

4. Anderko K. Untersuchungen im System Kupfer-Tellur / K. Anderko, K. Schubert // Zeitschrift fuer Metallkunde. – 1954. – Vol. 45. – P. 371–378.
5. Armani N. Defect-induced luminescence in high-resistivity high-purity undoped CdTe crystals / N. Armani, C. Ferrari // Journal of Physics: Condensed matter. – 2002. – № 14. – P. 13203–13209.
6. Bassani F. Luminescence characterization of CdTe:In grown by molecular beam epitaxy / F. Bassani, S. Tarenko // Applied Physics Letters. – 1991. – Vol. 231, № 58. – P. 2651–2653.
7. Eisen Y. CdTe and CdZnTe materials for room temperature X-ray and gamma ray detectors / Y. Eisen, A. Shor // Journal of Crystal Growth. – 1998. – № 184. – P. 1302–1312.
8. Electrical and thermal properties of In₂S₃-semiconductor with defect structure / V. P. Zhuze, A. I. Zaslavskii, V. A. Petrushevich [et al.] // Proceedings of the International Conference on the Physics of Semiconductors. – 1960. – P. 871–881.
9. Krustokav J. Photoluminescence from deep acceptor-deep donor complexes in CdTe / J. Krustokav, H. Colanb // Journal of Luminescence. – 1997. – № 74. – P. 103–105.
10. Nishizawa H. Development of multi-layered CdTe semiconductor detectors / H. Nishizawa, K. Ikegami, K. Takashima // Ionizing Radiation Journal. – 1996. – Vol. 22, № 3. – P. 27–36.
11. Quasi-ternary system Cu₂Te–CdTe–In₂Te₃ / E. M. Kadykalo, L. P. Marushko, I. A. Ivashchenko [et al.] // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2013. – DOI 10.1007/s11669-013-0228-z.
12. Weitze D. The phase diagrams of the quasibinary system HgTe/In₂Te₃ and CdTe/In₂Te₃ / D. Weitze, V. Leute // Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – Vol. 236. – P. 229–235.
13. Wu X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells / X. Wu // Solar Energy. – 2004. – Vol. 6, № 77. – P. 803–814.

Олексеюк Иван, Кадыкало Элла, Марушко Лариса, Змий Ольга. Проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы Cu₂Te–CdTe–In₂Te₃. По результатам дифференциально-термического и рентгенофазового анализов построено политеплическое сечение 'Cu_{1,8}In_{0,2}Te_{1,2}'–CdTe с целью уточнения проекции поверхности ликвидуса квазитройной системы Cu₂Te–CdTe–In₂Te₃. В системе проходит один моновариантный эвтектический процесс $L \rightleftharpoons \beta + \delta$ и три невариантных процесса – $L_U + \eta \rightleftharpoons \delta + \varepsilon$ (965 K), $\beta + \delta \rightleftharpoons \alpha + \zeta$ (847 K), $\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon + \eta$ (690 K).

Ключевые слова: поверхность ликвидуса, невариантный процесс, моновариантный процесс, дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ.

Olekseyuk Ivan, Kadykalo Ella, Marushko Larisa, Zmiy Olga. The Liquidus Surface Projection of Cu₂Te–CdTe–In₂Te₃ Quasi Triple System. Phase diagram of the vertical section 'Cu_{1,8}In_{0,2}Te_{1,2}'–CdTe was constructed based by differential thermal and X-ray phase analysis methods. Liquidus surface projection was investigated, and we have identified a monovariant eutectic process $L \rightleftharpoons \beta + \delta$, and three non-variant processes $L_U + \eta \rightleftharpoons \delta + \varepsilon$ (965 K), $\beta + \delta \rightleftharpoons \alpha + \zeta$ (847 K), $\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon + \eta$ (690 K) that take place in the system.

Key words: Liquidus Surface; Non-Variant Process; Monovariant Process; Differential Thermal Analysis (DTA); X-ray Analysis.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
22.03.2013 р.

УДК 546.02:54-19

Наталія Мельниченко

Особливості синтезу клатратів на основі Ba₈Ge₄₃Є₃ (Є – вакансія) з ртуттю

Подано методику синтезу зразків на основі клатрату I типу Ba₈Ge₄₃Є₃ (Є – вакансія) із ртуттю. Розглянуто особливості синтезу зразків та кристалічних структур тернарних клатратів із перехідними елементами. Здійснено аналіз і порівняння даних літератури.

Ключові слова: кристалічна структура, клатрат I типу.

Постановка наукової проблеми та її значення. Нагромадження експериментальних даних про склад, структуру та властивості інтерметалідів дає можливість проводити цілеспрямований пошук і прогнозування нових сполук із наперед заданим комплексом характеристик. Джерелом матеріалів із

цінними властивостями є сплави на основі перехідних металів із кремнієм та германієм. Особливу увагу в галузі термоелектрики привертають, зокрема, клатратні неорганічні матеріали. Кристалічна решітка цих сполук являє собою упорядковану систему сфероїдальних кластерів з атомів напівпровідникового елемента (Si, Ge) [7; 12], які утворюють каркас. Частина атомів каркаса (Si, Ge) може заміщатися атомами металів, що змінює властивості кристала. З іншого боку, у середині кластерних сфероїдів може поміщатися атом іншого сорту, який стабілізує напівпровідникові підґратки і впливає на властивості клатратного кристала. Отже, з'являється два способи отримати напівпровідникові клатрати із заданими властивостями: по-перше, підбір інкапсульованого атома і, по-друге, легування напівпровідникової ґратки – господаря. Обидва способи можна комбінувати, що відкриває широкі можливості для отримання нових матеріалів.

Ця робота є продовженням систематичного дослідження взаємодії клатрату I типу $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\square_3$ (\square – вакансія) з перехідними металами [2; 6; 8; 13–16].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Методика експерименту. Зразки на основі клатрату I типу $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\square_3$ (\square – вакансія) з перехідними металами Mn, Fe, Co, Cu, Pd, Pt, Au були виготовлені методом дугової плавки (втрата ваги менше 0,1 %) з вольфрамовим електродом і мідним водоохолоджуванним подом із використанням як гетеру пористого титану в атмосфері аргону. Мінімальна чистота елементів складала 99,9 % за масою [2; 6; 8; 13; 16]. Сплави гомогенізувалися у вакуумованих кварцових ампулах протягом семи днів при 800 °С, після чого загартовувалися в холодній воді.

Цим методом неможливо було синтезувати сплави з Cd і Zn (більша частина цих металів випаровується під час плавлення в дуговій пічці). Тому ми розробили методику ампульного синтезу [14; 15], яка складалася з двох етапів. На першому етапі методом дугової плавки сплавляли розраховані кількості Ba і Ge сплавів $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x}$ (M = Zn, Cd). На другому етапі синтезу сплави Ba–Ge разом із Zn (Cd) запаювали у вакуумовані кварцові ампули. Далі поступово нагрівали ампули до 1000 °С, гомогенізували при цій температурі 2–3 год, поступово охолоджували до температури 800 °С і відпалювали при цій температурі 5–10 днів, після чого загартовували в холодній воді.

У процесі виготовлення зразків $\text{Ba}_8\text{Hg}_x\text{Ge}_{46-x-y}\square_x$ було випробувано чимало різних методик. Оскільки температура плавлення металічних ртуті, барію і германію суттєво відрізняється ($t_{\text{пл.}(\text{Hg})} = -38,39$ °С, $t_{\text{кип.}(\text{Hg})} = 356,66$ °С, $t_{\text{пл.}(\text{Ba})} = 727$ °С, $t_{\text{пл.}(\text{Ge})} = 938,3$ °С), синтез методом електродугової плавки чи безпосередньо з простих елементів неможливий. Металічна ртуть не реагує з бінарним клатратом $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\square_3$ і Ge за звичайних умов. Після багатьох спроб було розроблено методику багатоетапного синтезу. На першому етапі синтезу виготовляли бінарні зразки з великим умістом ртуті $\text{Ba}_7\text{Hg}_{31}$ способом запаювання в ампули рідкої ртуті з металічним барієм. Протягом кількох днів при кімнатній температурі відбувалася реакція взаємодії елементів, у результаті чого утворювався чорний порошок, для гомогенізації якого проводився відпал при 500 °С протягом п'яти діб. Склад порошку визначали рентгенівським методом. На другому етапі дрібнокристалічний порошок $\text{Ba}_7\text{Hg}_{31}$ пресували з порошком складу « $\text{Ba}_8\text{Ge}_{38} + \text{Ge}$ ». Зразки у вигляді пресованих таблеток поступово нагрівали до 800 °С (зі швидкістю 50 °С/добу) і відпалювали при цій температурі протягом 5–7 днів. У результаті синтезу було отримано зразки клатрату I типу із ртуттю.

Однак зразки були неодноразовими і містили невелику кількість невідомих фаз, що унеможливило поміри фізичних властивостей та розрахунок кристалічної структури. Проте наявність клатрату із ртуттю у зразках безперечна, і це дало можливість узагальнити дані досліджень клатрату I типу $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\square_3$ з перехідними металами.

Для аналізу компонентів складу синтезованих зразків використовували рентгенівський фазовий та структурний аналізи. Дифрактограми одержували за допомогою камери «Guinier-Huber image plate system» з $\text{CuK}_{\alpha 1}$ випромінюванням ($8^\circ < 2\theta < 100^\circ$). Точні параметри ґратки розраховані методом найменших квадратів із використанням Ge як внутрішнього стандарту ($a_{\text{Ge}} = 0,5657906$ нм). Кількісне та якісне уточнення рентгенівських даних порошкових дифрактограм виконано за допомогою програми FullProf [11].

Дані про існування бінарного клатрату I типу (κ I) $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\square_3$ (– вакансія) вперше наведено в роботі [3] (СТ $\text{Na}_4\text{Si}_{23}$; ПГ Pm-3n; $a = 1,06565(2)$ нм).

У структурі $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\square_3$ (– вакансія) атоми Ba_1 і Ba_2 займають дві позиції $2a$ (0 0 0) і $6d$ ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ 0), які повністю зайняті. Атоми Ge розміщені в трьох позиціях: Ge_1 в $6c$ ($\frac{1}{4}$ 0 $\frac{1}{2}$), із зайнятістю 0,488(9)

(0,412 цієї позиції становить вакансія (ϵ)); Ge_2 в $16i$ ($x x x$), де $x = 0,18364(6)$ із повною зайнятістю, та Ge_3 в $24k$ ($0 y z$), де $y = 0,3196(1)$, $z = 0,1213(1)$). За деякими даними, позиція $24k$ може розщеплюватися на дві частково зайняті: Ge_{31} ($0, 0,3073(3); 0,1124(3)$), зайнятість $0,505(4)$ та Ge_{32} ($0, 0,3332(3); 0,1314(3)$), зайнятість $0,495(4)$. Сумарна зайнятість розщепленої позиції $24k$ $\text{Ge}_{31} + \text{Ge}_{32} = 1,000(4)$ [1; 3].

При розрахунках кристалічної структури потрібних клатратів було визначено, що великі атоми Ba_1 і Ba_2 , аналогічно бінарному клатрату, розташовані в позиціях $2a$ ($0,0,0$) і $6c$ ($1/4, 0, 1/2$), із зайнятістю $1,00(1)$. При зміні вмісту третього компонента в структурі розподіл електронної густини для позиції $16i$ ($x x x$) залишається незмінним. Отже, ця позиція повністю зайнята атомами Ge_1 . Кількість електронів у $6d$ позиції зростає зі збільшенням вмісту третього компонента. Тому було прийнято, що атоми перехідного елемента займають саме цю позицію.

На рисунку 1 показано результати порівняльного аналізу параметрів ґратки клатратів із перехідними металами 2-ї групи побічної підгрупи $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x-y}\square_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$). Як видно з рисунка 1, відбувається пряmlinейне збільшення параметра ґратки зі збільшенням вмісту третього компонента.

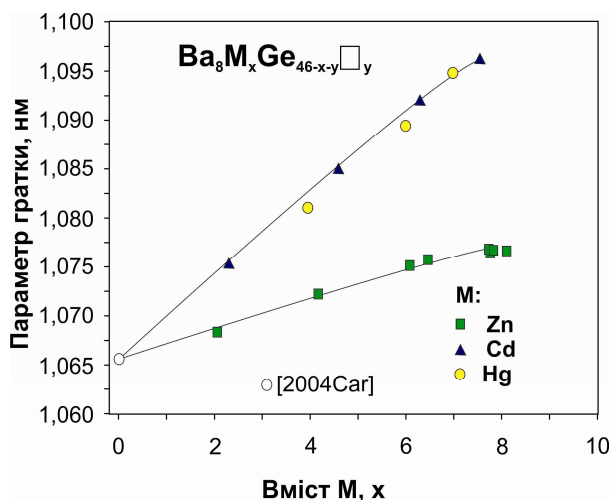


Рис. 1. Зміна параметрів ґратки в межах твердих розчинів $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x-y}\square_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$)

Включення в бінарну структуру $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\epsilon_3$ (ϵ – вакансія) третього компонента (M) може відбуватися за двома моделями. Модель А: атоми M заміщують атоми германію в структурі ($\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{43-x}\epsilon_3$, $y = 3$), тобто в структурі, незалежно від вмісту третього компонента, у позиції $6d$ залишається вакансія. Модель В: атоми M спочатку заповнюють вакансії в позиції $6d$, після чого заміщують атоми германію. Попередньо ми дослідили тверді розчини $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{43-x}\epsilon_3$, $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Cd}, \text{Pt}, \text{Au}$. У переважній більшості досліджених твердих розчинів відбувається одночасне включення атомів M у пустоти і заміщення ними атомів Ge (рис. 2).

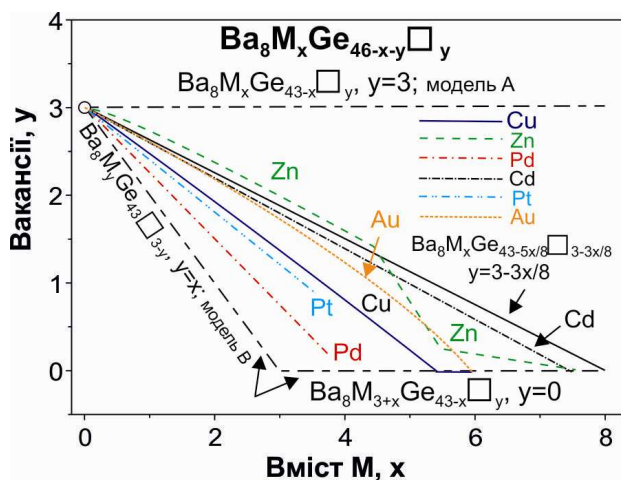


Рис. 2. Зміна величини вакансії залежно від вмісту третього компонента у структурі $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x-y}\square_y$

Узагальнені дані дослідження структур потрійних клатратів для складів із максимальним вмістом перехідного елемента наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики твердих розчинів на основі Ba_8Ge_{43-x} для складів із максимальним вмістом перехідного елемента

Вихідний склад сплавів	Прийнятий склад після мікроаналізу і розрахунку структури	Параметри комірки, <i>a</i> , нм	Ge_2 в 16i (<i>x</i> , <i>x</i> , <i>x</i>)	Ge_3 в 24k (<i>0</i> , <i>y</i> , <i>z</i>)	Література
Ba_8Ge_{43}	Ba_8Ge_{43-x}	1,06565(2)			11, 12
$Ba_8Mn_2Ge_{44}$	$Ba_8Mn_{1,0}Ge_{42,5-x}$	1,06662(6)			3, наші дані
$Ba_8Fe_2Ge_{44}$	$Ba_8Fe_{0,5}Ge_{42,75-x}$	1,06672(3)			3, наші дані
$Ba_8Co_3Ge_{43}$	$Ba_8Co_{2,6}Ge_{41,7-x}$	1,06785(5)			3, наші дані
$Ba_8Ni_6Ge_{42}$	$Ba_8Ni_{3,5}Ge_{42,1-x}$	1,0680(1)			13
$Ba_8Cu_6Ge_{40}$	$Ba_8Cu_{6,0}Ge_{40,0-x}$	1,06903(2)	0,18315(2)	0,11961(3) 0,31477(3)	4, наші дані
$Ba_8Zn_8Ge_{38}$	$Ba_8Zn_{7,7}Ge_{38,3-x}$	1,07678(2)	0,18376(2)	0,11756(3) 0,30927(3)	5, наші дані
$Ba_8Pd_4Ge_{42}$	$Ba_8Pd_{3,8}Ge_{42,2-x}$	1,0774(2)	0,18344(3)	0,11969(5) 0,3122(1)	6, наші дані
$Ba_8Ag_5Ge_{41}$	$Ba_8Ag_{4,8}Ge_{41,2-x}$	1,0843(1)	0,1826(6)	0,1160(7) 0,3074(3)	14
$Ba_8Cd_8Ge_{38}$	$Ba_8Cd_{7,6}Ge_{38,4-x}$	1,09499(3)	0,18355(1)	0,11523(7) 0,30343(8)	7, наші дані
$Ba_8Pt_{3,5}Ge_{42,5}$	$Ba_8Pt_{3,3}Ge_{41,6-x}$	1,07470(2)	0,18300(8)	0,1212(1) 0,3135(1)	8, наші дані
$Ba_8Au_6Ge_{40}$	$Ba_8Au_6Ge_{40,0-x}$	1,7979(1)	0,1828(2)	0,1171(3) 0,3092(3)	9, наші дані
$Ba_8Hg_4Ge_{42}$	$Ba_8Hg_4Ge_{42}$	1,0816(3)			наші дані
$Ba_8Hg_6Ge_{40}$	$Ba_8Hg_6Ge_{40}$	1,0894(4)			наші дані
$Ba_8Hg_8Ge_{38}$	$Ba_8Hg_7Ge_{39}$	1,0947(3)			наші дані

¹ Розрахунок структури методом монокристалу.

Висновок. Досліджуючи тверді розчини $Ba_8M_xGe_{46-x}$ із перехідними елементами та аналізуючи літературні дані, було визначено, що при збільшенні порядкового номера елемента в періоді збільшується його розчинність у клатраті I типу к I (рис. 3) [2; 4–6; 8–10; 13–16].

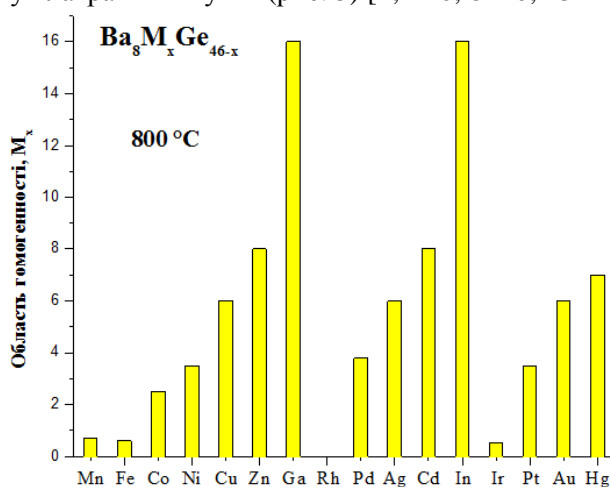


Рис. 3. Области гомогенності твердих розчинів $Ba_8M_xGe_{46-x}$

Джерела та література

1. Ba₈Ge₄₃ revisited: a a' = 2a superstructure of the clathrate – I type with full vacancy ordering / W. Carrillo-Cabrera, S. Budnyk, Yu. M. Prots' et al // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2004. – Vol. 630. – P. 2267–2276.
2. Clathrate formation in the Ba–Pd–Ge system: Phase equilibria, crystal structure, and physical properties / N. Melnychenko–Koblyuk, A. Grytsiv, P. Rogl et al. // Phys. Rev. B. – Cond. Mat. and Mat. Phys. – 2007. – Vol. 76 (14). – P. 144118–1–144118–11.
3. Crystal structure of the defect clathrate – I, Ba₈Ge₄₃ / W. Carrillo-Cabrera, J. Curda, H. G. von Schnering et al. // Z. Kristal. – New Cryst. Structur. – 2000. – Vol. 215 (3). – P. 321–322.
4. Crystal structures, atomic vibration and disorder of the type – I thermoelectric clathrates Ba₈Ga₁₆Si₃₀, Ba₈Ga₁₆Ge₃₀, Ba₈In₁₆Ge₃₀ and Sr₈Ga₁₆Ge₃₀ / A. Bientien, E. Nishibori, S. Paschen, B. B. Iversen // Phys. Rev. B. – Cond. Mat. and Mat. Phys. – 2005. – Vol. 71. – P. 144107–1–144107–18.
5. Eisenmann B. Die verbindungen A^{II}₈B^{III}₁₆B^{IV}₃₀ (A^{II} ≡ Sr, Ba; B^{III} ≡ Al, Ga; B^{IV} ≡ Si, Ge, Sn) und ihre käfigstrukturen / B. Eisenmann, H. Schäfer, R. Zagler // J. Less Com. Met. – 1986. – B. 118. – S. 43–55.
6. Formation of clathrates Ba–M–Ge (M = Mn, Fe, Co) / A. Grytsiv, N. Melnychenko-Koblyuk, N. Nasir et al. // Intern. J. Mat. Research. – 2009. – Vol. 100 (2). – P. 189–202.
7. Fukuoka H. Superconductivity of metal deficient silicon clathrate compounds, Ba_{8-x}Si₄₆ (0 < x < or = 1,4) / H. Fukuoka, J. Kiyoto, S. Yamanaka // J. Phys. Chem. Solids. 2004. – Vol. 65 (2–3). – P. 333–336.
8. Phase Equilibria, Crystal Chemistry and Physical Properties of Au–Ba–Ge Clathrates / I. Zeiringer, N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv // J. Phase Equilibria & Diffusion. – 2011. – Vol. 32 (2). – P. 115–127 (13).
9. Phase equilibria, crystal chemistry, electronic structure and physical properties of Ag–Ba–Ge clathrates / I. Zeiringer, Chen Ming Xing, I. Bednar et al. // Acta Mat. – 2011. – Vol. 59. – P. 2368–2384.
10. Physical Properties of Single-Crystalline Ba₈Ni_{3.5}Ge_{42.1}[□]_{0.4} / L. T. K. Nguyen, U. Aydemir, M. Baitinger et al. // J. Electron. Mat. – 2010. – Vol. 39 (9). – P. 1386–1389.
11. Roisnel T. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis / T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal // Mater. Sci. Forum. – 2001. – Vol. 118. – P. 378–381.
12. Structural properties and thermal γ of crystalline Ge clathrates / G. S. Nolas, T. J. Weakley, J. L. Cohn, R. Sharma // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P. 3845.
13. Structure and physical properties of type-I clathrate solid-solution Ba₈Pt_xGe_{46-x-y} y (= vacancy) / N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv, P. Rogl et al. // Phys. Rev. B – Cond. Mat. and Mat. Phys. – 2007. – Vol. 76 (19). – P. 195124–1–195124–7.
14. Ternary clathrates Ba–Cd–Ge: Phase equilibria, crystal chemistry and physical properties / N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv, S. Berger et al. // J. Phys. Cond. Mat. – 2007. – Vol. 19 (4). – P. 046203–1–046203–23.
15. Ternary clathrates Ba–Zn–Ge: Phase equilibria, crystal chemistry and physical properties / N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv, L. Fornasari et al // J. Phys. Condens. Mat. – 2007. – Vol. 19 (21). – P. 216223–1–216223–26.
16. The clathrate Ba₈Cu_xGe_{46-x-y}□_y: Phase equilibria and crystal structure / N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv, P. Rogl et al. // J. Solid State Chem. – 2009. – Vol. 182 (7). – P. 1754–1760.

Мельниченко Наталия. Особенности синтеза клатратов на основе Ba₈Ge₄₃€₃ (€ – вакансия) с ртутью.

Приведена методика синтеза образцов на основе клатрата I типа Ba₈Ge₄₃€₃ (€ – вакансия) с ртутью. Рассмотрены особенности синтеза образцов и кристаллических структур тернарных клатратов с переходными элементами. Проведен анализ и сравнение литературных данных.

Ключевые слова: кристаллическая структура, клатрат I типа.

Melnychenko Natalya. Features of Synthesis of Clathrates Basis Ba₈Ge₄₃€₃ (€ – vacancy) with Mercury.

Present method of synthesis of samples clathrates type I Ba₈Ge₄₃€₃ (€ – vacancy) with mercury. Features of synthesis of samples and crystal structures of ternary clathrates with transition elements. Present analysis and comparison of the literary data.

Key words: Crystal Structure, Clathrate Type I.

Академія сухопутних військ
імені гетьмана Петра Сагайдачного
Львівський національний університет
імені Івана Франка

Стаття надійшла до редколегії
20.04.2013 р.