

УДК 546.656.23:544.32:548.736.3

**НОВЫЙ ПОЛИСЕЛЕНИД ПРАЗЕОДИМА $\text{PrSe}_{1,95}$:
СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ****Л.Н. Зеленина^{1,2}, Т.П. Чусова¹, Н.В. Подберезская¹, Д.А. Пирязев^{1,2}, И.В. Корольков^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: zelenina@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 2 апреля 2015 г.

Термодинамическое моделирование системы Pr—Se—I позволило определить оптимальные условия выращивания нового кристаллического полиселенида празеодима $\text{PrSe}_{1,95}$, существование которого было доказано в наших предыдущих работах. С опорой на полученную информацию транспортным методом с использованием иода в качестве транспортного агента выращены кристаллы $\text{PrSe}_{1,95}$. Полученные кристаллы идентифицированы микронзондовым и рентгенофазовым анализами. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что кристаллы не монофазны, а состоят из блоков тетрагональной и моноклинной симметрии, имеющих общий структурный прототип (PbFCl). Для двух разных кристаллов, выколотых из одного более крупного, определена структура и проведено уточнение состава. Результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов одного из этих кристаллов (моноклинного) согласуются.

DOI: 10.15372/JSC20150410

Ключевые слова: полиселениды празеодима, термодинамическое моделирование, выращивание кристаллов газотранспортным методом, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к полиселенидам редкоземельных металлов состава LnSe_{2-x} , которые относятся к низкоразмерным соединениям, обусловлен их структурной спецификой. С уменьшением отношения Se/Ln строение анионного слоя, состоящего из атомов селена, усложняется. Наряду с парами $(\text{Se}_2)^{2-}$ появляются олигомеры и протяженные цепи из атомов селена, что приводит к образованию сверхструктур. Смещение атомов селена в новые позиции сверхструктур является благоприятным фактором для проявления структурно-электронных переходов пайерлсовского типа, вероятность которых возрастает для полиселенидов с низким соотношением Se/Ln [1–5]. Синтез бедных по селену соединений затруднен отсутствием регламентируемых термодинамических параметров ($p_{\text{Se}} = f(T, x)$).

Ранее нами была исследована система $\text{PrSe}_{2,0}$ — $\text{PrSe}_{1,5}$ методом статической тензиметрии [6]. Детальное тензиметрическое исследование показало, что в изученном интервале составов фазовые области состоят из дискретных соединений, состав которых можно описать общей формулой $\text{Pr}_n\text{Se}_{2n-1}$ ($n = 5, 7, 10, 20$). Полиселениды празеодима с $n = 7$ ($\text{PrSe}_{1,85}$) и $n = 10$ ($\text{PrSe}_{1,90}$) описаны в литературе [7, 8], фаза с $n = 5$ ($\text{LnSe}_{1,80}$) известна для самария и гадолиния [9], но существование фазы $\text{PrSe}_{1,95}$ ($n = 20$) обнаружено нами впервые.

В данной работе рассчитаны оптимальные условия синтеза фазы $\text{PrSe}_{1,95}$, выращены кристаллы этой фазы и изучена их кристаллическая структура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основе проведенных тензиметрических экспериментов с привлечением литературных данных по термодинамике $\text{PrSe}_{1,5}$ [10] в нашей работе [6] были рассчитаны основные термодинамические функции изученных полиселенидов: стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}$), абсолютные энтропии (S_{298}^0) и теплоемкости ($C_{p,298}^0$). С опорой на полученные данные проведено термодинамическое моделирование процесса выращивания кристаллов $\text{PrSe}_{1,95}$ транспортным методом с использованием иода в качестве транспортирующего реагента. Термодинамические данные для иодидов празеодима взяты из работ [11, 12], данные для остальных соединений, существующих в системе Pr—Se—I—Ar , — из справочника [13]. Расчеты были выполнены для общего давления 1 атм., поэтому в систему был добавлен инертный газ (Ar). Возможные конденсированные фазы в равновесии с газовой фазой были рассчитаны в широкой области отношений атомных концентраций элементов Pr:Se:I:Ar и температур (600—950 °C). Расчет равновесия основан на минимизации общей энергии Гиббса исследуемой системы и осуществлялся итеративным методом Ньютона для нелинейных систем [14]. В результате расчета получены температурные интервалы существования фазы $\text{PrSe}_{1,95}$ без примеси других конденсированных фаз в зависимости от атомных концентраций иода, селена и празеодима. Основные результаты моделирования представлены в табл. 1.

Полученная зависимость выхода образующихся кристаллов от температуры синтеза и концентрации иода для исходного брутто-состава PrSe_n позволила определить оптимальные условия проведения этого процесса в равновесных условиях.

Как показывает наш опыт, накопленный при исследовании диссоциации полиселенидов LnSe_{2-x} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) [6], при температурах ниже 700 °C равновесие в системе устанавливается очень долго (~750 ч). Поэтому из всех просчитанных вариантов для синтеза был выбран вариант с максимально высокой температурой, хотя при этих условиях выход синтезируемого соединения понижается (см. табл. 1). Следует отметить очень узкий интервал температур (721—726 °C), в котором фаза $\text{PrSe}_{1,95}$ существует без примеси других полиселенидов. Это обстоятельство накладывает жесткие требования к термостатированию процесса роста. Не меньшую роль в получении чистой фазы $\text{PrSe}_{1,95}$, как видно из табл. 1, играет точность подготовки исходной смеси.

Методика выращивания монокристаллов полиселенида празеодима состава $\text{PrSe}_{1,95}$ заключалась в следующем. Сначала синтезировали исходное вещество: порошкообразный PrSe_2 .

Т а б л и ц а 1

Результаты моделирования процесса выращивания кристаллов $\text{PrSe}_{1,95}$ транспортным методом с использованием иода в качестве транспортирующего реагента

Атомные концентрации элементов n , г/ат.				Общее давление $p = 1$ атм		
Ar	I	Se	Pr	T , °C	образующиеся конденсированные фазы	
					состав (x в PrSe_x)	выход (мол. % PrSe_x)
1	0,01	1,95	1	607—613	1,95	99,7
1	0,1	1,95	1	697—702	1,95	96,1
1	0,09	2,0	1	721—723	1,95	97,0
				724—726	1,95	85,5
					1,90	11,5
					1,95	96,7
1	0,1	2,0	1	721—726		

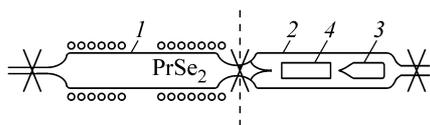


Рис. 1. Схема реактора для синтеза кристаллов: 1 — реактор, 2 — система для ввода иода, 3 — стеклянный капилляр с иодом, 4 — магнитный бойк, шарики — двухзонная печь

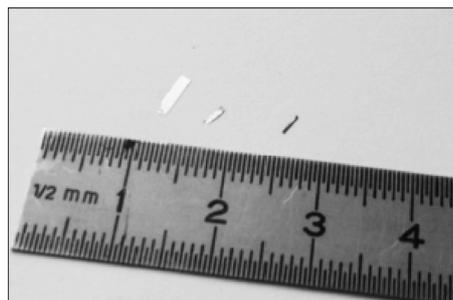


Рис. 2. Кристаллы $\text{PrSe}_{1,95}$

Диселенид празеодима получали в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов (Pr марки Pr1 и Se ОСЧ 17-3), взятых в стехиометрических количествах, постепенным нагреванием смеси до $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующим отжигом в течение 7 сут. Синтезированный продукт ($0,2693\text{ г}$) пересыпали в кварцевый реактор 1 (рис. 1), имеющий специальную систему для ввода иода 2. Реактор вакуумировали при нагревании до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч и переплаивали. Навеску иода ($0,01144\text{ г}$) (I_2 ОСЧ 20-5, дополнительно очищенный вакуумной сублимацией с перегревом паров до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) в отпаянном стеклянном капилляре 3 помещали в систему, которую вакуумировали и отпаявали. Затем магнитным бойком 4 вскрывали капилляр и ампулу с селенидом, помещали систему в печь и перегоняли иод в реактор. После этого конструкцию для ввода иода отпаявали с помощью газовой горелки.

Рост кристаллов проводили в двухзонной печи с температурой горячей и холодной зон 850 и $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно в течение 20—25 сут. Перенос вещества осуществляли из горячей зоны в холодную.

По окончании процесса печь охлаждали до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Конец реактора с кристаллами располагали в печи таким образом, чтобы противоположный конец оставался при комнатной температуре. В этих условиях газовая фаза, состоящая из иода, селена и иодидов празеодима, осаждалась в холодной зоне. Затем реактор вскрыли. Наиболее крупные кристаллы общей массой $0,0953\text{ г}$ (рис. 2) отобрали для проведения идентификации и рентгеноструктурных исследований.

Классические методы аналитической химии оказались непригодными для количественного определения содержания празеодима и селена в выращенных кристаллах из-за небольшой массы синтезированного вещества. Состав кристаллов определяли микросондовым анализом на приборе TM 3000 HITACHI (EDS System for Hitachi Tabletop Microscope TM 3000 Quantax), поскольку для кристаллических образцов имеет место очень четкое разрешение пиков и ошибка определения атомного содержания как празеодима, так и селена не превышает 2%. По результатам анализа состав выращенных кристаллов отвечает брутто-формуле $\text{PrSe}_{1,95\pm 0,03}$.

Экспериментальный материал для рентгеноструктурного анализа (РСА) получен на автоматическом дифрактометре X8 APEX, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором.

Рентгенофазовый анализ (РФА) валового продукта $\text{PrSe}_{1,95}$ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, диапазон $5\text{--}60^\circ 2\theta$, шаг $0,03^\circ 2\theta$, накопление 1 с). Образец готовили следующим образом: поликристаллы растирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина $\sim 100\text{ мкм}$).

Набор данных для РФА кристалла $\text{PrSe}_{1,95}$, исследованного методом РСА, получен на дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, разрешение CCD-детектора 1024×1024 пикселей, расстояние до детектора $L = 50\text{ мм}$, вращение вокруг оси φ — 15 мин) по методике, описанной в [15].

Кристаллографические характеристики, результаты уточнения структур
и составов кристаллов I и II фазы $\text{PrSe}_{1,95\pm 0,03}$

Формула	$\text{PrSe}_{2,00(2)}$ — I	$\text{PrSe}_{1,97(2)}$ — II
Сингония, пр. гр., Z	Тетрагональная, P4-b2, 8	Моноклинная, P12 ₁ /c1, 4
a, b, c, Å	8,294(6), 8,294(6), 8,395(7)	8,4481(3), 4,1934(2), 8,3929(3)
α, β, λ , град.	90, 90, 90	90, 90,62(2), 90
V, Å ³	577,48(8)	297,33(2)
D _x , г/см ³	6,874	6,676
Излучение; λ , Å	MoK α , 0,71073	MoK α , 0,71073
μ , см ⁻¹	22,92	40,521
T, К	293	296
Размер образца, мм	0,05×0,05×0,05	0,01×0,01×0,02
Дифрактометр	Bruker CCD	Bruker CCD
Тип сканирования	ω, φ	ω, φ
Учет поглощения; T _{min} , T _{max}	Экспериментально; 0,5883, 0,7463 и по сфере $\mu r = 0,2$	Экспериментально; 0,4979, 0,6874 и по сфере $\mu r = 0,2$
θ_{max} , град.	31,65	35,43
Пределы h, k, l	-8 ≤ h ≤ 11, -8 ≤ k ≤ 12, -11 ≤ l ≤ 10	-12 ≤ h ≤ 9, -6 ≤ k ≤ 6, -12 ≤ l ≤ 12
Число отражений: измер. / независ. (N ₁), R _{int} / c I > 2σ(I) (N ₂)	5332 / 879, 0,038 / 609	4779 / 1150, 0,0362 / 988
Метод уточнения	МНК по F ²	МНК по F ²
Число параметров	30	30
Учет экстинкции, коэффициент	0,005(1)	0,0040(8)
R1 / wR2 по N ₁	5,56 / 21,0347	9,17 / 19,94
R1 / wR2 по N ₂	7,00 / 23,5124	10,32 / 20,32
S(N ₁) / S(N ₂)	1,391 / 1,391	1,282 / 1,282
FLACK x параметр	0,58(11)	—
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}$, e/Å ³	5,736 / -4,631	11,020 / -9,384
Программа	SHELXTL	SHELXTL

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения структуры из общей массы достаточно крупных ограненных кристаллов пластинчато-призматического габитуса (см. рис. 2) было отобрано несколько кристаллов, поверхность которых под микроскопом светилась красными и зелеными точками, что сразу указывало на их блочное строение из разных микрокристаллитов. Из одного из них после дробления были выбраны два маленьких зерна размерами 0,05×0,05×0,05 и 0,01×0,01×0,02 мм (далее I, II) в надежде, что они окажутся монокристалльными. Для каждого из них получен полный набор кристаллографических характеристик. Детали эксперимента и его результаты приведены в табл. 2 и 3.

Автоматический анализ качества экспериментальных данных по расхождению интенсивностей эквивалентных по симметрии отражений, определению симметрии и параметров элементарных ячеек, проведенный по программе XPREP комплекса BRUKER-SHETLXTL [16, 17], дал несколько разных вариантов выбора систем симметрии и параметров элементарных ячеек. В настоящей работе сообщается о результатах расчета структуры для кристаллов тетрагональной — I и моноклинной — II систем (см. табл. 2).

Т а б л и ц а 3

Координаты атомов и изотопные параметры атомных смещений (\AA^2) кристаллов I, II

Атом	x	y	z	U_{eq}^{***}
Кристалл I*				
Pr	0,00867(11)	0,24988(11)	0,27506(11)	0,0117(5)
Se(1)	0,2499(2)	-0,00233(15)	0,36652(19)	0,0116(6)
Se(2)	-0,2294(2)	0,2706(2)	0,0000	0,0288(9)
Se(3)	0,0000	0,5000	0,0000	0,0480(19)
Se(4)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0437(17)
Кристалл II				
Pr	0,72404(13)	0,7709(3)	-0,12599(14)	0,0090(4)
Se(1)	0,6337(2)	1,2444(5)	0,1253(2)	0,0083(4)
Se(2)**	0,9989(3)	0,3089(3)	-0,1188(4)	0,0185(6)

* Факторы занятости позиции (ФЗП) всех атомов кристалла I в пределах стандартных отклонений равны 1.

** ФЗП этого атома — 0,97(2), что соответствует составу $\text{PrSe}_{1,97(2)}$; т.о. метод рентгеноструктурного анализа в пределах величины стандартного отклонения подтверждает состав $\text{PrSe}_{1,95}$ для кристалла II.

*** U_{eq} определяется как одна треть следа ортогонализированного U_{ij} тензора.

Оба кристалла имеют общий структурный прототип — структуру минерала матлокита и его синтетического аналога PbFCl , связь которого с найденными нами параметрами элементарных ячеек осуществляется по матрицам $2\ 0\ 0 / 0\ 2\ 0 / 0\ 0\ 1$ и $2\ 0\ 0 / 0\ 0\ 0,5 / 0\ 2\ 0$ для кристаллов I и II соответственно.

Структурное сходство кристаллов показано на рис. 3. Координационный полиэдр атома Pr в структурах I и II — одношапочная квадратная антипризма, координационное число — 9. Межатомные расстояния Pr—Se меняются в интервале 2,970(2)—3,238(3) \AA . Средние расстояния Pr—Se 3,062 и 3,083 \AA , наиболее короткие расстояния Se—Se 2,691(3) и 2,558(6) \AA в кристаллах I и II соответственно. Это превышает сумму ковалентных радиусов селена (1,17 \AA), но существенно меньше суммы ионных радиусов (1,98 \AA).

Относительно друг друга структуры зеркальны, но с одинаковым чередованием слоев, перпендикулярно осям c кристаллов $\dots(\text{Se}_2)^{2-}-\text{Pr}^{3+}-\text{Se}^{2-}-\text{Se}^{2-}-\text{Pr}^{3+}-\text{Se}_2^{2-}\dots$. Вероятно, в этом причина легкости срастания микроблоков разной симметрии в кристаллах полихалькогенидов редкоземельных элементов.

Следует отметить, что кристаллы I и II разного качества. Первый имеет лучший R -фактор (0,055), но при этом параметр абсолютности структуры 0,58(11), т.е. надо определять модель двойникования, что пока не удалось сделать, но будет сделано в дальней-

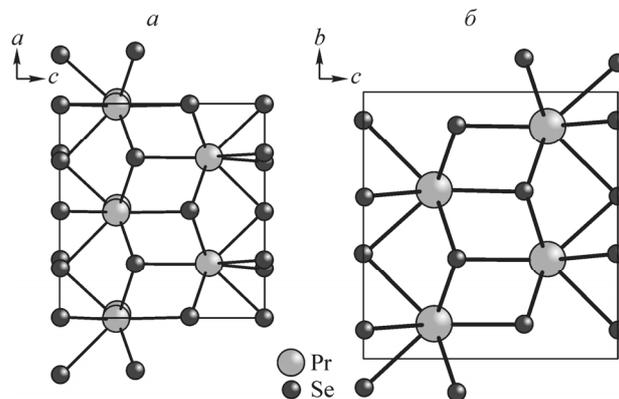


Рис. 3. Проекция структур кристаллов I (а) и II (б) на плоскости (010) и (100) соответственно. Большие шарики — Pr, маленькие — Se

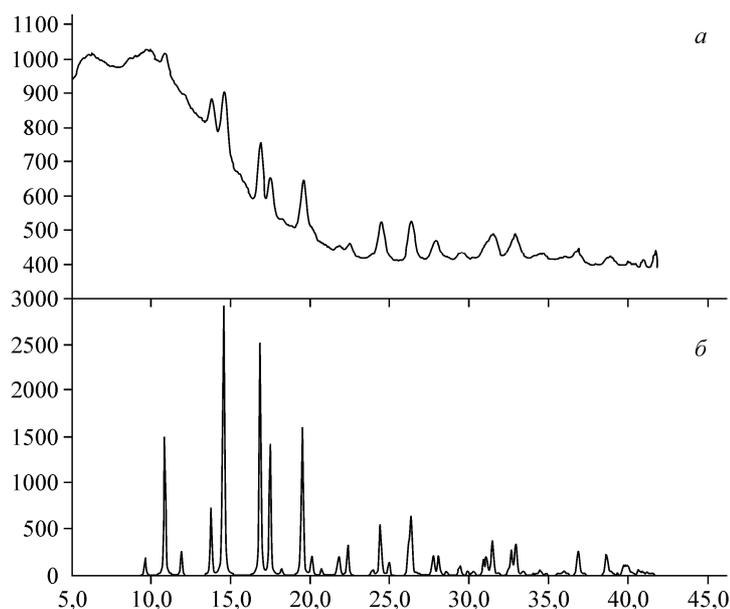


Рис. 4. Экспериментальная (а) и конвертированная в стандартный график (б) дифрактограмма $\text{PrSe}_{1,95}$ в сравнении с теоретической (внизу) для моноклинного PrSe_2 [PDF № 10-76-4502]

шей работе. Во втором кристалле параметр абсолютности отсутствует, но R -фактор вдвое выше, т.е. качество кристалла хуже.

РФА порошкового образца показал, что он преимущественно состоит из моноклинной модификации PrSe_2 [PDF № 10-76-4502] и незначительного количества ромбической модификации PrSe_2 [PDF № 000-19-1011]. Индексирование проводили по данным картотеки PDF [18].

Полученную методом РФА дебаеграмму кристалла II конвертировали в стандартный график 2θ /интенсивность. По данным РФА образец изоструктурен моноклинной модификации PrSe_2 . Сравнение экспериментальной и теоретической дифрактограмм представлено на рис. 4.

Сравнение дифрактограмм говорит об отсутствии структурного различия между фазами моноклинного PrSe_2 и выбранного из синтезированного материала моноклинного кристалла II, т.е. это свидетельствует о статистическом распределении атомов селена в кристаллах моноклинной фазы и еще раз подтверждает правильность выбора ячейки при проведении PCA.

В работе [19] приведены сведения о типах структур, симметрии и метрических характеристиках дихалькогенидов и надо отметить, что симметрия кристалла I, синтезированного и исследованного нами, представляет собой редко встречаемый тип структуры. Авторами [20] он был найден для кристалла YbS_{2-x} [19], для которого, по-видимому, достаточно надежно определена симметрия, так как определялась фотометодом. Но авторы не уточнили состав кристалла и не привели значения R -фактора. По современным данным (версия 2014-2 1.9.5) немецкой структурной базы данных для неорганических соединений ICSD [21] нами установлено, что до настоящего времени других структур такой симметрии для полихалькогенидов редкоземельных элементов не найдено.

Дальнейшая задача состоит в получении монокристаллов более высокого качества для определения их сверхструктуры и измерения физических свойств за счет усовершенствования технологического процесса выращивания кристаллов.

ВЫВОДЫ

Впервые выращены кристаллы полиселенида $\text{PrSe}_{1,95}$. Использован транспортный метод с иодом в качестве транспортирующего агента. Условия роста были предварительно рассчитаны методом термодинамического моделирования. Показано, что полученный кристаллический

продукт не монофазен, поскольку из одного и того же ограненного кристаллического образования выколоты два разных по симметрии монокристалла, имеющие общий структурный прототип — структуру минерала матлокита и его синтетического аналога PbFCl. Структуры кристаллов, рассчитанные по программе XPREP комплекса BRUKER-SHETLXTL, принадлежат к тетрагональной и моноклинной системам. С точностью величины стандартного отклонения составы этих кристаллов совпадают. Симметрия тетрагонального кристалла — редко встречаемый в структурах полихалькогенидов тип симметрии, а исследованный кристалл представляет собой сросток тетрагональной фазы и пока не определенной по симметрии добавки. Предположительно, эта добавка может быть тетрагональным двойником найденной моноклинной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00619).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bootcher P.* // *Angew. Chem.* – 1988. – **6**. – P. 781 – 894.
2. *Bootcher P., Doert Th.* // *Posphorous, Sulfer, Silicon.* – 1998. – **135**. – P. 255.
3. *Bootcher P., Doert Th., Arnold H., Tamazyan R.* // *Z. Kristallogr.* – 2000. – **215**. – P. 246 – 253.
4. *Michioka Ch., Fukushima K., Suzuki K., Yoshimura K.* // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2005. – **66**. – P. 1579 – 1582.
5. *Doert Th., Graf C.* // *Z. Kristallogr.* – 2009. – **224**. – P. 568 – 579.
6. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Vasilyeva I.G.* // *J. Chem. Therm.* – 2013. – **57**. – P. 101 – 107.
7. *Doert Th., Graf C., Schmidt P., Vasilieva I.G., Simon P., Carrillo-Cabrera W.* // *J. Solid State Chem.* – 2007. – **180**. – P. 496 – 509.
8. *Plambeck-Fisher P., Abriel W., Urland W.* // *J. Solid State Chem.* – 1989. – **78**. – P. 164.
9. *Ярембаи Е.И., Елиусеев А.А.* Халькогениды редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1975.
10. *Kopun A.* // Abstract of a thesis "Heat capacity, entropy, effective Gibbs energy and enthalpy of rare earth metal selenides under standard conditions". – Kiev, 2005.
11. *Mucklejohn S.A.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – **44**. – P. 224010.
12. *Осина Е.Л., Юнгман В.С., Горохов Л.Н.* // Эл. журнал "Исследовано в России". – 2000. – **4**. – С. 124.
13. *Гурвич Л.В.* // *Вест. АН СССР.* – 1983. – **3**. – С. 54.
14. *Сысоев С.В., Тутов А.А., Чернявский Л.И.* В кн.: *Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники / отв. ред. Т.П. Смирнова.* – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013.
15. *Алексеев А.В., Громилов С.А.* // *Журн. структур. химии.* – 2010. – **51**, № 4. – С. 772 – 784.
16. *Bruker AXS Inc.* APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12) Bruker Advanced X-ray solution, Madison, USA, 2004.
17. *Sheldrick G.M.* SHELX97 Release 97-2. – University of Goettingen, Germany, 1998.
18. *Powder Diffraction File*, release 2010, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.
19. *Подберезская Н.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В., Васильева И.Г., Борисов С.В.* // *Журн. структур. химии.* – 1996. – **37**, № 6. – С. 1137 – 1166.
20. *Елиусеев А.А., Кузьмичева Г.М., Евдокимова В.В., Новокионов В.М.* // *Журн. неорган. химии.* – 1976. – **XXI**, вып. 11. – С. 2900 – 2903.
21. ICSD — Депозитарий научной информации по структурам неорганических соединений (версия 1.9.5. 2014-2). Fachinformations Zentrum, Karlsruhe.de, Germany (<http://fizkarlsruhe.de>).