

Röntgenstrahlenbeugung bei hohen Temperaturen zur Untersuchung der thermischen Ausdehnung von MnSe und MnSe₂*

Von

Heribert Wiedemeier und Asim K. Chaudhuri

Aus dem Department of Chemistry, Rensselaer Polytechnic Institute,
Troy, NY 12181, USA

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. März 1971)

High Temperature X-Ray Studies of the Thermal Expansion of MnSe and MnSe₂

The thermal expansion of MnSe and MnSe₂ has been studied above room temperature up to 710° and 522° C, resp., by X-ray diffraction techniques using a 190 mm Unicam high temperature camera. The thermal expansion coefficients, β , obtained from a linear least-squares analysis of the data are for MnSe: $\beta = 24.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (94—450° C) and $\beta = 14.3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (450—710° C). The expansion of MnSe₂ is linear up to the temperature range of decomposition. A least-squares analysis yields a value for β of $20.0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (73—522° C).

Durch Röntgenstrahlenbeugung mit Hilfe einer 190 mm Unicam-Hochtemperaturkamera wurde die thermische Ausdehnung von MnSe und MnSe₂ von Zimmertemperatur bis 710° bzw. 522° C untersucht. Der thermische Ausdehnungskoeffizient β wurde aus den Meßdaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten und beträgt für MnSe: $\beta = 24,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (94—450° C) und $\beta = 14,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (450—710° C). Die Ausdehnung von MnSe₂ verläuft bis zum Bereich, in dem Zersetzung eintritt, linear. Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt den Wert $\beta = 20,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (73—522° C).

Einleitung

In letzter Zeit verstärkte sich das Interesse an der Untersuchung von Chalkogeniden der Übergangsmetalle. Das ist zum Teil auf ihre interessanten Festkörpereigenschaften zurückzuführen. Die Stellung des Mangans in der 3d-Reihe ist für ausgeprägte Unterschiede in vielen Eigenschaften der Manganchalkogenide im Vergleich mit denen analoger Verbindungen

* Herrn Prof. H. Nowotny gewidmet.

anderer Übergangsmetalle verantwortlich. Das Vorhandensein von nur zwei stöchiometrischen Phasen in diesem System, nämlich MnSe und MnSe₂ haben wir an anderer Stelle bestätigt¹. Die Homogenitätsbereiche beider Phasen sind, wenn sie überhaupt vorhanden sein sollten, sehr klein oder wenigstens nicht durch Röntgenstrahlenbeugung festzustellen¹.

Wir bestimmten mit Hilfe von Hochtemperatur-röntgenbeugungsverfahren die relative thermische Ausdehnung von MnSe und MnSe₂, in Fortsetzung unserer Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Manganchalkogenide.

Die beiden Phasen sind strukturmäßig nahe verwandt; sie kristallisieren in Strukturen vom Kochsalz- bzw. Pyrittyp. In der letzteren Struktur sind die Schwerpunkte der Se₂-Paare an den Positionen angeordnet, die die Se-Atome in der Kochsalzstruktur des MnSe einnehmen. Dabei liegen die Achsen der Se₂-Paare parallel zu den verschiedenen Diagonalen der Elementarzelle. Ein Verständnis der Wärmebewegung der Atome in Einkristallen dieser Verbindungen ist eine wertvolle Hilfe zur Interpretation der Sublimationskinetik dieser Systeme².

Experimenteller Teil

Materialien

Die stabile Modifikation des Manganselenids wurde durch eine chemische Transportreaktion³ mit Jod als transportierendem Agens hergestellt. Stöchiometrische Mengen Mangan (Reinheit über 99,99%) und Selen (99,999%) wurden mit einer bekannten Menge im Vakuum sublimierten Jods bei Drücken von 10⁻⁶ Torr oder weniger in vorbehandelte⁴ Quarzampullen eingeschmolzen. Das System wurde in einem Temperaturgradienten 850° → 750° C transportiert. Die chemische Analyse durch Titration mit *ADTA*⁵ zeigte die stöchiometrische Zusammensetzung des Transportproduktes [Mn (gef.) = 41,09%; Mn (ber.) = 41,03%]; die Röntgenbeugungsbilder ergaben einen Gitterparameter [a_0 (gef.) = 5,462 Å] der ausgezeichnet mit dem Literaturwert übereinstimmt⁶.

Mangandiselenid erhielten wir durch Einschmelzen stöchiometrischer Mengen von Mangan und Selen bei Drücken von 10⁻⁶ Torr oder weniger in Quarzampullen und 10täg. Glühen der Probe bei 520° C¹. Die Röntgenpulveraufnahmen wurden unter Annahme einer Pyritstruktur des MnSe₂ indiziert. Wir erhielten den mit der Literatur⁷ übereinstimmenden Wert ($a_0 = 6,430$ Å) für den Gitterparameter. Wie wir schon früher berichteten¹, beginnt Mangandiselenid in einem geschlossenen System im Vakuum sich bei etwa 590° C zu MnSe zu zersetzen.

Röntgenbeugungsaufnahmen

Röntgenfilme von Pulveraufnahmen von MnSe und MnSe₂ wurden mit einer 190 mm Unicam-Hochtemperaturkamera erhalten. Wir verwendeten CuK α -Strahlung und ein Ni-Filter. Die Proben wurden im Vak. (10⁻⁶ Torr) in dünnwandige Quarzkapillaren eingeschmolzen. Die

Temperatur wurde mit zwei Pt/Pt-Rh-Thermoelementen gemessen, deren Lötstellen im Heizsystem der Kamera unmittelbar über und parallel zu der Kapillare angeordnet waren. Die Eichung dieser Thermoelemente erfolgte unter Versuchsbedingungen, indem an Stelle der Kapillare ein Sekundärstandardthermoelement (Pt/Pt-Rh) des Nat. Bureau of Standards angebracht wurde. Während der Versuchsdauer (12—16 Stdn.) wurde im ganzen Temperaturbereich die Temperatur in der Umgebung der Kapillare innerhalb $\pm 3^\circ \text{C}$ konstant gehalten. Der Einfluß dieser Temperaturschwankungen hat nur einen vernachlässigbar kleinen Einfluß auf die Gitterkonstante.

Die Gitterparameter von MnSe und MnSe_2 wurden nach der von *Cullity*⁸ und *Buerger*⁹ beschriebenen Extrapolationsmethode berechnet. Im Falle von MnSe_2 wurden nur die Reflexe bei großen Winkeln ausgewertet, bei MnSe sowohl die Reflexe bei großen als auch bei kleinen Winkeln. Die Fehlergrenzen für die Gitterkonstanten bei Temperaturen über Zimmertemperatur schätzen wir auf kleiner als $\pm 0,003 \text{ \AA}$. Die Zuverlässigkeit der geometrischen Faktoren der Unicamkamera, die wir bei der Auswertung der Beugungsaufnahmen einsetzten, überprüften wir, indem wir für Zimmertemperatur Beugungsbilder von der Unicamkamera und von einer 114,59 mm Durchmesser *Debye—Scherrer*-Kamera verglichen. Die erhaltenen Werte für die Gitterparameter stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 1 und 2 sind die Ergebnisse unserer Bestimmungen der Gitterparameter von MnSe und MnSe_2 als Funktionen der Temperatur und die Tabelle 1. Die Gitterausdehnung von MnSe als Funktion der Temperatur

| Temp., $^\circ\text{C}$ | Gitterkonstante \AA | Volumen der Elementarzelle*, \AA^3 |
|----------------------------|---------------------------------|--|
| 22 | 5,462 | 162,948 |
| 94 | 5,469 | 163,577 |
| 144 | 5,475 | 164,116 |
| 201 | 5,484 | 164,926 |
| 260 | 5,490 | 165,469 |
| 291 | 5,496 | 166,012 |
| 348 | 5,503 | 166,647 |
| 406 | 5,511 | 167,375 |
| 450 | 5,516 | 167,830 |
| 526 | 5,522 | 168,379 |
| 629 | 5,531 | 169,204 |
| 710 | 5,536 | 169,663 |

* Die letzte Stelle der Zahlenangaben in dieser Spalte ist nur rechnerisch signifikant.

Tabelle 2. Die Gitterausdehnung von MnSe₂ als Funktion der Temperatur

| Temp., °C | Gitterkonstante Å | Volumen der Elementarzelle *, Å ³ |
|--------------|----------------------|---|
| 22 | 6,430 | 265,848 |
| 73 | 6,433 | 266,220 |
| 130 | 6,441 | 267,214 |
| 192 | 6,449 | 268,211 |
| 258 | 6,458 | 269,336 |
| 299 | 6,463 | 269,962 |
| 394 | 6,476 | 271,594 |
| 442 | 6,480 | 272,098 |
| 522 | 6,491 | 273,486 |

* Die letzte Stelle der Zahlenangaben in dieser Spalte ist nur rechnerisch signifikant.

entsprechenden Elementarzellvolumina zusammengestellt. Die relative Änderung der Gitterkonstante gemäß

$$\Delta a/a_{22} = (a_T - a_{22})/a_{22}$$

mit der Temperatur zeigt Abb. 1.

Im Temperaturbereich 94—450° C nimmt die relative Änderung des Gitterparameters von MnSe linear zu. Den Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung β erhielten wir nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den Werten der Abb. 1. Er beträgt in diesem Temperaturbereich $24,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Von Zimmertemperatur bis 94° C zeigt die Kurve eine geringe Abweichung von der Linearität. Ein ähnliches Verhalten wurde schon bei anderen analogen Systemen beobachtet. (Ein Einschluß des Punktes $\Delta a/a_{22} = 0$ bei 22° C als Fixpunkt in der Analyse der Ergebnisse nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis zu einer Temperatur von 450° C würde den Ausdehnungskoeffizienten um etwa 5% erniedrigen.) Da für eine bestimmte Probe, wie man weiß, in verschiedenen Temperaturbereichen lineare und nichtlineare Expansion nebeneinander auftreten kann, bevorzugen wir diese Art, die Meßergebnisse auszuwerten. Oberhalb 450° C werden die Inkremente der relativen Änderung in der Zelldimension mit wachsender Temperatur kleiner. Eine Auswertung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate im Bereich von 450 bis 710° C gibt einen Ausdehnungskoeffizienten von $14,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Obwohl die Gitterkonstante von MnSe oberhalb 450° C nicht so schnell zunimmt wie bei tieferen Temperaturen, liegt die relative Expansion noch immer auf dem oberen Teil der Sigmoidalkurve.

Die relative Änderung des Gitterparameters von MnSe₂ verläuft von 73—522° C linear. Der thermische Ausdehnungskoeffizient, der sich nach

der Methode der kleinsten Fehlerquadrate der Werte in Abb. 1 ergibt, ist $20,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Was die Ausdehnung von Zimmertemperatur bis 73°C betrifft, so gilt wieder, was wir im Falle des MnSe gesagt haben. Wir beobachteten mit steigender Temperatur eine allmähliche Änderung der relativen Intensitäten einiger Röntgenreflexe. Alle Reflexe der bei

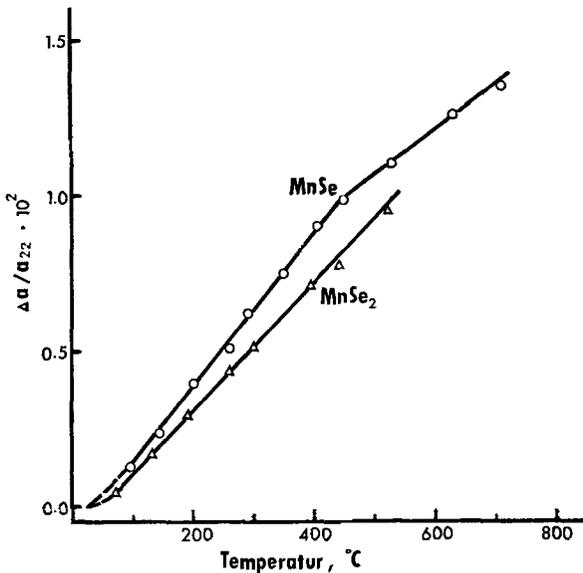


Abb. 1. Relative Änderungen der Gitterkonstanten von MnSe und MnSe₂ als Funktion der Temperatur

der höchsten Temperatur erhaltenen Aufnahme in dieser Versuchsreihe konnten einer MnSe₂-Struktur vom Pyrittypus zugeordnet werden. Diese Beobachtung stimmt mit früheren überein, was den Beginn der Zersetzung von MnSe₂ betrifft¹.

Da sowohl MnSe als auch MnSe₂ kubisch kristallisieren und kleine Werte des linearen Ausdehnungskoeffizienten haben, muß man für die entsprechenden Koeffizienten der Volumsausdehnung den Wert 3β erwarten. In Abb. 2 ist die relative Volumsausdehnung von MnSe und MnSe₂ in der Form

$$\Delta V/V_{22} = (V_T - V_{22})/V_{22}$$

als Funktion der Temperatur dargestellt. Eine Auswertung der Meßdaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab für MnSe folgende Werte des Koeffizienten der Volumsausdehnung: $\alpha = 74,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ($94\text{--}450^\circ \text{C}$) und $\alpha = 43,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ($450\text{--}710^\circ \text{C}$). Der entsprechende Wert für MnSe₂ ist $\alpha = 60,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ($73\text{--}522^\circ \text{C}$).

Diese Ergebnisse stimmen innerhalb enger Fehlergrenzen mit den erwarteten Werten überein.

Auch *Makovetskii* und *Sirota*¹⁰ fanden bei ihren dilatometrischen Messungen der thermischen Ausdehnung von MnSe zwischen 100° und

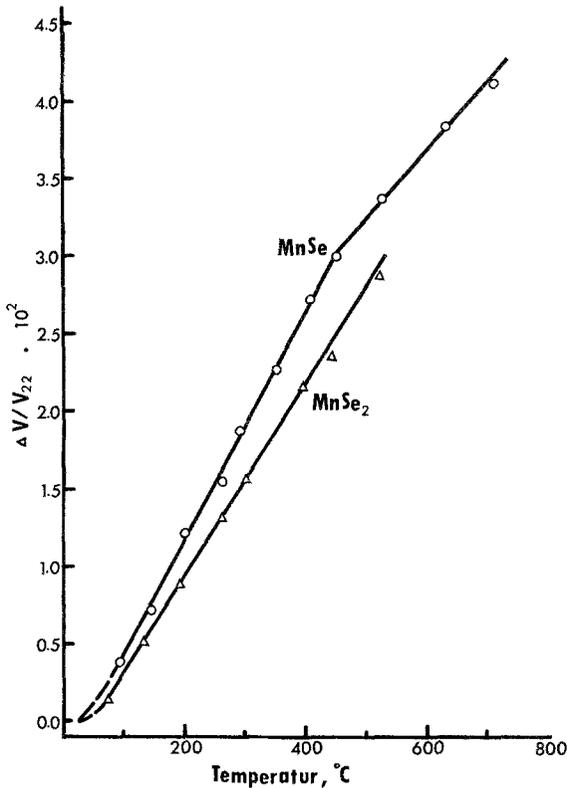


Abb. 2. Relative Änderungen der Elementarzellvolumina von MnSe und MnSe₂ als Funktion der Temperatur

700° K lineares Ausdehnungsverhalten oberhalb der Zimmertemperatur. Im gemeinsam gemessenen Temperaturbereich (22—427° C) ist jedoch der durch dilatometrische Messungen erhaltene Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten kleiner, und die Änderung im Anstieg der Ausdehnungskurve tritt bei einer tieferen Temperatur auf als das bei unseren Messungen mit Hilfe der Röntgenbeugung der Fall war. Die verschiedenen Meßtechniken und die verschiedenen Methoden der Probenherstellung dürften für diese Unterschiede verantwortlich sein.

Die thermische Ausdehnung der Mono- und Diselenide des Mangans ist über einen weiten Temperaturbereich linear. Dieses Verhalten ist

analog zu dem der entsprechenden Mangansulfide¹¹. In beiden Systemen zeigt die Dichalkogenidphase bis zu ihrem Zersetzungspunkt lineare thermische Ausdehnung. Die Werte der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Manganselenide sind im linearen Teil der Ausdehnungskurven größer als die der entsprechenden Sulfide¹¹. Das entspricht der Regel von *Fajans*¹², wonach die thermische Ausdehnung mit kleiner werdender Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Elementen zunimmt. Da jedoch Ausnahmen bekannt sind, ist eine weitere Ausdeutung dieser Regel nicht gerechtfertigt. Die relative Differenz zwischen den Ausdehnungskoeffizienten der Mono- und der Dichalkogenide des Mangans ist bei den Sulfiden und den Seleniden etwa gleich.

Die Autoren danken der National Aeronautics and Space Administration, der Research Corporation und der National Science Foundation, die jeweils einen Teil dieser Arbeit unterstützen.

Literatur

- ¹ H. Wiedemeier und A. G. Sigai, *High Temp. Science* **1**, 18 (1969).
- ² H. Wiedemeier, W. J. Goyette und H. Sadeek, unveröffentlicht.
- ³ H. Schäfer, *Chemical Transport Reactions*. New York: Academic Press, 1964.
- ⁴ H. Wiedemeier und A. G. Sigai, *J. Cryst. Growth* **6**, 67 (1969).
- ⁵ H. Flaschka, *Chem. Analyst* **42**, 56 (1953).
- ⁶ Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns, NBS Circular 539, Vol. 10, 41 (1963).
- ⁷ A. Taylor und B. J. Kagle, *Crystallographic Data on Metal and Alloy Structures*, S. 134. New York: Dover, 1963.
- ⁸ D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, S. 330. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1959.
- ⁹ L. V. Azaroff und M. J. Buerger, *The Powder Method*, S. 238. New York: McGraw-Hill, 1958.
- ¹⁰ G. I. Makovetskii und N. N. Sirota, *Dokl. Akad. Nauk Belorussk. SSR* **7**, 740 (1963).
- ¹¹ S. Furuseth und A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **19**, 1405 (1965).
- ¹² K. Fajans, *Physic. Rev.* **61**, 543 (1942).