

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

System Sb-Te-Ni a jeho geologická aplikace

~~Diplomová práce~~

RIGORÓZNI

František Laufek



Vedoucí diplomové práce: Prof. Milan Rieder, Ph.D.

Konzultant: RNDr. Milan Drábek, CSc

Praha 2004

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, pouze s použitím citované literatury a s ohledem na rady a doporučení vedoucího práce a konzultanta.

V Praze 25. 4. 2004

František Laufek

Povoluji zapůjčení této diplomové práce ke studijním účelům. Bude-li takto využita, je třeba ji řádně citovat. Prosím, aby zde byla vedena evidence vypůjček.


Jméno a příjmení

Adresa

Datum

Podpis

Diplomová práce byla uznána dle Rigorózního řádu UK a PŘF jako práce rigorózní
dne 5. 5. 2008


UNIVERZITA KARLOVA v Praze
Přírodovědecká fakulta
Studijní oddělení
Albertov 6, 128 43 Praha 2
IČO: 00216208, DIČ: CZ 00216208
UK 89

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce je experimentální mineralogický výzkum systému Sb-Te-Ni metodou zatavených křemenných ampulí. Důraz je kladen na vyřešení krystalové struktury ternární fáze Ni_2SbTe_2 , která byla nalezena Vavřínem a Frýdou (1998) v podobě 6 μm zrna na ložisku Cu-Ni rud v Kunraticích u Šluknova.

Krystalová struktura fáze Ni_2SbTe_2 připravené při 800 °C (prudce zchlazeno), určená z monokrystalových rtg. difrakčních dat, je hexagonální, typu NiAs s mřížkovými parametry $a = 3.91085(18)$ Å, $c = 5.24897(31)$ Å. Atomy antimonu a telluru obsazují krystalografickou pozici $2c$, pozice $2a$ je obsazena atomy niklu.

Struktura Ni_2SbTe_2 , získaná z experimentu provedeném při 400 °C a ukončeném kontrolovaným chlazením na teplotu 50 °C v intervalu 22 hod., je také hexagonální s parametry $a = 3.91106(21)$ Å, $c = 15.6960(10)$ Å. Antimon a tellur obsazují krystalograficky odlišné pozice, antimon pozici $2c$ a tellur pozici $4f$. Výsledkem je vrstevnatá struktura se střídáním vrstev (Te-Ni-Sb-Ni-Te-).

Komplikovanější situace nastává v případě struktury Ni_2SbTe_2 při 400 °C (prudce zchlazeno). Práškový rtg. difrakční záznam odpovídá spíše neuspořádané (výšeteplotní) modifikaci, nicméně na fotografiích reciprokových sítí $h0l$ získaných z elektronové difrakce (SAED) byly patrné slabé difrakce v pozicích blízko $1/3$ a $2/3$ vzdálenosti mezi ostrými difrakcemi. Pozorován byl systematický posun těchto slabých difrakcí od $1/3$ doleva a od $2/3$ doprava, tedy blíže k ostrým difrakcím.

Fázové vztahy v systému Sb-Te-Ni při 400 °C se nepodařilo plně vyřešit. Experimentálně byla zjištěna konoda mezi Ni_2SbTe_2 - NiTe_2 , NiTe_2 - Sb_2Te_3 a Ni_2SbTe_2 - Sb_2Te_3 . Fáze Ni_2SbTe_2 je při 400 °C součástí pevného roztoku s koncovými členy o složení 42,1 % Ni, 13,0 % Sb, 44,9 % Te a 43,0 % Ni, 28,4 % Sb, 28,6 % Te (at. %). Charakteristická je malá změna v obsahu niklu a naopak velké rozdíly v obsahu antimonu a telluru.

SUMMARY

The aim of this thesis is an experimental mineralogical research of the Sb-Te-Ni ternary system using silica glass tube method. The emphasis is placed on determining the crystal structure of ternary phase Ni_2SbTe_2 , which was founded as 6 μm grain by Vavřin a Frýda (1998) at the Kunratice Cu-Ni deposit (North Bohemia).

The crystal structure of Ni_2SbTe_2 , prepared at 800 °C (terminated by quenching), determined from X-ray single crystal diffraction data, is hexagonal, NiAs type with lattice parameters $a = 3.91085(18)$ Å, $c = 5.24897(31)$ Å. The antimony and tellurium atoms occupy the crystallographic position $2c$, the position $2a$ is occupied by nickel atoms.

The crystal structure of Ni_2SbTe_2 , prepared at 400 °C (terminated by slow cooling to 50 °C within the interval of 22 hours), is hexagonal with lattice parameters $a = 3.91106(21)$ Å, $c = 15.6960(10)$ Å. The antimony and tellurium atoms occupy different crystallographic positions, antimony $2c$ and tellur $4f$. The resultant structure is a layered structure with the alteration of layers (Te-Ni-Sb-Ni-Te-).

The situation in the case of crystal structure of Ni_2SbTe_2 at 400 °C (terminated by quenching) is more complicated. The powder diffraction pattern corresponds to the disorder (high temperature) phase; nevertheless, it was possible to observe weak reflections near $1/3$ and $2/3$ of the distance between sharp diffractions on the photographs of reciprocal planes $h0l$ obtained from electron diffraction (SAED). These weak diffractions systematically shifted from $1/3$ to the left and from $2/3$ to the right, i.e. closer to the sharp diffractions.

It was not possible to determine all phase relations in the Sb-Te-Ni system at 400 °C. Ni_2SbTe_2 - NiTe_2 , NiTe_2 - Sb_2Te_3 a Ni_2SbTe_2 - Sb_2Te_3 form tie-lines. The phase Ni_2SbTe_2 forms a solid solution with end members having a composition of 42,1 % Ni, 13,0 % Sb, 44,9 % Te and 43,0 % Ni, 28,4 % Sb, 28,6 % Te (at. %) at 400 °C. The most characteristic feature is a small change of the nickel content as well as significant differences of the antimony and tellurium content.

OBSAH

1.	Úvod	1
2.	Popis dílčích částí systému Sb-Te-Ni a jeho jednotlivých fází	2
2.1	Binární systém Sb-Te	2
2.2	Binární systém Sb-Ni	3
2.3	Binární systém Ni-Te	5
2.4	Ternární systém Sb-Te-Ni	7
3.	Geochemie systému Sb-Te-Ni	10
3.1	Geochemie telluru	10
3.1.1	Elektronová konfigurace, atomové poloměry	10
3.1.2	Krystalová struktura telluru	10
3.1.3	Výskyt v přírodě	10
3.1.4	Výroba prvku a průmyslové využití	10
3.2	Geochemie antimonu	11
3.2.1	Elektronová konfigurace, atomové poloměry	11
3.2.2	Krystalová struktura antimonu	11
3.2.3	Výskyt v přírodě	11
3.2.4	Výroba prvku a průmyslové využití	11
3.3	Geochemie niklu	11
3.3.1	Elektronová konfigurace, atomové poloměry	11
3.3.2	Krystalová struktura niklu	12
3.3.3	Výskyt v přírodě	12
3.3.4	Výroba prvku a průmyslové využití	12
3.4	Minerály v systému Sb-Te-Ni	12
4.	Geologie ložisek Cu-Ni rud na Šluknovsku	13
4.1	Geologická charakteristika okolí ložisek	13

4.1.1	Lužický masív	13
4.1.2	Západolužický granodiorit	13
4.1.3	Diabasové žíly	14
4.2	Geologie a mineralogie ložisek Kunratice a Rožany	14
4.2.1	Cu-Ni mineralizace	15
4.2.2	Minerály Pt-Pd-As-Te mineralizace	16
4.2.3	Pravděpodobná geneze ložisek	18
5.	Experimentální metody a zpracování dat	21
5.1	Použité metody	21
5.1.1	Metoda zatavených křemenných ampulí	21
5.1.1.1	Princip metody	21
5.1.1.2	Vlastní experimenty	21
5.1.2	Prášková rentgenová difrakce	23
5.1.2.1	Princip metody	23
5.1.2.2	Vlastní měření	24
5.1.3	Monokrystalová rentgenová difrakce	24
5.1.3.1	Princip metody	24
5.1.3.2	Vlastní měření	25
5.1.4	Elektronová difrakce (metoda SAED)	25
5.1.4.1	Princip metody	25
5.1.4.2	Vlastní měření	26
5.1.5	Elektronová mikroanalýza	26
5.1.5.1	Princip metody	26
5.1.5.2	Vlastní měření	27
5.1.6	Diferenční termická analýza	27
5.1.6.1	Princip metody	27
5.1.6.2	Vlastní měření	27
5.2	Zpracování dat	27

5.2.1	Výzkum struktury fáze Ni_2SbTe_2 z práškových rtg. dat	27
5.2.1.1	Nalezení základní buňky, indexace práškového záznamu	27
5.2.1.2	Dekompozice práškového záznamu na jednotlivé integrální intenzity	28
5.2.1.3	Určení prostorové grupy	29
5.2.1.4	Řešení fázového problému	29
5.2.1.5	Vypřesnění struktury pomocí Rietveldovy metody	29
5.2.2	Výzkum struktury fáze Ni_2SbTe_2 z monokrystalových rtg. dat	30
5.2.3	Elektronová difrakce (metoda SAED)	30
5.2.4	Grafické znázornění zjištěných fázových vztahů a aplikace fázového pravidla	30
6.	Výsledky	31
6.1	Krystalová struktura Ni_2SbTe_2 při 400 °C	31
6.1.1	Řešení struktury z práškových rtg. difrakčních dat	31
6.1.1.1	Indexace záznamu	31
6.1.1.2	Dekompozice práškového záznamu na jednotlivé integrální intenzity, I_{hkl}	31
6.1.1.3	Určení prostorové grupy	32
6.1.1.4	Řešení fázového problému	33
6.1.1.5	Rietveldovo vypřesnění	34
6.1.2	Elektronová difrakce (SAED)	36
6.2	Krystalová struktura Ni_2SbTe_2 při 800 °C	41
6.2.1	Řešení struktury z monokrystalových rtg. difrakčních dat	41
6.2.2	Práškový rtg. difrakční záznam Ni_2SbTe_2 (800 °C)	42
6.3	Krystalová struktura Ni_2SbTe_2 při 400 °C, kontrolované chlazení	43
6.4	Diferenční termická analýza Ni_2SbTe_2	45
6.5	Fázové vztahy v systému Sb-Te-Ni (400 °C)	46
7	Diskuse	47

7.1	Krystalová struktura Ni_2SbTe_2	47
7.2	Fázové vztahy v systému Sb-Te-Ni (400 °C)	48
8.	Závěr	50
9.	Použitá literatura	51

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obr. 1.	Fázový diagram systému Sb-Te	2
Obr. 2.	Fázový diagram systému Ni-Sb	4
Obr. 3.	Fázový diagram systému Ni-Te	6
Obr. 4.	Sloučeniny v systému Sb-Te-Ni	9
Obr. 5.	Geologická mapa okolí Cu-Ni ložisek Kunratice a Rožany 1:50 000	19
Obr. 6.	Protáhlé zrno fáze Ni_2SbTe_2 zarostlé v pyrrhotinu, Kunratice, BSE	17
Obr. 7.	Postup zatahování křemenné ampule nad kyslíko-vodíkovým plamenem	21
Obr. 8.	Přehled provedených experimentů	23
Obr. 9.	Schéma práškového difraktometru v uspořádání na průchod	24
Obr. 10.	Schéma čtyřkruhového difraktometru	25
Obr. 11.	Schéma κ -goniostatu	25
Obr. 12.	Body reciproké mříže a Ewaldova sféra	26
Obr. 13.	Schéma metody SAED	26
Obr. 14.	Grafický výstup Rietveldova vypřesnění fáze Ni_2SbTe_2 , 400 °C, prudce zchlazeno	34
Obr. 15.	Asymetrie difrakcí 110 (vlevo) a 210 (vpravo) Ni_2SbTe_2 400 °C, prudce zchlazeno, Co	35
Obr. 16.	Reciproká síť $hk0$	36
Obr. 17.	Reciproká síť $h0l$	36
Obr. 18.	Závislost vzdálenosti reflexe $h0l$ od počátku filmu na indexu l (zrno č.1., Ni_2SbTe_2)	37
Obr. 19.	Odchytky pozic reflexí od regresní přímky (zrno č.1., Ni_2SbTe_2)	37
Obr. 20.	Závislost vzdálenosti reflexe $h0l$ od počátku filmu na indexu l (zrno č.2., Ni_2SbTe_2)	38
Obr. 21.	Odchytky pozic reflexí od regresní přímky (zrno č.2., Ni_2SbTe_2)	38
Obr. 22.	Závislost vzdálenosti reflexe $h0l$ od počátku filmu na indexu l (zrno č.3., Ni_2SbTe_2)	39
Obr. 23.	Odchytky pozic reflexí od regresní přímky (zrno č.3., Ni_2SbTe_2)	39
Obr. 24.	Intenzitní profil difrakcemi $l0l$ fáze Ni_2SbTe_2 , (zrno č.1)	40
Obr. 25.	Struktura Ni_2SbTe_2 , 800 °C, prudce zchlazeno	42
Obr. 26.	Srovnání profilu difrakce 110 a 210 Ni_2SbTe_2 připravené při 800 °C a při 400 °C	43
Obr. 27.	Grafický výstup Rietveldova vypřesnění fáze Ni_2SbTe_2 (400 °C, kontrolované chlazení)	44

Obr. 28.	Struktura Ni_2SbTe_2 , 400 °C, kontrolované chlazení	45
Obr. 29.	Křivka DTA Ni_2SbTe_2 (vzorek č. 9)	45
Obr. 30.	Schematický fázový diagram systému Sb-Te-Ni při 400 °C	46
Tab. 1.	Speciální body systému Sb-Te	2
Tab. 2.	Krystalografická data fází ze systému Sb-Te	3
Tab. 3.	Speciální body systému Ni-Sb	4
Tab. 4.	Krystalografická data Ni-Sb fází	5
Tab. 5.	Speciální body systému Ni-Te	6
Tab. 6.	Krystalografická data Ni-Te fází	7
Tab. 7.	Strukturní data $\text{Ni}_{1,44}\text{SbTe}$	8
Tab. 8.	Strukturní data $\text{Ni}_{5,66}\text{SbTe}_2$	8
Tab. 9.	Strukturní data Ni_2SbTe_2	8
Tab. 10.	Chemické složení (hmot. %) a empirické vzorce violaritu a pentlanditu	16
Tab. 11.	Chemické složení (hmot. %) a empirické vzorce telluridů z lokality Kunratice	17
Tab. 12.	Přehled provedených experimentů	22
Tab. 13.	Indexace záznamu Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno)	31
Tab. 14.	Hodnoty integrálních intenzit I_{obs} pro fázi Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno)	32
Tab. 15.	Faktory shody získané z LeBailova vypřesnění Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno)	32
Tab. 16.	Vyhasínání reflexí pro fázi Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno)	33
Tab. 17.	Parametry strukturního modelu Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno)	34
Tab. 18.	Faktory shody Rietveldova vypřesnění Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno)	35
Tab. 19.	Izotropní teplotní faktory fáze Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno)	35
Tab. 20.	Krystalografická data Ni_2SbTe_2 (800 °C, prudce zchlazeno)	41
Tab. 21.	Frakční souřadnice atomů Ni_2SbTe_2 (800 °C, prudce zchlazeno)	41
Tab. 22.	Anizotropní teplotní faktory atomů Ni_2SbTe_2 [$\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$] (800 °C, prudce zchlazeno)	42
Tab. 23.	Faktory shody Rietveldova vypřesnění Ni_2SbTe_2 (800 °C, prudce zchlazeno), STOE	42
Tab. 24.	Faktory shody Rietveldova vypřesnění Ni_2SbTe_2 (800 °C, prudce zchlazeno), Philips	43

- Tab. 25. Strukturní parametry získané z Rietveldova vypřesnění Ni_2SbTe_2 (kontrolované chlazení) 43
- Tab. 26. Faktory shody Rietveldova vypřesnění Ni_2SbTe_2 (kontrolované chlazení) 44
- Tab. 27. Chemické složení koncových členů pevného roztoku Ni_2SbTe_2 při 400 °C 46
- Tab. 28. Srovnání hodnot faktorů shody z Rietveldovského vypřesnění Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce 47
schlazené, pro uspořádaný a neuspořádaný model struktury (difraktometr STOE, $\text{CoK}_{\alpha 1}$
záření)

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval lidem, kteří měli kladný vliv na průběh celé diplomové práce.

Můj velký dík patří především mému konzultantovi, RNDr. Milanu Drábkovi, CSc (ČGS Praha), za jeho uvedení do problematiky experimentální mineralogie a za poskytnutí studijní literatury.

Rád bych také poděkoval RNDr. Romanu Skálovi (ČGS Praha), za zhotovení snímků elektronové difrakce a četné krystalografické konzultace.

Mé poděkování patří RNDr. Václavu Vávrovi, Ph.D. (MU Brno) za natočení rtg. difrakčních záznamů na difraktometru STOE a RNDr. Ivaně Císařové, CSc (UK Praha) za pořízení rtg. monokrystalového záznamu. Za obětavé analyzování na mikrosondě vděčím RNDr. Jiřímu Frýdovi, CSc (ČGS Praha).

Dále děkuji prof. Milanu Riederovi, Ph.D. za jeho vedení v diplomové práci.

Mou milou povinností je také poděkovat grantové agentuře UK, která grantem č. 43-203900 podpořila experimentální výzkum systému Sb-Te-Ni.

1. ÚVOD

Cílem této diplomové práce je experimentální mineralogický výzkum systému Sb-Te-Ni pomocí metody zatavených křemenných ampulí.

Výzkum navazuje na nález blíže neurčené fáze Ni_2SbTe_2 (Vavřín a Frýda 1998) v podobě 6 μm zrna na ložisku Cu-Ni rud v Kunraticích u Šluknova. Důraz je kladen vyřešení krystalové struktury z práškových rtg difrakčních dat a vymezení pole pevného roztoku fáze. Značná pozornost je také věnována závislosti struktury na teplotě, respektive tepelné historii vzorku.

Systém Sb-Te-Ni nebyl dosud systematicky studován, žádná ternární fáze nebyla popsána jako samostatný minerál. Zkoumány byly pouze některé jeho okrajové části. Znalost fázových vztahů v systému přispěje k interpretaci asociací minerálů Sb, Te a Ni vázané na bazické a ultrabazické horniny obdobné výskytu v Kunraticích (typ ložisek Sudbury).

V současné době jsou fáze ze soustavy Sb-Te-Ni v popředí zájmu aplikovaného výzkumu chemie pevných látek. Uplatnění nacházejí pro své termoelektrické vlastnosti především jako polovodiče a senzory v elektrotechnice.

Jako cíle diplomové práce byly vymezeny:

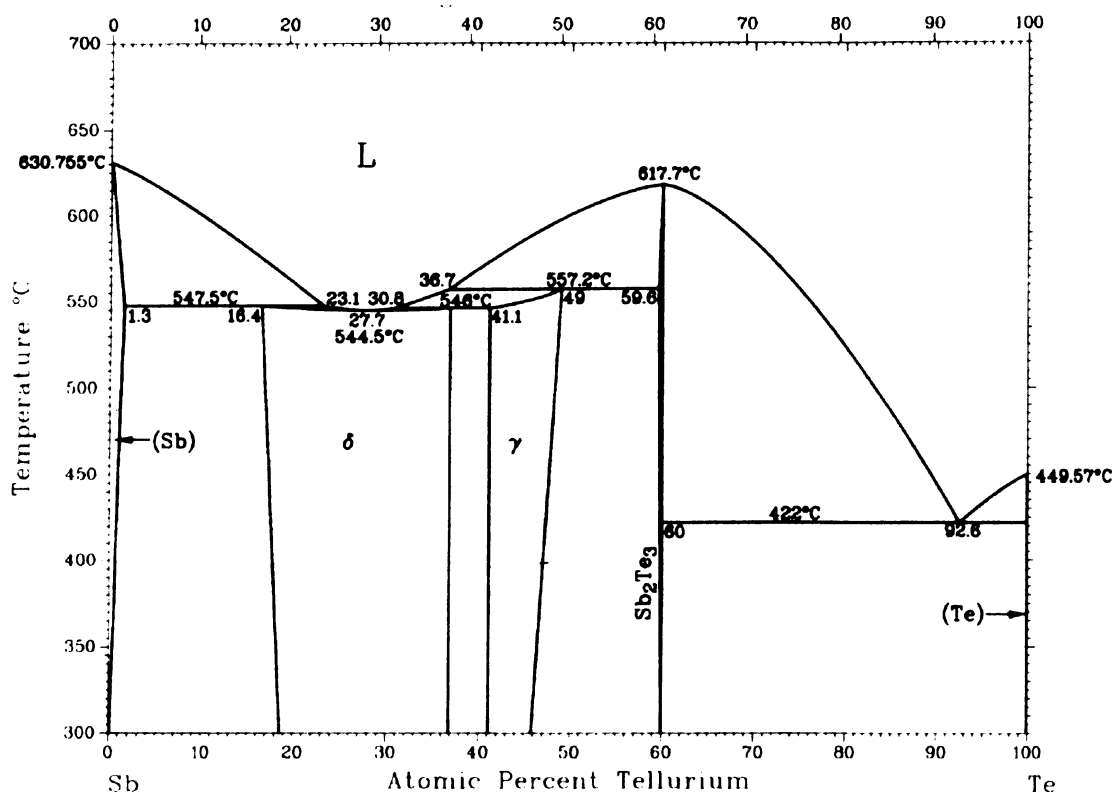
- (i) vyřešit krystalovou strukturu Ni_2SbTe_2
- (ii) vymežit rozsah pevného roztoku fáze při 400 °C
- (iii) stanovit fázové vztahy v systému při 400 °C

Znalost krystalové struktury je nezbytným předpokladem pro popsání nového minerálu. Je vodítkem při dalším aplikovaném studiu termoelektrických vlastností. Práce je jedním z výstupů grantu GA UK 43-203900 (Systém Sb-Te-Ni a jeho geologická aplikace).

2. POPIS DÍLČÍCH ČÁSTÍ SYSTÉMU Sb-Te-Ni A JEHO JEDNOTLIVÝCH FÁZÍ

2.1 Binární systém Sb-Te

Fázové vztahy v systému Sb-Te jsou stále nejasné. První systematický výzkum provedl Abrikosov a kol. (1959), který v systému Sb-Sb₂Te₃ popsal dvě binární fáze – pevné roztoky γ a δ . Brown a Lewis (1962) uvádějí existenci pouze jedné fáze δ v rozsahu 11 až 60 % at. Te. Novější studie Bordas a kol. (1986) popisuje tři binární fáze, Sb₂Te₃, γ a δ . Na základě termodynamických výpočtů systém přehodnotil Ghosh a kol. (1989), fázový diagram z této práce je uveden na Obr. 1. Problematický je stále rozsah pevných roztoků γ a δ , data pro křivku likvidu mezi 60 – 100 % at. Te se příliš neshodují s předchozími údaji. Speciální body systému Sb-Te jsou uvedeny v Tab. 1.



Obr. 1: Fázový diagram systému Sb-Te (Ghosh a kol. 1989)

Tab. 1: Speciální body systému Sb-Te

Reakce	Složení reagujících fází (% at. Te)			Teplota [°C]	Typ reakce
L ↔ Te			100	449.6	kongruentní
L ↔ Sb ₂ Te ₃			60	617.7	kongruentní
L ↔ Sb ₂ Te			33.3	544.5	kongruentní
L ↔ Sb			0	630.8	kongruentní
L + Sb ↔ δ	23.1	1.3	16.4	547.5	inkongruentní
L + Sb ₂ Te ₃ ↔ γ	36.7	60	49	557.2	inkongruentní
L ↔ Sb ₂ Te ₃ + Te	92.6	60	0	422	eutektická

Značná pozornost byla věnována fázi Sb₂Te₃. Horák a Lošťák (1998) uvádí její strukturu v prostorové grupě $R\bar{3}m$ s parametry $a = 4.264 \text{ \AA}$, $c = 30.458 \text{ \AA}$. Struktura se skládá z vrstev orientovaných

kolmo k trojčetné ose, které jsou tvořeny pěti atomovými rovinami střídavě obsazenými atomy Sb a Te podle schématu: (-Te¹-Sb-Te²-Sb-Te¹-). Každý atom Te² je oktaedricky obklopen šesti atomy Sb, atom Sb je také obklopen šesti atomy a to třemi Te¹ na jedné straně a třemi Te² na straně druhé. Atomy Te¹ jsou také v oktaedrické koordinaci třemi atomy Sb a třemi atomy Te¹. Drabble a Goodman (1958) předpokládá, že vazba mezi vrstvami Te¹ a Te¹ je realizována van der Waalovými silami. Přes značné úsilí (Pecheur a Toussaint 1994), které bylo věnováno otázkám vazebných poměrů v této struktuře sloučenin A₂^VB₃^{VI}, není dosud na charakter chemické vazby v krystalech tohoto typu jednotný názor. Charakteristickou vlastností fáze Sb₂Te₃ je nadstechiometrie Te (Brebrick 1969) způsobená bodovými poruchami. Model bodových poruch krystalové struktury Sb₂Te₃ podává Horák a kol. (1995). Popisuje antistrukturální poruchy atomů Sb na místech atomů Te a přítomnost vakancí v podmřížce atomů Te.

Pro pevný roztok fáze γ uvádí Stasova a Karpinskii (1967) prostorovou grupu $P-3m1$, parametry buňky (pro SbTe) $a = 4.26 \text{ \AA}$, $c = 23.9 \text{ \AA}$. Strukturálním motivem je střídání pětirovinných vrstev Sb₂Te₃ a dvourovinných vrstev elementárního antimonu v poměru 2 : 1. Posloupnost lze popsat schématem: Sb₂Te₃ – Sb – Sb – Sb₂Te₃. Atomy antimonu a telluru jsou oktaedricky koordinovány.

Fázi δ charakterizuje Agafonov a kol. (1991). Uvádí prostorovou grupu $P-3m1$ s parametry (pro Sb₂Te) $a = 4.272 \text{ \AA}$, $c = 17.633 \text{ \AA}$. Struktura je tvořena sekvencí pěti vrstev přítomných ve fázi Sb₂Te₃ a dvou vrstev strukturálního motivu elementárního antimonu v poměru 1:2. Celou posloupnost lze charakterizovat schématem devíti vrstev: (-Sb-Sb-Te-Sb-Te-Sb-Te-Sb-Sb-). Koordinace atomů telluru a antimonu je také oktaedrická.

Sloučeniny z binárního systému Sb-Te lze odvodit na základě střídání pětivrstevného strukturálního motivu (-Te-Sb-Te-Sb-Te-) a dvouvrstevného motivu (-Sb-Sb-) v různých poměrech. Frangis a kol. (1989) popisuje na základě mikroskopie s vysokým rozlišením v krystalové struktuře Sb₂Te₃ existenci kromě výše popsaných pětirovinných vrstev také vrstvy sedmirovinné (-Te-Sb-Te-Sb-Te-Sb-Te-) nebo dokonce vrstvy devítirovinné. Podle Frangise a kol. (1990) způsobuje přítomnost těchto vrstev nestechiometrii fáze Sb₂Te₃. Přehled fází systému Sb – Te a jejich krystalografická data uvádí Tab. 2.

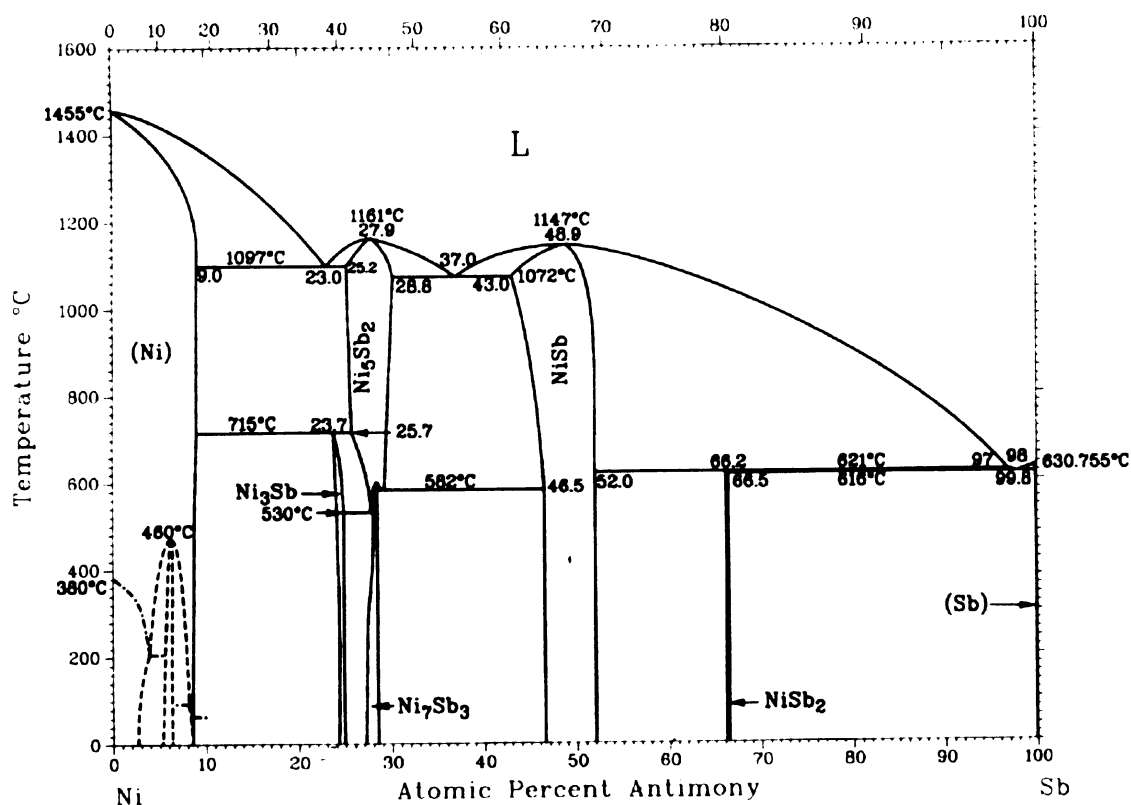
Tab. 2: Krystalografická data fází ze systému Sb-Te

Fáze	Složení at. % Te	Krystalová soustava	Prostorová grupa	Pearsonův symbol	Strukturální typ
Sb	0 - 1.3	hexagonální	$R-3m$	$hR2$	α As
Sb ₂ Te ₃	59.6 - 60	hexagonální	$R-3m$	$hR5$	Bi ₂ Te ₃
γ	41.1 - 49	hexagonální	$P-3m1$	$hP12$	BiSe
δ	16.4 - 36.8	hexagonální	$P-3m1$	$hP9$	Sb ₂ Te
Te	100	hexagonální	$P3_121$	$hP3$	γ Se

Frangis a kol. (1990) uvádí na základě mikroskopie s vysokým rozlišením v krystalové struktuře Sb₂Te₃ existenci kromě pětirovinných vrstev typu (-Te-Sb-Te-Sb-Te-) vrstvy sedmirovinné (-Te-Sb-Te-Sb-Te-Sb-Te-) nebo dokonce vrstvy devítirovinné.

2.2 Binární systém Ni-Sb

Systém Ni-Sb v rozsahu 0 – 50 % Ni studoval Heinrich a kol (1978). Popisují fáze Ni₃Sb, Ni₅Sb₂ a Ni₃Sb. Rozpustnost Ni v Sb uvádí Ishida a kol. (1985) 9,6 % at. Ni při 1000 °C. Fázový diagram celého systému Ni-Sb, založený na práci Feschottheho a Lorina (1989), uvádí Massalski (1990) (Obr. 2). Sporná nadále zůstává oblast mezi 20 – 30 at. % Ni. Speciální body systému Ni-Sb uvádí Tab.3.



Obr. 2: Fázový diagram systému Ni-Sb (Massalski 1990)

Tab. 3: Speciální body systému Ni-Sb

Reakce	Složení reagujících fází (% at. Sb)			Teplota [°C]	Typ reakce
$L \leftrightarrow Ni$	0			1455	kongruentní
$Ni \leftrightarrow Ni_{15}Sb$	6.25			460	kongruentní
$L \leftrightarrow Ni + Ni_5Sb_2$	23.0	9.0	25.2	1097	eutektická
$Ni + Ni_5Sb_2 \leftrightarrow Ni_3Sb$	9.0	25.7	23.7	715	peritektoidní
$L \leftrightarrow Ni_5Sb_2$	27.9			1161	kongruentní
$Ni_5Sb_2 \leftrightarrow Ni_7Sb_3$	28.3			600	kongruentní
$Ni_5Sb_2 \leftrightarrow Ni_7Sb_3 + NiSb$	28.8	28.4	46.5	582	eutektoidní
$Ni_5Sb_2 \leftrightarrow Ni_7Sb_3 + Ni_3Sb$	27.7	28.0	24.8	530	eutektoidní
$L \leftrightarrow Ni_5Sb_2 + NiSb$	37.0	28.8	43.0	1072	eutektická
$L \leftrightarrow NiSb$	48.9			1147	kongruentní
$L + NiSb \leftrightarrow NiSb_2$	97.0	52.0	66.2	621	inkongruentní
$L \leftrightarrow NiSb_2 + Sb$	98.0	66.5	99.8	616	eutektická
$L \leftrightarrow Sb$	100			630.755	kongruentní

Kjehkus a Rakke (1977) řadí fázi $NiSb_2$ do skupiny sloučenin s markazitovou strukturou. Uvádí mřížkové parametry (při 400°C) $a = 5,225 \text{ \AA}$, $b = 5,270 \text{ \AA}$, $c = 3,855 \text{ \AA}$. Při 621 °C se $NiSb_2$ peritektoidně rozpadá na $NiSb$ a Ni .

$NiSb$ popisuje Leubolt a kol. (1986) ve struktuře typu $NiAs$ (nikelín) a parametry $a = 3,934 \text{ \AA}$, $c = 5,131 \text{ \AA}$. Stanovuje rozsah pevného roztoku $NiSb$ na 43 – 52 at. % Sb (při 1072 °C). Odchyly od

stechiometrie směrem k vyššímu obsahu antimonu jsou způsobeny vakancemi niklu. V opačném případě dochází k obsazování dalších volných intersticiálních pozic v struktuře NiSb atomy niklu. Tato „nadstechiometrie“ atomu kovu je u strukturního typu NiAs neobvyklá (Leubolt a kol. 1986).

Pro fázi Ni₅Sb₂ uvádí Heinrich a kol. (1978) v monoklinické soustavě s deformovanou strukturou typu Fe₃Si. Udávají mřížkové parametry (pro složení Ni_{71,3}Sb_{28,7}) $a = 11,456 \text{ \AA}$, $b = 5,423 \text{ \AA}$, $c = 6,134 \text{ \AA}$, $\beta = 90,486^\circ$. Feschotte a Lorin (1989) používají stechiometrie Ni₇Sb₃. Při 600 °C přechází v kubickou modifikaci Ni₅Sb₂. Heinrich a kol. (1978) ji popisuje jako Ni₃Sb se strukturou typu Fe₃Si s mřížkovým parametrem $a = 5,96 \text{ \AA}$.

Pro Ni₃Sb navrhuje Heinrich a Schubert (1977) romboickou strukturu typu $\beta\text{Cu}_3\text{Ti}$ s mřížkovými parametry $a = 5,317 \text{ \AA}$, $b = 4,227 \text{ \AA}$, $c = 4,519 \text{ \AA}$. Při 715 °C se peritektoidně rozpadá na Ni₅Sb₂ a Ni.

Rozpustnost antimonu v niklu stanovil Ishida a kol. (1985) na 9 % at. Sb v rozmezí 25 – 1 000 °C. Bakkouri a Dirand (1986) vyvrací existenci fáze Ni₁₅Sb popsanou Shibatou (1941).

Krystalografická data fází ze systému Sb-Ni shrnuje Tab. 4.

Tab. 4: Krystalografická data Ni-Sb fází

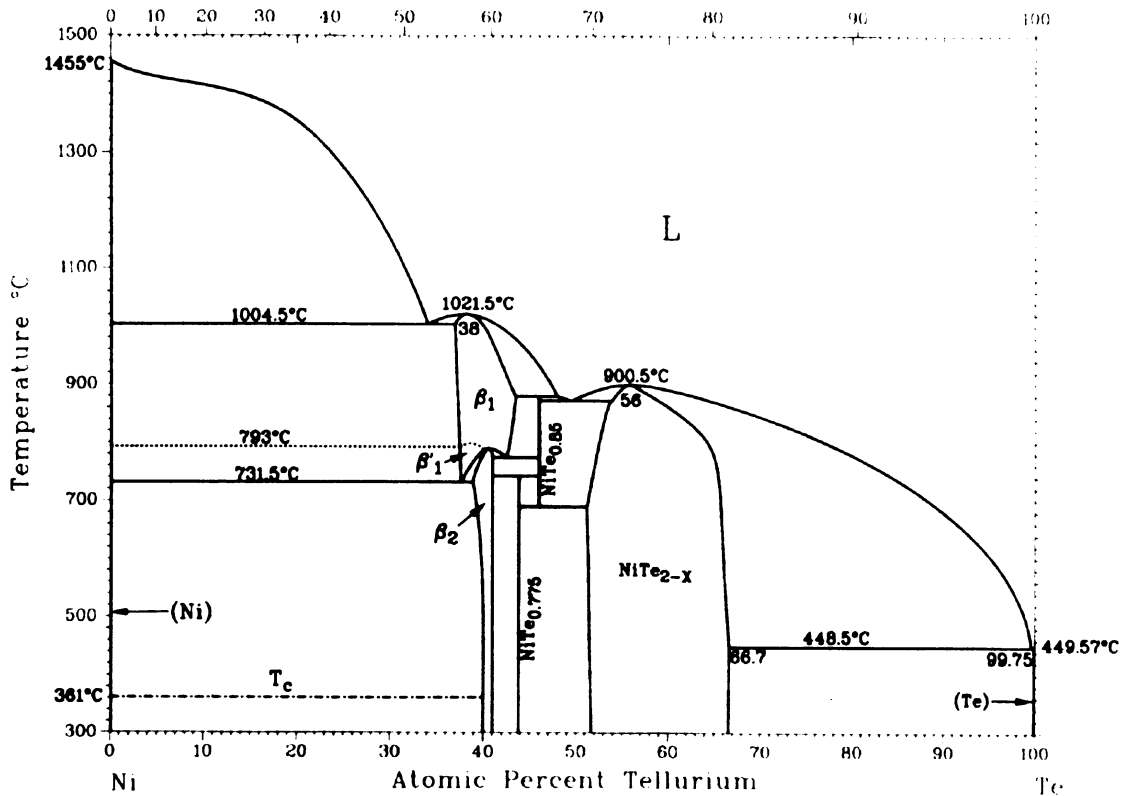
Fáze	Složení at. % Sb	Krystalová soustava	Prostorová grupa	Personův symb.	Strukturní typ
Ni	0 - 9	kubická	<i>Fm-3m</i>	<i>cF4</i>	Cu
Ni ₁₅ Sb*	~6.3	?	?	?	?
Ni ₃ Sb	23.7 - 25	romboická	<i>Pnmm</i>	<i>oP8</i>	$\beta\text{Cu}_3\text{Ti}$
Ni ₅ Sb ₂	25.2 - 28.8	kubická	<i>Fm-3m</i>	<i>cF16</i>	Fe ₃ Si
Ni ₇ Sb ₃ **	~28	monoklinická	<i>C2</i>	<i>mC28</i>	Ni ₇ Sb ₃
NiSb	43 - 52	hexagonální	<i>P63/mmc</i>	<i>hP4</i>	NiAs
NiSb ₂	66.2 - 66.5	romboická	<i>Pnmm</i>	<i>oP6</i>	βFeS_2
Sb	100	hexagonální	<i>R-3m</i>	<i>hR2</i>	αAs

*Ni₁₅Sb uvádí Shibata (1941)

**transformováno do postavení *C2* (původně *I2*) s parametry $a=12,949 \text{ \AA}$, $b=5,423 \text{ \AA}$, $c=6,134 \text{ \AA}$, $\beta=117,788^\circ$

2.3 Binární systém Ni-Te

Fázový diagram systému Ni-Te uvádí Massalski (1990) na základě původních prací Barstadta a kol. (1966), Kleppa a Komarka (1972). Tento diagram je zobrazen na Obr. 3. Speciální body systému Ni-Te jsou uvedeny v Tab. 5.



Obr. 3: Fázový diagram systému Ni-Te (Massalski 1990)

Tab. 5: Speciální body systému Ni-Te

Reakce	Složení reagujících fází (% at. Te)			Teplota [°C]	Typ reakce
$L \leftrightarrow Ni$	0			1455	kongruentní
$L \leftrightarrow \beta_1$	38			1021.5	kongruentní
$L \leftrightarrow NiTe_{2-x}$	56			900.5	kongruentní
$\beta_1 \leftrightarrow \beta_2$	40.5			790	polymorfní
$L \leftrightarrow \beta_1 + Ni$	34	0	36.8	1004.5	eutektická
$L \leftrightarrow NiTe_{0.85} + NiTe_{2-x}$	49.5	45.9	53.7	873	eutektická
$L \leftrightarrow Te + NiTe_{2-x}$	99.75	100	66.7	449.6	eutektická
$\beta_1 \leftrightarrow \beta_2 + NiTe_{0.85}$	42.5	40.9	45.9	775	eutektoidní
$NiTe_{0.85} \leftrightarrow NiTe_{0.775} + NiTe_{2-x}$	45.9	43.7	51.1	690	eutektoidní
$\beta_1 \leftrightarrow \beta_2 + Ni$	37.5	38.8	0	731	eutektoidní
$\beta_2 + NiTe_{0.85} \leftrightarrow NiTe_{0.775}$	40.9	45.9	43.7	742.5	peritektoidní
$\beta_1 + L \leftrightarrow NiTe_{0.85}$	43.3	48.1	45.9	880	peritektická

Fázi $NiTe_{2-x}$ ($0 < x < 1$) charakterizují Barstad a kol. (1966) jako klasický příklad pevného roztoku typu $NiAs-CdI_2$. V ideální $NiTe$ struktuře (typ $NiAs$) tvoří atomy telluru nejtěsnější uspořádání koulí a atomy niklu obsazují oktaedrické dutiny. Atomy telluru jsou obklopeny hexagonálním prizmatem atomů niklu. Přechod k $NiTe_2$ je realizován vakancemi niklu, stechiometrie 1:2 je dosaženo tehdy, když je polovina oktaedrických dutin zůstane neobsazena. Podle Barstadta a kol. (1966) nedosahuje pevný roztok $NiTe_{2-x}$ zcela stechiometrie $NiTe$, limitní složení udávají $NiTe_{1.09}$. Mřížkový parametr a

klesá s rostoucím obsahem Te ve struktuře (NiTe: 3,9687 Å, NiTe₂: 3,8547 Å), parametr *c* prochází maximem okolo 54 at. % Te (5,3668 Å, NiTe: 5,3624 Å, NiTe₂: 5,2610 Å).

Barstad a kol. (1966) popisují fázi NiTe_{0,775} v primitivní romboické buňce s parametry *a* = 3,921 Å, *b* = 6,872 Å, *c* = 12,38 Å. Struktura této fáze není dosud známa. Při 742 °C se peritektoidně rozpadá na Ni₂Te₃ a fázi o přibližném složení NiTe_{0,85}. Tato fáze je neuchladitelná (Klepp a Komarek 1972).

Podle Kleppa a Komarka a kol. (1972) tvoří fáze Ni₂Te₂ pevný roztok v maximálním rozsahu rozsahu při teplotě 730 °C 38,8 – 41,18 at. % Te. Barstad (1966) popisuje fázi s složením NiTe_{0,667} v monoklinické soustavě s parametry *a* = 7,552 Å, *b* = 3,800 Å, *c* = 6,100, β = 90,18°. S rostoucím obsahem niklu se zmenšuje úhel β , při složení NiTe_{0,69} je β = 90°. Struktura přechází v romboickou modifikaci s parametry *a* = 7,557 Å, *b* = 3,796 Å, *c* = 6,073 Å. Při kontrolovaném postupném chlazení fáze o složení NiTe_{0,70} z 450 °C v intervalu 48 hodin přechází struktura v tetragonální modifikaci s parametry *a* = 7,562 Å, *c* = 6,077 Å. Tyto fázové vztahy nápadně připomínají chování minerálu rickarditu Cu_{4-x}Te₂ (Barstad a kol. 1966), jehož struktura byla popsána Formanem a Peacockem (1949).

Při teplotě 850 °C přechází fáze Ni₂Te₃ na kubickou modifikaci s parametrem *a* = 5,760 Å při 900 °C. Podobný fázový přechod byl pozorován v systému Ni-Se a v systému Ni-S. (Barstad a kol. 1966). Struktura této vysokoteplotní fáze nebyla dosud určena. Podle Kleppa a Komarka (1972) přechází fáze Ni₂Te₃ o složení 37,4 – 39 at. % Te v intervalu teplot 793 až 731,5 °C v další kubickou modifikaci. Tato kubická modifikace je neuchladitelná.

Přehled fází Ni-Te a dosud známá krystalografická data jsou uvedena v Tab. 6.

Tab. 6: Krystalografická data Ni-Te fází

Fáze	Složení at. % Te	Krystalová soustava	Prostorová grupa	Pearsonův symb.	Strukturální typ
Ni	0	kubická	<i>Fm-3m</i>	<i>cF4</i>	Cu
β 1	38.8 - 40.48	monoklinická	?	<i>m**</i>	?
β 1	40.48 - 41.18	romboická	?	<i>o**</i>	?
β 1 *	40.83 - 41.18	tetragonální	?	<i>t**</i>	?
β '1	37.4 - 39	?	?	?	?
NiTe _{0.775}	43.57	romboická	?	?	?
NiTe _{2-x}	51.1 - 66.7	hexagonální	<i>P6₃/mmc (P-3m1)</i>	<i>hP4 (hP3)</i>	NiAs (CdI ₂)
NiTe _{0.85}	45.9	?	?	?	?
Te	100	hexagonální	<i>P3₁21</i>	<i>hP3</i>	γ Se

β 1 * získána pomalým chlazením (Barstad a kol.1966)

2.4 Ternární systém Sb-Te-Ni

Ternární systém Sb-Te-Ni nebyl dosud systematicky studován. Známé ternární fáze jsou Ni_{0,77}Sb_{0,5}Te_{0,5}, Ni_{5,66}SbTe₂ a Ni₂SbTe₂. Žádná z těchto fází není popsána jako samostatný minerál. Poslední z nich byla nalezena v podobě 6 μ m velkého zrna zarostlého v pyritu v Cu-Ni mineralizaci v Kunraticích u Šluknova. Fázové vztahy v systému Sb-Te-Ni nejsou známe.

Makovetskii a Shakhlevich (1982) popisuje při teplotě 850 °C pevný roztok NiTe-NiSb s NiAs strukturou. Rostoucí obsah telluru se výrazně projevuje nárůstem mřížkového parametru *c*, zatímco

parametr a zůstává téměř konstantní (NiSb: $a = 3,928 \text{ \AA}$, $c = 5,132 \text{ \AA}$, NiTe: $a = 3,953 \text{ \AA}$, $c = 5,361 \text{ \AA}$). Atomy antimonu a telluru obsazují krystalograficky stejnou pozici $2c$ ($1/3 \ 2/3 \ 1/4$).

Foecker a Jeitschko (2001) získali v experimentu provedeném při $690 \text{ }^\circ\text{C}$ a ukončeném kontrolovaným chlazením s gradientem $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ fázi $\text{Ni}_{1,44}\text{SbTe}$ s NiAs typem struktury. Mřížkové parametry udává: $a = 3,9158(4) \text{ \AA}$, $c = 5,2011(7) \text{ \AA}$. V krystalu je 23 % pozic $2a$, které jsou v NiAs struktuře plně obsazeny atomy niklu, vakantních. Atomy antimonu a telluru obsazují stejně jako v případě pevného roztoku NiTe-NiSb krystalograficky stejnou pozici $2c$ ($1/3 \ 2/3 \ 1/4$). Strukturální data uvádí Tab. 7.

Tab. 7: Strukturální data $\text{Ni}_{1,44}\text{SbTe}$ (Foecker a Jeitschko 2001)

Atom	pozice	obsaz, faktor (%)	x	y	z
Ni	$2a$	73	0	0	0
Sb	$2c$	50	$1/2$	$2/3$	$1/4$
Te	$2c$	50	$1/2$	$2/3$	$1/4$

Reynolds a kol. (2002) připravili fázi $\text{Ni}_{5,66}\text{SbTe}_2$ reakcí K_3SbTe_3 s Ni v poměru 1:3 při teplotě $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Experiment byl ukončen kontrolovaným chlazením s gradientem $7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Uvádí mřížkové parametry: $a = 3,7021(5) \text{ \AA}$, $c = 18,593(4) \text{ \AA}$, prostorovou grupu $I4/mmm$. Ve struktuře je obsazeno pět krystalografických pozic, pozice $2a$, $4e$, $8g$ obsazují atomy niklu, $2b$ atomy antimonu a $4e$ atomy telluru. Pozoruhodné je, že atomy antimonu a telluru jsou na různých krystalografických pozicích. Charakteristickým rysem struktury jsou malé vzdálenosti mezi atomy niklu, naznačující interakce Ni-Ni zprostředkované kovovou vazbou. To je v souladu s nárůstem elektrického odporu s růstem teploty (Reynolds a kol. 2002). Strukturální data uvádí Tab. 8.

Tab. 8: Strukturální data $\text{Ni}_{5,66}\text{SbTe}_2$ (Reynolds a kol. 2002)

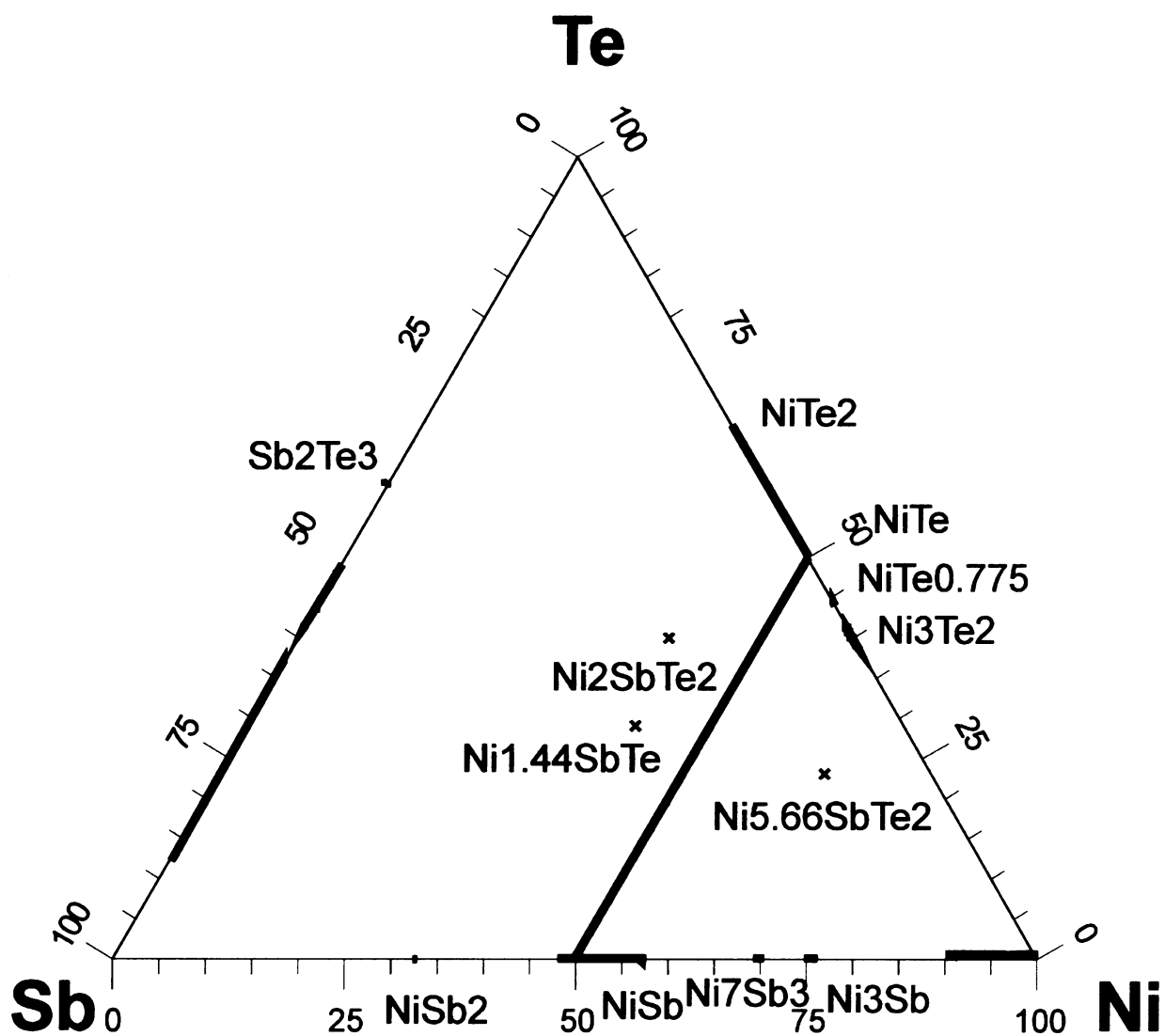
Atom	pozice	obsaz, faktor (%)	x	y	z
Ni1	$2a$	100	0	0	0
Ni2	$8g$	100	0	$1/2$	$0.0937(1)$
Ni3	$4e$	33	0	0	$0.3098(2)$
Sb	$2b$	100	0	0	$1/2$
Te	$4e$	100	0	0	$0.1814(1)$

Reynolds a kol. (2004) popisují fázi Ni_2SbTe_2 připravenou přímou syntézou z prvků v prostředí KI (salt flux). Experiment byl proveden při $900 \text{ }^\circ\text{C}$, pak byla ampule zchlazena na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a po té nechána volně chladnout na pokojovou teplotu. Uvádí mřížkové parametry: $a = 3,9030(9) \text{ \AA}$, $c = 15,634(3) \text{ \AA}$, prostorovou grupu $P6_3/mmc$. Atomy antimonu a telluru obsazují krystalograficky odlišné pozice $2c$ (Sb) a $4f$ (Te). Strukturální data jsou uvedena v Tab. 9.

Tab. 9: Strukturální data Ni_2SbTe_2 (Reynolds a kol. 2004)

Atom	pozice	obsaz, faktor (%)	x	y	z
Ni	$4e$	100	0	0	$0.1658(2)$
Sb	$2c$	100	$1/3$	$2/3$	$1/4$
Te	$4f$	100	$1/3$	$2/3$	$0.5872(1)$

Všechny sloučeniny uváděné v literatuře v systému Sb-Te-Ni jsou zobrazeny v trojúhelníkovém diagramu na Obr. 4.



Obr. 4: Sloučeniny v systému Sb-Te-Ni (at. %, silné čáry označují pevný roztok)

3. GEOCHEMIE SYSTÉMU Sb-Te-Ni

3.1 Geochemie telluru

3.1.1 Elektronová konfigurace, atomové poloměry

Tellur (Te, at. č. 52) se nachází v VI.A skupině periodické soustavy prvků, má v základním stavu elektronovou konfiguraci $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^4$. Iontové poloměry telluru jsou pro oxidační stavy: (-2) = 2,21 Å, (+4) = 0,70 Å, (+6) = 0,56 Å (Shannon 1976). S výjimkou telluridů alkalických kovů a alkalických zemin, jsou sloučeniny telluru s iontovou vazbou vzácné. Mnohem hojnější je vazba kovalentní nebo kovová. Tellur vytváří sloučeniny analogické sulfidům a selenidům, nicméně chování řady těchto látek je značně odlišné.

3.1.2 Krystalová struktura telluru

Tellur se vyskytuje pouze v jedné alotropické modifikaci. Je tvořena sítí spirálovitých řetězců, podobných řetězcům hexagonálního šedého selenu. Nejmenší vzdálenost Te-Te mezi řetězci (3,50 Å) je téměř stejná jako tato vzdálenost u hexagonálního šedého selenu (3,43 Å), vzdálenost Te-Te v řetězcích (2,84 Å) a výška c elementární buňky jsou, jak se dá očekávat, mnohem větší než u selenu (Greenwood a Earnshaw 1993). Pozoruhodnou skutečností je také snižování počtu alotropických modifikací v řadě síra → selen → tellur.

3.1.3 Výskyt v přírodě

V přírodních podmínkách vykazuje tellur slabé litofilní tendence, jeho výskyt je spojen se sulfidy a níže teplotními supergenními minerály. V zemské kůře je koncentrace telluru 0,005 ppm (Emsley 1998). Známé jsou především telluridy zlata, stříbra (Ag_2Te -hessit, AuTe_2 -calaverit, $(\text{Ag},\text{Au})\text{Te}_2$ -krennerit apod.) a platinových kovů (PdTe -kotulskit, PdTe_2 -merenskit, PtTe_2 -mončeit apod.). Často jsou minerály telluru izostrukturální se sulfidy a selenidy (PbS - PbSe - PbTe , Sb_2S_3 - Sb_2Se_3 - Sb_2Te_3). Rozdíl ve velikosti atomů telluru a síry je přibližně 20 %, je tedy možná pouze omezená substituce telluru za síru (Watterson a kol. 1977). V sulfosolích může tellur hrát podobnou roli jako antimon. Jsou známé tellurem bohaté tetraedrity, kde tellur zastupuje antimon (Springer 1969).

3.1.4 Výroba prvku a průmyslové využití

Hlavním zdrojem telluru jsou anodové kaly, které zbývají po rafinaci mědi. Těžba telluru z přímo z jeho rud se nevyplácí, protože tento prvek je v rudě obsažen v příliš malých koncentracích. V r. 1975 bylo celkem vyrobeno 150 t telluru (Greenwood a Earnshaw 1993).

Více než 90 % vyrobeného telluru se spotřebuje při výrobě železa, oceli a neželezných kovů a jejich slitin. Malé množství TeO_2 se používá k tónování skel. Některé sloučeniny telluru nacházejí uplatnění jako katalyzátory a vytvrzovací činidla při zpracování kaučuku. Atraktivní průmyslovou aplikací vybraných sloučenin telluru jsou termoelektrické vlastnosti (Seebeckův jev, Peltierův efekt). Tyto vlastnosti jsou využívány při konstrukci ohřívacích a chladících elementů v elektrotechnice, v laboratorní a měřicí technice (termostaty).

3.2 Geochemie antimonu

3.2.1 Elektronová konfigurace, atomové poloměry

Antimon (Sb, at. č. 51) se nachází v V.A skupině periodické soustavy prvků, má v základním stavu elektronovou konfiguraci $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^3$. Iontové poloměry jsou pro oxidační stavy: (+5) = 0,60 Å, (+3) = 0,76 Å, pro kovalentní vazbu: (KČ 6) = 1,41 Å, (KČ 4) = 1,36 Å (Shannon 1976). V mnohém se podobá arsenu, je však mnohem méně reaktivní. S kovy vytváří slitiny, které mohou být formálně nazvány antimonidy.

3.2.2 Krystalová struktura antimonu

Antimon existuje v šesti alotropických modifikacích. Za normálních podmínek je nejstabilnější α modifikace. Je tvořena zvrásněnými plochami Sb, které jsou poskládány do vrstev kolmých k šestičetné ose c. Ve vrstvě má každý atom antimonu tři nejbližší sousedy ve vzdálenosti 2,90 Å s úhlem Sb-Sb-Sb 96,6°. Každý atom antimonu sousedí dále se třemi dalšími atomy v přilehlé vrstvě ve vzdálenosti 3,35 Å. Je izostrukturální s α -arsenem a α -bismutem (Greenwood a Earnshaw 1993).

3.2.3 Výskyt v přírodě

Antimon není v zemské kůře hojně zastoupen (0,2 ppm), i když tvoří hlavní složku některých minerálů. (Emsley 1998). Hojnými minerály antimony jsou antimonit (Sb_2S_3), tetraedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), ullmanit (NiSbS) a slupina sulfosolů. V mnohých sulfidických minerálech zastupuje antimon bismut nebo arsen. Známé jsou také minerály antimonu s kyslíkem: kermezit ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$) a valentinit (Sb_2O_3).

3.2.4 Výroba prvku a průmyslové využití

Nejdůležitější rudou antimonu je antimonit. Další sulfidické rudy jsou ullmanit, tetraedrit a chalkostibit. Průmyslově se využívají rudy, které obsahují 5 až 60 % antimonu a způsob zpracování závisí na bohatosti rudy. Z rud s malým obsahem (do 25 % Sb) se získává těžký oxid a ten se poté redukuje na kov dřevěným uhlím. Středně bohaté rudy (25-40 % Sb) se taví ve vysoké peci a oxid se získává se systémem kouřovodů. Rudy s vysokým obsahem antimonu (až 60 %) se zpracovávají tak, že za redukčních podmínek při teplotě 550 až 600 °C je likvací získán z rudy snadno tavitelný Sb_2S_3 , ze kterého se potom působením železa vyredukuje antimon. Největší množství vyrobeného antimonu se spotřebuje na výrobu akumulátorů (Greenwood a Earnshaw 1993).

3.3 Geochemie niklu

3.3.1 Elektronová konfigurace, atomové poloměry

Nikl (Ni, at.č. 28) je členem VIII.B skupiny periodické soustavy prvků, má v základním stavu elektronovou konfiguraci $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$. Iontový poloměr pro oxidační stav (+2) je 0,69 Å, pro (+3) = 0,60 Å (Shannon 1976). Je to stříbřitě lesklý kov, vyznačující se dobrou kujností a tažností. Dá se také získat v jemně rozptýlené, vysoce reaktivní formě.

3.3.2 Krystalová struktura niklu

Podobně jako palladium a platina má nikl kubickou plošně centrovanou strukturu.

3.3.3 Výskyt v přírodě

Nikl je sedmým nejrozšířenějším přechodným kovem a dvacátým druhým kovem co do obsahu v zemské kůře (99 ppm) (Emsley 1998). Vzácně se v přírodě vyskytuje ryzí, častěji vázán ve formě sulfidů (pentlandit $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$, vaesit NiS_2 , millerit NiS), arzenidů (nikelín NiAs , rammelsbergit NiAs_2) a silikátů (garnierit-směs Ni-fylosilikátů).

3.3.4 Výroba prvku a průmyslové využití

Hlavní surovinou k výrobě niklu jsou sulfidické rudy, i když ve stále větší míře dochází k využití lateritových rud. K Ni/Cu koncentrátu se přidá křemen a takto upravený koncentrát se se potom praží a taví. Během této operace přejde sulfid železa na křemičitan, který se odstraní v podobě strusky. Směs sulfidů mědi a niklu se nechá několik dnů chladnout, Ni_3S_2 a Cu_2S vytvoří oddělené fáze, které se dají mechanicky oddělit. Získaný sulfid niklu se pražením převede na oxid, který se redukuje na kov. Ten se nakonec rafinuje elektrolytickým nebo Mondovým procesem. Převážná část vyrobeného niklu se spotřebovává na výrobu železných a neželezných slitin. Slouží také ke galvanickému pokovování a v chemickém průmyslu jako katalyzátor (Greenwood a Earnshaw 1993).

3. 4 Minerály v systému Sb-Te-Ni

Ze systému Sb-Te-Ni bylo dosud popsáno sedm minerálů.

tellur	Te
antimon	Sb
nikl	Ni
telluroantimon	Sb_2Te_3
melonit	NiTe_2
breithauptit	NiSb
nisbit	NiSb_2

Minerál imgreit (NiTe) byl komisí I.M.A. zrušen (1967).

Žádná ternární fáze systému Sb-Te-Ni nebyla popsána jako minerál. Vavřín a Frýda (1998) nově popisují z Pt-Pd-As-Te mineralizace na ložiskách Cu-Ni rud v Kunraticích a Rožanech na Šluknovsku fázi Ni_2SbTe_2 v podobě 6 μm zrna srůstající s melonitem. Agregát obou zrn je zarostlý v pyrotinu. Výskyt této fáze uvádějí také Fleischer a kol. (1976) na ložisku Cu-Ni rud v jihozápadní Číně. Nalezeno bylo pouze jediné zrno srůstající s pyrotinem a pentlanditem v gersdorffitu.

4. GEOLOGIE LOŽISEK Cu-Ni NA ŠLUKNOVSKU

4.1 Geologická charakteristika okolí ložisek

4.1.1 Lužický masív

Území je součástí rozsáhlého lužického masívu, který je vnitřně složitým komplexem granitoidů různého stáří. Je jedním z největších odkrytých granitoidních celků v Evropě. Zaujímá mezi Labem na západě a Nisou na východě přibližně 4 600 km². Proti východní části Krušných hor je na západě vymezen v labské zóně západolužickou poruchou. Na severu se intruzivně stýká s lužickými drobnými svrchně proterozoického stáří, na jihu a na jihozápadě hraničí podél lužické poruchy s uloženinami České křídové pánve. Na východě přechází bez ostrých hranic do rulových oblastí Jizerských hor (Ocman 1964). Geologická mapa okolí Cu-Ni ložisek Kunratice a Rožany v měřítku 1:50 000 je zobrazena na Obr. 5 (str. 19).

V Lužickém masívu jsou vydělovány tyto hlavní horninové typy (Opletal a kol. 1983):

- 1) lužický granodiorit, dělený na:
 - a) západolužický (demický) granodiorit
 - b) východolužický (zawidovský) granodiorit
- 2) lužický dvojslídny granodiorit (anatexit)
- 3) rumburská žula
- 4) václavický granodiorit
- 5) brtnická (zeidlerská) žula
- 6) žuly od Königstein a Stolpen
- 7) žilné horniny: lamprofyry, diabasy, porfyry, porfyrity, aplity, pegmatity a křemenné žily

Vyjma variských žul (7), které nebyly dosud z našeho území popsány, jsou všechny ostatní horninové typy zastoupeny ve Šluknovském výběžku. Plášť plutonu je zachován především na území NSR, v ČR je známo pouze několik reliktnů (Opletal a kol. 1983).

Je známo, že rumburská žula je předsvrchnoordovická vzhledem k nálezu jejích valounů v konglomerátech svrchního ordoviku (Chaloupský 1963). Domečka (1970) našel žily rumburské žuly v zawidovském granodioritu ve Frýdlantském výběžku, čímž potvrdil názor Eberta (1943), že granodiorit je starší než žula. Möbus (1970) předpokládá, že západolužický granodiorit je variského stáří, východolužický považuje za kadomský. Oproti tomu Haake a kol. (1973) nenalézají výrazné rozdíly mezi oběma typy lužického granodioritu. Po geochronologickém studiu (K-Ar metoda) klade stáří lužického masívu na hranici nejmladšího proterozoika až spodního kambria, kdy vzniká nejen lužický granodiorit, ale i dvojslídny anatexitický granodiorit. Místy zjištěné variské stáří západolužického granodioritu vysvětluje termickým ovlivněním hornin variskými granity (typ Königstein a Stolpen), navětráním a blízkostí tektonických zón. Ke stejnému závěru došel i Kramer a kol. (1977).

4.1.2 Západolužický granodiorit

Západolužický granodiorit vystupuje v celé severní části Šluknovského výběžku, vyjímaje SZ část, kde se stýká s drobnozrným dvojslídny granodioritem. Je to hornina středně zrnitá, s velmi pravidelnou, stejnoměrně zrnitou strukturou, která jen lokálně a zcela nevýrazně jeví slabou tendenci k porfyrickému vývoji. Hlavní horninotvorné součástky jsou pouhým okem dobře rozeznatelné (Ocman 1964). V minerálním složení západolužického granodioritu převládá plagioklas silně nad draselným živcem, který je vyvinut v podobě zřetelně mřížkovaného mikroklinu. Na styku živců

vznikají úzké myrmekitové zóny. Bazicitu plagioklasu odpovídá albitu až kyselému oligoklasu. (Kafka 1991). Obsahem biotitu se podobá zawidovskému granodioritu, v nevelkém množství je dále přítomen muskovit a druhotný chlorit (Ocman 1964).

4.1.3 Diabasové žíly

Cu-Ni zrudnění na Šluknovsku je vázané na diabasové žíly pronikající granodiority lužického plutonu. Tmavá žilná hornina bazaltoidního vzhledu je při okrajích hlavní žíly a zpravidla v celé mocnosti tenkých odžilků prakticky afanitická. Nejhojnějším minerálem těchto hornin je bazický plagioklas (41 %). Z mafitů je přítomen jsou přítomny klinopyroxen (32 %), olivín (14 %), biotit (4 %) a rudní zrnka (9 %). Ty představuje hlavně Ti-magnetit a ilmenit, podružně pyrit. Podle klasifikace TAS jde o olivinický bazalt s biotitem (Fediuk a kol. 2000).

Fediuk a kol. (2000) nově revidují názor na stáří těchto hornin studiem bazaltoidních žil v granodioritu v kamenolomu Lipová na Šluknovsku. Vzhledem k černé barvě žilné horniny, její místy až extrémní jemnozrnnosti a i k regionálně geologickému kontextu, charakterizovanému četnými blízkými výskyty terciérních se předpokládalo, že žíla v lipovském kamenolomu je součástí kenozoické alkalické vulkanické série. Na rozdíl od kenozoických severočeských vulkanitů nejde o horninu alkalickou, ale subalkalickou. Subalkalická povaha bazaltu byla upřesněna jako alkalicko-vápenatá, která je severočeským terciérním vulkanitům v podstatě cizí. I řada dalších geochemických parametrů ukazuje protikladnost mezi šluknovskými terciérními vulkanity a horninami bazaltických žil lipovských lomů. Nápadný je v tomto ohledu vyšší obsah CaO a P₂O₅ v terciérních vulkanitech. Vyšší je i obsah MnO a naopak nižší obsah MgO. Zcela nepřehlédnutelná je situace v obsazích vzácných zemin. Terciérní bazaltoidy mají podstatně vyšší celkovou sumu REE, pro HREE dvojnásobně, pro LREE až desetinásobně. Křivky žil lipovských dolů mají navíc pozitivní europiovou anomálii, která v křivkách terciérních bazaltoidů chybí.

Bazaltoidní žíly představují pravděpodobně žilný doprovod lužického plutonu. S kenozoickým alkalickým vulkanismem nemají nic společného, jejich zařazení do terciéru lze jednoznačně vyloučit. (Fediuk a kol. 2000).

4.2 Geologie a mineralogie ložisek Kunratice a Rožany

Ložiskové výskyty Cu-Ni rud vázaných na diabasové žíly pronikající granodiority lužického plutonu jsou známy z lokality Kunratice (j. od Šluknova), Rožan (s. od Šluknova) a mineralogický výskyt je též v Mikulášovicích (zjz. od Šluknova) (Ocman 1964). Rudní obsah se v diabasu vyskytuje v podobě čoček sulfidů, v žilách nebo v impregnacích. Sulfidická mineralizace z Rožan a Kunratic je prakticky shodná. Pyrhotin silně převažuje nad chalkopyritem, pyritem, vzácně se vyskytuje i arzenopyrit, cubanit a ilmenit (Bernard 1991). Pentlandit je přítomen v podobě mikroskopických odmišenin v pyrhotinu. Jako nositel niklu v sulfidických rudách je uváděn pentlandit (Štemprok 1963) a Ni-pyrhotin. Nově zjistil Vavřín a Frýda (1998) v Kunraticích a Rožanech Pd-Pt-As-Te mineralizaci v podobě velmi jemných akcesorických minerálů v úzké asociaci s pyrhotinem a chalkopyritem.

Lokalita Rožany je situována cca 500 m sv. od obce Rožany na hranici se SRN a svou z. částí zasahuje do obce Sohland v SRN. Obec Rožany je vzdálena 3 km s. od Šluknova. Sulfidické zrudnění je vázáno na diabasovou žílu směru V-Z o mocnosti 5-10 m, strmě uloženou v drobnozrnném leukokrátním biotitickém granodioritu, kde vytváří čočkovité těleso v místech tektonického narušení a nahuření diabasové žíly (Malásek 1954).

Lokalita Kunratice je situována při silnici Šluknov-Staré Křečany, 2,2 km jz. od Šluknova. Sulfidické zrudnění je vázáno na diabasovou žilu směru SZ-JV, pronikající lužickým biotitickým granodioritem. Zrudnění bylo vyvinuto přímo na kontaktu diabasové žily s lužickým granodioritem v délce 140 m v podobě zóny masivních sulfidů o mocnosti 0,4-0,8 m, doprovázené impregnacemi sulfidů v diabasu do vzdálenosti do 2 m. Sulfidická mineralizace v menším množství zasahuje i do sousedního granodioritu (Vavřín a Frýda, 1998).

Mineralizace z Kunratic a Rožan je prakticky shodná, její popis je zde rozdělen do tří samostatných kapitol: 1. Cu-Ni mineralizace, 2. minerály Pt-Pd-As-Te mineralizace, 3. pravděpodobná geneze ložisek

4.2.1 Cu-Ni mineralizace

Z minerálů převládá jednoznačně pyrhotin nad ostatními sulfidy. Nositelem zrudnění mědi je chalkopyrit a kubanit (Ocman 1964). Hoffman a kol. (1963) popisuje z obou lokalit polydymit, který Ocman (1964) pokládá za hlavního nositele niklu. Polydymit byl identifikován rentgenograficky. Vavřín a Frýda (1998) považuje za hlavního nositele niklu violarit, polydymit se nově nepodařilo potvrdit. Možná byl za něj považován violarit, který má velmi blízká rtg difrakční data, lze jej však odlišit mikrosondovými analýzami (viz. Tab 8). Kromě obsahu niklu v pyrhotinu (průměr 0,57 hmot. %), zjistil Vavřín a Frýda (1998) zvýšené obsahy niklu v pyritu v rozmezí 0,7-2,5 hmot. %.

Pentlandit byl zjištěn (Vavřín a Frýda 1998) pouze z části vzorků s vtroušeným sulfidickým zrudněním z Kunratic. Vyskytuje se v podobě izometrických alotriomorfních zrna jejich agregátů velikosti do 1 mm, které v srůstají s pyrhotinem. Kromě hruběji zrnitého typu byly v pyrhotinu ojediněle nalezeny tenké čočkovité až „plamenovité“ odmišeny pentlanditu do velikosti 10 μm . Chemismus pentlanditu (viz. Tab. 10) odpovídá vzorci $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$, obsah kobaltu je poměrně konstantní v rozmezí 0,9-1,1 %, v odmišných lamelách 1,4-1,6 hmot. %.

Violarit se nejčastěji vyskytuje v podobě žilkovitých útvarů, méně často tvoří nepravidelné až izometrické agregáty mm velikostí, převážně v pyrhotinu. Žilkovité útvary jsou často vyvinuty podél hranic pyrhotinových zrn. Violarit je výrazně rozpukaný a jeho agregáty s typickou dlažební strukturou jsou tvořeny izometrickými zrny vel. 0,05-0,2 mm. Štěpnost v jednom směru je pouze nevýrazně patrná. Chemismem (viz Tab. 10) odpovídá stechiometrickému violaritu, část zrn má mírný přebytek železa a odpovídající deficit niklu. Příměs kobaltu kolísá v rozmezí 0,9-2,0 hmot. %. Měď je přítomna jen v části vzorků v obsazích do 0,2 hmot. % (Vavřín a Frýda 1998).

Tab. 10: Chemické složení (hmot. %) a empirické vzorce violaritu a pentlanditu (LAREM ČGS, Vavřín a Frýda 1998)

	Ku-v1	Ku-v2	Ku-v3	Ro-v1	Ro-v2	Ro-v3	Ku-p1	Ku-p2
Fe	16.79	18.22	18.95	20.56	20.31	21.04	28.32	28.46
Ni	38.34	36.90	36.00	36.16	35.68	34.78	37.64	37.30
Co	2.02	1.92	1.84	0.91	0.83	1.18	0.91	0.98
Cu	0.07	0.03	-	0.01	-	0.06	-	-
S	42.17	42.88	42.89	42.21	42.91	42.88	33.09	32.97
Σ	99.48	99.95	99.68	99.85	99.73	99.94	99.96	99.71
Fe	0.989	0.978	1.017	1.104	1.092	1.131	4.056	3.969
Ni	1.926	1.884	1.839	1.848	1.824	1.776	5.128	4.941
Co	0.102	0.096	0.093	0.045	0.042	0.060	0.120	0.132
Cu	0.003	0.001	-	0.006	-	0.003	-	-
Ni*	2.031	1.981	1.932	1.899	1.866	1.839	9.304	9.042
S	3.945	4.011	4.014	3.948	4.014	4.014	8.000	8.000

Ku-v1,2,3 violarit Kunratice

FeNi_2S_4

$\text{Ni}^* = \text{Ni} + \text{Co} + \text{Cu}$

Ro-v1,2,3 violarit Rožany

FeNi_2S_4

$\text{Ni}^* = \text{Ni} + \text{Co} + \text{Cu}$

Ku-p1,2 pentlandit Kunratice

$(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$

$\text{Ni}^* = \text{Ni} + \text{Co} + \text{Cu}$

4.2.1 Minerály Pt-Pd-As-Te mineralizace

Sperrylit byl nalezen v Kunraticích i Rožanech, kde vytváří nepravidelná až slabě laločnatě omezená zrna nebo čtvercové a hexagonální průřezy hypidiomorfních krystalků. Nejčastěji je uzavírán v pyrhotinu, méně v chalkopyritu. V horninotvorných minerálech nebyl nalezen. Charakteristická příměs rhodia dosahuje do 0,12 hmot. % (Vavřín a Frýda 1998).

Melonit našel Vavřín a Frýda (1998) pouze ojediněle v Kunraticích ve formě oválných zrn velikosti 4-12 μm , obvykle zarostlých v pyrhotinu. V jednom případě srůstá s nepojmenovaným telluridem Ni_2SbTe_2 . V chemismu melonitu (viz Tab. 9) je patrné částečné zastupování niklu železem (do 2,8 hmot. %) a paladiem (do 1,2 hmot. %). Bismut pravděpodobně zastupuje tellur a jeho obsahy dosahují až 6,4 hmot. %.

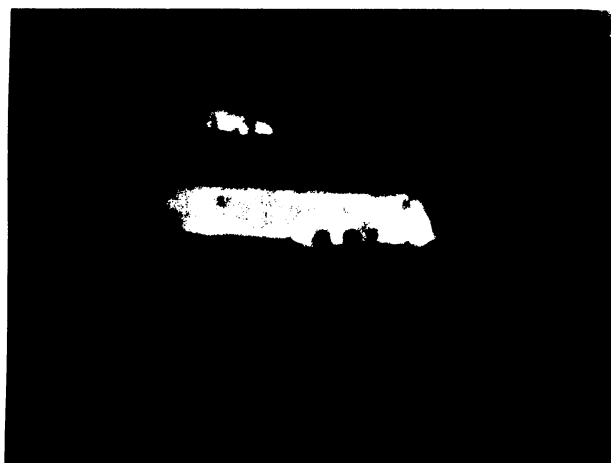
Nepojmenovaný tellurid A $\text{Pd}_2(\text{Ni,Fe})_2\text{BiTe}_6$ je podle Vavřína a Frýdy (1998) považován za hlavního nositele paladia. Vyskytuje se jako vzácná akcesorie v podobě oválných zrn velikosti 5-10 μm , obvykle zarostlých v pyrhotinu. Chemické složení je uvedeno v Tab. 11. Za předpokladu izomorfního zastupování niklu a železa a též antimonu a bismutu jsou tyto prvky ve stechiometrických poměrech k šesti atomům teluru.

Nepojmenovaný tellurid B $\text{PdNi}(\text{Sb, Bi})\text{Te}_2$ byl nalezen Vavřínem a Frýdou (1998) pouze ojediněle v podobě oválných zrn velikosti do 6 μm , zarostlých v pyrhotinu. Analýza zrna je uvedena v Tab. 11. Za předpokladu izomorfního zastupování niklu a železa a také antimonu a bismutu jsou tyto prvky zastoupeny ve stechiometrických poměrech ke dvěma atomům železa. Fáze má slabou příměs mědi do 0,5 hmot. %.

Nepojmenovaný tellurid C Ni_2SbTe_2 našel Vavřín a Frýda (1998) v jednom případě v Kunraticích v podobě protaženého alotriomorfního zrna velikosti 6 μm srůstající s melonitem. Chemismus fáze

(Tab. 11) je charakteristický slabou příměsí paladia a železa ve shodných koncentracích do 1,3 hmot. %, které izomorfně zastupují nikl. Bismut (obsah do 0,5 hmot. %) pravděpodobně zastupuje antimon. Fotografie fáze v BSE je na Obr. 6.

Z dalších minerálů Pt-Pd-As-Te mineralizace byl nalezen alit. Vyskytuje se jako ojedinělá akcesorie na obou lokalitách v podobě alotriomorfních izometrických zrn velikosti do 6 μm , zarostlých v pyrrhotinu (Vavřín a Frýda 1998).



Obr. 6. Protáhlé zrn fáze Ni_2SbTe_2 zarostlé v pyrrhotinu, Kunratice, BSE (LAREM ČGS, operátor: I. Vavřín, velikost dolní hrany obrázku je 15 μm)

Tab. 11: Chemické složení (hmot. %) a empirické vzorce telluridů z lokality Kunratice (LAREM ČGS, Vavřín a Frýda 1998)

	Ku-me	Ku-A	Ku-A	Ku-B	Ku-B	Ku-C	Ku-C	Ku-C
Pd	1.23	16.60	15.35	17.48	16.08	1.23	1.34	1.29
Ni	16.71	7.60	7.41	10.16	11.49	23.35	22.87	22.54
Fe	2.83	1.78	1.74	1.72	1.78	1.31	1.33	1.24
Bi	6.40	14.92	17.02	10.2	7.49	0.23	0.24	0.52
Sb	0.17	0.85	0.49	14.56	15.3	23.78	23.62	23.56
Cu	0.00	0.19	0.21	0.42	0.51	0.00	0.00	0.00
Te	72.02	57.77	57.58	45.76	47.41	50.01	49.78	50.06
Σ	99.36	99.70	99.79	100.3	100.06	99.91	99.18	99.21
Pd	0.041	2.067	1.920	0.916	0.813	0.061	0.062	0.069
Ni	1.009	1.716	1.677	0.966	1.053	2.029	2.166	1.958
Fe	0.180	0.423	0.414	0.171	0.172	0.119	0.132	0.113
Bi	0.108	0.945	1.083	0.272	0.192	0.005	0.006	0.013
Sb	0.005	0.090	0.057	0.667	0.676	0.996	1.078	0.978
Cu	0.000	0.039	0.045	0.037	0.043	0.000	0.000	0.000
Te	2.000	6.000	6.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

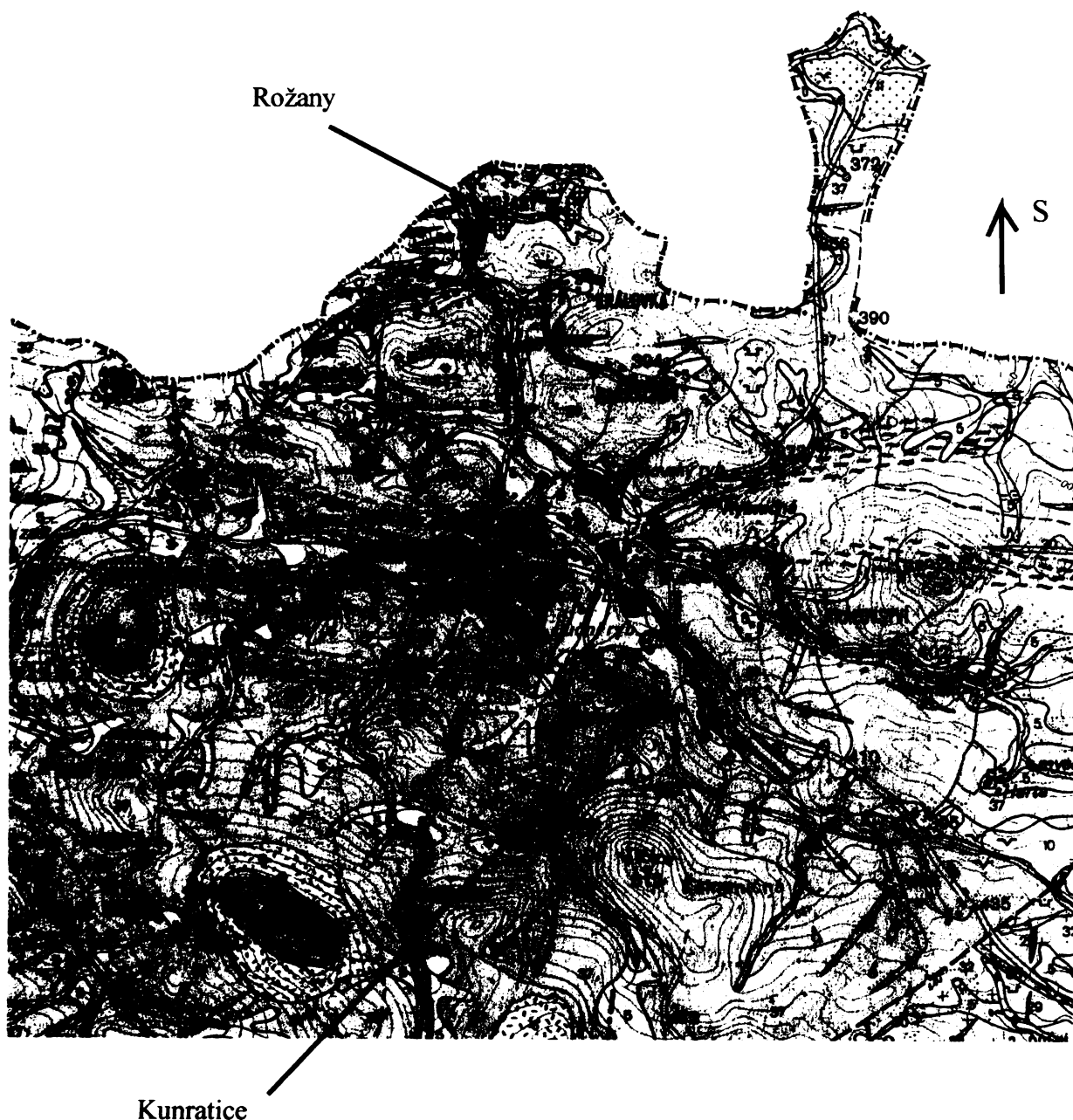
Ku-me	NiTe_2	$(\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{0.17}\text{Pd}_{0.04})_{1.17}(\text{Te}_{1.90}\text{Bi}_{0.10})_{2.00}$
Ku-A	$\text{Pd}_2(\text{NiFe})_2\text{BiTe}_6$	$\text{Pd}_{2.07}(\text{Ni}_{1.72}\text{Fe}_{0.42})_{2.14}(\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.69})_{1.03}\text{Te}_{6.00}$
Ku-B	$\text{PdNi}(\text{Sb,Bi})\text{Te}_2$	$\text{Pd}_{0.92}(\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{0.17})_{1.13}(\text{Sb}_{0.67}\text{Bi}_{0.27})_{0.94}\text{Te}_{2.00}$
Ku-C	Ni_2SbTe_2	$(\text{Ni}_{1.96}\text{Fe}_{0.11}\text{Pd}_{0.06})_{2.13}(\text{Sb}_{0.99}\text{Bi}_{0.01})_{1.00}\text{Te}_{2.00}$

4.2.3 Pravděpodobná geneze ložisek

Malásek (1954) ve závěrečné zprávě o lokalitě Rožany-Kunratice označuje tato ložiska jako hydrotermální. Oproti tomu Schneiderhöhn (1955) interpretuje ložiska jako likvačně magmatická. Ocman (1964) považuje mineralizaci Cu-Ni ve šluknovském výběžku za hydrotermální. Novější detailní mineralogický výzkum (Vavřín a Frýda 1998) ukázal, že dosavadní názor na původ ložisek musí být revidován.

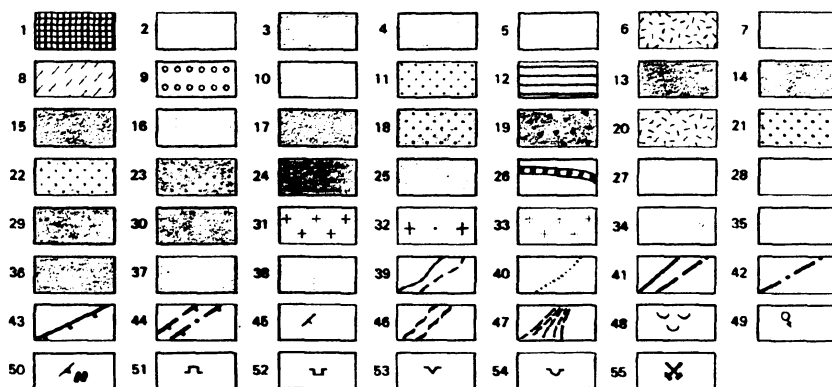
Cu-Ni mineralizace na Šluknovsku je pravděpodobně likvačně-magmatického původu s hydrotermálními dozvuky mineralizačních procesů. Pro likvačně-magmatický původ zrudnění svědčí minerální parageneze, shodná s klasickými ložisky typu Sudbury v Kanadě. Odpovídají tomu i zjištěné stopové obsahy platiny a paladia (Hoffman a kol. 1963). Dalšími faktory jsou minimální projevy hydrotermálních alterací v diabasech na kontaktu se sulfidickými akumulacemi a výskyty violarit (pentlandit)-pyrhotinových agregátů typických pro rudy likvačně-magmatického původu. Také zvýšené obsahy niklu v pyritech, které odpovídají niklonosným pyritům z některých ložisek Cu-Ni rud s platinovými kovy v oblasti Sudbury (Hawley 1962), svědčí pro likvačně-magmatického původ.

Hydrotermální dozvuky mineralizačních procesů způsobily redepozici části sulfidů, hlavně pyritu, který vytváří tenké žilky protínající masivní sulfidické rudy. Lokálně se vyskytují ve zrudnělých diabasech impregnace karbonátu a křemene, doprovázené výraznými hydrotermálními alteracemi horninotvorných minerálů (Vavřín a Frýda 1998).



Obr. 5: Geologická mapa okolí Cu-Ni ložisek Kunratice a Rožany 1:50 000 (část listu 02-22, Varsdorf, ČGS, 1996)

Legenda:



Kvartér: 1- antropogenní uloženiny, 2 - slatiny, 3 - fluviální jílovitopísčité hlíny, 4 - deluviofluviální písčité hlíny, 5 - hlinitokamenité sedimenty, 6 - hlinitokamenité sedimenty s bloky, 7 - spraše, 8 - deluvioeolitské sedimenty, 9 - fluviální písčité štěrky, 10 - glacienní sedimenty, 11 - glacifluviální písky

Terciér: 12 - písčité štěrky, písky a jíly s vložkami diatomitů, 13 - olivinický bazaltoid, 14 - olivinický nefelinit, 15 - limburgit, 16 - fonolit, 17 - hauynický tefrit, 18 - nefelinitický bazanit, 19 - erupční brekcie, 20 - pyroklastika

Mezozoikum: 21 - prachovitójílovité až křemenné pískovce (teplické až březenské souvrství), 22 - středně až hrubě zrnité pískovce (jizerské souvrství), 23 - jemnozrné křemenné pískovce (jizerské souvrství), 24 - pískovce, dolomity

Paleozoikum: 25 - aleuropelity, pískovce, slepence, ryolity (vrchlabské až prosečenské souvrství), 26 - žilný křemen, 27 - aplitický granit, 28 - granitický porfyr, 29 - granodioritový porfyr, 30 - dolerit, 31 - drobně zrnitý porfyrický granit (rumburský), 32 - hrubě zrnitý, místy porfyrický biotitický granit (rumburský), 33 - drobně zrnitý biotitický granit (brtnický), 34 - středně až hrubě zrnitý biotitický granit (brtnický)

Svrchní proterozoikum (?): 35 - drobně až středně zrnitý leukokrátň granodiorit, 36 - středně zrnitý hybridní dvojslídň granodiorit, 37 - středně zrnitý až hrubě zrnitý biotitický granodiorit (lužický), 38 - kontaktně metamorfovaná droba

39 - zjištěná a pravděpodobná hranice stratigrafických jednotek a hornin, 40 - litologické rozhraní, 41 - zlom ověřený a předpokládaný, 42 - zlom pod kvartérem, 43 - lužická porucha, 44 - přesmyk předpokládaný, pod kvartérem, 45 - směr a sklon vrstev, 46 - mylonityzace, 47 - výplavový kužel, 48 - sesuvy, 49 - vybrané prameny, 50 - výrazné puklinové systémy, 51 - lom v těžbě, 52 - lom opuštěný, 53 - pískovna opuštěná, 54 - hliniště opuštěné, 55 - opuštěné štoly, haldy, pinky

5. EXPERIMENTÁLNÍ METODY A ZPRACOVÁNÍ DAT

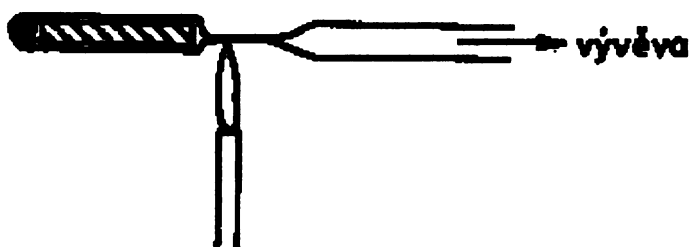
5.1 Použité metody

5.1.1 Metoda zatavených křemenných ampulí

Tato metoda se v anglické literatuře nazývá „silica glass tube method“ a patří mezi klasické experimentální metody používané pro výzkum sulfidických soustav (Kullerud 1971). Většina sulfidických soustav publikovaných v geologické literatuře se zkoumala touto metodou.

5.1.1.1 Princip metody

Vlastní metoda spočívá v zahřívání vzorku v vakuované, zatavené ampulce z křemenného skla. Pro minimalizaci volného prostoru je v ampulce umístěn roubík ze stejného materiálu. Postup zatavování ampule je zřejmý z Obr. 7. Velkou výhodou této metody je možnost po ukončení experimentu ampuli s jejím obsahem zchladit v ledové vodě, a tak získat ve vzorku uchladitelné vysokoteplotní fáze. Určitou nevýhodou je nemožnost kontrolovat tlak v ampuli během experimentu. Tento parametr lze naštěstí u většiny experimentů zanedbat, neboť tlak neovlivňuje podstatným způsobem fázové rovnováhy v těchto soustavách (Drábek 1991). Podrobně je tato metoda popsána v publikaci Kullerud (1971).



Obr. 7. Postup zatavování křemenné ampule nad kyslíko-vodíkovým plamenem (Drábek 1991)

5.1.1.2 Vlastní experimenty

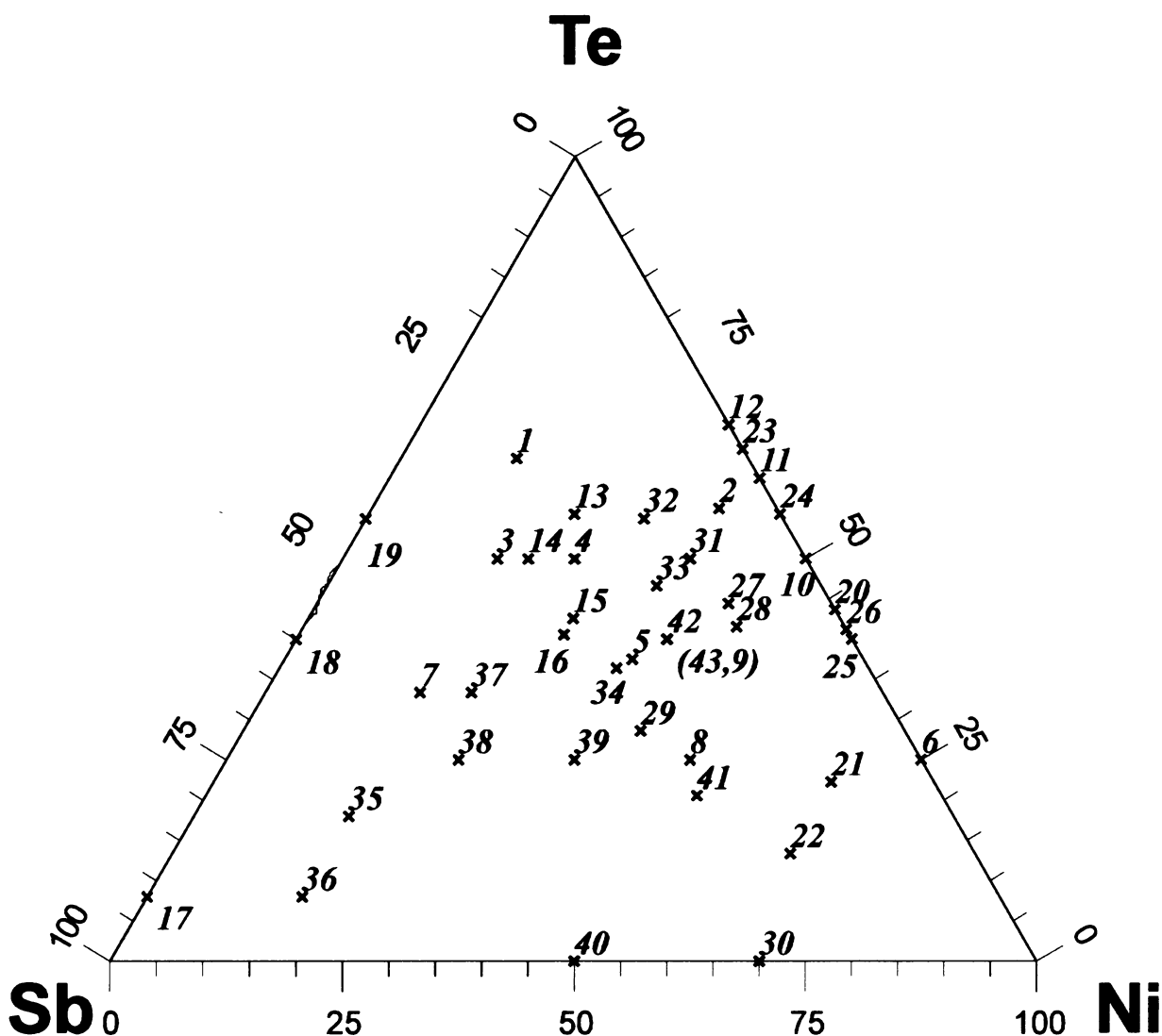
Experimenty byly prováděny v Laboratoři experimentální mineralogie České geologické služby. Jako výchozího materiálu bylo použito vysoce čistých chemikálií – tellur (99,999%), antimon (99,99%) a nikl (99,995%). Pečlivě navážené stechiometrické množství výchozích látek bylo vpraveno do ampule z křemenného skla a zbylý volný prostor v ampuli byl minimalizován křemenným roubíkem. Vzorky byly evakuovány na rotační vývěvě a po té pod vakuem zataveny nad kyslíko-vodíkovým plamenem. Ampule byly zahřívány v trubkové elektrické peci s kantalovým vinutím, ve které byla teplota měřena Pt-termočlánkem. Experimenty pro výzkum fázových vztahů byly prováděny při 400 °C a ukončovány byly prudkým zchlazením ampulí v ledové vodě. Přehled experimentů a doba zahřívání je uvedena v Tab.12., grafické znázornění je na Obr. 8. Pro zajištění rovnováhy byly ampule po každých sedmi dnech vyndány z pece, produkt experimentu byl homogenizován v achátové misce pod acetonem, znovu zataven a vytemperován na požadovanou teplotu.

Vybrané experimenty pro přípravu monokrystalů fáze Ni_2SbTe_2 byly provedeny v křemenných ampulích při 800 °C a 400 °C bez postupné homogenizace (předrcení pod acetonem). Ukončeny byly prudkým zchlazením v ledové vodě. Doba zahřívání je uvedena v Tab. 12. Dále byl proveden experiment při 400 °C po dobu tří týdnů s postupnou homogenizací vzorku (exp. 42), který byl ukončen kontrolovaným chlazením z teploty 400 ° na teplotu 50 °C v intervalu 22 hodin.

Tab.12. Přehled provedených experimentů (obsah prvků uveden v mol. %)

číslo	startovací materiál	Sb	Ni	Te	T [°C]	doba [hod]
1	2Sb + Ni + 5Te	25.00	12.50	62.50	400	648
2	Sb + 6Ni + 9Te	6.25	37.50	56.25	400	769
3	2Sb + Ni + 3Te	33.33	16.67	50.00	400	403
4	Sb + Ni + 2Te	25.00	25.00	50.00	400	666
5	2Sb + 3Ni + 3Te	25.00	37.50	37.50	400	462
6	3Ni + Te	0.00	75.00	25.00	400	309
7	3Sb + Ni + 2Te	50.00	16.67	33.33	400	666
8	Sb + 2Ni + Te	25.00	50.00	25.00	400	552
9	Sb + 2Ni + 2Te	20.00	40.00	40.00	400	552
10	Ni + Te	0.00	50.00	50.00	400	552
11	2Ni + 3Te	0.00	40.00	60.00	400	552
12	Ni + 2Te	0.00	33.33	66.67	400	552
13	2Sb + 2Ni + 5Te	22.22	22.22	55.56	400	480
14	3Sb + 2Ni + 5Te	30.00	20.00	50.00	400	480
15	2.02Sb + 2Ni + 2.98Te	28.86	28.57	42.57	400	480
16	2.16Sb + 2Ni + 2.84Te	30.86	28.57	40.57	400	480
17	1.84Sb + 0.16Te	92.00	0.00	8.00	400	720
18	1.2Sb + 0.8Te	60.00	0.00	40.00	400	720
19	0.9Sb + 1.1Te	45.00	0.00	55.00	400	720
20	Ni + 0.775Te	0.00	56.34	43.66	400	720
21	Sb + 6Ni + 2Te	11.11	66.67	22.22	400	720
22	3Sb + 10Ni + 2Te	20.00	66.67	13.33	400	720
23	Ni + 1.75Te	0.00	36.36	63.64	400	1464
24	Ni + 1.25Te	0.00	44.44	55.56	400	1464
25	3Ni + 2Te	0.00	60.00	40.00	400	1464
26	Ni + 0,7Te	0.00	58.82	41.18	400	1464
27	Sb + 4Ni + 4Te	11.11	44.44	44.44	400	576
28	Sb + 4Ni + 3.55Te	11.70	46.78	41.52	400	576
29	2Sb + 3Ni + 2Te	28.57	42.86	28.57	400	576
30	7Ni + 3Sb	30.00	70.00	0.00	400	576
31	Sb + 3Ni + 4Te	12.50	37.50	50.00	400	624
32	0.3Sb + 0.6Ni + 1.1Te	15.00	30.00	55.00	400	624
33	1.6Sb + 3.2Ni + 4.2Te	17.78	35.55	46.67	400	624
34	3Sb + 4Ni + 4Te	27.27	36.36	36.36	400	624
35	3.92Sb + Ni + 1.08Te	65.33	16.67	18.00	400	624
36	4.52Sb + Ni + 0.48Te	75.33	16.67	8.00	400	624
37	4Sb + 2Ni + 3Te	44.44	22.22	33.33	400	696
38	2Sb + Ni + Te	50.00	25.00	25.00	400	696
39	3Sb + 3Ni + 2Te	37.50	37.50	25.00	400	696
40	Ni + Sb	50.00	50.00	0.00	400	696
41	Sb + 2Ni + 0.775Te	26.49	52.98	20.53	400	696
42	Sb + 2Ni + 2Te	20.00	40.00	40.00	400	622
43	Sb + 2Ni + 2Te	20.00	40.00	40.00	800	456

(experimenty 1-7 převzaty od M.Drábka)



Obr. 8: Přehled provedených experimentů

5.1.2 Prášková rentgenová difrakce

Metoda práškové rentgenové difrakce je dnes nepostradatelným nástrojem při nedestruktivní identifikaci krystalických látek, výpočtu jejich přesných mřížkových parametrů a dalších charakteristik. S pomocí Rietveldovy metody lze vypřesnit strukturální parametry již známé struktury, v některých případech je i možné vyřešit z práškových rtg difrakčních dat krystalovou strukturu.

3.1.2.1 Princip metody

K difrakci rentgenového záření na krystalických látkách dochází tehdy, když jsou mezivzrostkové vzdálenosti a vlnová délka použitého záření řádově podobné. K difrakci na práškovém vzorku, který v ideálním případě obsahuje nekonečně mnoho nahodile orientovaných částic, dochází k rozptylu tohoto záření podle rovnice (1):

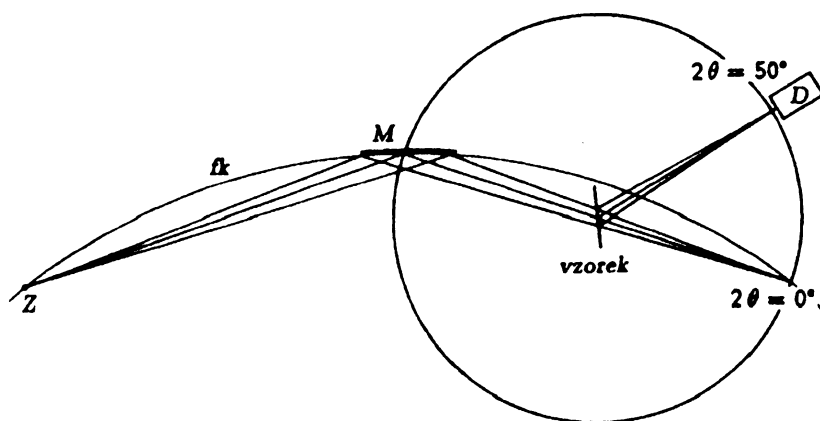
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

kde d je mezivzrostková vzdálenost, θ je difrakční úhel, n je řád difrakce a λ je vlnová délka použitého záření. Podrobně je tato metoda popsána v publikaci Smrčok (1994).

5.1.2.2 Vlastní měření

Práškovou difrakcí byly vzorky zkoumány ve dvou etapách. Pro identifikaci fází bylo použito přístroje Philips X'Pert (ČGS Praha), Bragg-Brentanovo uspořádání, $\text{CuK}\alpha$ záření se sekundárním grafitovým monochromátorem, napětí 40 kV, proud 40 mA. Rozsah měření byl $10\text{-}70^\circ 2\theta$ s krokem 0.1° . V závěru práce bylo využito difraktometru Philips X'Pert (PřF UK Praha) s pozičně citlivým detektorem a sekundárním grafitovým monochromátorem. Jako zdrojové záření bylo použito $\text{CuK}\alpha$, napětí 40 kV, proud 40 mA. Rozsah měření byl $15\text{-}100^\circ 2\theta$ s krokem 0.02° .

Pro řešení struktury fáze Ni_2SbTe_2 bylo měření provedeno na přístroji STOE Stadi-P (PřF MU Brno, Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth, SRN), $\text{CoK}\alpha_1$ záření s pozičně citlivým detektorem a germaniovým primárním monochromátorem v transmisním uspořádání (viz Obr. 9). Tato geometrie difraktometru eliminuje efekt přednostní orientace preparátu. Primární monochromátor soustředí značnou část záření na vzorek a zajišťuje dobrou ostrost difrakčních maxim (Rieder 1994). Vzorek byl umístěn na fólii mylar. Měření byla prováděna v rozsahu $5\text{-}124.98^\circ 2\theta$ s krokem 0.02° (Bayreuth) a $15\text{-}109.99^\circ 2\theta$ s krokem 0.01° , v případě experimentu č.42 v rozsahu $10\text{-}109.99^\circ 2\theta$ s krokem 0.01° (Brno), napětí 40 kV, proud 25 mA. Záznam byl také pořízen na přístroji Philips (PřF UK Praha), Bragg-Brentanovo uspořádání se sekundárním grafitovým monochromátorem v rozsahu $28.94\text{-}158.08^\circ 2\theta$ s krokem 0.02° . Jako zdrojové záření bylo použito $\text{CoK}\alpha$ napětí 40 kV, proud 40 mA.



Obr. 9: Schéma práškového difraktometru v uspořádání na průchod (prospekt fy Stoe)
(Z – zdroj, fk – fokusační kružnice, M – monochromátor, D – detektor)

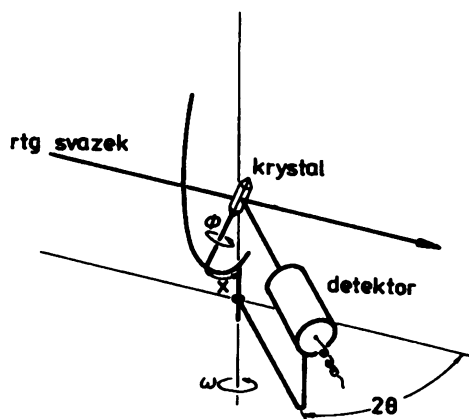
5.1.3. Monokrystalová rentgenová difrakce

Řešení krystalové struktury z monokrystalových difrakčních dat je podstatně snazší než z dat získaných z práškové difrakce. Pracuje na rozdíl od práškové difrakce s trojrozměrným difrakčním obrazem zkoumané látky v recipročním prostoru. Pro sběr dat za účelem strukturní analýzy se nejčastěji používají čtyřkruhové difraktometry.

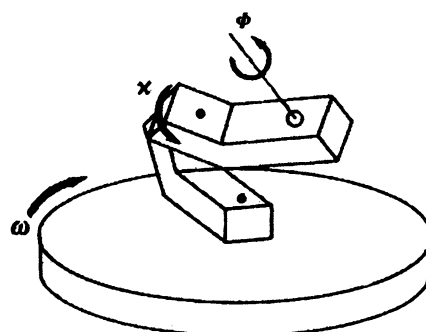
5.1.3.1 Princip metody

Schéma uspořádání čtyřkruhového difraktometru je na Obr. 10. Přístroj je tvořen čtyřmi soustřednými kruhy, z nichž tři (Φ , χ , ω) umožňují rotaci krystalu kolem tří na sebe kolmých os a čtvrtý (2θ) nese detektor. K přivedení libovolného bodu reciproké mříže do polohy splňující difrakční podmínku teoreticky postačují kruhy tři Φ , χ a ω , čtvrtý je přítomen z praktických důvodů. Umožňuje dosažení těch reflexí, které by jinak směřovaly mimo dosah detektoru, např. z důvodů stínění částí přístroje.

Alternativou k uspořádání Φ , χ , ω kruhů kolmo na sebe (eulerovské uspořádání) je κ goniostat (Obr.11).



Obr. 10. Schéma čtyřkruhového difraktometru (Valvoda a kol. 1992)



Obr. 11. Schéma κ -goniostatu (Giacovazzo 1992)

Zde je χ kruh nahrazen umístěním goniometrické hlavičky na rameni otočném kolem χ osy. Výhodou tohoto uspořádání je větší otevřenost prostoru nad krystalem. To umožňuje např. snazší umístění chladicího nebo vysokoteplotního zařízení pro měření za teplot jiných než pokojových. K detekci intenzity difraktovaného záření se v současnosti nejvíce používá bodového detektoru nebo pozičně citlivého detektoru (CCD). Ten je složen z matice fotosenzitivních čidel a umožňuje tak záznam rozdělení difraktované intenzity ve dvou rozměrech. Podrobný popis metody je uveden v monografii Clegga a kol. (2001).

5.1.3.2 Vlastní měření

Experiment č. 43 poskytl jako jediný dostatečně velké krystaly vhodné pro monokrystalovou difrakci. Měření krystalu fáze SbNi_2Te_2 bylo provedeno na katedře anorganické chemie PřF UK Praha na čtyřkruhovém difraktometru Enraf-Nonius CCD Kappa při teplotě 293 K za použití $\text{MoK}\alpha$ záření monochromatizovaného grafitovým monochromátorem. Krystal byl umístěn 26 mm od detektoru.

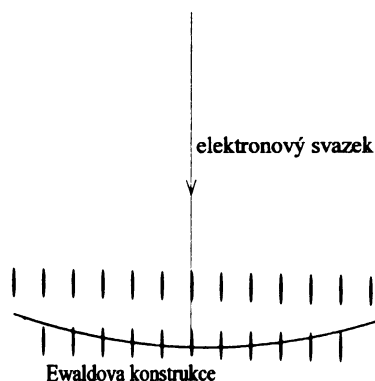
5.1.4 Elektronová difrakce (metoda SAED)

Elektronová difrakce je zdrojem cenné krystalografické informace a to i v případě polykrystalického materiálu. V případě metody SAED (Selected Area Electron Diffraction) je analyzovaná oblast v řádu μm , jde tedy o typicky lokální metodu. Z difrakčních snímků lze určit krystalovou soustavu, Bravaisovu mřížku a parametry základní cely. V některých případech je možné určit i prostorovou grupu krystalu.

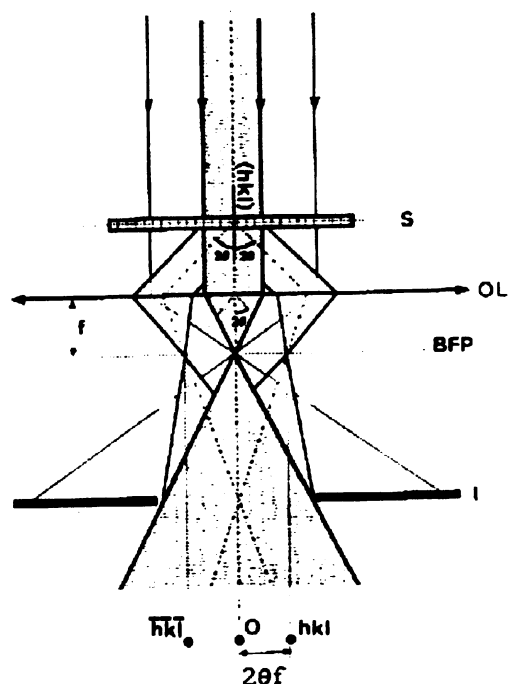
5.1.4.1 Princip metody

Tato metoda využívá svazku elektronů o energii řádově 100 kV. Těm lze přiřadit vlnovou délku (energii 100 kV přísluší vlnová délka 0.04 Å), která je podstatně menší než u rentgenového záření. Poloměr Ewaldovy kulové plochy je pro elektrony naopak výrazně větší než pro rentgenové záření, a tudíž je možné elektronovou difrakcí zobrazit část roviny reciproké mříže bez pohybu krystalu (Obr. 12). Zkoumaný preparát je v podobě tenkého řezu. Body reciproké mříže (Obr.12) jsou proto

protaženy kolmo na rovinu tohoto řezu. Schéma metody SAED je zobrazeno na Obr. 13. Všestranný výklad podává Steeds a Morniroli (1989).



Obr. 12. Body reciproké mříže a Ewaldova sféra (Putnis 1995)



Obr. 13. Schéma metody SAED (S-vzorek, OL-čočka, BFP-rovina zaostření, I-clona, Steeds a Morniroli 1989)

5.1.4.2. Vlastní měření

Měření bylo provedeno na přístroji Philips PS CM20 FEG s urychlovacím napětím 200 kV ve spolupráci s Bayrisches Geoinstitut, Bayreuth, SRN. Proměřována byla fáze Ni_2SbTe_2 připravená při 400 °C (exp. 9). Vzorek byl umístěn na tenké fólii. Difrakční záznam byl pořízen ze třech míst preparátu.

5.1.5. Elektronová mikroanalýza

Elektronová mikroanalýza je metodou rentgenovské emisní spektrometrie. Slouží ke zjišťování jak kvalitativní tak kvantitativní povahy látek.

5.1.5.1. Princip metody

Mikrosondová analýza pracuje na základě interakce elektronového paprsku se vzorkem. Tyto elektrony vyvolávají široké spektrum jevů, jejichž detekce a další zpracování slouží k analýze vzorku. Pro mikroanalýzu je nejdůležitější emise rentgenového záření, které charakterizuje chemické složení vzorku. Při analýze rentgenového záření se používají dva způsoby detekce – energiově disperzní způsob (EDS) nebo vlnově disperzní způsob (WDS).

5.1.5.2. Vlastní měření

Produkty vybraných experimentů byly analyzovány na mikrosondě Cameca na PřF UK v Praze. Bylo použito energiově disperzního detektoru, urychlovací napětí 20 kV, proud 30 nA. Z důvodu značné interference mezi antimonem a tellurem byla další měření provedena na mikrosondě Microspec v ČGS Praha. Použito bylo vlnově disperzní detekce, urychlovací napětí 20 kV, proud 30 nA a těchto standardů: Sb – elementární antimon, Te – elementární tellur, Ni – elementární nikl. Ke korekci na protonové číslo, absorpci a fluorescenci byla použita tzv. ZAF korekce.

5.1.6. Diferenční termická analýza

Diferenční termická analýza sleduje fyzikální vlastnosti zkoumané látky v závislosti na čase a teplotě. Popisuje změny těchto vlastností sledovaného systému při jeho ohřevu nebo chlazení.

5.1.6.1. Princip metody

Zkoumaný vzorek a standardní látka je v určitém teplotním gradientu zahříván (chlazen). Každý systém má za dané teploty snahu dosáhnout stavu, který odpovídá nižšímu obsahu volné entalpie. Takovou přeměnou může být tání, var, sublimace, fázový přechod, chemická reakce apod. Přeměna je pak charakterizována teplotou a změnou entalpie (termický efekt).

5.1.6.2. Vlastní měření

Pro DTA bylo použito metody popsané Kullerudem (1971). V křemenné ampulce s vhodně upraveným dnem byl zkoumaný preparát zataven po předešlé evakuaci. Vzorek byl zahříván s gradientem 2,5 °/min v rozsahu 20 – 830 °C. Měření bylo realizováno na derivatografu Q – 1500 na PřF UK, jako standardní látka byl použit cín.

5.2. Zpracování dat

5.2.1 Výzkum struktury fáze Ni_2SbTe_2 z práškových rtg dat

Experiment č.9. prováděný při 400 °C po dobu 552 hod (ukončen prudkým zchlazením) neposkytl dostatečně velké krystaly vhodné pro monokrystalovou difrakci, a tak musela být struktura této fáze řešena z práškových rtg difrakčních dat. Postup lze rozdělit do několika samostatných kroků (Cheetham 2002):

- nalezení základní buňky, indexace práškového záznamu
- dekompozice práškového záznamu na jednotlivé integrální intenzity, I_{hkl}
- určení prostorové grupy
- vyřešení fázového problému
- vypřesnění struktury (Rietveldova metoda)

5.2.1.1 Nalezení základní buňky, indexace práškového záznamu

K nalezení základní buňky je nutné nejprve přesně určit pozice difrakcí. Ty byly určeny pomocí programu XFIT (Coelho a Cheary 1997) s využitím Pearsonovy VII profilové funkce. K indexaci práškového záznamu bylo použito autoindexačního programu DICVOL91 (Boultif a Louër 1991). Prog-

ram provádí vyčerpávající hledání v přímém prostoru a využívá přitom principu dichotomie: systematicky hledá oblast mřížkových parametrů, které mohou obsahovat řešení a vylučuje ostatní oblasti.

Pozice difrakcí jsou měřeny s určitou přesností, tedy teoreticky by bylo možné oindexovat každý difrakční záznam pomocí kubické elementární buňky s mřížovým parametrem $\sim 10^5$ Å, což není samozřejmě vždy správné řešení (Černý 2003). Pro posouzení fyzikální správnosti řešení byla zavedena dvě kritéria (Figure-of-Merit):

de Wolffovo kritérium (de Wolff 1968):

$$M_{20} = Q_{20}/(2 \cdot \langle Q \rangle \cdot N_{20}) \quad (2)$$

Pracuje s prvními 20 pozorovanými a oindexovanými reflexemi. V rovnici (2) je Q_{20} ($Q = 1/d^2$) hodnota Q pro 20-tou reflexi, $\langle Q \rangle$ je průměrný rozdíl mezi pozorovanými a spočtenými Q hodnotami a N_{20} je počet chybně spočítaných hodnot Q do 20té pozorované a oindexované difrakce. Hodnota $M_{20} > 10$ značí s velkou pravděpodobností fyzikálně správné řešení (Werner 2002).

Smithův a Snyderův F-index (Smith a Snyder 1979):

$$F_N = 1/\langle \Delta 2\theta \rangle \cdot N/N(\theta_g) \quad (3)$$

Toto kritérium bere v úvahu reflexe až do úhlu θ_g , N je počet pozorovaných a $N(\theta_g)$ počet spočtených reflexí až do tohoto limitu a $\langle \Delta 2\theta \rangle$ průměrný rozdíl mezi pozorovanými a spočtenými hodnotami 2θ . Ovšem pro správný výpočet M_{20} a F_N by měly být vzaty v úvahu systematické absence, což je ale možné až po určení prostorové grupy.

5.2.1.2 Dekompozice práškového záznamu na jednotlivé integrální intenzity (Le Bailova metoda)

Základní problém práškové difrakce, 1-rozměrná projekce původně trojrozměrného difrakčního obrazu, vede k částečnému nebo úplnému překryvu reflexí v práškovém difrakčním záznamu. Tato obtížnost pracovat s integrálními intenzitami jako s nezávislými pozorováními vedla H. Rietvelde (Rietveld 1969) k metodě, nesoucí jeho jméno, modelováním celého práškového difrakčního záznamu s využitím každého bodu jako nezávislého pozorování. tento přístup má dvě varianty – vlastní Rietveldova metoda užívající strukturní model a metoda Le Bailova (Le Bail a kol. 1988), která pracuje bez iniciálního strukturního modelu. Slouží k ověření správnosti indexace, získání hodnot jednotlivých integrálních intenzit a k určení systematických absencí difrakcí. Mřížové parametry, profilové parametry a instrumentální parametry jsou upřesňovány metodou nejmenších čtverců. Hodnoty integrálních intenzit jsou upřesňovány pomocí iterativní metody. Při iterování se pozorovaná intenzita z n -té iterace stává vypočtenou intenzitou pro $(n+1)$ -tou iteraci. Počáteční hodnoty intenzit jsou stejné (David a Sivia 2002). Jako počáteční prostorová grupa je volena grupa holodrie v dané soustavě.

Le Bailovo vypřesnění bylo provedeno v programu FullProf Suite (Rodríguez-Carvajal 2003). Počáteční prostorová grupa byla zvolena grupa $P6/mmm$, výchozí mřížkové parametry byly dosazeny hodnoty získané z autoindexačního programu DICVOL91 (řešení s nejvyššími „Figure of Merit“). Jako profilová křivka byla použita pseudoVoigtova funkce. V závěrečné fázi přesnění byla prostorová grupa změněna na $P6_3/mmc$ (viz. další odstavec), přesněno bylo 13 parametrů.

5.2.1.3 Určení prostorové grupy

Určení prostorové grupy z práškových dat se řídí stejnými pravidly jako pro data monokrystalová. Reflexe, s pozorovanou intenzitou I_{obs} menší než je trojnásobek odchylky I_{cal} , které program vygeneroval pro prostorovou grupu $P6/mmm$, byly považovány za potenciálně vyhaslé.

5.1.2.4 Řešení fázového problému

Vzhledem k podobným hodnotám atomových rozptylových faktorů atomů antimonu a teluru, nemohla být struktura fáze Ni_2SbTe_2 řešena obvyklými metodami. Na základě úvahy (analogie s jinou fází) byl navržen model struktury, který byl ověřen Rietveldovským vypřesněním.

5.1.2.5 Vypřesnění struktury pomocí Rietveldovy metody

Rietveldova analýza slouží k vypřesnění parametrů modelu reálné struktury zkoumané látky. Zpřesňování parametrů strukturního modelu se provádí pomocí metody nejmenších čtverců, která minimalizuje reziduum S_y – rozdíl mezi naměřenými a vypočítanými intenzitami.

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (4)$$

V rovnici (4) $w_i = 1/y_{oi}$ je váha intenzity, y_{oi} je intenzita změřená pro úhel $2\theta_i$ a y_{ci} je vypočtená intenzita pro tutu úhlovou polohu. Reziduum se počítá přes všechny naměřené hodnoty. Upřesňovány jsou mřížkové parametry, frakční souřadnice atomů, obsazovací faktory, teplotní faktory, parametr přednostní orientace, parametry U, V, W pološífek H, instrumentální korekce a další. Podrobný popis metody podává Young a kol. (1993), dobré rady jsou poskytnuty v článku McCusker a kol. (1999).

V modelu struktury fáze Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudké zchlazení) obsazují atomy niklu, antimonu a teluru speciální krystalografické pozice, jejichž frakční souřadnice jsou již předem pevně dány a nemohou být přesněny. V tomto případě byla Rietveldova metoda použita k ověření navržené struktury. Správnost modelu byla posouzena podle hodnot R-faktorů shody, profilových faktorů R_p a R_{wp} , hodnotou „goodnes of fit“ a maxim (minim) na diferenční Fourierově mapě. Tato kritéria byla doplněna grafickým porovnáním naměřeného a vypočteného záznamu. K ověření vhodnosti navržené struktury byla použita také data z elektronové difrakce (SAED).

Pro Rietveldovu metodu byl použit program FullProf Suite (Rodriguez-Carvajal 2003). Pozadí záznamu bylo určeno pomocí programu Bede ZDS (Ondruš 2000), parametr background nastaven na hodnotu 70. Pozadí bylo zadáno jako soubor intenzit v každém bodě difrakčního záznamu. Vstupní mřížkové parametry byly na začátku zadány hodnoty získané z Le Bailova vypřesnění. Jako profilová křivka byla použita pseudoVoigtova funkce. Přednostní orientace preparátu byla korigována funkcí (5):

$$P_K = G_2 + (1-G_2)\exp(-G_1\alpha^2) \quad (5)$$

kde G_1 a G_2 jsou volné parametry modelu a α je úhel mezi difrakčním vektorem a osou vláknité textury. Teplotní faktory antimonu a telluru byly přesněny jako jeden parametr.

Pro výpočet diferenčních map elektronové hustoty byl použit program GFourier 3.20 (González-Platas a Rordriguez-Carvajal 2003).

Definice všech faktorů shody: R_p , R_{wp} , R_B , R_f , χ^2 (Global user-weighted), DW_{-exp} , DW_{-stat} lze nalézt v manuálu programu FullProf (Rodríguez-Carvajal 2001).

5.2.2 Výzkum struktury fáze Ni_2SbTe_2 z monokrystalových rtg dat

Data byla získána z monokrystalu fáze Ni_2SbTe_2 připravené při 800 °C (experiment č.43) pomocí programu Collect (Hooft 1998). Mřížkové parametry byly určeny metodou nejmenších čtverců z 602 difrakcí s $1.0^\circ \leq \theta \leq 30.0^\circ$. Protože krystal měl nepravidelný tvar, byla korekce na absorpci provedena empiricky pomocí programu Platon (Spek 2001). Struktura byla řešena přímými metodami s využitím programů *Sir-92* (Altomare a kol. 1994) a *SHELXL97* (Sheldrick 1997). Vzhledem k obtížnosti rozlišení atomů antimonu a telluru z rentgenových difrakčních dat byly obsazovací faktory prvků určeny ze stechiometrie fáze.

5.2.3 Elektronová difrakce (metoda SAED)

Fotografie byly proměřeny na prosvětlovacím stolku. Pomocí programu ImageJ (Rasband 2003) byly zhotoveny intenzitní profily vybraných difrakcí.

5.2.4 Grafické znázornění zjištěných fázových vztahů a aplikace fázového pravidla

Fázové vztahy v ternárním systému lze zobrazit v trojúhelníkovém diagramu, vyjadřující chemické složení jako izotermální řez. Základem hodnocení je Gibbsovo fázové pravidlo (6):

$$p + f = c + 2 \quad (6)$$

kde f je počet volností, p je počet fází a c je počet složek. Pro izotermální řez platí rovnice (7):

$$p + f = c + 1 \quad (7)$$

Tyto izotermální, polybarické řezy zobrazují pouze „kondenzované“ fáze, tedy pevné a kapalné. Plynná fáze, která je v rovnováze s „kondenzovanými“ fázemi, není v těchto diagramech znázorněná. Její přítomnost ve všech fázových asociacích je však nevyhnutelným důsledkem experimentální techniky používané pro výzkum sulfidických soustav – metody zatavených křemenných ampulí.

6. VÝSLEDKY

6.1 Krystalová struktura Ni_2SbTe_2 při 400 °C

6.1.1 Řešení struktury z práškových rtg difrakčních dat

Struktura fáze Ni_2SbTe_2 (experiment. č.9, 400 °C, 552 hod, prudce zchlazeno) byla určena z práškových dat.

6.1.1.1 Indexace záznamu

Programem DICVOL91 bylo nalezeno několik možných řešení, která byla uspořádána podle hodnot kritéria deWolffa a Smithova & Snyderova indexu. Při výběru řešení bylo také přihlíženo k objemu buňky. Jako nejpravděpodobnější bylo vybráno řešení v hexagonální soustavě s přibližnými parametry:

$$a = 3,90 \text{ \AA} \quad c = 5,22 \text{ \AA} \quad V = 69,05 \text{ \AA}^3$$

deWolffovo kritérium: $M = 65,0$

Smith a Snyderův index: $F_N = 20,6 (0,0288, 27)$

Tab. 13. Indexace záznamu Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno)

h	k	l	d_{obs}	d_{cal}	Q_{obs}	Q_{cal}	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{cal}$	$2\theta_{obs} - 2\theta_{cal}$
1	0	0	3.37908	3.38291	0.08758	0.08738	30.699	30.663	0.036
1	0	1	2.83610	2.83979	0.12432	0.12400	36.768	36.719	0.049
0	0	2	2.61330	2.61280	0.14643	0.14648	40.031	40.039	-0.008
1	0	2	2.06715	2.06785	0.23402	0.23386	51.278	51.260	0.018
1	1	0	1.95303	1.95312	0.26217	0.26214	54.514	54.512	0.003
2	0	1	1.60942	1.60925	0.38607	0.38615	67.527	67.535	-0.008
1	1	2	1.56336	1.56436	0.40915	0.40863	69.799	69.748	0.051
1	0	3	1.54936	1.54863	0.41658	0.41697	70.523	70.561	-0.038
2	0	2	1.41960	1.41989	0.49622	0.49601	78.112	78.093	0.019
2	1	1	1.24214	1.24198	0.64812	0.64829	92.124	92.140	-0.016
2	0	3	1.21300	1.21347	0.67964	0.67911	95.020	94.971	0.048
2	1	2	1.14858	1.14848	0.75801	0.75815	102.293	102.306	-0.013
3	0	0	1.12779	1.12764	0.78622	0.78643	104.954	104.974	-0.021
1	1	4	1.08617	1.08588	0.84763	0.84808	110.873	110.917	-0.044
3	0	2	1.03554	1.03533	0.93254	0.93292	119.483	119.523	-0.040
2	1	3	1.03048	1.03073	0.94172	0.94126	120.455	120.406	0.049

6.1.1.2 Dekompozice práškového záznamu na jednotlivé integrální intenzity, I_{hkl}

Dekompozice byla provedena Le Bailovou metodou. Jako počáteční prostorová grupa byla zadána grupa holoedrie v hexagonální soustavě. Získané hodnoty integrálních intenzit jsou uvedeny v Tab. 14.

Tab. 14. Hodnoty integrálních intenzit I_{obs} pro fázi Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno)

h	k	l	Multiplicita	2θ	I_{cal}	I_{obs}	σ
1	0	0	6	30.678	89.2	89.3	6.157
1	0	1	12	36.751	837.6	838.9	8.076
0	0	2	2	40.110	58.2	58.3	4.182
1	0	2	12	51.328	206.4	206.7	4.412
1	1	0	6	54.540	459.9	460.6	5.309
1	1	1	12	58.578	9.5	9.5	2.126
0	0	3	2	61.912	4.6	4.6	1.747
2	0	0	6	63.885	13.9	13.9	2.090
2	0	1	12	67.581	121.7	121.9	3.226
1	1	2	12	69.822	44.2	44.2	2.062
1	0	3	12	70.678	47.4	47.5	2.203
2	0	2	12	78.171	47.3	47.4	2.286
0	0	4	2	86.603	6.7	6.7	1.311
1	1	3	12	87.079	0.4	0.4	0.481
2	1	0	12	88.836	6.9	6.9	1.335
2	1	1	24	92.206	72.8	72.9	2.328
1	0	4	12	94.629	2.6	2.6	0.672
2	0	3	12	95.106	25.3	25.4	1.510
2	1	2	24	102.408	41.1	41.1	1.953
3	0	0	6	105.046	32.6	32.6	1.936
3	0	1	12	108.566	1.7	1.7	0.944
1	1	4	12	111.138	34.8	34.9	1.910
0	0	5	2	118.030	0.8	0.8	0.777
3	0	2	12	119.656	11.6	11.6	1.164
2	0	4	12	120.038	5.8	5.8	0.649
2	1	3	24	120.588	33.5	33.6	1.632

V závěrečné fázi fitu byla prostorová grupa změněna na $P6_3/mmc$ (viz. další odstavec), přesněno bylo celkem 13 parametrů. Při výpočtu byla použita funkce pro korekci přednostní orientace krystalitů podle směru [001]. Byly získány tyto mřížkové parametry [Å], faktory shody jsou v Tab.15.

$$a = 3.9046(6) \quad c = 5.2238(8)$$

Tab. 15: Faktory shody získané z Le Bailova vypřesnění Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno)

$R_B = 3.49$ (%)	$R_f = 2.28$ (%)	$\chi^2 = 1.60$	$R_p = 7.62$ (%)	$R_{wp} = 10.5$ (%)
------------------	------------------	-----------------	------------------	---------------------

6.1.1.3 Určení prostorové grupy

Prostorová grupa fáze byla určena porovnáním hodnot I_{obs} a jejich směrodatných odchylek získaných z Le Bailova vypřesnění. Reflexe, které mají intenzitu menší než trojnásobek odchylky, byly považovány za potenciálně vyhaslé. Jedná se o tyto difrakce:

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>sigma</i>
0	0	3	4.6	1.75
1	1	3	0.4	0.48
3	0	1	1.7	0.94
0	0	5	0.8	0.77

K posouzení, zda je difrakce skutečně vyhaslá, bylo použito také rtg difrakčního záznamu pořízeného v klasickém Bragg-Brentanově uspořádání na odraz. Za další vyhaslou byla také považována difrakce 111 s $I_{obs} = 9,5$ (2,126), jejíž pozorovaná intenzita je větší než trojnásobek odchylky, nicméně není pozorovatelná v difrakčních záznamech (uspořádání na průchod a na odraz). Statistika (byť ne zcela vyčerpávající) vyhasínání reflexí je sumarizována v Tab. 16.

Tab. 16: Vyhasínání reflexí pro fázi Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno)

Třída reflexí	podmínky přítomnosti	přítomné	vyhaslé	interpretace
<i>hkl</i>	bez podmínek			primitivní buňka
<i>hhl</i>	pro <i>l</i> sudé	110,112,114	111,113	kluzná rovina (110), složka <i>c</i> /2
<i>00l</i>	pro <i>l</i> sudé	002,004	003,005	šroubová osa 6 ₃ ve směru [001]

Na základě těchto znalostí je možné zúžit výběr možných prostorových grup fáze Ni_2SbTe_2 . V úvahu připadají $P6_3/mmc$ a $P6_3mc$. Vzhledem k struktuře fáze $Ni_{1,44}SbTe$ která je chemickým složením blízká fázi Ni_2SbTe_2 , a krystaluje v prostorové grupě $P6_3/mmc$, byla struktura Ni_2SbTe_2 dále řešena v grupě $P6_3/mmc$.

6.1.1.4 Řešení fázového problému

Vzhledem k obtížné rozlišitelnosti atomů antimonu a telluru z rtg difrakčních dat, nebylo možné strukturu fáze řešit obvyklými metodami, např. pomocí programu FOX (Favre-Nicolin a Černý 2003). Byl navržen model struktury, který byl ověřen Rietveldovským vypřesněním. Struktura byla navržena podle následující úvahy:

- difrakční záznamy Ni_2SbTe_2 a $Ni_{1,44}SbTe$ jsou značně podobné
- prostorová grupa obou fází je $P6_3/mmc$
- rozměry buňky Ni_2SbTe_2 a $Ni_{1,44}SbTe$ jsou velmi blízké

Na základě těchto podobností byl vytvořen model defektní NiAs struktury. Atomy niklu v něm obsazují pozici 2*a* (0,0,0), atomy telluru a antimonu shodně obsazují pozici 2*c* (1/3,2/3,1,4). Obsazovací faktory byly určeny ze stechiometrie:

- pro pozici 2*c*: obsazena Sb a Te v poměru 1:2 → obsazena z 33,33 % Sb a z 66,66 % Te
- pro pozici 2*a*: poměr Ni k Sb a Te je 2:3 → obsazeno z 66,66 % Ni, 33,33 % zůstává vakantních

Parametry strukturálního modelu Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno) jsou v Tab. 17

Tab. 17: Parametry strukturního modelu Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno)

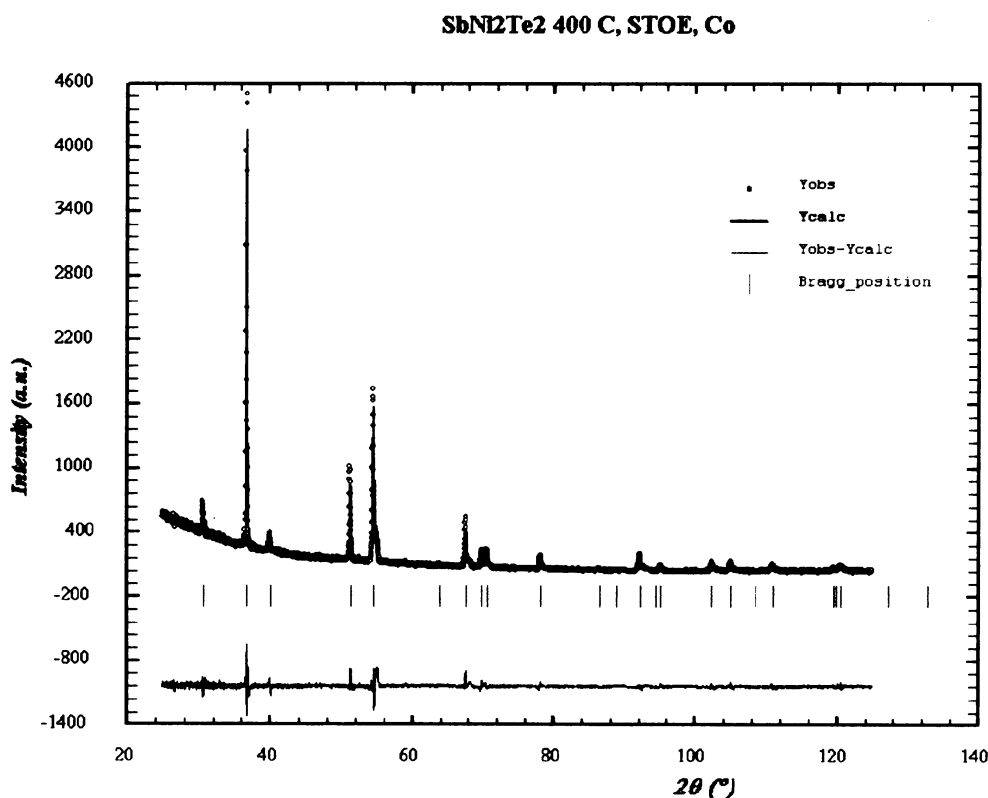
$P 6_3/mmc$		$a = 3.9046(6)$			$c = 5.2238(8)$
atom	pozice	x	y	z	obs. faktor*
Ni	$2a$	0	0	0	0.0555
Sb	$2c$	1/3	2/3	1/4	0.0277
Te	$2c$	1/3	2/3	1/4	0.0555

*hodnoty obsazovacích faktorů jsou normalizovány na multiplicitu obecné pozice

6.1.1.5 Rietveldovo vypřesnění

Strukturní model byl ověřen Rietveldovským vypřesněním. Atomy niklu, antimonu a telluru obsazují speciální pozice a nejsou tedy žádné atomové souřadnice, které je třeba přesnit. Přesněno bylo 15 parametrů (mřížkové parametry, korekce zero a sysin, U, V, W, teplotní faktory, asymetrie), při výpočtu byla použita korekce pro přednostní orientaci podle směru [001]. Faktory shody a minima(maxima) na mapě diferenční elektronové hustoty jsou uvedeny v Tab.18. Tab. 19 zobrazuje získané hodnoty izotropních teplotních faktorů. Grafické porovnání vypočteného a naměřeného záznamu je na obr. 14. Byly získány tyto mřížkové parametry [Å]:

$$a = 3.9043(7) \quad c = 5.2236(9)$$



Obr.14: Grafický výstup Rietveldova vypřesnění fáze Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno). Kolečka představují naměřené hodnoty, křivka je vypočítaný profil a je residuum po odečtení napočítaného záznamu

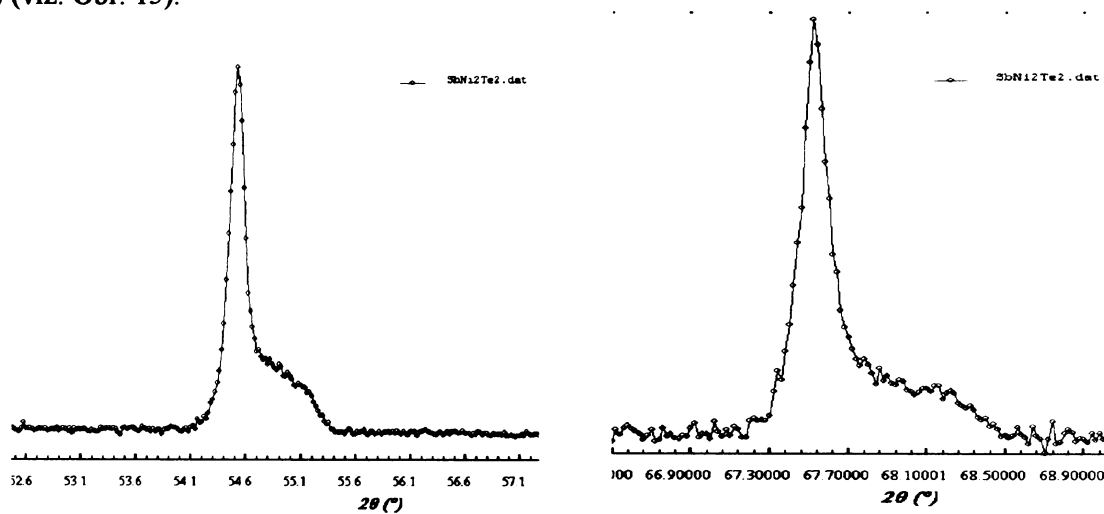
Tab. 18: Faktory shody Rietveldova vypřesnění Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno)

$R_B = 7.95$ (%)	$R_f = 6.48$ (%)	$\chi^2 = 1.58$	$R_p = 6.92$ (%)	$R_{wp} = 9.95$ (%)
$F_o - F_c$ [$e/\text{Å}^3$]	1.098/-0.444	$DW_{exp} = 1.915$	$DW_{stat} = 0.755$	

Tab. 19: Izotropní teplotní faktory fáze Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno)

atom	pozice	teplotní faktor (Biso)
Ni	2a	2.6(4)
Sb	2c	3.9(2)
Te	2c	3.9(2)

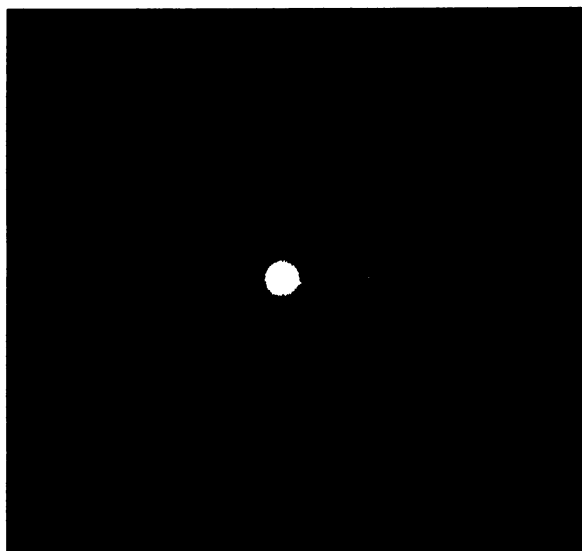
Pozoruhodná je asymetrie některých difrakcí v práškovém záznamu Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno) (viz. Obr. 15).



Obr. 15: Asymetrie difrakcí 110 (vlevo) a 210 (vpravo) Ni_2SbTe_2 400 °C, prudce zchlazeno, Co záření

6.1.2 Elektronová difrakce (SAED)

Obr. 16 zobrazuje reciprokou síť $hk0$, Obr. 17 síť $h0l$ fáze Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno).

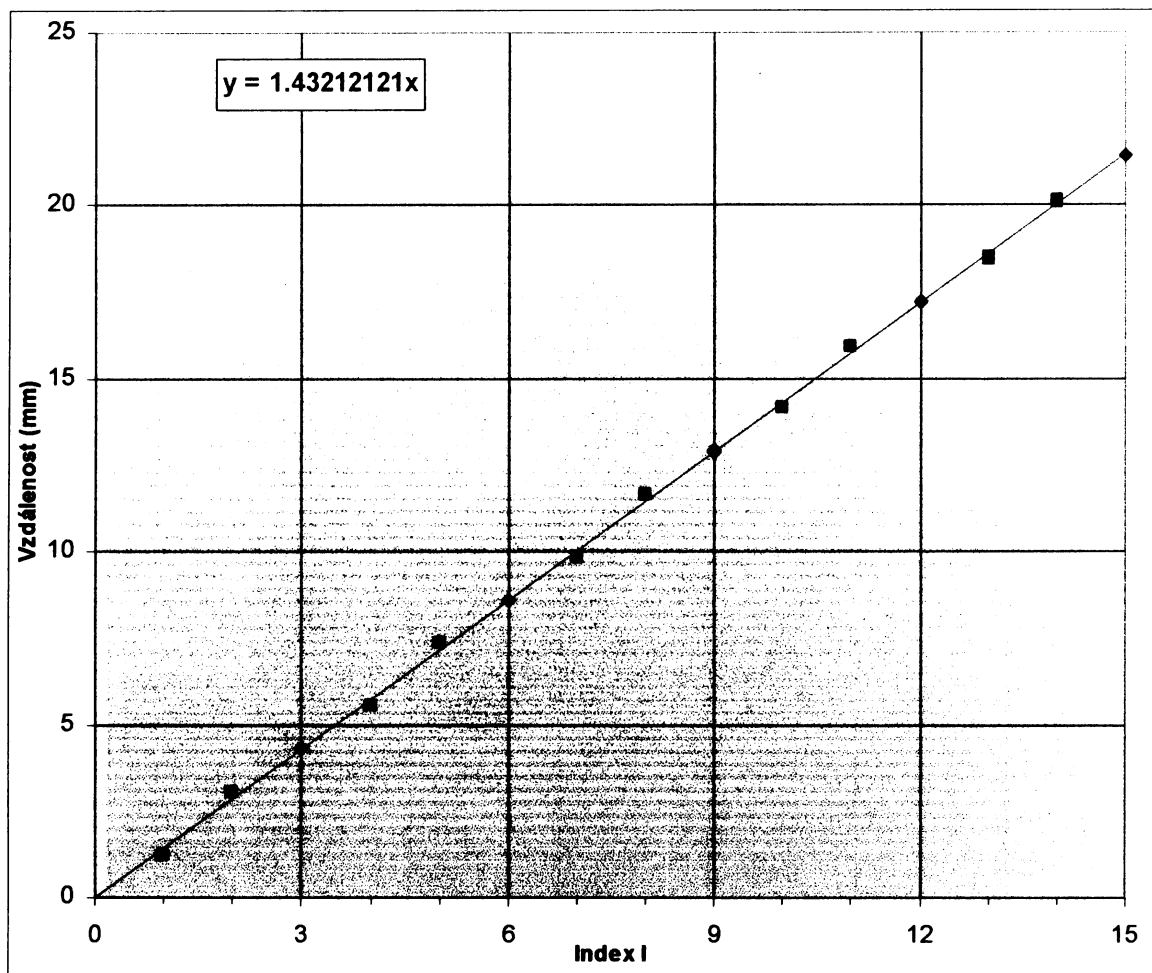


Obr. 16: Reciproká síť $hk0$

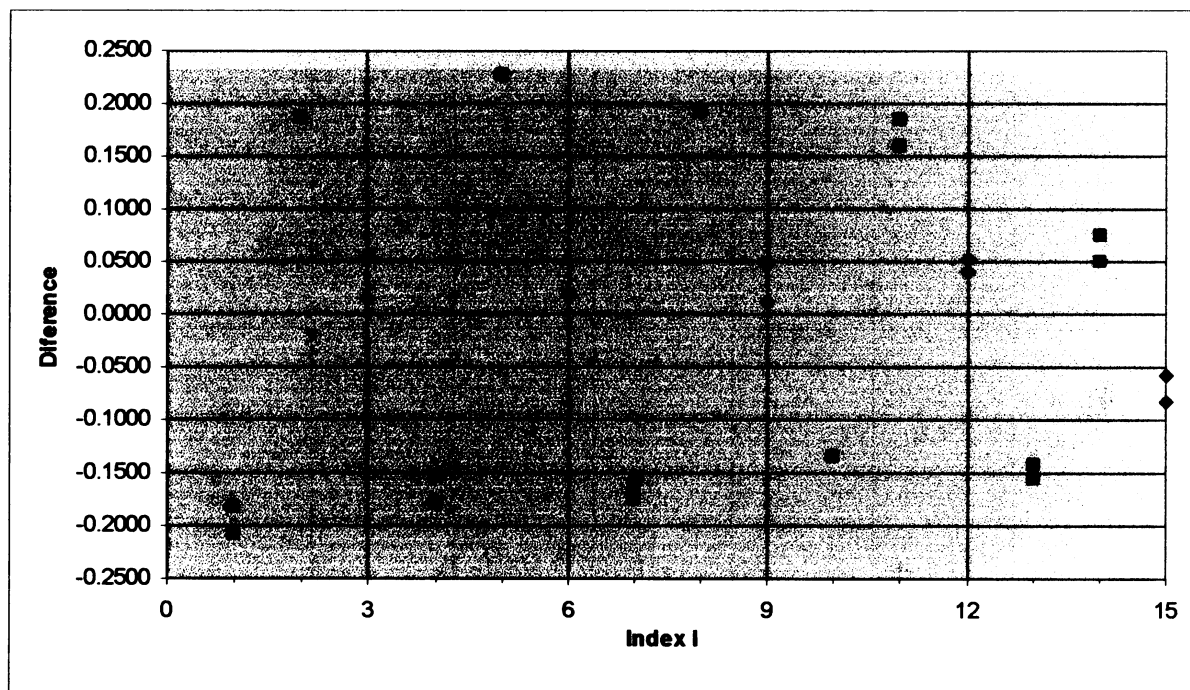


Obr. 17: Reciproká síť $h0l$

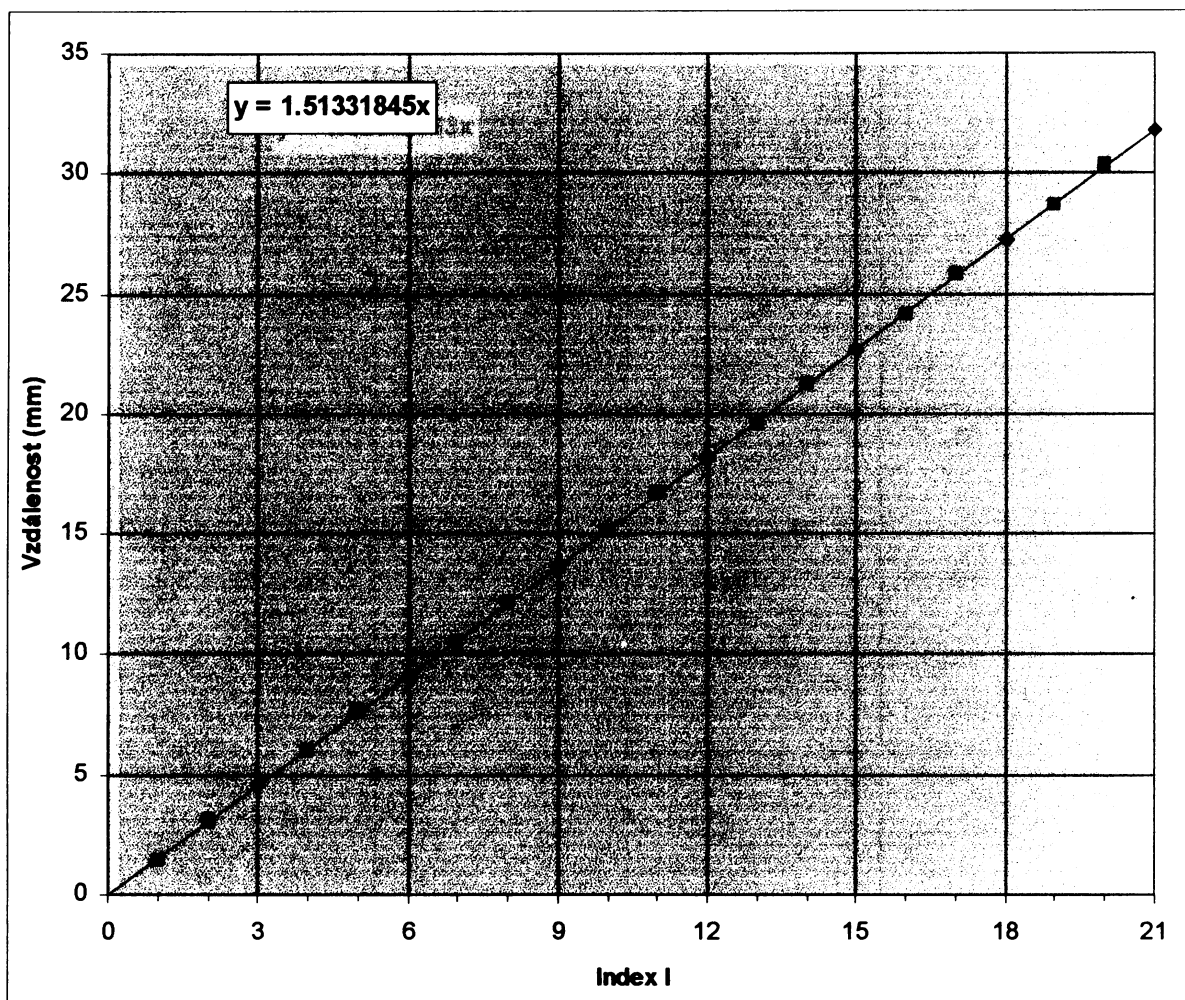
Na Obr.17 jsou kromě ostrých a intenzivních difrakcí patrné ještě další slabé, neostře stopy, které jsou zdánlivě na $1/3$ a $2/3$ vzdálenosti mezi ostrými reflexemi. Snímky $h0l$ (celkem byla změřena 3 zrna v preparátu) byly proměřeny na prosvětlovacím stolku, výsledky jsou prezentovány v podobě grafů na Obr.18, 20 a 22. Na vodorovné ose je vynesena difrakční index l , na svislé ose vzdálenost od počátku filmu. Ostré stopy jsou vyznačeny kosočtvercem, slabé difrakční stopy čtvercem. Silnými reflexemi je proložena regresní přímka. Obr. 19, 21 a 23 znázorňují odchylky pozic reflexí od regresní přímky, Obr.24 znázorňuje intenzitní profil difrakcemi $l0l$ (zrno č.1).



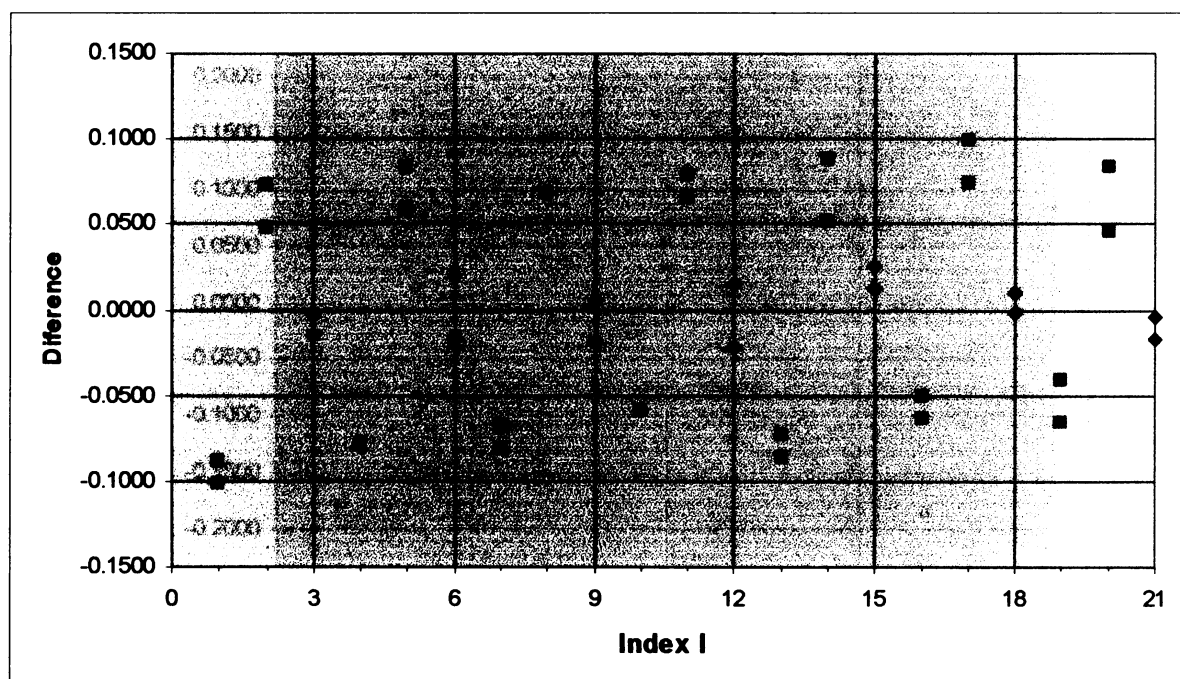
Obr. 18: Závislost vzdálenosti reflexe $h0l$ od počátku filmu na indexu l (zrno č.1., Ni_2SbTe_2 , 400 °C, quench)



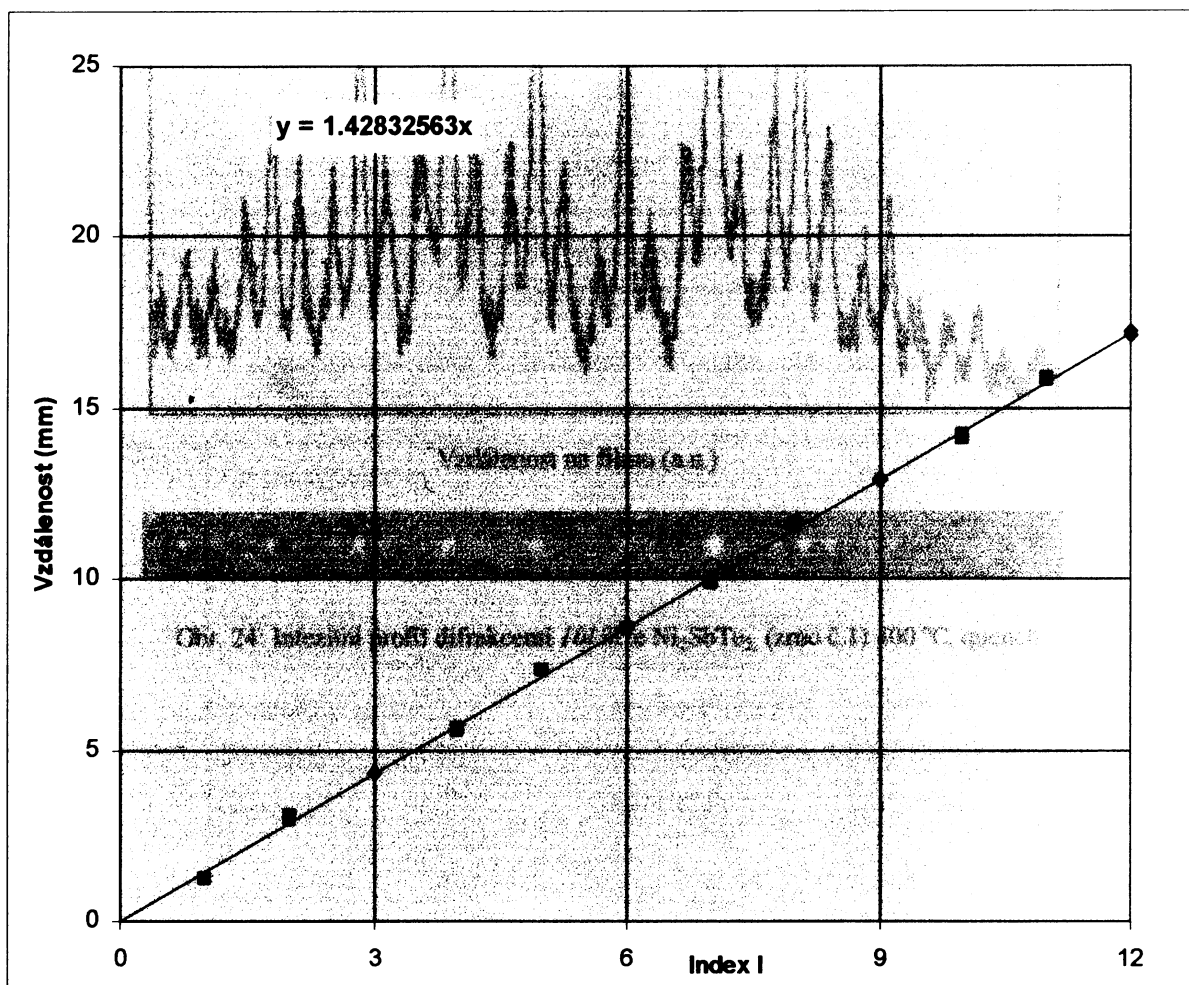
Obr. 19: Odchylky pozic reflexí $h0l$ od regresní přímky (zrno č.1., Ni_2SbTe_2 , 400 °C, quench)



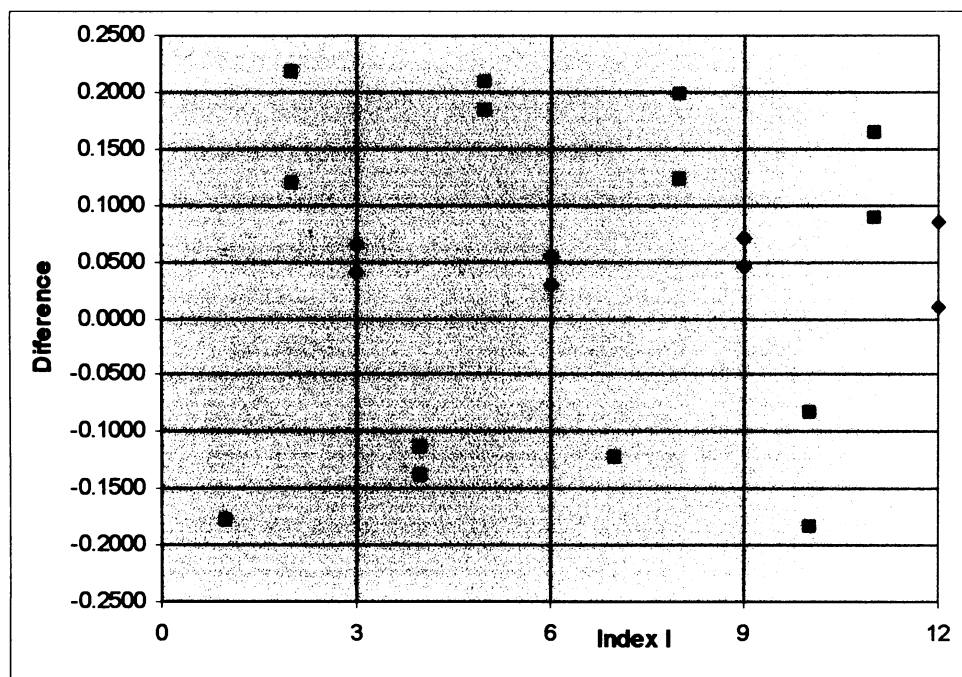
Obr. 20: Závislost vzdálenosti reflexe $h0l$ od počátku filmu na indexu l (zrno č.2., Ni_2SbTe_2 , 400 °C, quench)



Obr. 21: Odchyly pozic reflexí $h0l$ od regresní přímky (zrno č.2., Ni_2SbTe_2 , 400 °C, quench)

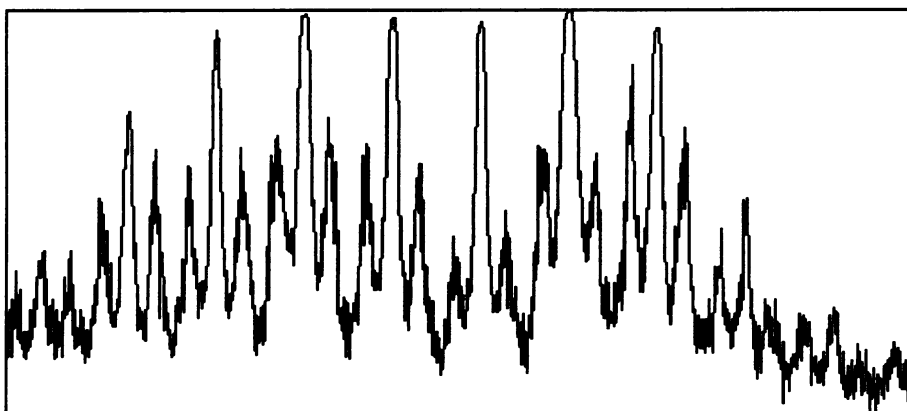


Obr. 22: Závislost vzdálenosti reflexe $h0l$ od počátku filmu na indexu l (zrno č.3., Ni_2SbTe_2 , 400 °C, quench)



Obr. 23: Odchyly pozic reflexí $h0l$ od regresní přímky (zrno č.3., Ni_2SbTe_2 , 400 °C, quench)

Intenzita
(a.u.)



Vzdálenost na filmu (a.u.)



Obr. 24: Intenzitní profil difrakcemi $10l$ fáze Ni_2SbTe_2 (zrno č.1) 400 °C, quench

6.2 Krystalová struktura Ni₂SbTe₂ při 800 °C

6.2.1 Řešení struktury z monokrystalových rgt difrakčních dat

Struktura fáze Ni₂SbTe₂ (experiment. č.43, 800 °C, 456 hod, prudce zchlazeno) byla určena z monokrystalových dat. Jedná se defektní-NiAs typ struktury. Atomy antimonu a telluru obsazují krystalografickou pozici 2c. Výsledky jsou shrnuty v Tab.20, frakční souřadnice atomů jsou v Tab. 21 a anizotropní teplotní faktory v Tab. 22. Struktura je zobrazena na Obr. 25.

Tab.20: Krystalografická data Ni₂SbTe₂ (800 °C, prudce zchlazeno, analytik I.Císařová)

Chemický vzorec	Ni ₂ SbTe ₂
Molekulová hmotnost	494.35
Teplota	293 K
Vlnová délka [Å]	0.71073 MoKα ₁
Krystalová soustava	hexagonální
Prostorová grupa	P6 ₃ /mmc (č.194)
Parametry buňky [Å]	a = 3.9070(2) c = 5.2460(2)
Objem [Å ³]	69.350(7)
Z	2
Hustota (spočítaná)	7.886 g/cm ³
Absorpční koeficient	28.8 mm ⁻¹
Barva krystalu	stříbrná
Velikost krystalu	0.2 × 0.1 × 0.03 mm
Rozsah theta	6.03 - 30°
Rozsah indexů hkl	-5 ≤ h ≤ 5, -4 ≤ k ≤ 5, -6 ≤ l ≤ 7
Počet reflexí (nezávislých)	772 (49)
Korekce na absorpci	empirická
Metoda vypřesnění	Full-matrix least squares on F ²
Počet reflexí/parametrů	49/6
Goodness of fit	1.282
R faktory (all data)	R = 0.0236, wR = 0.0620
Maxima(minima) dif. el. hustoty [e/Å ³]	0.957 (-1.815)

(schéma výpočtu váhy: $w = [\sigma^2(F_o^2) + w_1 P^2 + w_2 P^2]^{-1}$ kde $P = [\max(F_o^2) + 2(F_c^2)]/3$)

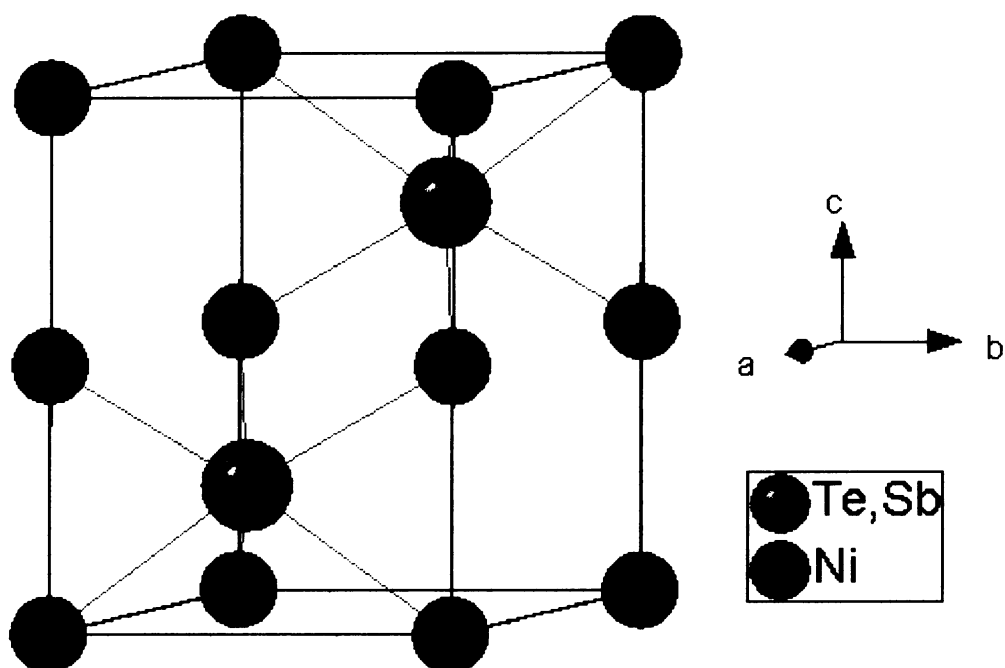
Tab.21: Frakční souřadnice atomů fáze Ni₂SbTe₂ (800 °C, prudce zchlazeno)

atom	pozice	x	y	z	obs. faktor*
Ni	2a	0	0	0	0.0555
Sb	2c	1/3	2/3	1/4	0.0277
Te	2c	1/3	2/3	1/4	0.0555

*určeny ze stechiometrie fáze

Tab.22: Anizotropní teplotní faktory atomů Ni_2SbTe_2 [$\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$] (800 °C, prudce zchlazeno)

atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ni	7.0(9)	7.0(9)	5.5(11)	0	0	3.5(4)
Sb	8.1(8)	8.1(8)	9.5(9)	0	0	4.1(4)
Te	8.1(8)	8.1(8)	9.5(9)	0	0	4.1(4)



Obr.25: Struktura Ni_2SbTe_2 , 800 °C, prudce zchlazeno, pozice 2a je atomy Ni obsazena z 66,667 %, pozici 2c obsazuje z 33.333 % Sb a z 66.667 % Te

Atomy niklu jsou v oktaedrické koordinaci obklopeny šesti atomy telluru (antimonu) ve vzdálenosti 2,612(0) Å. Vrstvy atomů telluru (antimonu) jsou od sebe vzdáleny 3,426 Å (vzdálenosti vypočteny mřížkových parametrů získaných z Rietveldova vypřesnění).

6.2.2 Práškový rtg difrakční záznam Ni_2SbTe_2 (800 °C)

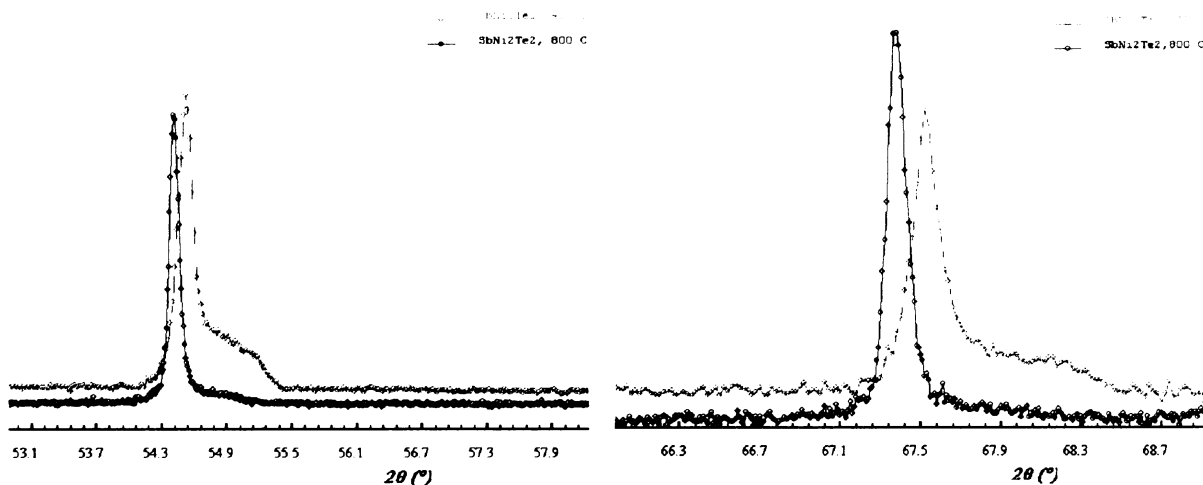
Parametry základní buňky byly vypočteny Rietveldovským vypřesněním. Přesněno bylo 15 parametrů (mřížkové parametry, korekce zero a sysin, U,V,W, teplotní faktory, asymetrie). Faktory shody jsou uvedeny v Tab. 23. Získány byly tyto hodnoty [Å]:

$$a = 3.9108(2) \quad c = 5.2489(3)$$

Tab. 23: Faktory shody Rietveldova vypřesnění Ni_2SbTe_2 (800 °C, prudce zchlazeno), difraktometr STOE

$R_B = 5.45$ (%)	$R_f = 3.89$ (%)	$\chi^2 = 1.55$	$R_p = 10.5$ (%)	$R_{wp} = 14.0$ (%)
$F_o - F_c$ [$e/\text{Å}^3$]	0.198/-0.243	$DW_{exp} = 1.939$	$DW_{stat} = 1.001$	

V práškovém rtg difrakčním záznamu vykazovali difrakce podstatně menší asymetrii, než tomu bylo u záznamu získaného z experimentu při 400 °C. Srovnání profilu difrakcí 110 a 210 Ni₂SbTe₂ při 400 °C a 800 °C je na Obr. 26.



Obr 26: Srovnání profilu difrakce 110 (vlevo) a 210 Ni₂SbTe₂ připravené při 800 °C (červená) a při 400 °C, Co

Hodnoty faktorů shody získaných Rietveldovským vypřesněním z dat získaných z difraktometru Philips s klasickým Bragg-Brentanovým uspořádáním na odraz jsou uvedeny v Tab.24.

Tab. 24: Faktory shody Rietveldova vypřesnění Ni₂SbTe₂ (800 °C, prudce zchlazeno), difraktometr Philips

$R_B = 16.40$ (%)	$R_f = 9.88$ (%)	$\chi^2 = 4.89$	$R_p = 16.3$ (%)	$R_{wp} = 20.8$ (%)
$F_o - F_c$ [e/Å ³]	0.743/-0.623	$DW_{exp} = 1.927$	$DW_{stat} = 0.350$	

6.3 Krystalová struktura Ni₂SbTe₂ při 400 °C, kontrolované chlazení

Pro fázi Ni₂SbTe₂ připravenou při 400 °C s ukončením experimentu kontrolovaným chlazením na 50 °C (exp. č. 42) byl ověřen strukturální model publikovaný Reynoldsem a kol. (2004). Přesněno bylo 18 parametrů. Výsledky shrnuje Tab.25 a 26, fit je zobrazen na Obr. 27, struktura na Obr.28. Získané mřížkové parametry jsou [Å]:

$$a = 3.9110(2) \quad c = 15.696(1)$$

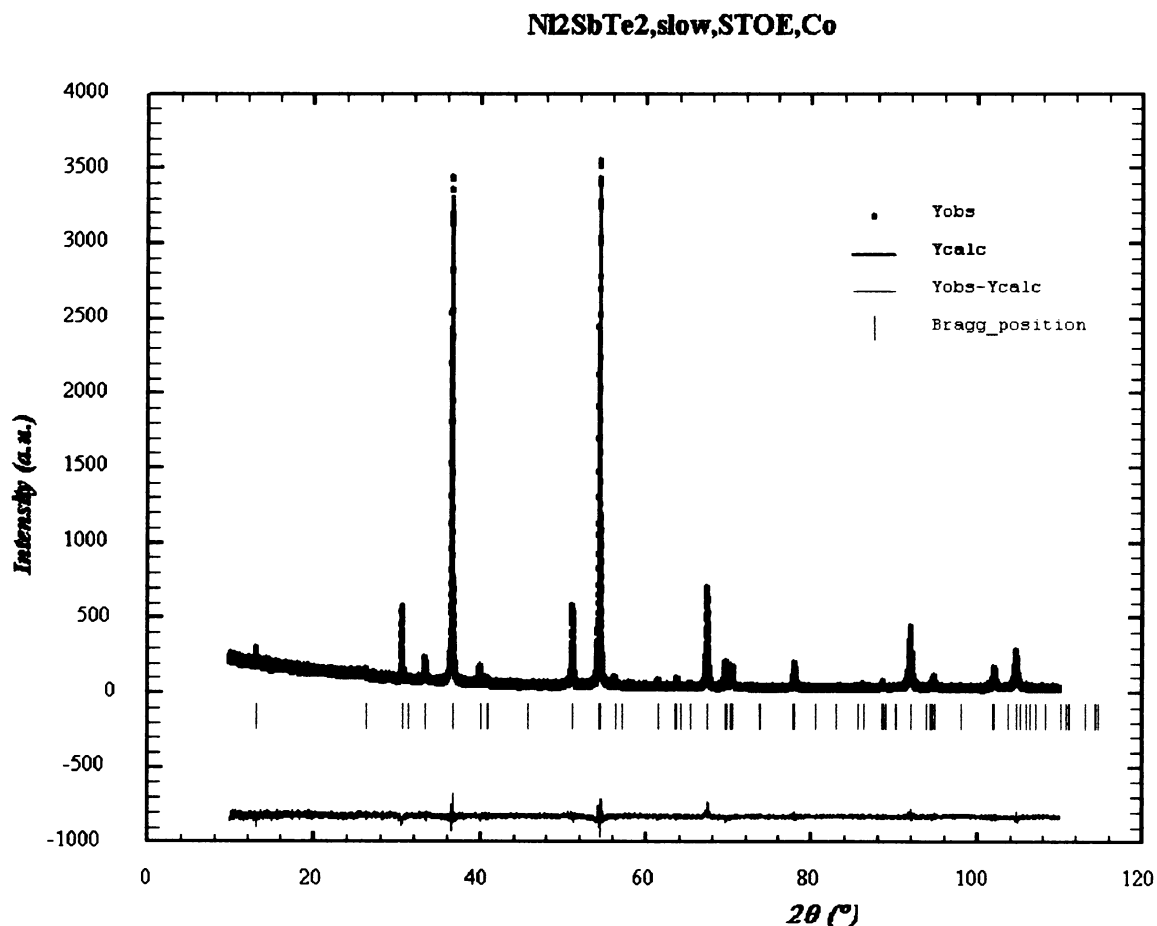
Tab. 25: Strukturální parametry získané z Rietveldova vypřesnění Ni₂SbTe₂ (400 °C, kontrolované chlazení)

<i>P 6₃/mmc</i>						
atom	pozice	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	obs. faktor*	Biso
Ni	4 <i>e</i>	0	0	0.16445(34)	0.1666	2.52(7)
Sb	2 <i>c</i>	1/3	2/3	1/4	0.0833	2.32(8)
Te	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0.58721(20)	0.1666	2.58(5)

*určeny ze stechiometrie, obsazovací faktory normalizovány na multiplicitu obecné pozice

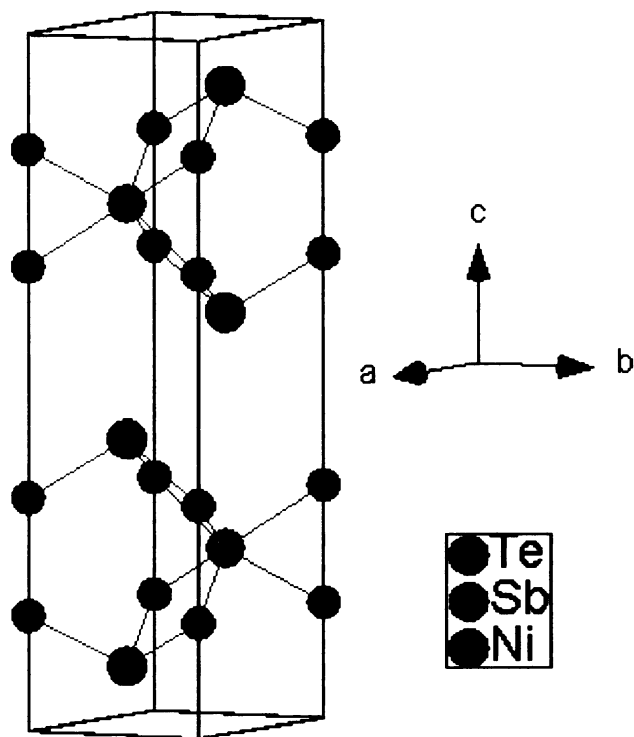
Tab. 26 Faktory shody Rietveldova vypřesnění Ni_2SbTe_2 (400 °C, kontrolované chlazení)

$R_B = 5.39$ (%)	$R_f = 7.44$ (%)	$\chi^2 = 1.29$	$R_p = 8.66$ (%)	$R_{wp} = 11.5$ (%)
$F_o - F_c$ [$e/\text{Å}^3$]	1.098/-0.445	$DW_{\text{exp}} = 1.942$	$DW_{\text{stat}} = 1.229$	



Obr.27: Grafický výstup Rietveldova vypřesnění fáze Ni_2SbTe_2 (400 °C, kontrolované chlazení)

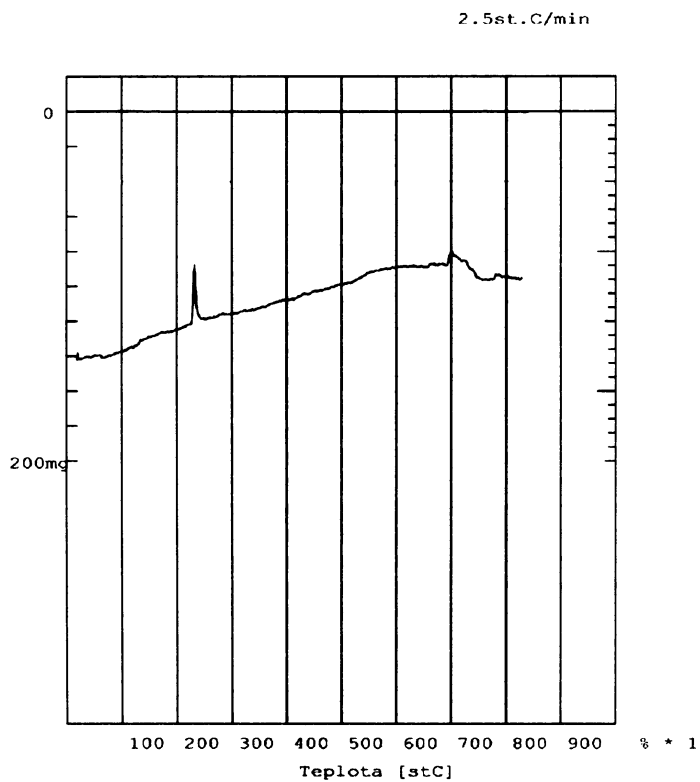
Na Obr. 28 je zobrazena krystalová struktura Ni_2SbTe_2 (nižeteplotní) pro experiment s kontrolovaným chlazením. Atomy antimonu jsou podobně jako ve struktuře NiSb oktaedricky koordinovány atomy niklu ve vzdálenosti 2,627(3) Å, atomy telluru jsou obklopeny třemi atomy niklu ve vzdálenosti 2,563(3) Å. Stejným způsobem je koordinován tellur ve struktuře NiTe_2 . Vrstvy atomů telluru jsou od sebe vzdáleny 3,549(3) Å, podobně jako jsou od sebe vzdáleny řetězce (3,50 Å) $\text{Te}\dots\text{Te}$ ve struktuře elementárního telluru.



Obr.28: Struktura Ni_2SbTe_2 , 400 °C, kontrolované chlazení

6.4 Diferenční termická analýza Ni_2SbTe_2

Křivka DTA pro fázi Ni_2SbTe_2 (vzorek č. 9) je na Obr. 29.



Obr.29: Křivka DTA Ni_2SbTe_2 (vzorek č. 9)

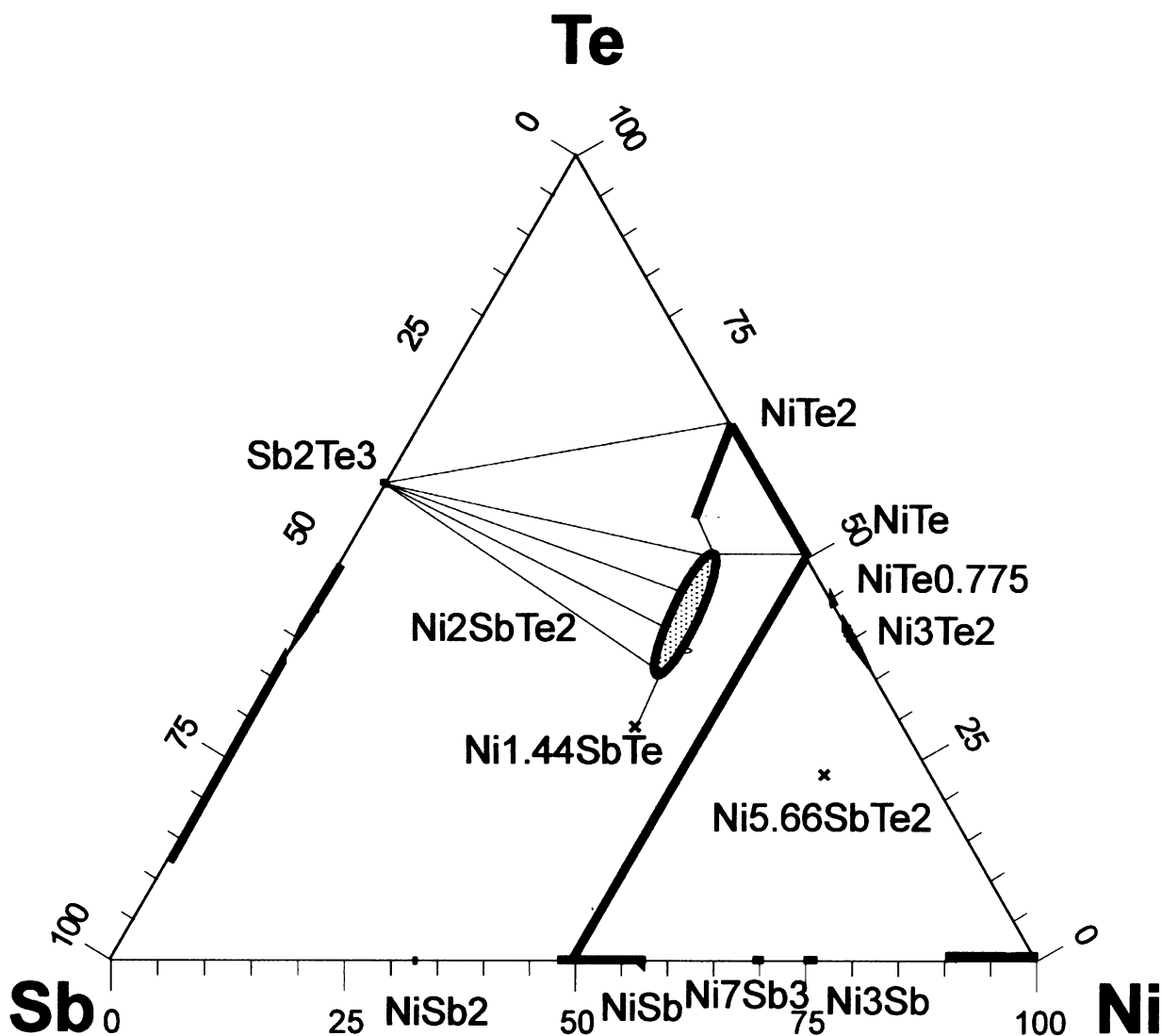
6.5 Fázové vztahy v systému Sb-Te-Ni (400 °C)

Fáze Ni_2SbTe_2 tvoří při této teplotě pevný roztok s koncovými členy jejichž chemické složení je uvedeno v Tab.27. Charakteristická je malá změna v obsahu niklu a naopak velké rozdíly v obsahu antimonu a telluru.

Tab. 27: Chemické složení koncových členů pevného roztoku Ni_2SbTe_2 při 400 °C (atomová %)

č.experimentu	Ni	Sb	Te
27	42.1	13.0	44.9
29	43.0	28.4	28.6
31	39.5	10.5	50.0

Fáze Ni_2SbTe_2 koexistuje s NiTe_2 (minerál melonit), což koresponduje se minerální asociací, ve které byla tato fáze nalezena. Konody vytváří též s Sb_2Te_3 (minerál telluroantimon). Geologicky významná je také zjištěná konoda mezi Sb_2Te_3 a NiTe_2 . Fázové vztahy v systému a zjištěná pole pevných roztoků jsou zobrazena na Obr. 30.



Obr.30: Schematický fázový diagram systému Sb-Te-Ni při 400 °C, pevné roztoky jsou vyznačeny silnou konturou

7. DISKUSE

7.1 Krystalová struktura Ni₂SbTe₂

V literatuře je popsána řada sloučenin, které obsahují antimon a tellur, kde oba prvky obsazují stejnou krystalografickou pozici. Do této skupiny patří např. Mn₂SbTe (Noor 1987), Co₂SbTe (Terzieff a Ipser 1992), CoSbTe (Yamaguchi a kol. 1976), Ni₂SbTe (Маковецкий a Шахлевич 1982), Pd₂SbTe (Kim a Chao 1991), Ni_{1.44}SbTe (Foecker a Jeitschko 2001) a Cr₂SbTe (Lotgering a Gorter 1957). Oproti tomu existuje mnohem menší počet fází obsahující antimon a tellur, kde oba prvky obsazují rozdílné krystalografické pozice. Dosud jsou známy pouze Cu_{9.1}Sb₃Te (Soetofte a kol. 1998), PdSbTe (Foecker a Jeitschko 2001) a Ni_{5.66}SbTe₂ (Reynolds a kol. 2002). Ještě je možné vydělit jednu skupinu látek, které obsahují vazbu Sb-Te, kde vystupuje v této vazbě antimon formálně jako kationt. Příkladem takových sloučenin jsou např. K₃SbTe₂ (Jung a kol. 1991), NaSbTe₂ (Kovba a kol. 1979) a BaSbTe₃ (Volk a kol. 1980).

Struktura fáze Ni₂SbTe₂ připravené z experimentu při 800 °C (prudce zchlazeno) odpovídá prvnímu případu. Antimon a tellur obsazují pozici 2c v obsazovacích faktorech úměrných stechiometrii fáze. Struktura je typu NiAs (defektní), podobně jako v případě Ni_{1.44}SbTe a Ni₂SbTe. Poměr mřížkových parametrů c/a (v ideální NiAs struktuře 1,63) je 1,34. To je hodnota srovnatelná s hodnotou pro NiTe (1,35) a pro NiSb (1,31). Oproti ideální NiAs struktuře mají tyto struktury zkrácenou osu c.

V případě přípravy Ni₂SbTe₂ při 400 °C a následného kontrolovaného chlazení na 50 °C v intervalu 22 hod je struktura poněkud odlišná. Strukturu popsal Reynolds a kol. (2004) na základě monokrystalových rtg difrakčních dat. Antimon a tellur obsazují krystalograficky odlišné pozice, antimon pozici 2c a tellur pozici 4f. Parametr a základní buňky ($a = 3.91106(21)$ Å) zůstává shodný jako při 800 °C ($a = 3.91085(18)$ Å), zatímco mřížkový parametr c je pro nížeplotní fázi ($c = 15.6960(10)$ Å) téměř trojnásobný oproti hodnotě získané pro fázi při 800 °C ($c = 5.24897(31)$ Å). Takto uspořádanou strukturu lze získat kombinací strukturního motivu NiTe₂ a NiSb. Ve struktuře NiSb vytváří atomy antimonu nejtěsnější uspořádání koulí a atomy niklu zaplňují oktaedrické dutiny. Záměnou antimonu za tellur a odstraněním každé druhé vrstvy atomů niklu, získáme strukturu NiTe₂. Uspořádanou strukturu Ni₂SbTe₂ lze odvodit odstraněním každé třetí vrstvy atomů niklu z NiSb a náhradou antimonu za tellur ve dvou ze třech vrstev. Výsledkem je vrstevnatá struktura se střídáním vrstev (Te-Ni-Sb-Ni-Te-). Koordinace atomů antimonu a telluru v uspořádané struktuře Ni₂SbTe₂ jsou stejné jako ve výchozích sloučeninách, antimon je obklopen šesti atomy niklu stejně jako v NiSb a tellur je koordinován třemi atomy niklu. Stejně je tomu v NiTe₂.

Komplikovanější situace nastává v případě struktury Ni₂SbTe₂ při 400 °C. Bohužel se i přes intenzivní úsilí nepodařilo připravit dostatečně velký monokrystal. Práškový rtg difrakční záznam odpovídá spíše neuspořádané fázi, také výsledný fit (Rietveldovské vypřesnění) má pro neuspořádaný model lepší faktory shody než při model uspořádaný (viz. Tab 28).

Tab. 28: Srovnání hodnot faktorů shody z Rietveldovského vypřesnění Ni₂SbTe₂ (400 °C, prudce zchlazeno) pro uspořádaný a neuspořádaný model struktury (difraktometr STOE, CoK_{α1} záření)

neuspořádaná struktura: $a = 3.9043(7)$ Å, $c = 5.2236(9)$ Å, Ni – 2a, Te(Sb) – 2c:

$R_B = 7.9$ (%)	$R_f = 6.5$ (%)	$\chi^2 = 1.58$	$R_p = 6.92$ (%)	$R_{wp} = 9.95$ (%)
$F_o - F_c$ [e/Å ³]	1.098/-0.444		DW _{-exp} = 1.915	DW _{-stat} = 0.755

uspořádaná struktura: $a = 3.904(1)$ Å, $c = 15.667(6)$ Å, Ni – 4e, Te – 4f, Sb – 2c:

$R_B = 11.3$ (%)	$R_f = 10.9$ (%)	$\chi^2 = 1.95$	$R_p = 7.93$ (%)	$R_{wp} = 11.6$ (%)
$F_o - F_c$ [$e/\text{Å}^3$]	1.656/-0.903		$DW_{exp} = 1.919$	$DW_{stat} = 0.549$

Navíc, se v naměřeném záznamu neobjevují slabé difrakce, které jsou patrné v záznamu uspořádané fáze. Ovšem v případě neuspořádané struktury s parametrem $c = 5,2236(9)$ Å by na fotografiích rovin $h0l$ získaných z elektronové difrakce (SAED) nemohly být slabé neostré difrakční stopy v pozicích blízko $1/3$ a $2/3$ mezi ostrými silnými difrakcemi. Naopak, v případě úplné uspořádanosti, by musely být tyto slabé difrakce přesně na $1/3$ a $2/3$ vzdálenosti mezi silnými difrakcemi. V daném případě byl pozorován zcela systematický posun stop od $1/3$ doleva a od $2/3$ doprava, tedy jsou posunuty blíže k intenzivním difrakcím.

Pozoruhodné je také konstatování Reynoldse (písemné sdělení 2004). Bylo nutné změřit difrakční záznam 50 (!) krystalů Ni_2SbTe_2 , získaných přirozeným chlazením z 500 °C v prostředí KI, než se podařilo získat dostatečně kvalitní data pro určení struktury. Práškový rtg difrakční záznam (laskavě poskytnutý Alanem McMaillem, Cornell University, Ithaca, USA) také odpovídá spíše neuspořádané struktuře. Je pravděpodobné, že produkt připravený Reynoldsem (2004) nebyl striktně vzato jednofázový, ale směsí krystalků uspořádané a neuspořádané fáze. V případě kontrolovaného chlazení z 400 °C na 50 °C (interval 22 hod) je možné získat plně uspořádanou sloučeninu.

Uspořádanou strukturu má pravděpodobně i zrno nalezené v přírodě (Kunratice u Šluknova). Je jen obtížně představitelné, že by v přírodním systému (ložisko Cu-Ni rud) došlo k prudkému poklesu teploty.

Asymetrii některých difrakcí (110, 210) v práškovém rtg difrakčním záznamu Ni_2SbTe_2 (400 °C, prudce zchlazeno) se nepodařilo jednoznačně objasnit. Důvodem by mohla být blíže nespecifikovaná vrstevní porucha.

Faktory shody Rietveldovského vypřesnění Ni_2SbTe_2 (800 °C, prudce zchlazeno) z rtg dat získaných z difraktometru s uspořádáním na odraz jsou podstatně horší než z difraktometru s transmisí geometrií (viz. Tab. 21 a 22). Důvodem je značná přednostní orientace zrn v preparátu.

Na křivce DTA není patrný termický efekt tání fáze Ni_2SbTe_2 , bod tání je tedy vyšší než 830 °C. Fázový přechod z uspořádané do neuspořádané struktury pravděpodobně probíhá postupně, v určitém intervalu teplot (zjevně nenese znaky fázového přechodu 1.řádu) a není tedy doprovázen výrazným termálním efektem, který by byl patrný v záznamu DTA.

Zjištění uspořádání atomů ve struktuře Ni_2SbTe_2 , v závislosti na teplotě se nijak nevymyká z obecného trendu. Např. v systému Cu-Fe-S existuje při 600 °C pole centrálního pevného roztoku se sfaleritovou strukturou, kde obsazuje měď a železo stejnou krystalografickou pozici. Při dalším snižování teploty dojde k redistribuci Cu a Fe na odlišné krystalografické pozice, ke vzniku minerálu chalkopyritu (Cabri 1973).

7.2 Fázové vztahy v systému Sb-Te-Ni (400 °C)

I přes značný počet experimentů se fázové vztahy v systému nepodařilo plně vyřešit. Důvodem byla obtížná identifikace fází z rtg práškového difrakčního záznamu (značná koincidence difrakcí) a tvorba

pevných roztoků. Elektronová mikroanalýza pomocí EDS byla zatížena silnými interferencemi mezi antimonem a tellurem, muselo být použito vlnově disperzního analyzátoru (WDS).

Při 400 °C existuje v ternárním systému Sb-Te-Ni několik pevných roztoků. Jejich charakteristikou je přibližně konstantní obsah niklu, liší se obsahem telluru a antimonu. Ve fázovém diagramu se projevují jako elipsy protažené ve směru rovnoběžném se stranou trojúhelníka spojující vrcholy Sb a Te.

Experimentálně zjištěná konoda mezi Ni_2SbTe_2 a NiTe_2 (melonit) je v souladu s minerální asociací nalezenou v přírodě (Kunratice u Šluknova). Asociace Ni_2SbTe_2 a Sb_2Te_3 (telluroantimon) nebyla dosud popsána.

Zajímavá je neexistence fáze o složení NiSbTe . Existuje NiSbSe a NiSbS (minerál ullmanit) s kubickou symetrií. Struktury NiSbS a NiSbSe lze odvodit ze struktury pyritu, nahrazením motivu S-S motivem Sb-S (Sb-Se). Nejbližší chemickému složení NiSbTe je právě Ni_2SbTe_2 s hexagonální strukturou. Uvedené srovnání je velmi dobrým příkladem toho, že i když jsou telluridy často považovány za analogy sulfidů a selenidů, je mezi těmito skupinami spíše více odlišností než shod.

8. ZÁVĚR

Krystalová struktura fáze Ni_2SbTe_2 při 800 °C je typu NiAs (defektní) s mřížkovými parametry $a = 3.9108(2)$ Å, $c = 5.2489(3)$ Å. Antimon a tellur obsazují shodně krystalografickou pozici $2c$.

V nížeplotní struktuře Ni_2SbTe_2 obsazují atomy antimonu a telluru krystalograficky odlišné pozice. Mřížkový parametr a zůstává přibližně shodný jako ve výšeplotní modifikaci ($3.9110(2)$ Å), parametr c je téměř trojnásobný ($15.696(1)$ Å). Strukturu lze popsat kombinací motivu NiSb a NiTe_2 . Uspořádanou strukturu má pravděpodobně i zrno fáze nalezené v Kunraticích u Šluknova.

Závislost krystalové struktury na teplotě může mít značný dopad na další aplikovaný výzkum fází obsahující Sb a Te v oblasti polovodičů. Fyzikální vlastnosti (např. seebeckův koeficient) budou pravděpodobně závislé na termální historii vzorku.

Při 400 °C koexistuje Ni_2SbTe_2 s NiTe_2 , což je plně v souladu s minerální asociací nalezenou v přírodě. Konodu dále vytváří s Sb_2Te_3 . Přesné vymezení fázových vztahů zatím nebylo z důvodu značné koincidence difrakcí v práškovém záznamu možné.

Rozsah pevného roztoku Ni_2SbTe_2 při 400 °C svědčí pro částečné zastupování antimonu tellurem. Obsah niklu zůstává konstantní, značně se mění zastoupení antimonu a telluru. Tento jev je pro systém Sb-Te-Ni typický.

9. POUŽITÁ LITERATURA

Abrikosov N.Kh., Poretskaya L.V., Ivanova I.P., 1959. in Massalski, T.B. 1990. *Binary Alloy Phase Diagrams, Sec. Ed., Vol.3*, ASM International, 3311 str.

Agafonov V., Rodier N., Céolin R., Bellissent R., Begrmann C., Gaspard J.P., 1991. Structure of Sb_2Te . *Acta Cryst.*, C47, 1141 - 1143.

Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Burla M.C., Polidori G., Camalli M., 1994. SIR92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods. *J. Appl. Cryst.*, 27: 435 - 440.

Bakkouri M., Dirand M., 1986. Etude des alliages Ni-Sb dans la région de concentrations supérieures à 75 at. % Ni. *J. Less-Common Met.*, 124, 1 - 10.

Barstad J., Frededrik G., Rost E., Vestersjo E., 1966. On the tellurides of nickel. *Acta Chem. Scand.*, 20, 2865 - 2870.

Bernard J.H., 1991. *Empirical types of ore mineralizations in the Bohemian Massif*. Čes. geol. úst., Praha, 181 str.

Bordas S., Clavaguera-Mora M.T., Legendre B., Hancheng Ch., 1986. Phase diagram of the ternary system Ge-Sb-Te. II The subternary Ge-GeTe- Sb_2Te_3 -Sb. *Thermochim. Acta*, 107, 239 - 265.

Boultif A., Louër D., 1991. Indexing of powder diffraction pattern for low symmetry lattices by the successive dichotomy method. *J. Appl. Cryst.*, 24, 987 - 993.

Brebick R.F., 1969. Homogeneity range and Te_2 -pressure along the three-phase curves for Bi_2Te_3 . *Phys. Chem.Solids.*, 30, 719 - 727.

Brown A., Lewis B., 1962. The systems bismuth-tellurium and antimony tellurium and the synthesis of the minerals hedleyite and wehrlite. *J. Phys. Chem.Solids.*, 23, 1597 - 1604.

Cabri I.J., 1973. New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Econ.Geol.*, 68, 443 - 454.

Clegg W., Blake J.A., Gould R.O., Main P., 2001. *Crystal structure analysis*. University Press, Oxford, 265 str.

Coelho A. A., Cheary R.W., 1997. *X-ray Line Profile Fitting Program, XFIT.*, Sydney.
<ftp://ftp.minerals.csiro.au/pub/xtallography/koalariet>

Černý R., 2003. Řešení krystalových struktur z práškové difrakce. *Materials Structure.*, 10(1): 43 - 50

David W.I.F., Sivia D.S., 2002. Extracting integrated intensities from powder diffraction data In: David W.I.F., Shankland K., McCusker L.B., Baerlocher Ch. (ed): *Structure Determination From Powder Diffraction Data*. University Press, Oxford, str. 136 - 161.

deWolff P.M., 1968. A simplified criterion for reliability of a powder pattern indexing. *J. Appl. Cryst.*, 1, 108 - 113.

- Domečka M., 1970. Předvariské granitoidy Západních Sudet. *Sbor. geol. Věd, Ř. G.*, 18, 161 - 191.
- Drabble J.R., Goodman C.H.L., 1958. Chemical bonding in bismuth telluride. *J. Phys. Chem.Solids.*, 5, 142 - 149.
- Drábek M., 1991. *Metody a aplikace experimentální rudní petrologie*, ÚÚG, Praha. 144 str.
- Ebert H. 1943., *Das granitische Grundgebirge der östlichen Lausitz*. Leipzig. 152 str.
- Emsley J., 1998. *The Elements, 3rd Ed.*, Clarendon Press, Oxford
- Favre-Nicolin V., Černý R., 2003. *F.O.X. – Free Objects for Xtall structures*, Geneva.
<http://objcryst.sourceforge.net>
- Fediuk F., Opletal M., Vavřín I., 2000. Bazaltoidní žíly v lipovském granodioritu na Šluknovsku – terciární či kadomské? *Zprávy o geol. výzkumech*, 100 - 102.
- Feschotte P., Lorin D., 1989. Les systemes binaires Fe-Sb, Co-Sb et Ni-Sb. *J.Less-Common Met.*, 155, 255 - 269.
- Fleischer M., Pabst A., Mandarino J.A., Chao G. Y., Cabri L.J., 1976. New mineral names. *Am. Mineralogist*, 61, 174 - 186.
- Foecker A. J., Jeitschko W., 2001. The atomic order of the Pnictogen and chalcogen atoms in equiatomic ternary compounds TPnCh. *J. Solid State Chem.*, 162, 69 - 78.
- Forman S.A., Peacock M.A., 1949. Crystal structure of rickardite $Cu_{4-x}Te_2$. *Am. Mineralogist*, 34, 441 - 445.
- Frangis N., Kuypers S., Manolikas C., van Tendeloo G., van Landuyt J., Amelinckx S. 1990. Continuous series of one-dimensional structures in compound based on M_2X_3 (M = Sb, Bi; X = Se, Te). *J. Solid State Chem.*, 84 (2), 314 - 334.
- Frangis N., Kuypers S., Manolikas C., van Landuyt J., Amelinckx S., 1989. Continuous series of one-dimensional structures in the compounds $Bi_{2+x}Se_3$, $Bi_{2+x}Te_3$, $Sb_{2+x}Te_3$, $(Bi_2Te_3)_n$, GeTe and Sb_2Te_3 . *Solid State Commun.*, 69, 817 - 226.
- Giacovazzo C., 1992. *Fundamentals of Crystallography*. University Press, Oxford. 360 str.
- Ghosh G., Lukas H.G., Delay, L., 1989. A thermodynamic assessment of the Sb-Te system. *Z.Metallkd.* 80(10), 731 - 736.
- Gonzales-Platas J., Rodríguez-Carjaval J., 2003. *Graphic Fourier Program (ver.3.20)*. Tenerife.
- Greenwood N.N., Earnshaw. A., 1993. *Chemie prvků I,II*, Informatorium, Praha, 1635 str.
- Haake R., Herrmann G., Pälchen W., Pilot J., 1973. Zur Altersstellung der Granodiorite der westlichen Lausitz und angrenzender Gebiete. *Z. geol. Wiss.*, 12, 1669 - 1671.

- Hawley J.E., 1962. *The Sudbury ores: Their mineralogy and origin*. Mineralogical association of Canada, Ottawa. 207 str.
- Heinrich S., Rexer H.U., Schubert K., 1978. Kristallstruktur von Ni₅Sb₂, *J. Less-Common Met.*, 60, 65- 74.
- Heinrich S., Schubert K., 1977. Über die bindung in den Mischungen Fe-Sn und Ru-Sn. *J. Less-Common Met.*, 52, 87 - 92.
- Hoffman V., Kupka F., Trdlička Z., 1963. Polydymit – Nový minerál pro Československo. *Sbor. Nár. Muz.*, Ř B. 3, 103 - 115. Praha.
- Horák J., Lošťák P., 1998. Krystaly tetradymitového typu s výraznými termoelektrickými vlastnostmi. *Chem. Listy*, 92, 382 - 389.
- Horák J., Drašar Č., Novotný R., Karamazov S., Lošťák P., 1995. Nonstoichiometry of the crystal-lattice of antimony telluride. *Phys. Stat. Sol.*, 149(a), 549 - 556.
- Chaloupský J., 1961. Konglomeráty v krkonošském krystaliniku. *Sbor. Ústř. Úst. geol., Geologie*. 28, 143 - 190.
- Cheetham A. K., 2002. Structure determination from powder diffraction data: an overview. In: David W.I., Shankland K., McCusker L.B., Baerlocher Ch. (ed): *Structure Determination From Powder Diffraction Data*. University Press, Oxford, str. 13 - 26.
- Ishida K., Hasebe M., Ohnishi N., Niishizawa T., 1985. Solubility of antimony in cobalt, nickel and Co-Ni alloys. *J. Less-Common Met.*, 114, 361 - 373.
- Jung J.S., Wu B., Stevens E.D., O Connor C.J., 1991. Synthesis and crystal structure of novel Zintl phase: K₃SbTe₃. *J. Solid State Chem.* 94, 362 - 367.
- Kafka T. 1991. *Geologické poměry území západně od Šluknova*. MS diplomová práce, katedra geologie PřF UK, Praha.
- Kim W. S., Chao G.Y., 1991. Phase relations in the system Pd-Sb-Te. *Can. Miner.*, 29, 401 - 409.
- Kjehkus A., Rakke T., 1977. High temperature studies of Marcasite and arsenopyrite type compounds. *Acta Chem.Scand.*, A 31, 517 - 529.
- Klepp O.K., Komarek K.L., 1972. Das System Nickel-Tellur. *Monatsh. Chemie*, 103, 934 - 946.
- Kovba L.M., Lazarev V.B., Moschalkova N.A., Salov A.V., 1979. *Zh. Neorg. Khim.*, 87, 456 - 460.
- Kramer W., Müller B., Pewschel A., 1977. Zur tektonischen und substantiellen Charakteristik der Basite des Lausitzer Antiklinoriums und deren Altersbeziehungen. *Z. Geol. Wiss.*, 5, 1, 95 - 100.
- Kullerud, G., 1971. Experimental techniques in dry sulfide research. In: Ulmer, G.C.(ed): *Research Techniques for High Pressure and High Temperature*. Springer Verlag, New York, str.288-315.
- LeBail, A., Duroy. H. and Fourquet, J.L., 1988. *Mater. Res. Buletin.*, 23, 447 - 452.

Leubolt R., Ipser H., Terzieff P., Komarek K.L., 1986. Nonstoichiometry in B8-type NiSb. *Z. anorg. allg. Chem.*, 533, 205 - 214.

Lotgering F.K., Gorter E.W., 1957. Solid solutions between ferromagnetic and antiferromagnetic compounds with NiAs structure. *J. Phys. Chem. Solids.*, 3, 238 - 249.

Makovetskii G. M., Shaklevich G. M., 1982. Phase diagram and certain properties of alloys of the NiSb-NiTe system. *Neorg. Matter.*, 18, 226 - 230.

Malásek F. 1954. *Závěreční zpráva o lokalitě Rožany – Kunratice (Cu,Ni)*. MS Geofond Praha (P 4865).

Massalski, T.B. 1990. *Binary Alloy Phase Diagrams, Sec. Ed., Vol.3*, ASM International, str. 3310-3312, 2871-2872, 2584-2856.

McCusker L. M., von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P., 1999. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.*, 32, 36 - 50.

Möbus G., 1970. Anteile aus zwei Orogenen im homogenen Lausitzer Granodiorit. *Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss., A, Geol. Paläont.*, 15, 3, 289 - 304.

Noor A. S. S., 1987. Magnetic phase transition in $Mn_{0.5}Te_{0.5-x}Sb_{0.5}$. *J. Appl. Phys.*, 61, 3549 - 3552.

Ocman P., 1964. *Průzkum Cu-Ni rud Šluknovsko*. MS Geofond Praha (P 17203).

Ondruš, P., 2000. *ZDS – software for analysis of X-ray powder diffraction patterns*. ZDS Systems Inc., Prague.

Opletal M., Domečka K., Vavřín I., 1983. Granitoidy lužického masívu v jižní části Šluknovského výběžku a jejich nové petrologické zařazení. *Sbor. Geol. věd*, 38, 141 - 175.

Pecher P., Toussaint G., 1994. Tight-binding studies of crystal stability and defects in Bi_2Te_3 . *Phys. Chem. Solids*, 55, 327 - 331.

Putnis A., 2001. *An Introduction to Mineral Sciences*. Cambridge University Press, Cambridge, 453 str.

Rasband W., 2003. *ImageJ 1.30V*. USA.
<http://rsb.info.nih.gov/ij/>

Reynolds T.K., Bales J.G., DiSalvo, J.F., 2002. Synthesis and properties of a new antimonide telluride or selenide: $Ni_{7-8}SbX_2$. *Chem. Mater.*, 14, 4746 - 4751.

Reynolds T.K., Kelley R.F., DiSalvo F.J., 2004. Electronic transport and magnetic properties of a new nickel antimonide telluride, $SbNi_2Te_2$. *J. Alloy Comp.*, 366, 136 - 144.

Rieder M., 1994. Experimentální zařízení I. Principy. In: Smrček L (ed): *Difrakcia na polykrystalických látkách*. R & D Print, Bratislava, str. 99 - 125.

- Rietveld H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, 2, 65 - 71.
- Rodríguez-Carvajal, J. 2001. *FullProf.2k. Rietveld Profile Matching & Integrated Intensities Refinement of X-ray and/or Neutron Data (powder and/or single crystal)*. Laboratoire Léon Brillouin. <ftp://charybde.saclay.cea.fr/pub/divers/fullp>.
- Shannon R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32, 951 - 767.
- Sheldrick, G. M., 1997. *SHELXL97*. University of Göttingen, SRN.
- Shibata N., 1941. in Massalski, T.B. 1990. *Binary Alloy Phase Diagrams, Sec. Ed., Vol.3*, ASM International, 3311 str.
- Schneiderhöhn H., 1955. Erzlagerstätten v Pd-Pt-Te-As mineralizace na ložiskách měďnato-niklových rud z Kunratic a Rožanna Šluknovsku. *Věstník ČGÚ*, 73, 177-180, Praha.
- Smith, G. S., Snyder, R.L., 1979. F_N : A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing. *J. Appl. Cryst.*, 12, 60-65.
- Smrčok E., 1994. *Difrakcia na polykryštalických látkách*. R & D Print, Bratislava, 457 str.
- Soetofte I., Makovicky E. Karup-Moller S., 1998. The crystal structure of $Cu_{9.1}TeSb_3$, a stuffed derivative of Cr_3Si . *Z. Kristallogr.*, 213, 382 - 385.
- Spek A.L. 2001. *PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool*. Utrecht.
- Springer G., 1969. Electron microprobe analyses of tetraedrite. *Neues. Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 24, 105 - 109.
- Stasova M.M., Karpinskii O.G., 1967. Crystal structure of bismuth selenide and bismuth and antimony tellurides. *J. Struct. Chem.*, 8, 584 - 589.
- Steeds J. W., Momioli J. P., 1992. Selected area electron diffraction (SAED) and convergent beam electron diffraction (CBED). In: Buseck P.R. (ed): *Minerals and Reactions at the atomic scale: Transmission electron microscopy*, str. 37 - 83.
- Štemprok M., 1963. Ložiska Rožany a Kunratic. In: *Vysvětlivky k přehledné geologické mapě ČSSR 1 : 200 000 M-33-IX*. Děčín.
- Terzieff P., Ipsier H., 1992. A contribution to the ternary phase diagram Co-Sb-Te. *Mon. Chem.* 123, 25 - 42.
- Valvoda V., Polcarová M., Lukáč P., 1992. *Základy strukturní analýzy*, Univerzita Karlova, Praha
- Vavřín, I. and Frýda, J., 1998. Pt-Pd-As-Te mineralizace na ložiskách měďnato-niklových rud z Kunratic a Rožan na Šluknovsku. *Věstník ČGÚ*, 73, 177-180, Praha.

Volk K., Cordier G., Cook R., Schaefer H., 1980. BaSbTe₃ BaBiSe₃ - compounds with BiSe-layer or SbTe-layer structures, respectively. *Z.Naturforschung*. B35, 136 -140.

Watterson J.R., Gott G.B., Neuerburg G.J., Lakin H.W., Cathrall J.B., 1977. Tellurium, a guide to mineral deposits. *J.Geoch.. Expl.* 8, 49 - 71.

Werner P.E., 2002. Autoindexing. In: David W.I., Shankland K., McCusker L.B., Baerlocher Ch. (ed): *Structure Determination From Powder Diffraction Data*. University Press, Oxford, str. 118 - 135.

Yamaguchi G., Shimada M., Koizumi M., 1976. Preparation and crystal structure of Fe(Sb_{1-x}Te_x)₂ and Co(Sb_{1-x}Te_x)₂, (0≤x≤1). *J. Solid State Chem.* 19, 63 - 65.

Young R.A., 2000. *The Rietveld Method*. Oxford University press, Oxford. 298 str.