

Własności termodynamiczne oraz wyznaczenie struktury wybranych związków potrójnych 3d metal przejściowy {Cr, Fe, Co, Cu, Ni} - gal – krzem

Pavlo Lyuty

Streszczenie

W pracy zostały przedstawione wyniki badań dotyczących zsyntezowanych przez autora pracy związków potrójnych typu {Cr, Fe, Co, Cu, Ni}-Ga-Si. Wykonano izotermiczne diagramy fazowe dla wszystkich grup związków w temperaturze 870 K w całym zakresie stężeń poszczególnych składników. Własności strukturalne zostały wyznaczone za pomocą analizy rentgenowskiej w możliwych do identyfikacji fazach. Struktura krystaliczna tych związków została wyznaczona dla sproszkowanych próbek oraz kryształów (w dwóch przypadkach zaobserwowano struktury krystaliczne o dotychczas nieznanej konstrukcji). Wyznaczono strukturę krystaliczną trójskładnikowego $\text{Fe}_6\text{Ga}_{6-x}\text{Si}_{1+x}$ (gdzie $x = 0,05(2)$) i pokazano, że przyjmuje typ zbliżony do struktury FeGa. Hipoteza, że niewielka ilość trzeciego składnika może stabilizować modyfikacje wytworzone w wysokiej temperaturze także w niższych temperaturach, została potwierdzona. Stwierdzono, że na właściwości magnetyczne znacząco wpływa obecność trzeciego składnika. W związku $\text{Fe}_6\text{Ga}_{6-x}\text{Si}_{1+x}$ ($x = 0,05(2)$) zaobserwowano ferromagnetyczną przemianę fazową z $T_c = 274$ K, która jest znacznie wyższą temperaturę niż podobnie uporządkowana faza ζ -GaFe o $T_c = 200$ K. Określono wzajemne relacje pomiędzy strukturą podstawowego związku a związkami metali 3d z Ga w porcji 1:1. Podobny efekt zaobserwowano w układzie Fe-Ga-Ge przez Malamana et al. jednak w jego pracy struktura krystaliczna powstała w wysokiej temperaturze nie została ustalona. Struktura krystaliczna związku $\text{Fe}_{6-x}\text{Ga}_{1+y}\text{Ge}_{3-y}$ ($x \sim 0,5$, $y = 0,1(1)$) została określona oraz dodatkowo przeanalizowana pod względem krystalograficznym i zidentyfikowana jako modyfikacja związków binarnych Fe-Ge. Opisano także indukowaną zmianą koncentracji charakter zmian strukturalnych. Pokazano, że związek typu Co-Ga-Si istnieje w szerokim zakresie zmian składu $\text{Co}_{1-y}\text{Ga}_{1-x+y}\text{Si}_x$ jako roztwór stały, który może być interesującym materiałem ze względu na możliwość kontrolowania

koncentracji elektronów typu p przez zamianę Ga (III- walencyjny) na Si (IV - walencyjny). W grupie Cu-Ga-Si nie znaleziono związków trójskładnikowych. Określono jednak strukturę krystalograficzną dla $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$ i pokazano , że różni się od wcześniej proponowanej w literaturze. Zbadano także grupy związków Ni-Ga-{Si,Ge} i Pd-Ga-Si (Schubert K.). Struktury tych związków potrójnych nie badano od lat osiemdziesiątych, zaś wcześniej wyznaczono tylko typ uporządkowania i stałe sieciowe. Dlatego dla $\text{Pd}_{12}\text{Ga}_3\text{Si}_4$, $\text{NiGa}_{0.82}\text{Si}_{0.18}$, $\text{NiGa}_{0.84}\text{Ge}_{0.16}$, $\text{Ni}_{64}\text{Ga}_{23}\text{Si}_{13}$ i $\text{Ni}_{67}\text{Ga}_{13}\text{Si}_{20}$ określono pełną strukturę krystalograficzną. Struktury krystaliczne $\text{Ni}_{64}\text{Ga}_{23}\text{Si}_{13}$ and $\text{Pd}_{12}\text{Ga}_3\text{Si}_4$ zostały wyznaczone w ramach niniejszej pracy i wykazały różnicę w stosunku do wcześniejszych pomiarów. Pokazano, że trójskładnikowe związki $\text{NiGa}_{0.82}\text{Si}_{0.18}$ i $\text{NiGa}_{0.84}\text{Ge}_{0.16}$ krystalizują zaś w strukturze żelazokrzemu .

Dokonano także analizy porównawczej związków trójskładnikowych typu metal 3d – Ga-Si z $\text{M Ga} \{ \text{Si} , \text{Ge} \}$ oraz $\text{M} \{ \text{Al} , \text{In} \} \text{-Si}$.

Osobliwości struktur krystalograficznych dla wszystkich badanych związków trójskładnikowych zostały przeanalizowane i przypisane do odpowiednich klas.

W szczegółowej dyskusji pokazano różnice pomiędzy strukturami krystalicznymi zsyntezowanych materiałów oraz dostępnymi w literaturze znanymi związkami binarnymi typu metal przejściowy -Ga-Si i związkami potrójnymi.