

# A Li-As-Se rendszer $\text{Li}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ kvázi-biner metszetének fázisdiagramja és a $\text{LiAsSe}_2$ vegyület némely tulajdonságai

SZEMRÁD Emil\*, SZIDEJ Vaszil<sup>+</sup> és SZOLOMON András<sup>++</sup>

<sup>+</sup>Ungvári Nemzeti Egyetem Vegyi Kara, Pidhirna u. 46, 88000, Ungvár, Ukrajna

<sup>++</sup>Ukrán Nemzeti Tudományos Akadémia Elektronfizikai Intézete, Universzitetzka u. 21, 88017, Ungvár, Ukrajna

## 1. Bevezetés

A kémiai kölcsönhatás jellegét az M-As-Se (M = alkálifémek) rendszerekben eddig még nem tanulmányozták.

Az alkálifémek metaszenoarzenitjeit ( $\text{MAsSe}_2$ ) az Ungvári Állami Egyetemen állítottuk elő elsőként.<sup>1</sup> A  $\text{LiAsSe}_2$  és  $\text{NaAsSe}_2$  vegyületek kristályszerkezetének meghatározásáról külön közleményben számoltunk be.<sup>2</sup> A  $\text{MAsSe}_2$  vegyületekről kiderült, hogy ezek félvezető anyagok, melyek tiltott sávjainak meghatároztuk az energiatartományait.<sup>3</sup> Az alkálifémek metaszeno-arzenitjeinek előállításáról és tulajdonságaikról nyert információkat egy disszertáció összegzi.<sup>4</sup> Ezen disszertáció a  $\text{Li}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$  rendszer kezdetleges, folyóiratokban nem publikált fázisdiagramját is tartalmazza.

A  $\text{NaAsSe}_2$  vegyület előállítását és kristályszerkezetének felderítését később mások is publikálták.<sup>5</sup> A  $\text{KAsSe}_2$ ,  $\text{RbAsSe}_2$  és  $\text{CsAsSe}_2$  előállításáról és szerkezetvizsgálatáról egy eredeti értekezés számolt be.<sup>6</sup>

Az adott közlemény aktualitása abból adódik, hogy az utóbbi évek során a  $\text{LiAsSe}_2$ , majd a  $\text{MAsSe}_2$  vegyületek gyakorlatilag fontos acentrikus szerkezetű módosulatát fedezték fel.<sup>7,8,9</sup> Ez a tény arra készítetett bennünket, hogy felülvizsgáljuk és pontosítsuk a  $\text{Li}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$  rendszer fázisdiagramját, amelynek közlése értekezésünk legfontosabb célja.

## 2. Gyakorlati rész

Tanulmányoztuk a lítium-karbonát kölcsönhatását az arzén-szeleniddel és előállítottuk a  $\text{LiAsSe}_2$  ternér vegyületet, melyet differenciál-termikus- (DTA), pördiffrakciós (XRD) és mikroszerkezet-analízissel (MSA) azonosítottunk, az elemi összetételét pedig elemanalízis és műszeres vizsgálatok segítségével határoztuk meg.<sup>1</sup>

A  $\text{LiAsSe}_2$  vegyület olvadásának kongruens jellegét, illetve más összetételű  $\text{Li}_x\text{As}_y\text{Se}_z$  ternér vegyületek létezését a Li-As-Se hármass rendszer  $\text{Li}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$  kvázi-biner metszetének tanulmányozásával igyekeztünk megállapítani.

Az utóbbi alrendszer anyagmintáinak előállítását állandó hőmérsékletű direkt szintézissel nyertük grafitizált kvarcappullákban, melyekben diffúziós szivattyú segítségével  $10^{-3}$  mbar nyomást állítottunk be.

Kiinduló anyagokként a  $\text{Li}_2\text{Se}$  és  $\text{As}_2\text{Se}_3$  vegyületeket használtuk, melyeket a megfelelő elemekből állítottunk elő.

A B3 jelzésű lítiumot kvarcberendezésben vákuumszublimációval ( $950-1000^\circ\text{C}$ ) tisztítottuk. A megtisztított lítiumot átvittük egy argonnal megtöltött kamrába, amelyben egy megfordított Y alakú üvegcső egyik szárába helyeztük korundtégelybe, a másik szárába pedig a nagytisztaságú szelén került. A rendszert  $300^\circ\text{C}$  hőmérsékleten 50 óráig melegítettük. A keletkezett  $\text{Li}_2\text{Se}$  a korundtégelyben krémszínű volt.

Az  $\text{As}_2\text{Se}_3$  vegyületet B5 tisztaságú arzén és B3 jelzésű szelén 24 órás összeolvasztásával nyertük  $10^{-3}$  mbar nyomásig evakuált kvarcappullákban  $800^\circ\text{C}$  hőmérsékleten. A kompakt üvegszerű termék szürke színű volt, amelynek termikus paraméterei:  $t_g = 180^\circ\text{C}$ ,  $t_{olv} = 363^\circ\text{C}$ .

Az  $x\text{Li}_2\text{Se} \cdot (1-x)\text{As}_2\text{Se}_3$  anyagminták össztelege 7 g volt. Ezen anyagmintákat téglkemencében fokozatosan hevítettük  $650^\circ\text{C}$  hőmérsékletig 5 órán keresztül, e hőmérsékletet folyamatosan fenntartottuk 2 óráig, majd hűteni kezdtük  $60^\circ\text{C}$  /óra sebességgel  $195^\circ\text{C}$  -ig. Utóbbi hőmérsékleten 72 órán keresztül termosztáltuk a teljes homogenizálás céljából.

Az XRD-analízist az PKД-57 típusú Debye-kamrákban végeztük szimmetrikus és aszimmetrikus filmelhelyezést alkalmazva nikkal által szűrt rézsugárzás ( $\text{Cu K}\beta$ ) segítségével. A felvételek körülményei: 45 kV, 10 mA, 2-3 órás expozíció. A vizsgálatok során az anyagmintákat egy vékony celluloid-kapillárisba adagoltuk, amelyet beragasztottunk. Ezt a műveletet argonnal töltött kamrában végeztük.

A DTA vizsgálatokat az HTP-62M termográf segítségével végeztük. A kemencét egyenletes melegítéssel ( $10-15^\circ\text{C}/\text{perc}$ ) hevítettük. A hőmérsékletet kromel-alumel differenciális hőelemmel mértük. Az anyagminták vizsgálatát az  $50-750^\circ\text{C}$  hőmérséklet-tartományban végeztük.

A mikroszerkezeti vizsgálatokat polírozott és maratott anyagminták felületein végeztük a MIM-7 sztereofémamikroszkóp segítségével  $60-488\times$ -os nagyításokkal. A  $\text{LiAsSe}_2$  mikrokeménységét Vickers-módszerrel mértük a PIMT-3 műszer segítségével.<sup>10</sup>

A  $\text{LiAsSe}_2$  vegyület kémiai összetételét különböző vegyi és műszeres analitikai módszerekkel állapítottuk meg: a lítium

\* Tel. +380312237252; e-mail : eszemrad@citromail.hu

tartalmát fotometrikan,<sup>11</sup> az arzén bromometrikan,<sup>12,13</sup> a szelént gravimetrikan.<sup>12,14</sup> Az anyagmintákat közepes töménységű (45-50%) kénsavban vagy salétromsavban oldottuk. A szelént úgy határoztuk meg, hogy az oldatban levő szelénessavat hidrazin-szulfáttal elemi szelénre redukáltuk. Az oldatból vörös szelén vált ki, melyet leszűrünk és 117°C-ra való hevítéssel szürke módosulattá alakítottunk, majd bemértük a tömegét. A meghatározás relatív hibája 0,6%. A szelén standard oldatait dioxidjának (SeO<sub>2</sub>) oldása útján nyertük.

Az arzén tartalmát a szelén kiválasztása során nyert szűrletből határoztuk meg bromometrikan metilnarancs indikátor jelenlétében 0,5% relatív hibával.

A lítiumot fotometrikan az CΦ-4 spektrofotométer segítségével határoztuk meg. Az alkalmazott fotometrikan reagens toron-I volt. A fényelnyelőképeséget  $\lambda = 480$  nm hullámhosszon mértük. Standard oldatok készítésénél a LiNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O vegyületet használtuk. A meghatározás relatív hibája 0,5%.

Ezen vegyület sűrűségét piknometrikan módszerrel határoztuk meg 20-24°C-on.<sup>15</sup> Oldhatóságát tanulmányoztuk különböző szerves és szerves oldószerekben 40-100°C-on. A sűrűségmeghatározást toluolban végeztük, mivel a vizsgált vegyület ebben gyakorlatilag nem oldódik. Az anyagminták tömegét argonnal feltöltött kamrában mértük.

### 3. Az eredmények elemzése

A Li<sub>2</sub>Se-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> rendszer anyagmintáinak különböző színűk voltak: a 0-40 mol% Li<sub>2</sub>Se-et tartalmazó anyagminták feketék voltak, a 40-65 mol % Li<sub>2</sub>Se esetében szürkésbarnák, a 65-80 mol % Li<sub>2</sub>Se-koncentráció esetében a minták szürkék voltak. Mindegyik anyagminta porhanyós és higroszkópos volt. A mikroszerkezetvizsgálat kimutatta, hogy a Li<sub>2</sub>Se.As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> összetételű anyagminta egyfázisú, a többi két fázist tartalmaz. Az anyagminták melegítés közben lassan oldódnak vízben, etanolban, acetonban, benzolban és gyakorlatilag nem oldódnak szén-tetrakloridban és toluolban. Az anyagminták oldódásának mértéke növekszik a Li<sub>2</sub>Se koncentrációjának növekedésével.

Az említett oldószerek dielektromos állandóinak ( $\epsilon$ ) értékei (H<sub>2</sub>O: 78,5; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: 24,2; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO: 20,4; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 2,275) alapján sikerült elméletileg összehasonlítani a LiAsSe<sub>2</sub> oldhatóságát (mol/dm<sup>3</sup>) az adott oldószerekben:<sup>16</sup>

$$c(\text{H}_2\text{O}) / c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) / c[(\text{CH}_3)_2\text{CO}] / c(\text{C}_6\text{H}_6) = 1 / 0,0293 / 0,0175 / 0,000024$$

Ami a LiAsSe<sub>2</sub> „viselkedését”, illetve állapotát illeti az adott oldatokban, az erősen polarizált vízben hidrolízis megy végbe valószínűleg a következő séma szerint: LiAsSe<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O ↔ Li<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>AsSe<sub>2</sub>O<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>

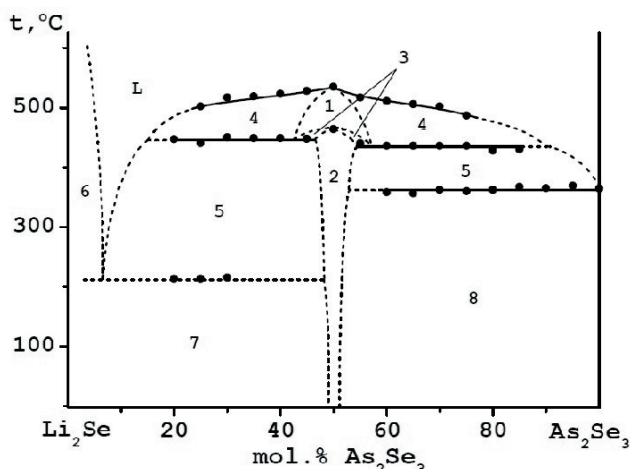
A lítium-ionok [Li(OH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> hidratált kationok formájában vannak jelen ezekben a vizes oldatokban.

Az alacsonyabb dielektromos állandóval rendelkező oldószerekben valószínűleg sokkal kifejezettebb az

ionos asszociáció. Ennek következtében egy új semleges részecske - ion-pár keletkezik:<sup>16</sup> Li<sup>+</sup> + AsSe<sub>2</sub><sup>-</sup> = [Li<sup>+</sup> AsSe<sub>2</sub>]<sup>0</sup>. Ez a szpeciesz nem azonos a nemdiszociált LiAsSe<sub>2</sub> molekulával, mivel e részecskében csupán elektrosztatikus erők működnek. Azonban nem kizárható bonyolultabb összetételű ionos asszociátumok képződése sem.

Az xLi<sub>2</sub>Se.(1-x)As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> rendszer 17 anyagmintáját állítottuk elő az x = 0-0,80 tartományban. A DTA, XRD és mikroszerkezeti vizsgálatok eredményei alapján felépítettük a Li-As-Se ternér rendszer Li<sub>2</sub>Se-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> kvázi-biner metszetének fázisdiagrammját (1. ábra). A rendszer Li<sub>2</sub>Se és As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> fázisainak kongruens olvadása megfelelően 302 és 375°C hőmérsékleten megy végbe.<sup>17,18</sup> A vizsgált metszeten egy közbeeső ternér vegyület képződik, a LiAsSe<sub>2</sub>, amelynek bizonyos homogenitási tartománya van és 464°C hőmérsékleten eutektoid  $\alpha \leftrightarrow \beta$  fázisátalakulást szenved. Amint az az 1. ábrából kitűnik, a fázisdiagram 1-es jelzésű tartományában szilárd állapotú  $\alpha$ -LiAsSe<sub>2</sub> van jelen, a 2-es jelzésűben pedig a szintén szilárd állapotú  $\beta$ -LiAsSe<sub>2</sub>. Az ezen tartományokhoz csatlakozó kisméretű 3-as jelzésű tartományokban a ternér vegyület  $\alpha$  és  $\beta$  módosulatai szilárd állapotban együtt léteznek, illetve egyensúlyban vannak. A Li<sub>2</sub>Se fázis oldalán a 446°C-os hőmérsékleten elhelyezkedő eutektoid vízszintes vonal az  $\alpha$ -LiAsSe<sub>2</sub> -  $\beta$ -LiAsSe<sub>2</sub> - L egyensúlyát szemlélteti. Megfelelően a jobboldali 435°C-os hőmérsékleten létező vízszintes vonal ugyanazon fázisok egyensúlyáról tanúskodik. Ezért a 4-gyel jelzett tartományokban az  $\alpha$ -LiAsSe<sub>2</sub> és az olvadék vannak egyensúlyban, az 5-tel jelettekben pedig a  $\beta$ -LiAsSe<sub>2</sub> van egyensúlyban az olvadékkal.

Meg kell jegyezni azonban, hogy a diagram felépítésekor preparatív nehézségekkel talákoztunk a Li<sub>2</sub>Se nagy vegyi reakciókészsége (még a grafitral bevont kvarccal is reagál) és higroszkópos tulajdonsága miatt. Ezért a 80-100 mol% Li<sub>2</sub>Se-et tartalmazó anyagminták kezelése nehézkes bizonyult. A 6-os tartományban feltételezhető, hogy a Li<sub>2</sub>Se van egyensúlyban az olvadékkal. Ebből kifolyólag a 213°C hőmérsékleten észlelt belső (endo-) effektusok alapján csupán feltételezhető a Li<sub>2</sub>Se +  $\beta$ -LiAsSe<sub>2</sub> eutektikum képződése. A 7-es tartományban következetesen a szilárd halmazállapotú Li<sub>2</sub>Se és  $\beta$ -LiAsSe<sub>2</sub> vannak egyensúlyban.



1. Ábra. A Li-As-Se ternér rendszer Li<sub>2</sub>Se-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> kvázi-biner metszetének fázisdiagramja: 1 -  $\alpha$ -LiAsSe<sub>2(s2)}</sub>; 2 -  $\beta$ -LiAsSe<sub>2(s2)}</sub>; 3 -  $\alpha$ -LiAsSe<sub>2(s2)}</sub> +  $\beta$ -LiAsSe<sub>2(s2)}</sub>; 4 -  $\alpha$ -LiAsSe<sub>2</sub> + L; 5 -  $\beta$ -LiAsSe<sub>2</sub> + L; 6 - Li<sub>2</sub>Se + L; 7 - Li<sub>2</sub>Se +  $\beta$ -LiAsSe<sub>2</sub>; 8 -  $\beta$ -LiAsSe<sub>2</sub> + As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

A 362°C hőmérsékleten rögzített vízszintes vonal a  $\beta$ -LiAsSe<sub>2</sub> és az As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> fázisok eutektikus kölcsönhatását szemlélteti, azonban ez az eutektikum elfajul. A 8-as jelzésű tartományban a szilárd halmazállapotú  $\beta$ -LiAsSe<sub>2</sub> és As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> egyensúlya létezik.

A Li<sub>2</sub>Se.As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> összetételű anyagmintát 420 és 480°C hőmérsékleteken hosszú ideig hevítettük, majd edzettük. Az edzés abban nyilvánult meg, hogy az adott hőmérsékleten levő anyagmintát hirtelen szobahőmérsékletre hűtöttük, ami biztosította az anyag magasabb hőmérsékletére jellemző stabil kristályszerkezet rögzítését. Az XRD analízis azt mutatta, hogy a 480°C-on megedzett anyagminta kevesebb reflexiót tartalmaz. Megállapítottuk, hogy a

LiAsSe<sub>2</sub> vegyület ezen magashőmérsékletű  $\alpha$ -módosulata a NaCl típusú lapcentrált köbös szimmetriájú rendszerben kristályosodik, tehát tércsoportja Fm $\bar{3}$ m, az elemi cella paramétere a = 5,601 Å, Z = 2.

A 464°C hőmérséklet alatt a vegyület  $\beta$ -módosulata van jelen, amelynek alacsony szimmetriája van és a monoklin rendszerben kristályosodik, tércsoportja Cc.<sup>7,8</sup>

A LiAsSe<sub>2</sub> vegyületet a Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> és As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> vegyületek kölcsönhatásával állítottuk elő.<sup>1</sup> Az adott munkában e vegyületet a Li<sub>2</sub>Se és As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> bináris vegyületek összeolvastásával nyertük. Az 1.táblázatban a két módszerrel előállított ternér vegyület vegyi összetételét hasonlítjuk össze.

1. Táblázat. A lítium-metaszelenoarzenit vegyi összetétele.

| Előállítási mód   | Elemi tartalom tömeg%-ban |           |           |           |           |           | A termék összetétele |
|---|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------------|
|   | Li                        |           | As        |           | Se        |           |                      |
|   | Számított                 | Kísérleti | Számított | Kísérleti | Számított | Kísérleti |                      |
| Karbonátos módszer <sup>1</sup>                                 | 2,9                       | 3,4       | 31,3      | 31,0      | 65,9      | 65,2      | LiAsSe <sub>2</sub>  |
| Szintézis<br>Li <sub>2</sub> Se+As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> | 2,9                       | 2,8       | 31,3      | 30,9      | 65,9      | 65,6      | LiAsSe <sub>2</sub>  |

Amint a fenti táblázatból kitűnik, a két különböző módszerrel előállított ternér vegyület vegyi összetétele gyakorlatilag megegyezik és megfelel a LiAsSe<sub>2</sub> képletnek. Ez azért vált lehetségessé, mivel a karbonátos módszer eredményeként, amint az az alábbi reakcióegyenletről kitűnik, a céltermék ternér vegyületen kívül magas hőmérsékleten csupán illékony melléktermékek keletkeztek:



Az alábbiakban felsoroljuk az adott vegyület némely számított paramétereit, illetve azokat a kísérleti adatokat, amelyek jellemzik a LiAsSe<sub>2</sub> legfontosabb fiziko-kémiai (2. és 3. táblázatok) és elektrofizikai tulajdonságait (3. táblázat).

2. Táblázat. A LiAsSe<sub>2</sub> vegyület némely számított és kísérleti úton kapott szerkezeti paramétere és kémiai kötésének jellegére utaló adat

| Szín   | Kristályszerkezet                            |   | Az $\alpha \leftrightarrow \beta$ polimorf átalakulás hőmérséklete, °C | A kristályrács energiája (U) <sup>19</sup> , kJ/mol | A kémiai kötés jellege <sup>20</sup> |
|--------|--|---|--|---|--------------------------------------|
|        | $\alpha$ -LiAsSe <sub>2</sub> <sup>2,4</sup> | $\beta$ -LiAsSe <sub>2</sub> <sup>7,8</sup> |  |   |                                      |
|        |  | Monoklin rendszer                           |  |   |                                      |
|        | NaCl típusú                                  | tércsoport Cc                               |  |   |                                      |
|        | lapcentrált rács <sup>2,4</sup>              | a = 12,2872(14) Å                           |  |   | Kovalens-ionos;                      |
| Szürke | tércsoport Fm-3m                             | b = 5,5419(7) Å                             | 464  | 7384,5  | Ionos összetevő                      |
|        | a = 5,601 Å                                  | c = 5,5533(6) Å                             |  |   | i = 19,55%                           |
|        | Z = 2  | $\beta$ = 113,12(8)°                        |  |   |                                      |
|        |  | Z = 4                                       |  |   |                                      |

A LiAsSe<sub>2</sub> vegyület kémiai kötése természeténél fogva kovalens-ionos. Az ionos összetevő Pauling módszere szerint mindössze  $i = 1 - e(-0,22 \cdot \Delta X^2) = 19,55\%$  (ahol  $\Delta X$  az elektronegativitások különbsége)

$$\Delta X = X_{\text{Se}} - \frac{X_{\text{Li}} + X_{\text{As}}}{2}$$

Az elektrofizikai mérések eredményeként bizonyítást nyert,<sup>3,4</sup> hogy a karbonátos módszerrel előállított LiAsSe<sub>2</sub> szennyezéses félvezető. Az áramvezetés aktiválási energiája a 47-97, illetve a 135-200°C hőmérséklet-tartományokban 0,62, illetve 1,10 eV. A 135°C feletti hőmérsékleteken megkezdődik az anyag sajátvezetése (3. táblázat).

3. Táblázat. Az  $\alpha$ -LiAsSe<sub>2</sub> vegyület legfontosabb fiziko-kémiai és elektrofizikai paraméterei

| Sűrűség (d), g/cm <sup>3</sup> |           | Olvadáspont, °C | Mikrokeménység (H), kg/mm <sup>2</sup> | Elektromos ellenállás ( $\rho$ ) 20°C-on, Ohm.cm | A tiltott sáv szélessége (E <sub>g</sub> ), eV |
|--------------------------------|-----------|-----------------|--|--|--|
| Kísérleti                      | Számított |                 |  |  |  |
| 4,24                           | 4,59      | 535             | 105                                    | 1,42.10 <sup>13</sup>                            | 1,10   |

#### 4. Következtetések

A Li-As-Se ternér rendszer  $\text{Li}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$  kvázi-biner metszetére vonatkozó fázisdiagram megszerkesztése során természetesen előállítottuk a ternér  $\text{LiAsSe}_2$  vegyület  $\alpha$ - és  $\beta$ -módosulatait is, azonban az utóbbit nem sikerült monokristályos állapotban megkapni. Emiatt a  $\beta$ - $\text{LiAsSe}_2$  kristályszerkezetét nem határoztuk meg. Ezt a mulasztást sikerült pótolniuk az utóbbi években más kutatóknak,<sup>7,8</sup> akik bebizonyították, hogy ezen módosulat acentrikus monoklin rendszerben kristályosodik.

Hasonló eredményre jutottak a  $\gamma$ - $\text{NaAsSe}_2$  vegyület esetében. Elméleti számítások és kísérleti adatok alapján kimutatták, hogy a  $\gamma$ - $\text{NaAsSe}_2$  vegyületnek aránylag nagy az ún. sztatikus SHG (second-harmonic-generation) együtt-hatója: 337,9 pm/V, amely a legnagyobb érték az összes ismert olyan funkcionális anyagok között, melyek tiltott sávja meghaladja az 1,0 eV értéket.

Ez alkotja az adott közlemény aktualitását.

#### Hivatkozások

- Holovej, M. I.; Szemrád, E. E.; Luzsnaja, N. P. *Zs.neorg.him.* **1969**, *14*, 2932-2936.
- Vorosilov, Ju. V.; Holovej, M. I.; Szemrád, E. E.; Peres, J. Ju. Vszeszojuznaja konferencija po krisztallohimiji intermetállcseszkizh szojegyinyenyij. Abstracts. Lyovov. **1971**. P.20.
- Dovgoshei, N. I.; Nikolyuk, V. I.; Semrad, E. E.; Chepur, D. V.; Golovei, M. I. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Physics.* **1970**, *13*, 138-139.
- Szemrád, E. E. Kand. (Ph.D.) disszertáció, Az USzSzK Tudományos Akadémiája Vernádszkij V.I. Általános és

- Szervetlen Kémia Intézete. **1972**.
- Eisenmann, B.; Schäfer, H. *Z.anorg.allg.Chem.* **1979**, *456*, 87-94.
- Sheldrick, W.S.; Häusler, H.-J. *Z.anorg.allg.Chem.* **1988**, *561*, 139-148.
- Bera, T. K.; Jung-Hwan Song; Freeman, A. J.; Joon I. Jang; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. *Angew.Chem.Int.Ed.* **2008**, *47*, 1-5.
- Bera, T.K.; Joon I. Jang; Jung-Hwan Song; Malliakas, Ch.D.; Freeman, A.J.; Ketterson, J.B.; Kanatzidis, M.G. *J.Am.Chem.Soc.* **2010**, *132*, 3484-3495.
- Ni Bi-Lian; Zhou He-Gen; Jiang Jun-Quan; Li Yi; Zhang Yong-Fan. *Acta Physico-Chimica Sinica* **2010**, *26*, 3052-3060.
- Szabó, Ö. *A vas- és acélipar gyakorlati metallográfiája*. Műszaki könyvkiadó: Budapest., **1968**.
- Lazarev, A. I.; Lazareva, V. I. *Zs.anal.him.* **1968**, *23*, 36-40.
- Hillebrand, V. F.; Lengyel, G. E.; Bright, G. A.; Hofman, D. I. *Praktycseszkoje rukovodszto ponyeorgányicseszkomu analizu*, Himija: Moszkva, **1966**.
- Kreskov, A. P. *Az analitikai kémia alapjai*, 2.kötet, Himija: Moszkva, **1970**.
- Nazarenko, I. I.; Jermakov A. N. *Analyticeszskaja himija szelená i tellurá*, Nauka: Moszkva, **1971**.
- Kivilisz, Sz.Sz. *Tyehnyika izmerenyijá plotnosztyi zsidkosztyej i tvjordih tyel*, Standardgiz: Moszkva, **1959**.
- Day C., Selbin J. *Tyeoretyiceszskaja neorganyiceszskaja himija*, Himija: Moszkva, **1976**. 567 old.
- Sangster J., Pelton A.D.. The Li-Se (Lithium-Selenium) System. *J.Phase Equilibria* **1997**, *18*, 181-184.
- Diagrami szosztojánijja dvojnih metalyicseszkizh szisztem*. 1.kötet. Ny.P.Lyakisev - az Orosz Tudományos Akadémia akadémikusának szerkesztésében, Masinosztrojenyije: Moszkva, **1996**, 305.old.
- Ormont, B.F. *Vvegyenyije v fiziceszskuju himiju i krisztallohimiju poluprovodnyikov*, Viszsájá skolá: Moszkva, **1982**.
- Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*. Third Edition, New-York, **1960**.

#### The $\text{Li}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$ quasibinary section of the phase diagrams of the Li-As-Se system and some properties of the compound $\text{LiAsSe}_2$

Based on the results of differential thermal analysis (DTA), X-ray powder diffraction (XRD) and microstructure analysis, the partial phase diagram of the  $\text{Li}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$  quasibinary system of the Li-As-Se ternary system has been built. This phase diagram is partial because of the technical difficulties due to great chemical activity and hygroscopicity of  $\text{Li}_2\text{Se}$ . In the  $\text{Li}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$  system studied, only one ternary chemical compound – lithium-metaselenoarsenite ( $\text{LiAsSe}_2$ ) has been discovered. This compound melts congruently at 535°C and has two polymorphs: the  $\alpha$  modification with the centrosymmetric cubic NaCl-type structure (space group

$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ,  $a = 5,601 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ) and the  $\beta$  modification with acentric monoclinic structure.<sup>7,8</sup> The dystectiod  $\alpha \leftrightarrow \beta$  polymorphic transformation takes place at the temperature of 464°C. The compound  $\text{LiAsSe}_2$  was obtained using two methods: by the carbonates method and from the binary compound  $\text{Li}_2\text{Se}$  and  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . In this paper some chemical, physico-chemical and electrophysical properties and parameters of  $\alpha$ - $\text{LiAsSe}_2$  have been determined. Density  $d_{\text{exp}} = 4,24 \text{ g/cm}^3$ ;  $d_{\text{calc}} = 4,59 \text{ g/cm}^3$ . Microhardness  $H = 105 \text{ kg/mm}^2$ . Electric resistance at 20°C  $\rho = 1,42 \cdot 10^{13} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ . The compound  $\alpha$ - $\text{LiAsSe}_2$  is a semiconductor with the band gap  $E_g = 1,10 \text{ eV}$ .