

РОЗДІЛ I

Неорганічна хімія

УДК 546:544.344

Л. В. Піскач – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. В. Білоусов – студент V курсу хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;

А. О. Федорчук – доктор хімічних наук, завідувач кафедри неорганічної та органічної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького;

О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент, старший науковий співробітник кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Взаємодія між аргентум (I) і диспрозій (III) селенідами

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Методами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів досліджено та побудовано фазову діаграму стану перерізу $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Dy}_2\text{Se}_3$ в області концентрацій 0–50 мол. % Dy_2Se_3 . Переріз квазібінарний, евтектичного типу зі значними областями розчинності на основі сполук. У системі утворюється тернарна сполука AgDySe_2 , що існує в трьох модифікаціях. Установлено, що $\gamma\text{-AgDySe}_2$ кристалізується в кубічній структурі (СТ NaCl, ПГ $Fm\bar{3}m$) із параметром елементарної комірки $a = 0,57737(3)$ нм.

Ключові слова: Т-х діаграма, диференційний термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз, квазібінарний переріз, евтектика.

Пискач Л. В., Білоусов А. В., Федорчук А. А., Парасюк О. В. Взаимодействие между аргентум (I) и диспрозий (III) селенидами. Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов исследована и построена фазовая диаграмма состояния разреза $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Dy}_2\text{Se}_3$ в области концентраций 0–50 мол. % Dy_2Se_3 . Разрез квазибинарный, эвтектического типа со значительными областями растворимости на основе соединений. В системе образуется тернарное соединение AgDySe_2 , существующее в трех модификациях. $\gamma\text{-AgDySe}_2$ кристаллизуется в кубической структуре (СТ NaCl, ПГ $Fm\bar{3}m$) с параметром элементарной ячейки $a = 0,57737(3)$ нм.

Ключевые слова: Т-х диаграмма, дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, квазибинарный разрез, эвтектика.

Piskach L. V., Bilousov O. V., Fedorchuk A. O., Parasyuk O. V. Interaction of Silver (I) and Dysprosium (III) Selenides. The phase diagram of the $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Dy}_2\text{Se}_3$ section was investigated in the concentration range 0–50 mol. % Dy_2Se_3 using differential thermal and X-ray phase analysis methods. The section is quasi-binary of the eutectic type, with large solid solubility ranges of the compounds. A ternary compound AgDySe_2 , which exist in three modification, forms in the system. $\gamma\text{-AgDySe}_2$ crystallizes in the cubic structure (structure type NaCl, space group $Fm\bar{3}m$) with lattice constant $a = 0,57737(3)$ nm.

Key words: T-x diagram, differential thermal analysis, X-ray phase analysis, quasi-binary section, eutectic.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Халькогеніди срібла є перспективними суперіонними напівпровідниками з високою мобільністю носіїв заряду та низькою питомою теплопровідністю. Вузька ширина забороненої зони ($\approx 0,2$ eV) і висока стійкість до опромінення роблять Ag_2Se перспективним матеріалом для термоелектричних приладів, що працюють у зоні підвищеної радіації [1]. З іншого боку, бінарні селеніди рідкіснозе-

© Піскач Л. В., Білоусов О. В., Федорчук А. О., Парасюк О. В., 2009

мельних металів мають нецентросиметричну структуру та їх поєднання з напівпровідниками може приводити до виникнення люмінесценсії та магнітних властивостей, що значно розширює сферу застосування таких сплавів. Інтерес до вивчення цих систем значний і поступово зростає. Відомо, що сплави із загальною формулою $AgREX_2$ ($RE =$ рідкісноземельний метал; $X = S, Se, Te$) мають зазвичай кілька поліморфних модифікацій [2]. Для сполук цього типу кристалічна структура подана модифікаціями з ромбічною (ПГ $P2_12_12_1$), тетрагональною (ПГ $I4_1md$) та кубічною (ПГ $Fm\bar{3}m$) ґратками [3; 4]. Згідно з [3], $AgDySe_2$ розрахована в ромбічній (ПГ $P2_12_12_1$, СТ $AgErSe_2$, $a = 0,92$, $b = 1,374$, $c = 0,420$ нм) і тетрагональній (ПГ $I4_1md$, СТ $AgYbSe_2$, $a = b = 0,564$, $c = 1,228$ нм) структурах. Магнітні властивості при низьких температурах досліджено для серії сплавів $AgRESe_2$, де $RE = Ho-Yb$, а також для $AgGdS_2$ [5; 6].

Матеріали і методи. Для дослідження діаграми стану системи $Ag_2Se-Dy_2Se_3$ синтезовано 14 сплавів. Компонування шихти проводили з високочистих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. %. Максимальна температура синтезу становила 1400 К. Відпал сплавів проводився при 870 К протягом 500 год.

Термічний аналіз проводили на дериватографі системи Paulik–Paulik–Erdey [7], температуру контролювали платина-платинородієвою (Pt/PtRh) термопарою. Рентгенодифракційні спектри відбиттів одержували на дифрактометрі ДРОН 4-13 [8] у режимі покрокового сканування з використанням CuK_α -випромінювання ($10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$). Фазовий аналіз проводили за дифрактограмами з використанням програм PDWin [8]. Еталонами порівняння слугували теоретично побудовані порошкограми бінарних і тернарних сполук, відомих у літературі. Розрахунок дифрактограм різних модифікацій тернарної сполуки здійснювали методом порошку з використанням комплексу програм CSD [9].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Діаграма стану $Ag_2Se-Dy_2Se_3$ побудована у концентраційному діапазоні 0–50 мол. % Dy_2Se_3 та температурному діапазоні від кімнатної температури до 1300 К (рис. 1). Діаграма евтектичного типу, подібна до $Ag_2Se-Ho_2Se_3$ [10], із координатами евтектики ~ 9 мол. % Dy_2Se_3 . Температура нонваріантного процесу 1115 К. У системі підтверджено існування тернарної сполуки $AgDySe_2$. Вона має три поліморфні модифікації (α, β, γ). Температуру плавлення сполуки не встановлено, оскільки вона є вищою можливостей наявної апаратури. Високотемпературна модифікація γ - $AgDySe_2$ має широку область гомогенності при температурі евтектики. Термічні ефекти при 870 К і 1010 К пов'язані з евтектоїдними процесами, а при 419 К – із перитектоїдним і відповідають розкладу різних модифікацій вихідних компонентів.

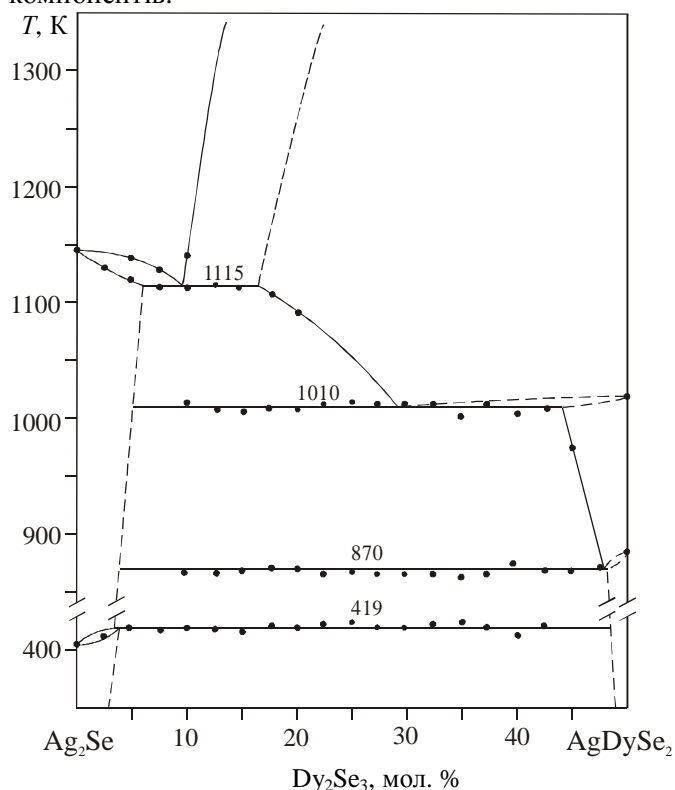


Рис. 1. Діаграма стану системи $Ag_2Se-Dy_2Se_3$

Рентгенівський фазовий аналіз сплавів системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Dy}_2\text{Se}_3$ при 870 К (в інтервалі 0–50 мол. % Dy_2Se_3) показав, що практично усі зразки є двофазними (рис. 2). При еквімолярному співвідношенні вихідних компонентів утворюється сполука AgDySe_2 . У проміжних сплавах проявляються рефлекси крайніх сполук, а також наявна послідовна зміна їх інтенсивності. На рис. 2 із трьох поліморфних модифікацій тернарної сполуки AgDySe_2 присутня низькотемпературна α -модифікація.

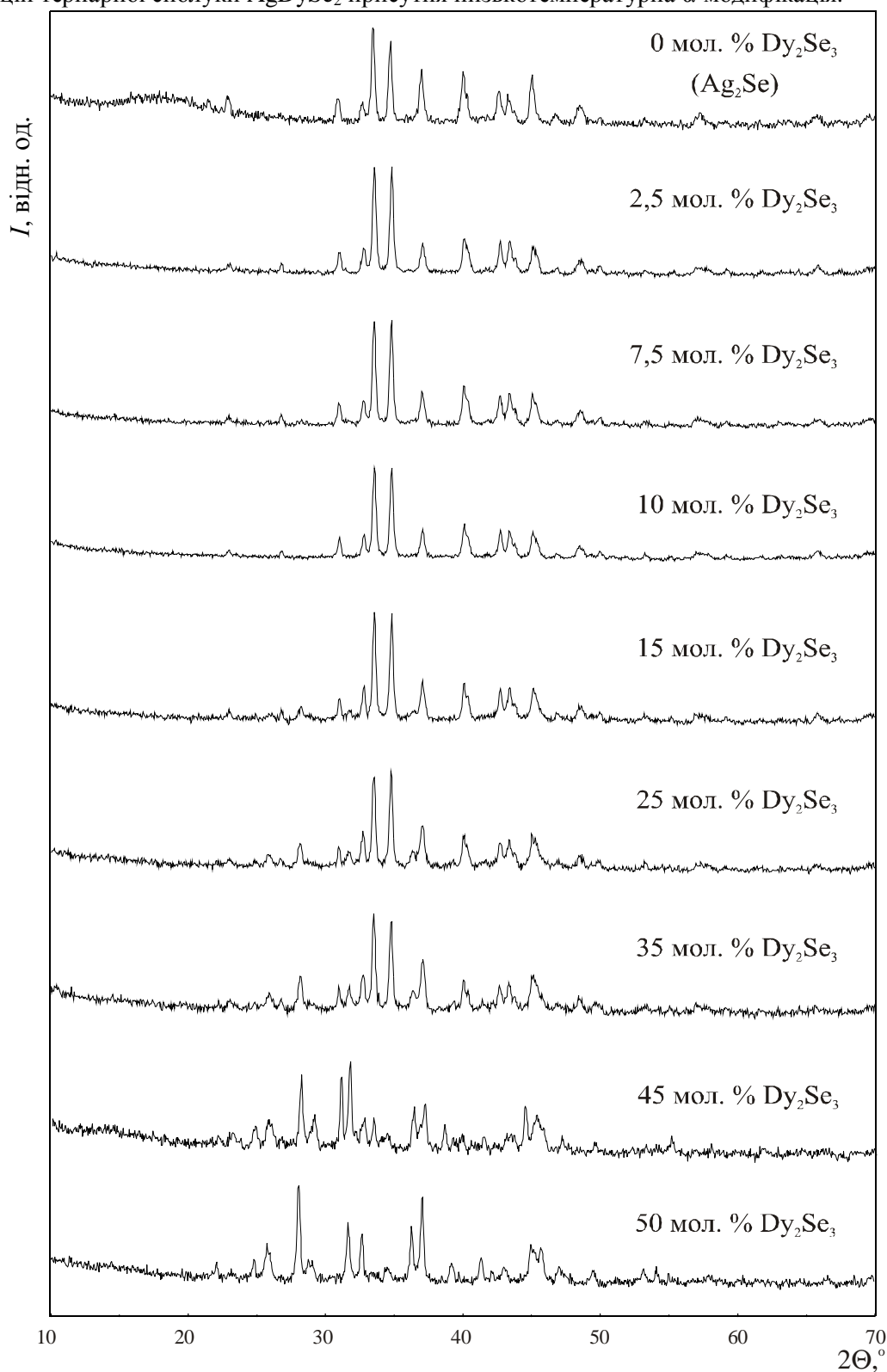


Рис. 2. Дифрактограми сплавів системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Dy}_2\text{Se}_3$

Уточнення її кристалічної структури проводили методом Рітвельда. Як модельну використано структуру сполуки AgErSe_2 [4]. Періоди ґратки становлять $a = 0,6826(1)$, $b = 1,3766(3)$, $c = 0,4204(1)$ нм і добре узгоджуються з літературними даними [3].

Кристалічна структура високотемпературної $\gamma\text{-AgDySe}_2$, загартованої від 1220 К, також досліджувалася методом порошку і розглянута в кубічній структурі (СТ NaCl). За основу взято модель розрахунку AgHoSe_2 [10].

Умови зйомки та результати уточнення структури цієї поліморфної модифікації наведено в табл. 1, уточнені координати атомів і еквівалентні параметри теплового коливання атомів подано в табл. 2, а міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки $\gamma\text{-AgDySe}_2$ – у табл. 3.

Таблиця 1

Основні кристалографічні параметри $\gamma\text{-AgDySe}_2$

Молекулярна формула	AgDySe_2
Молекулярна маса	428,39
Просторова група	$Fm\bar{3}m$
Параметр елементарної комірки: a , (нм)	0,57737(3)
Об'єм елементарної комірки V , (нм ³)	0,19247(3)
Кількість атомів у комірці	8,0
Розрахована густина D_x , (г/см ³)	7,389(1)
Коефіцієнт абсорбції μ , (1/см)	1535,10
Випромінювання та довжина хвилі I , (Å)	Cu (1,54185)
Дифрактометр	порошковий, ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	повнопрофільний
Кількість атомних позицій	2
Кількість вільних параметрів	5
2θ і $\sin \theta/\lambda(\text{max})$	98,42 0,491
Фактори достовірності R_1 , R_p	0,0323 0,1229
Вісь текстури і параметр	[1 0 0] 0,7414

Таблиця 2

Координати атомів та ізотропні температурні поправки у структурі сполуки $\gamma\text{-AgDySe}_2$

Атом	СО*	ПСТ	Координати атомів			$B_{iso} \cdot 10^2$ (нм ²)	N**
			x/a	y/b	z/c		
M	+1 (Ag) +3 (Dy)	4 a	0	0	0	1,55(13)*	4
Se	-2	4 b	1/2	1/2	1/2	0,6(2)*	4

* Ступінь окиснення. **Кількість атомів у комірці. $M = 0,500 \text{ Ag} + 0,500 \text{ Dy}$.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі d (нм) і координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки $\gamma\text{-AgDySe}_2$

Атоми		d , Å	КЧ
M*	- Se	2,8869(1)	6
	- Se	2,887(1)	
	- Se	2,8869(1)	
	- Se	2,8869(1)	
	- Se	2,887(1)	
	- Se	2,8869(1)	
Se	- M	2,8869(1)	6
	- M	2,887(1)	
	- M	2,8869(1)	
	- M	2,8869(1)	
	- M	2,887(1)	
	- M	2,8869(1)	

* $M = 0,500 \text{ Ag} + 0,500 \text{ Dy}$.

Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми γ -модифікації сполуки AgDySe_2 показано на рис. 3. Як видно з рисунка, спостерігається досить добра узгодженість між експериментальним, знятим при експозиції 11 с у кожній точці та кроком $0,02^\circ$, і теоретично розрахованим спектром.

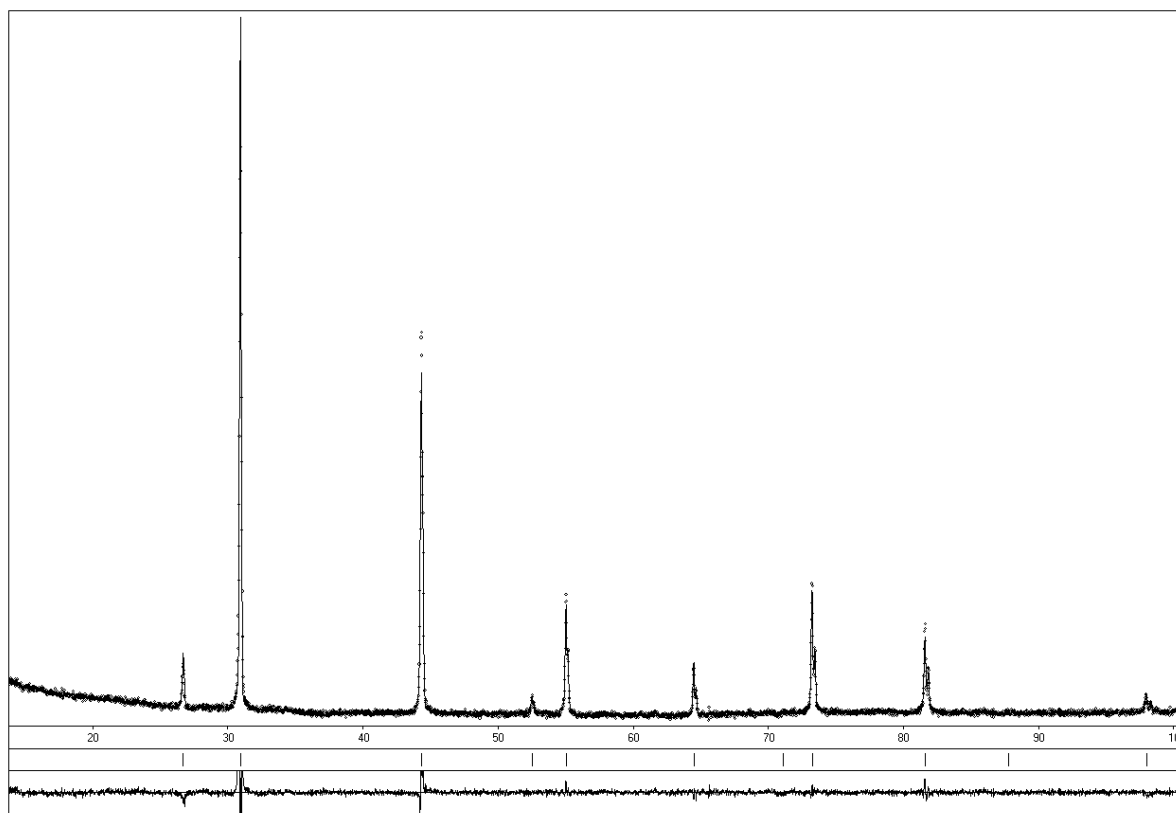


Рис. 3. Математичне уточнення методом Рітвельда кристалічної структури γ -модифікації сполуки AgDySe_2

Висновки. Отже, дослідження системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Dy}_2\text{Se}_3$ дало змогу побудувати її діаграму стану та зафіксувати наявність твердих розчинів на основі бінарної Ag_2Se та тернарної AgDySe_2 сполук. Уперше виявлено високотемпературну модифікації AgDySe_2 , яка кристалізується в структурі типу NaCl (ПГ $Fm\bar{3}m$) із параметром ґратки $a = 0,5772(1)$ нм.

Література

1. Алиев Ф. Ф. Термоэлектрическая добротность Ag_2Se / Ф. Ф. Алиев, Т. Ф. Юсифова, Г. И. Исаков // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – Т. 4(24). – С. 91–92.
2. Julien-Pouzol M. Etude cristallographique des combinaisons ternaires argent-terre rare-soufre ou selenium, situees le long des binaires $\text{Ag}_2\text{X}-\text{L}_2\text{X}_3$ / M. Julien-Pouzol, M. Guittard // Annales de Chimie. – 1973. – Vol. 8. – P. 139–145.
3. Julien-Pouzol M. Etude cristallographique des systemes formes entre les seleniures L_2Se_3 de terres rares et le seleniure d'argent / M. Julien-Pouzol, M. Guittard, C. R. Hebd // Seances Acad. Sci. Ser. C [CHDCAQ]. – 1969. – Vol. 269 C. – P. 316–319.
4. Julien-Pouzol M. Structure cristalline de ErAgSe_2 / M. Julien-Pouzol, P. Laruelle // Acta Cryst. – 1977. – B. 33. – P. 1510–1512.
5. Duczmal M. Magnetic properties of AgLnSe_2 compounds ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ and Yb) / M. Duczmal, S. Pokrzywnicki // J. Alloys Compd. – 2001. – Vol. 323–324. – P. 513–515.
6. Van der Lee A. Syntheses and structures of AgLnS_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}-\text{Yb}$) compounds / A. Van der Lee, R. van de Belt, G. A. Wiegers // J. Alloys Compd. – 1992. – Vol. 178 (1-2). – P. 57–70.
7. Дериwатограф системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи. Инструкция по пользованию. – Будапешт : Венгерский оптический завод МОМ, 1973. – 256 с.
8. Дифрактометр рентгеновский ДРОН 4-13. Руководство по эксплуатации (программа уточнения параметров элементарной ячейки образца PDWin). – СПб., 1998. – 80 с.

9. CSD-Universal program package for single crystal or powder structure data treatment / L. G. Akselrud, Yu. N. Grin, P. Yu. Zavalii [et al.] // Collected Abstracts 12th European Crystallographic Meeting. Moscow, August, 1989. – M. : Nauka, 1989. – Vol. 3. – P. 155.
10. The system $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ho}_2\text{Se}_3$ in the 0–50 mol. % Ho_2Se_3 range and the crystal structure of AgHoSe_2 / V. P. Sachanyuk, O. V. Parasyuk, A.O. Fedorchuk [et al.] // Mater. Res. Bul. – 2007. – Vol. 42. – P. 1091–1098.

Статтю подано до редколегії
14.12.2009 р.