, представляет собой, по-видимому, моносилицид лантана.

Чистый силицид LaSi₂ может быть также получен непосредственным синтезом из лантана и кремния³.

Дисилицид лантана известен только в одной кристаллической модификации — тетрагональной, со следующими периодами решетки, по разным данным:

<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	Ссылки на литературу
4,280	13,747	3,21	1
4,374	13,565	3,42	31
4,31	13,80	3,21	3

из которых наиболее достоверны значения по работе³, которые и принимаются в настоящее время как табличные.

Данные по удельному сопротивлению LaSi₂ по работам^{14, 21} сильно расходятся, составляя соответственно 536 и 273 мком·см. LaSi₂ при 500° меняет характер электропроводности, являясь до 500° металлическим проводником *n*-типа, а выше 500° — полупроводником *p*-типа. Как и дисилициды скандия и иттрия, LaSi₂ парамагнетен до 1° К. При 1300° на воздухе он сильно окисляется. Силицид лантана отличается от других силицидов редкоземельных металлов относительно невысокой твердостью (31 по *Rc*²¹) при прочности, составляющей по тем же данным $\sigma_{изг.} = 27,2 \text{ кг}/\text{мм}^2$.

Силициды церия. Первое исследование диаграммы системы церий — кремний выполнено Фогелем²², который обнаружил одну силицидную фазу — моносилицид CeSi — и построил предварительный вариант диаграммы.

Далее было обнаружено существование второй силицидной фазы CeSi₂^{1, 23, 32}, а затем Бруэр и Крикориан¹¹ довольно подробно исследовали эту систему. Рентгеновское исследование полученных ими (спеканием металлического церия и порошка кремния) сплавов показало наличие фаз с условными формулами CeSi_{0,35}(Ce₃Si), CeSi_{0,5}(Ce₂Si) и CeSi_{0,75}. Фаза CeSi_{0,35} обнаруживается во всех сплавах, в которых еще оставалась недовосстановленная CeO₂, фаза CeSi_{0,5} — в сплавах, содержащих 33—37 ат. % Si и фаза CeSi_{0,75} — в сплавах с 40—45 ат. % Si.

Кроме этих фаз, ими было подтверждено также наличие дисилицида CeSi₂ с тетрагональной решеткой и периодами $a=4,175 \pm 0,002$; $c=13,878 \pm 0,006$ Å (образцы CeSi₂, полученные в этой работе, были загрязнены до 5% С), что несколько расходится с данными работ^{1, 32} и особенно^{3, 21}, причем последние принимаются в настоящее время как табличные:

<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	Ссылки на литературу
4,175	13,848	3,32	11
4,16	13,90	3,34	32
4,156	13,84	3,33	1
4,27	13,88	3,26	3,21

Моносилицид церия CeSi, по данным²⁸, имеет ромбическую решетку типа FeB. CeSi₂ не обнаруживает модификационных превращений⁵.

Участок диаграммы системы церий — кремний, по данным работ^{11, 22, 33}, показан на рис. 12.

Получение CeSi_2 может осуществляться непосредственным синтезом из элементов²² при 1430° , электролизом расплавленных смесей CeO_2 , SiO_2 и CaO^4 , либо смесей CeO_2 , SiO_2 , CaF_2 , CaCl_2^{26} , но главным образом — восстановлением окиси церия кремнием в вакууме^{1, 3, 21} при $1550—1600^\circ$ с последующей отмыткой кремния в случае использования его избытка при восстановлении.

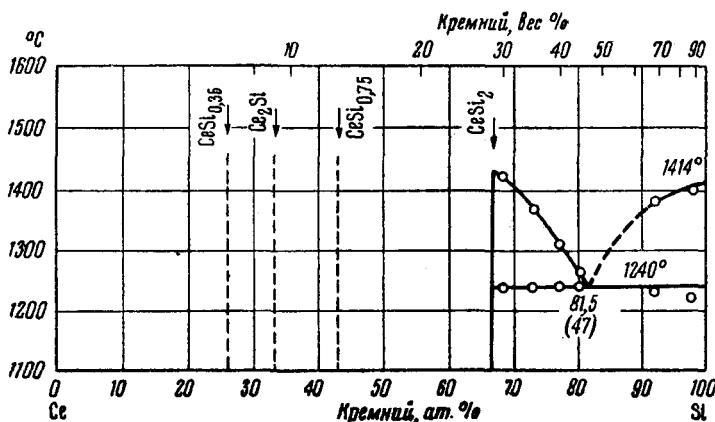


Рис. 12. Схема диаграммы системы церий — кремний³³

Так, Брауэр и Хааг¹ получили дисилицид церия из смеси $\text{CeO}_2 + \text{Si}$ с избытком кремния (1 : 7) нагревом ее в алюндовой трубке, помещавшейся в графитово-трубчатую печь, при 1550° с откачкой моноокиси кремния вакуумным насосом; об окончании реакции судили по достаточно резкому падению давления. Продукты реакции отмывали 2N раствором едкого натра до прекращения выделения водорода.

Дисилицид церия несколько более тверд, чем дисилицид лантана. Его электросопротивление при комнатной температуре равно $\sim 400 \text{ мком} \cdot \text{см}$, причем, по данным предварительных исследований¹⁴, CeSi_2 в интервале температур от 20 до 1000° имеет отрицательный температурный коэффициент сопротивления, т. е. обнаруживает полупроводниковые свойства. До температур $\sim 1^\circ \text{К}$ является парамагнетиком¹⁹.

Бруэр и Крикориан¹¹ предварительно исследовали фазовые составы некоторых сплавов в системе Ce — Si — C. В сплаве состава 25% Ce, 50% Si и 25% C, полученном спеканием из элементов в течение 44 мин. при 1330° , рентгенографически обнаружена фаза CeSi_2 и другая фаза не определенного авторами работы⁷ состава и структуры. Карбиды церия CeC , Ce_2C_3 и CeC_2 обнаружены не были. Цвет полученных сплавов серовато-коричневый. На воздухе сплавы Ce — Si — C разлагались с выделением ацетилена.

Силициды празеодима. Для празеодима установлено существование одной силицидной фазы — дисилицида PrSi_2 , имеющего до температуры -120° ромбическую решетку типа $\text{YSi}_2(\alpha\text{-PrSi}_2)$, а при температуре выше -120° — обычную для дисилицидов редкоземельных металлов тетрагональную решетку типа $\text{ThSi}_2(\beta\text{-PrSi}_2)$. Переход сопровождается весьма малыми изменениями периодов *a* и *c*.

PrSi_2 обладает наименьшим удельным сопротивлением в ряду LaSi_2 — CeSi_2 — PrSi_2 , составляющим $\sim 200 \text{ мком} \cdot \text{см}$, и пока является единственным из дисилицидов, для которого обнаружен ферромагнетизм при очень низких температурах¹⁹ — его точка Кюри равна 10.5°К .

Дисилицид празеодима получается восстановлением окиси празеодима кремнием в вакууме^{1, 3} при $1550—1600^\circ$.

Силициды неодима. Для силицида неодима в работе³ установлена ромбическая структура, а в работе¹ — тетрагональная; хотя в литературе нет данных о модификационных превращениях NdSi₂, однако, очевидно, можно принять, что дело в этом случае идет об α- и β-модификациях, характерных для соседних дисилицидов празеодима и самария. NdSi₂ получается восстановлением окиси неодима кремнием в вакууме^{1, 3, 21}. Удельное сопротивление NdSi₂ по данным²¹ равно ~350 мком·см, прочность на изгиб, по тем же данным, низка, составляя всего 6,2 кг/мм² при 20°. До температуры 1°К дисилицид неодима обнаруживает парамагнитные свойства¹⁹.

Силициды самария. Дисилицид самария известен в двух кристаллических модификациях: α-SmSi₂ и β-SmSi₂ (соответственно ромбической типа YSi₂ и тетрагональной типа ThSi₂) с температурой превращения 380°; получается SmSi₂ восстановлением окиси самария кремнием при 1550—1600° в вакууме^{1, 3}; по данным³ оптимальная температура образования SmSi₂ этим методом лежит в пределах 1200—1300°.

Силициды европия. Для европия известен дисилицид EuSi₂, существующий в тетрагональной модификации (ромбическая модификация EuSi₂ не была обнаружена⁵ даже при температурах ниже —150°). Дисилицид европия получается, по^{1, 21}, восстановлением окиси европия кремнием в вакууме.

Характерны для EuSi₂ аномально большие по сравнению с дисилицидами соседних элементов (самария и гадолиния) периоды решетки, что может быть отнесено за счет двухвалентности европия в дисилициде и подробно обсуждено выше (стр. 1479). EuSi₂ плавится при наиболее низкой температуре (1500°) по сравнению с дисилицидами других лантанидов.

Силициды гадолиния. Гадолиний образует с кремнием одни силициды, известный в двух кристаллических модификациях — ромбической (α-GdSi₂) и тетрагональной (β-GdSi₂) с температурой перехода, равной по⁵ 400°.

Проведенные в работе³ расчеты структурных факторов силицида гадолиния показали, что соответствие между рассчитанными и экспериментальными значениями фактора может быть достигнуто только при принятии состава силицидной фазы GdSi_{1, 3}. Пикнометрическая плотность такого силицида 5,94 г/см³, в то же время плотность, рассчитанная для GdSi₂, составляет 6,43 г/см³, а для GdSi_{1, 4} — 5,92 г/см³. Химический анализ показал атомное отношение содержаний Si : Gd = 1,47. На этом основании было сделано предположение о существовании силицидной фазы гадолиния GdSi_{1, 4}, по-видимому, обладающей определенной областью гомогенности. Силициды гадолиния получают восстановлением окиси гадолиния кремнием в вакууме^{3, 21} при 1550—1600°.

Реакция восстановления окиси гадолиния кремнем²⁷



проходит при 1500° за 40 минут в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем с образованием продукта, содержащего 26,8% Si (расчетное содержание Si в GdSi₂ 26,3%) и примесь 0,8—0,9 С. Рентгенографическая идентификация показывает соответствие решетки структуре ромбического GdSi₂.

В работе²¹ отмечено наличие у GdSi₂ области гомогенности, ширина которой точно не установлена. Удельное электросопротивление GdSi₂ составляет ~260 мком·см, а прочность на изгиб наименьшая среди исследованных к настоящему времени дисилицидов и равна всего 4,4 кг/мм².

Данные о силицидах тербия, голмия, эрбия, тулия и лютения отсутствуют.

Силициды диспрозия. Дисилицид диспрозия имеет две кристаллические модификации α - $DySi_2$ с ромбической и β - $DySi_2$ с тетрагональной решеткой; температура перехода $\alpha \rightarrow \beta$ лежит, по данным⁵, при 540°. Получается $DySi_2$ аналогично дисилицидам остальных лантанидов восстановлением окиси диспрозия кремнием в вакууме²¹. По данным³, оптимальная температура восстановления равна 1400—1500°. Свойства этого дисилицида изучены более полно по сравнению с другими дисилицидами второго полупериода лантанидов (Tb ... Lu) в связи с перспективами его использования в ядерной технике, в счетчиках и индикаторах.

Рентгеновская плотность ромбической модификации $DySi_2$ составляет 6,80 g/cm^3 при принятии обычного для дисилицидов с ромбической решеткой числа атомов в элементарной ячейке, равного 4. Однако это значение плотности резко расходится с пикнометрическим, равным 5,10 g/cm^3 , что объяснено¹⁶ наличием большого числа вакансий. Об этом свидетельствует также высокое удельное электросопротивление $DySi_2$, равное, по тем же данным, 3020 $\mu\text{ком} \cdot \text{см}$, что на порядок превосходит сопротивление других дисилицидов лантанидов. $DySi_2$ имеет положительный температурный коэффициент сопротивления того же порядка, что и для металлов. Дисилицид диспрозия, по данным¹⁶, весьма тверд ($89R_A$), прочность на изгиб при комнатной температуре 6,68 $\text{kg}/\text{мм}^2$.

$DySi_2$ устойчив в кипящей воде — кипячение в продолжение 16 часов не приводит к измеримым изменениям веса образцов. $DySi_2$ весьма стоек против окисления при 1000° (рис. 6):

Время окисления, час	Изменение веса, $\mu\text{г}/\text{см}^2$
0,5	+ 2,60
1	+ 4,34
18	+21,4
42	+35,8
66	+44,5
96	+52,2
398	+80,0
782	+90,8

Даже после длительного окисления при 1000° образец дисилицида остается твердым и плотным и сохраняет серебристый цвет.

Производство изделий из $DySi_2$ возможно как горячим прессованием, так и с учетом относительно невысокой температуры его плавления (1550°) спеканием предварительно спрессованных заготовок. Спеченные заготовки можно с известными предосторожностями, учитывая твердость и хрупкость, обрабатывать кругами из карбида кремния, резать абразивными кругами и электроимпульсными способами.

Силицид иттербия. Попытка получения дисилицида иттербия была сделана в работе¹ восстановлением окиси иттербия кремнием при 1550—1600°. Однако рентгенографическое исследование этого препарата провести не удалось; предварительные данные показывают, что силицид иттербия неопределенного состава $YbSi_x$, полученный в этой работе, кристаллизуется в иной решетке, чем остальные тетрагональные дисилициды лантанидов, причем рентгенограмма, по нашему мнению, обнаруживает сходство с рентгенограммами ромбических модификаций дисилицидов.

5. ПРИМЕНЕНИЕ

Области применения силицидов редкоземельных металлов в настоящее время достаточно полно еще не определились, однако рассмотрение их физико-химических свойств позволяет наметить следующие перспективные области использования.

Относительно высокая жаростойкость некоторых силицидов в сочетании с высокими поперечными сечениями захвата нейтронов такими элементами, как Gd и Eu делают перспективным их непосредственное использование (или в форме добавок к другим сплавам) в качестве материалов различных нейтронопоглощающих элементов в ядерной энергетике¹⁶. Удобные для практических целей периоды полураспада силицидов некоторых металлов в активном состоянии (например, диспрозия) позволяют использовать их для дозиметрических устройств и счетчиков²¹. Полупроводниковые свойства некоторых силицидов (лантана, церия) в сочетании с их химической стойкостью, определяют возможность использования этих силицидов в качестве высокотемпературных полупроводниковых материалов, а также полупроводниковых материалов, эксплуатирующихся в агрессивных средах. Сравнительно малая термодинамическая устойчивость силицидов и высокое сродство к кислороду их компонентов открывает перспективы их использования для раскисления в металлургии, а также в качестве своеобразных лигатур для введения редкоземельных элементов в некоторые сорта стекол. Отдельные силициды, вероятно, представляют интерес в составе жаропрочных сплавов как окалиностойкие компоненты.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Brauer, H. Haag, Ztschr. anorg. Chem., **267**, 196 (1952).
2. G. Brauer, H. Haag, Naturwiss., **37**, 210 (1950).
3. J. Perri, J. Binder, B. Post, J. Phys. Chem., **63**, 616 (1959).
4. E. Sandler, Diss. Techn. Hochschule München, 1911, цит. по ¹.
5. J. Perri, E. Banks, B. Post, J. Phys. Chem., **63**, 2073 (1959).
6. J. Kurtschatow, Kostina, Rusinov, Sov. Phys., **7**, 129 (1935).
7. H. Eick, N. Baenziger, L. Euring, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5147 (1956).
8. Я. С. Уманский, Г. В. Самсонов, ЖФХ, **30**, 1526 (1956).
9. Г. В. Самсонов, Изв. сект. физ.-хим. анализа, ИОНХ АН ССР, **87**, 269 (1956).
10. В. С. Нешпор, Кристаллогр., **6**, 466 (1961).
11. L. Brewger, O. Krirkogian, J. Electrochem. Soc., **103**, 38 (1956).
12. В. С. Нешпор, Автореферат диссертации, Киевский политехнич. ин-т, Киев, 1961.
13. В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов, Ж. физики твердого тела, **2**, 2202 (1960).
14. В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов, ЖПХ, **33**, 993 (1960).
15. В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов, ДАН, **133**, 817 (1960).
16. J. Binder, R. Steinitz, Planseeberichte für Pulvermetallurgie, **7**, 18 (1959).
17. A. Brown, J. Norgreys, Nature, **183**, 673 (1959).
18. К. Шифрин, Ж. технич. физики, **24**, 49 (1944).
19. McDonald, в сб. Физика низких температур, под ред. А. И. Шальникова, ИЛ, М., 1959.
20. B. Matthias, E. Kogenzwiit, W. Zachariasen, Phys. Rev., **112**, 89 (1958).
21. J. Binder, J. Am. Chem. Soc., **43**, 287 (1960).
22. R. Vogel, Ztschr. anorg. Chem., **61**, 46 (1909).
23. J. Sterba, C. r., **135**, 172 (1902).
24. H. Walter, Diss. Techn. Hochschule Berlin, 1939, цит. по ¹.
25. F. Ulik, Ber. Wien. Akad., **52**, 115 (1865), цит. по ¹.
26. M. Doderlo, C. r., **199**, 566 (1934); Bull. Soc. Chim. France, **17**, 545 (1950).
27. Г. В. Самсонов, Т. С. Верхоглядова, Ю. Б. Падерно, Доповіді АН УРСР № 12, 1962.
28. F. Parthé, Acta Cryst. **12**, 559 (1959).
29. Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валышко, Бор, его соединения и сплавы, АН УССР, Киев, 1960.
30. E. Parthé, Acta Cryst. **13**, 878 (1960).
31. F. Bertant, P. Blum, Там же, **3**, 319 (1950).
32. W. Zachariasen, Там же, **2**, 94 (1949).
33. М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, Металлургиздат, 1962, стр. 489.

Ин-т металлокерамики и спец. сплавов
АН УССР