

На правах рукописи

КОВНИР КИРИЛЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ



СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИКАТИОНАЛЬНЫХ  
КЛАТРАТОВ НА ОСНОВЕ ОЛОВА И ГЕРМАНИЯ -  
ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ

02 00 01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 2004

ОБЯЗАТЕЛЬНЫЙ  
БЕСПЛАТНЫЙ  
ЭКЗЕМПЛЯР

Работа выполнена на Факультете Наук о Материалах, Химическом Факультете  
Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова и в Институте  
Химической Физики Твердого Тела общества Макса Планка в Дрездене (Германия).

Научный руководитель:

доктор химических наук  
профессор Шевельков А. В.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук  
профессор Дробот Дмитрий Васильевич,  
кандидат химических наук  
в.н.с. Словохотов Юрий Леонидович

Ведущая организация:

Институт Металлургии и  
Материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской Академии Наук

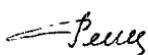
Защита диссертации состоится 18 ноября 2004 г. в 15<sup>00</sup> час. на заседании  
Диссертационного Совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском  
Государственном Университете по адресу: 119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, дом  
1, строение 11, МГУ, Химический факультет, кафедра химической технологии и новых  
материалов, учебная аудитория 2-го этажа.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ  
им. М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан 18 октября 2004 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета

кандидат химических наук



Решетова Л. Н.

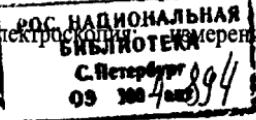
## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В последние годы все большее внимание в качестве объектов исследования привлекают соединения, сочетающие в себе признаки принадлежности к различным классам веществ. В таких соединениях обычно сочетаются свойства, характерные для каждого из классов, которые могут приводить не только к проявлению совокупности свойств, присущих каждому классу, но и к их синергетическому усилению, а также к возникновению новых свойств.

К таким соединениям относятся пникидгалогениды олова со структурой клатрата-I. Во-первых, они являются супрамолекулярными неорганическими соединениями, а во-вторых, их электронное строение описывается формализмом Цинтля, что позволяет рассматривать эти фазы как отдельную группу обширного семейства фаз Цинтля. Супрамолекулярное строение этих соединений создает возможность для небольших геометрических вариаций, которые, тем не менее, могут иметь существенное влияние как на химические, так и на физические свойства вещества. Таким образом, формально подчиняясь схеме Цинтля, основанной на анализе локального электронного окружения атомов, соединение может проявлять свойства, нетипичные для фаз Цинтля, ввиду действия более тонких факторов, обусловленных уникальностью кристаллического строения. В частности, супрамолекулярные соединения со структурой клатрата обладают перспективными термоэлектрическими свойствами. Такие объекты в настоящее время интенсивно изучаются в ряде научных центров за рубежом с общей задачей создания термоэлектрических материалов нового поколения.

**Цель работы** состоит в синтезе новых пникидгалогенидов олова и определении взаимосвязи их кристаллического и электронного строения, а также в установлении влияния особенностей кристаллического и электронного строения на термоэлектрические свойства этих фаз. Кроме того, ставится задача синтеза поликатионных клатратов в системе Ge-Te-I с использованием схемы Цинтля для прогноза состава новых фаз.

В качестве методов синтеза и исследования использовались: высокотемпературный ампульный синтез; химические транспортные реакции; рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ; твердотельная ЯМР-спектроскопия; мессбауэровская спектроскопия; локальный рентгеноспектральный **анализ; дифференциальный-термический анализ;** рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; измерения магнитной



восприимчивости, теплоемкости, теплопроводности, коэффициента Зеебека, а также электрорезистивные измерения.

Научная новизна работы. В результате выполнения работы:

- Синтезировано 18 новых кристаллических соединений, для 13 из них определено кристаллическое строение. Подход Цинтля успешно использован для предсказания состава впоследствии синтезированных пникидгалогенидов олова и теллуридийодидов германия со структурой клатрата I.
- С использованием комплекса методов (рентгеноструктурный анализ, Мессбауэровская спектроскопия, спектроскопия ЯМР и РФЭС) установлено распределение атомов по позициям кратратного каркаса, их локальное окружение и зарядовое состояние.
- Определены физические свойства синтезированных фаз (магнитная восприимчивость, теплоемкость, теплопроводность, коэффициент Зеебека и электропроводность), на основании чего показано, что поликатионные полупроводниковые кратраты являются перспективными термоэлектрическими материалами. Установлена взаимосвязь между кристаллической и электронной структурой и физическими свойствами новых соединений, предложены направления оптимизации термоэлектрических свойств поликатионных кратратов.

Практическая значимость работы.

- Полученные результаты могут быть использованы в качестве материалов для учебных курсов, поскольку расширяют представление о пникидгалогенидах как отдельной ветви более широкого класса соединений - фаз Цинтля, которые, в сущности, являются связующим звеном между интерметаллидами и ионными соединениями.
- Результаты определения кристаллических структур, а также рентгенограммы порошка некоторых новых соединений вошли в международные банки рентгенодифракционных данных и могут быть использованы в качестве справочных материалов. Такую же ценность представляют результаты, полученные с привлечением мессбауэровской и ЯМР спектроскопии для кратратов на основе олова.
- Показано, что поликатионные супрамолекулярные кратраты олова являются

перспективными объектами для разработки новых термоэлектрических материалов.

- Продемонстрировано, что сочетание концепции Цинтля с экспериментальными и теоретическими методами исследования может быть предложено в качестве методического подхода для выявления и описания взаимосвязи кристаллического и электронного строения и свойств соединений, содержащих связи между элементами главных подгрупп, а также для дизайна и синтеза новых соединений такого типа.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на VI и VII Международных конференциях по Высокотемпературным сверхпроводникам и перспективным неорганическим материалам (MSU-HTSC VI, Москва-Санкт-Петербург, 2001 и MSU-HTSC VII, Москва, 2004), Международных конференциях по фундаментальным наукам для студентов и аспирантов «Ломоносов-2002» и «Ломоносов-2003» (Москва, 2002 и 2003 гг.), 2-й и 3-й Школах-Семинарах "Актуальные проблемы неорганической химии и материаловедения" (Дубна, 2002 и 2003 гг.), 9-й Европейской конференции по химии твердого тела (European Conference on Solid State Chemistry; Stuttgart, 2003), III Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2003), IV Всероссийской конференции по химии кластеров (Иваново, 2004).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в реферируемых журналах и в тезисах 13 докладов научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, постановки задачи, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы из 241 ссылок и приложения. Работа изложена на 188 страницах машинописного текста, включая 45 рисунков и 29 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована ее цель и мотивирован выбор объектов исследования, выделены используемые методы исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Обзор литературы включает в себя главы 1-ю и 2-ю. В первой главе рассмотрены термоэлектрические материалы: физические процессы, лежащие в их основе, области применения и перспективы развития. Для ясности в терминологии и обозначениях,

использованных в работе, приведены некоторые общие понятия и определения. Обсуждена концепция "фононное стекло - электронный кристалл" - концепция создания термоэлектрических материалов нового поколения. **Вторая глава** посвящена обзору полупроводниковых клатратов. Даны их классификация, обсуждены характеристики клатратообразующих полизэров. Для каждого структурного типа клатратов подробно обсуждены кристаллическое и электронное строение и свойства. Кроме того, описаны методы синтеза полупроводниковых клатратов. Обзор литературы завершается разделом **постановка задачи**, где обоснованы выбор объектов и направление исследования.

### **Методы исследования (третья глава)**

Для синтеза образцов использовали стандартный ампульный метод. Исходные вещества в соответствующих пропорциях (общий вес  $\sim 0.5$  г) отжигали в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст.) запаянных кварцевых ампулах. В качестве реагентов использовали металлические олово (х.ч.), германий (х.ч.), цинк (х.ч.), медь (ч.д.а.), красный фосфор (ч.), серый мышьяк (х.ч.), теллур (ос.ч.), йод (ос.ч.), ртуть (х.ч.), бром (х.ч.) и йодид теллура (IV) (х.ч.).

Высокотемпературный отжиг содержимого ампул проводили в трубчатых печах типа ТГ-1 или в автоматической муфельной печи СНОЛ-1. В отдельных случаях для синтеза монокристаллов или объемных образцов использовался метод химических транспортных реакций.

Рентгенофазовый анализ проводили в монохроматизирующей камере Гинье-де-Вольфа (Nonius, FR-552, **Cu-K<sub>α1</sub>**) или с использованием порошкового дифрактометра STADI-P (Stoe, **Cu-K<sub>α1</sub>**). Для обработки полученных данных использовали пакеты программ POWDER и WINXPOW. Идентификацию соединений производили с помощью рентгенометрической базы данных JCPDS PC-PDF-2.

Съемку монокристаллов, отобранных для проведения рентгеноструктурного эксперимента, осуществляли на дифрактометрах CAD-4 (Nonius, **Mo-K<sub>α</sub>**) и SMART APEX с CCD детектором (Bruker, **Mo-K<sub>α</sub>**) и низкотемпературной приставкой KRYO-FLEX (Bruker). Решение и уточнение кристаллических структур проводили с помощью пакета программ SHELX-97.

Локальный рентгеноспектральный анализ монокристаллов проводили на сканирующем электронном микроскопе PHILIPS XL30 (LaB<sub>6</sub>-катод, U=25KV, S-UTW-Si(Li) детектор).

Дифференциальный термический анализ образцов осуществляли на ДСК "Netzsch" STA 409.

Мессбауэровские спектры на ядрах <sup>119</sup>Sn для однофазных образцов клатратов записывали на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением в диапазоне температур 80-295 К. В качестве источника использовали Ca<sup>119m</sup>SnO<sub>3</sub>. Химические сдвиги относили к CaSnO<sub>3</sub>.

Спектры ЯМР на ядрах <sup>31</sup>P и <sup>119</sup>Sn записывали на твердотельных спектрометрах AVANCE 500 WB и MSL 300 WB. Величины напряженности магнитного поля составляли 11.74 Тл и 7.04 Тл. Химические сдвиги относили к 85% раствору H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в D<sub>2</sub>O и к Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> для <sup>31</sup>P и <sup>119</sup>Sn соответственно.

Запись рентгеновских фотоэлектронных спектров проводили на комбинированном спектрометре ESCALB MK-II (Vacuum Generator Scientific).

Магнитную восприимчивость измеряли на магнетометре Quantum Design MPMS SQUID в полях различной напряженности (от 0.001 Тл до 1 Тл). Температурный интервал изучения магнитной восприимчивости составлял 1.8К - 300К.

Измерения электропроводности проводили в сапфировой ячейке методом Ван-дер-Пау с использованием четырех платиновых электродов и постоянного тока на приборе Quantum Design MPMS. Однофазные образцы предварительно спрессовывали в таблетки методом импульсного плазменного спекания ИПС (Spark Plasma Sintering).

Температурную зависимость теплоемкости регистрировали на приборе PPMS Quantum Design, используя 2-х релаксационный метод.

Одновременные измерения теплопроводности и коэффициента Зеебека проводили в оригинальной вакуумной установке, защищенной от воздействия излучения, в диапазоне температур 4.2-320 К на образцах, спрессованных в таблетки методом горячего прессования.

В последующих главах работы (с **4-ой** по **12-ую**) изложены полученные результаты и их обсуждение.

#### **Поликатионные клатраты, содержащие цинк**

Стандартным ампульным методом (T = 400-550°C, t = 5-14 суток) синтезированы 4

новых цинк-содержащих клатрата и определены их кристаллические структуры (табл. 1).

Таблица 1. Параметры съемки и уточнения кристаллических структур.

Соединение	$\text{Sn}_{17} \text{Zn}_6 \text{P}_{22} \text{I}_{18}$	$\text{Sn}_{16} \text{Zn}_7 \text{P}_{22} \text{Br}_8$	$\text{Sn}_{20} \text{Zn}_4 \text{P}_{20} \text{I}_{18}$	$\text{Sn}_{16} \text{Zn}_7 \text{As}_{22} \text{I}_8$
Простр. гр.	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>n</i> , № 223			
Параметр <i>a</i> , Å	10.8425(6)	10.7254(2)	10.881(1)	11.155(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1274.6(1)	1233.79(4)	1288.3(2)	1388.1(2)
Парам./данные	463/22	300/19	250/24	244/21
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0273	0.0198	0.0324	0.0288
w <i>R</i> <sub>2</sub>	0.0554	0.0435	0.0588	0.0500
Добротность	1.145	1.092	1.289	1.089

Все четыре соединения кристаллизуются в структурном типе клатрата-І (рис. 1) - атомы олова, цинка и пниктогена образуют трехмерный положительно заряженный каркас, в пустотах которого располагаются галогенид-анионы.

Наиболее интересной структурной особенностью цинк-содержащих клатратов является распределение и координация атомов металла в кратратном каркасе. В структуре соединения  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_{18}$  атомы олова распределены по двум частично заселенным позициям. Однако атомы цинка занимают отдельную, третью, кристаллографически независимую позицию. Каждый атом металла четырехкоординирован тремя атомами фосфора и одним атомом металла. Четвертый сосед различен для каждой позиции атомов металла (рис. 2): атом Sn(31) всегда связан с таким же атомом Sn(31) на расстоянии 2.78 Å, которое типично для связи олово-олово; в то время как атом Sn(32) всегда связан с атомом Zn(33) на расстоянии 2.68 Å, что также типично для связи олово-цинк, соответственно атом Zn(33) всегда связан с атомом Sn(32). Независимое уточнение заселенности этих позиций Sn(32) и Zn(33) привело к практически одинаковым значениям (28±1%), что подтверждает предложенную

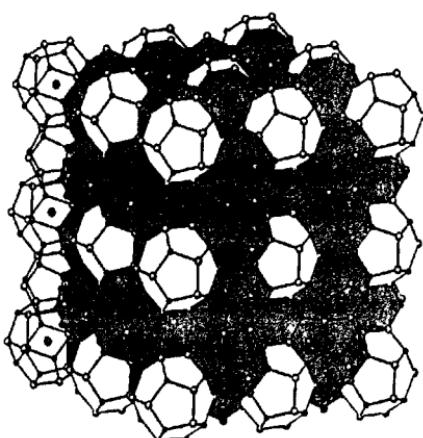


Рис. 1. Кристаллическая структура кратрат-І

структурную модель. Таким образом, расщепление позиции атомов металла на три близлежащие с частичной заселенностью в безвакансионной структуре объясняется требованием различных длин связей для разных контактов металла-металл.

Общие принципы организации структуры соединения  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{Br}_8$  аналогичны таковым для соединения  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$ . В структуре  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{Br}_8$  некоторые длины связей в клатратном каркасе короче, чем в структуре  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$ . Наиболее ярко это проявляется в укорочении расстояния  $\text{Zn}(33)-\text{P}(1)$  от 2.42 Å до 2.31 Å, что связано со значительным уменьшением (0.12 Å) параметра кубической элементарной ячейки при переходе от йода к брому.

В структурах соединений  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{As}_{22}\text{I}_8$  и  $\text{Sn}_{20}\text{Zn}_4\text{P}_{20}\text{I}_8$  реализуется другой вариант координации атомов металла - наряду с образованием связей Sn-Sn и Sn-Zn в структуре этих соединений также присутствуют трехкоординированные атомы олова, координация которых описывается как 3 атома пниктогена и неподеленная электронная пара.

Для подтверждения расщепления позиции атомов металла в  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$  и  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{Br}_8$  нами были записаны мессбауэровские спектры этих соединений на ядрах  $^{119}\text{Sn}$ . Спектры двух изоструктурных фаз похожи друг на друга, и каждый из них представляет собой суперпозицию двух дублетов, параметры которых приведены в таблице 2. Для обоих спектров интенсивности дублетов A соответствуют в пределах погрешности определения кристаллографическим заселенностиям позиций  $\text{S}_{\text{моловокрист}}$  ( $\text{Sn}(31)$ , дублет 1;  $\text{Sn}(32)$ , дублет 2). Изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление первой компоненты близки к описанному для  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19}\text{I}_8$ ,  $\delta = 1.84$  мм/с и  $\Delta = 0.72$  мм/с, что соответствует четырехкоординированным атомам олова ( $3\text{P} + 1\text{Sn}$ ). Большее значение изомерного

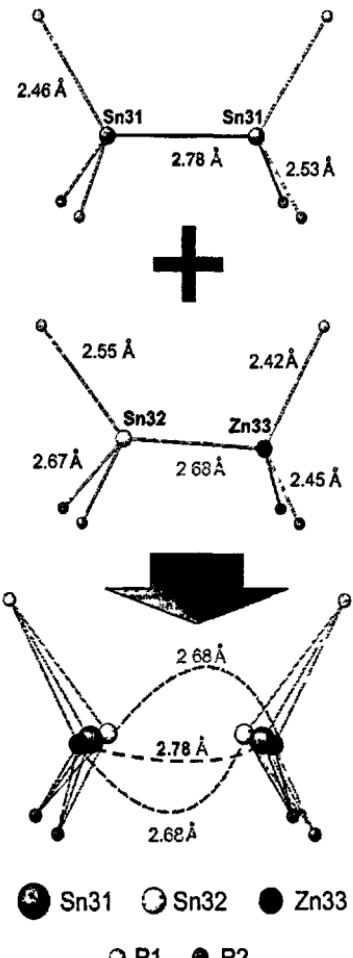


Рис. 2. Координация атомов металла в структуре соединения  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$

сдвига для второй компоненты соответствует меньшему смещению электронной плотности к более электроположительному атому цинка, находящемуся на более коротком расстоянии от атома олова.

Табл. 2. Параметры мессбауэровских спектров некоторых катионных клатратов.

	Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	Площадь пика $A$ , %	Заселенность (PCA) $S_{\text{монокрист.}}$ , %
<b><math>\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8</math></b>				
Дублет 1	2.04(1)	0.79(1)	53(3)	60(2)
Дублет 2	2.66(1)	1.53(1)	47(3)	40(2)
<b><math>\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{Br}_8</math></b>				
Дублет 1	1.99(1)	0.97(1)	47(3)	50(2)
Дублет 2	2.66(1)	1.57(1)	53(3)	50(2)
<b><math>\text{Sn}_{19.1}\text{Cu}_{4.5}\text{As}_{22}\text{I}_8</math></b>				
Дублет 1	2.13(1)	0.96(1)	73(2)	79(1)
Дублет 2	2.88(1)	1.20(1)	27(2)	21(1)

В целом, при сравнении мессбауэровских спектров поликатионных клатратов олова становится очевидным, что с уменьшением расстояния Sn-M увеличивается изомерный сдвиг. Расстояния Sn-Zn, равные 2.68 Å для  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$  и 2.57 Å для  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{Br}_8$ , являются кратчайшими среди всех наблюдаемых в клатратах олова, и это объясняет сравнительно высокие значения изомерного сдвига для второго дублета  $\delta_2 = 2.66$  мм/с. Значительно большее значение квадрупольного расщепления для второй компоненты, по-видимому, отражает искажение координационного тетраэдра вокруг атома Sn(32). Сравнение полученных структурных

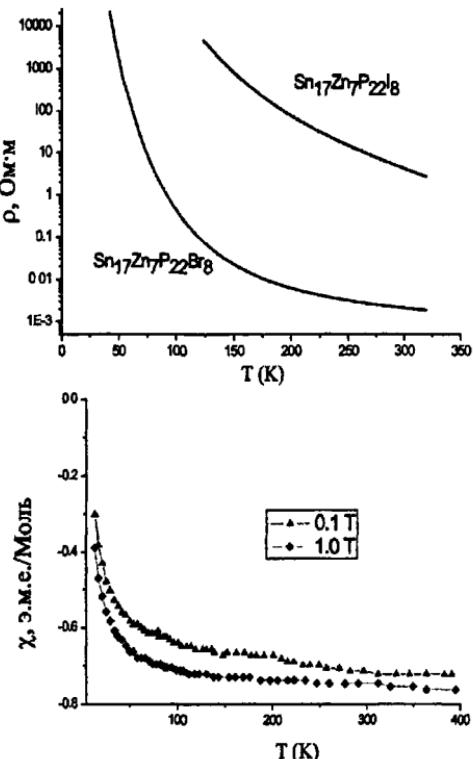


Рис. 3. Температурные зависимости  $\rho(T)$  для  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$  и  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{Br}_8$  (вверху); температурные зависимости  $\chi(T)$  для  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$  (внизу).

данных с литературными для  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19}\text{I}_8$ ,  $\text{Sn}_{10}\text{In}_{14}\text{P}_{22}\text{I}_8$  и  $\text{Sn}_{14}\text{In}_{10}\text{P}_{21}\text{I}_8$  подтверждает то, что координация атомов Sn(32) соответствует максимальной асимметрии валентных орбиталей, что приводит к увеличению квадрупольного расщепления.

$\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$  и  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{Br}_8$  являются фазами Цинтля и ожидаемо проявляют полупроводниковый тип температурной зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  (рис. 3), причем носителями заряда являются электроны. Зависимость  $\ln(1/\rho)$  от  $1/T$  линейна во всем диапазоне температур 5-300 К, из чего рассчитана ширина запрещенной зоны, которая составила 0.25 эВ для  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$  и 0.15 эВ для  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{Br}_8$ . Уменьшение ширины запрещенной зоны при замене йода на бром, по всей видимости, связано с уменьшением параметра элементарной ячейки (от 10.8425(6) Å до 10.7254(2) Å) и, соответственно, расстояний в каркасе. Более всего различаются длины связей Zn-P (2.42(1) Å и 2.31(1) Å), что находит отражение в спектрах ЯМР двух этих соединений. Для  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$  также были исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  и теплоемкости  $C(T)$ . Исследуемое соединение является диамагнетиком (рис. 3), что характерно для фазы Цинтля. Температурная зависимость теплоемкости при низких температурах удовлетворяет закону кубов Дебая ( $C = \alpha T^3$ ), откуда значение температуры Дебая может быть оценено как  $\Theta_D \approx 200$  К. При высоких температурах зависимость теплоемкости описывается законом Дюлонга-Пти ( $C = 3Rn$ ). Для  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$  была также исследована температурная зависимость теплопроводности (рис. 4). Она имеет типичный для кристаллических тел "колоколобразный" вид, а при комнатной температуре теплопроводность достигает значения  $1.6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , что лишь немного больше теплопроводности аморфного  $\text{SiO}_2$  -  $1.3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  (рис. 4).

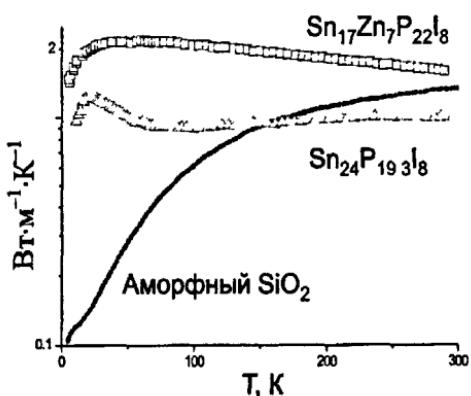


Рисунок 4. Температурные зависимости теплоемкости для поликатионных клатратов в сравнении с теплоемкостью аморфного кварца.

## Клатратные фазы в системе Sn-Cu-As-I

Нами определены структуры двух соединений  $\text{Sn}_{19.1}\text{Cu}_{4.9}\text{As}_{22}\text{I}_8$  и  $\text{Sn}_{17.9}\text{Cu}_{6.1}\text{As}_{22}\text{I}_8$ . Оба соединения кристаллизуются в структурном типе клатрата-I - атомы олова, меди и мышьяка образуют трехмерный положительно заряженный каркас, в пустотах которого располагаются йодид-анионы (рис. 1). В структуре соединения  $\text{Sn}_{19.1}\text{Cu}_{4.9}\text{As}_{22}\text{I}_8$  обнаружено расщепление 24-х кратной позиции атомов металла на две близлежащие (M1 и M2) с частичной заселенностью, каждая из которых, в свою очередь, совместно заселена атомами олова и меди. Количество атомов меди в позициях M1 и M2 одинаково. Анализ локального окружения показал, что атом металла M1 тетраэдрически координирован тремя атомами мышьяка и либо атомом M1 на расстоянии 2.89 Å, либо атомом M2 на расстоянии 2.44 Å. Атом M2 координирован либо только тремя атомами мышьяка, либо тремя атомами мышьяка и одним атомом M1 на расстоянии 2.44 Å (рис. 5). На основании анализа длин связей Sn-Sn, Sn-Cu и Cu-Cu, описанных в литературе, расстояние 2.44 Å можно отнести только к связи Cu-Cu, в то время как расстояние 2.87 Å может быть отнесено как к связи Sn-Sn, так и к связи Sn-Cu. Но, если бы в структуре наряду со связями Cu1-Cu2 (2.44 Å) присутствовали связи Cu1-Sn1 (2.87 Å), то количество атомов меди в позициях 1 и 2 должно было бы различаться. Однако в структуре  $\text{Sn}_{19.1}\text{Cu}_{4.9}\text{As}_{22}\text{I}_8$  независимое уточнение заселенности позиций атомов металла приводит к равенству  $n(\text{Cu1}) = n(\text{Cu2})$ , из чего можно сделать вывод об отсутствии связей Sn-Cu. Соответственно, в структуре присутствуют связи Sn-Sn и Cu-Cu и, кроме этого, в позиции 2 находится атом олова, который образует только три связи с атомами мышьяка и не имеет связи с другим атомом металла, что соответствует наличию неподеленной

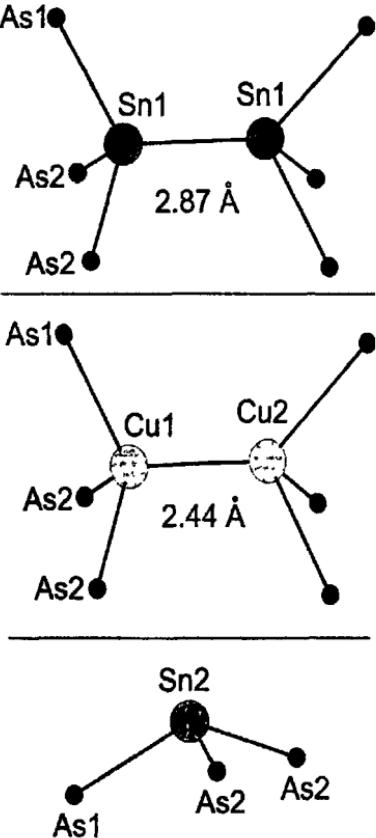


Рис. 5. Координация атомов металла в структуре  $\text{Sn}_{24-y}\text{Cu}_y\text{As}_{22}\text{I}_8$

электронной пары у атома Sn2. Координационное окружение олова в виде тригональной пирамиды с одной неподеленной электронной парой встречается в других соединениях, например, в фосфиде NaSnP, тогда как для меди такая координация нехарактерна. Это хорошо объясняет различие в координации атомов Sn(2) и Cu(2).

Общие принципы организации структуры соединения  $\text{Sn}_{17.9}\text{Cu}_{6.1}\text{As}_{22}\text{I}_8$  аналогичны описанным для соединения  $\text{Sn}_{19.1}\text{Cu}_{4.9}\text{As}_{22}\text{I}_8$ . В структуре также присутствует расщепление 24-х кратной позиции атомов металла на две близлежащие с частичной заселенностью, каждая из которых смешанно заселена атомами олова и меди. Количество атомов меди в позициях 1 и 2 одинаково, а расстояния M1-M1 и M1-M2 составляют 2.87 и 2.37 Å соответственно. Из соображений, приведенных выше, можно сделать вывод о том, что в данном соединении все атомы меди объединены в гантели Cu-Cu, а связи Sn-Cu отсутствуют. Увеличение содержания меди приводит к увеличению числа таких гантелей и к закономерному уменьшению параметра элементарной ячейки. Для проверки предложенной структурной модели нами был записан мессбаузеровский спектр на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  для однофазного образца  $\text{Sn}_{19.1}\text{Cu}_{4.9}\text{As}_{22}\text{I}_8$ . Спектр представляет собой суперпозицию двух дублетов, параметры которых приведены в таблице 2. По аналогии с данными для других поликатионных клатратов, как цинк-содержащих, так и описанных в литературе, первый дублет можно отнести к четырехкоординированному атому олова, образующему связь с таким же атомом олова. Исходя из высоких значений изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, второй дублет можно отнести к трехкоординированному атому олова, имеющему неподеленную электронную пару. Как видно из таблицы 2, площади дублетов (A) согласуются с заселенностями позиций ( $S_{\text{монокрист}}$ ), полученными из рентгеноструктурного эксперимента.

Согласно формализму Цингля в фазе  $\text{Sn}_{24-x}\text{Cu}_x\text{As}_{22}\text{I}_8$  максимальное значение x составляет 14/3. Однако поскольку получена фаза с x = 6.1, использование концепции Цингля для предсказания пределов замещения олова на медь в фазе  $\text{Sn}_{24-x}\text{Cu}_x\text{As}_{22}\text{I}_8$  не представляется возможным. Объяснить этот факт можно либо наличием атомов переходного металла, для которого возможна реализация различных электронных конфигураций (в том числе и промежуточных), либо тем, что образование вакансий в позициях атомов мышьяка с разрывом связей в кратном каркасе энергетически менее выгодно допирования избыточных электронов в зону проводимости. Отсутствие данных

по проводимости и магнитной восприимчивости для  $\text{Sn}_{18}\text{Cu}_6\text{As}_{22}\text{I}_8$  не позволяет сделать окончательный выбор между этими схемами.

Кроме изучения пределов замещения олова на медь, представляет интерес вопрос, какие фазы в системе Sn-Cu-As-I являются термодинамически стабильными. С точки зрения оптимизации термоэлектрических свойств, увеличение количества меди в структуре должно привести к уменьшению сопротивления и, соответственно, к увеличению параметра добротности термоэлектрика  $ZT = TS^2/\kappa\rho$ , где  $T$  - абсолютная температура,  $S$  - коэффициент Зеебека,  $\kappa$  - теплопроводность,  $\rho$  - электропроводность. Но так как кристаллы арсенидойодидов олова-меди были отобраны из неравновесных образцов, требуется дополнительное исследование термодинамической стабильности данных фаз.

Исходя из всех приведенных выше соображений проводились отжиги образцов общего состава  $\text{Sn}_{24-x}\text{Cu}_x\text{As}_{22}\text{I}_8$  с  $x$  - 3, 5, 6, 7, и 9 при различных температурах (450, 550, 600, 650 и 750°C) и временах отжига (2, 5, 10 и 16 суток). Кроме того, методом ДТА был установлен температурный диапазон существования фаз  $\text{Sn}_{24-x}\text{Cu}_x\text{As}_{22}\text{I}_8$  с  $x > 4.7$ . Согласно проведенным исследованиям клатратные фазы с "избыточным" количеством меди устойчивы только в ограниченном интервале температур (537(5)-575(5)°C).<sup>1</sup> Их образование затруднено кинетическими причинами, на что указывает влияние скорости нагрева образцов на образование продуктов. Так клатратная фаза образуется при скорости нагрева образца 45 K/час, но при увеличении или уменьшении скорости нагрева в два раза образование клатратной фазы не происходит. И, наконец, разложение кратратных фаз с "избыточным" количеством меди при длительных отжигах указывает на их термодинамическую нестабильность. Действительно, отжиг длительностью 5 суток приводит к образованию кратратной фазы, в то время как в продуктах отжига длительностью 10 или 16 суток кратратная фаза отсутствует. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что термодинамически стабильными при температурах, меньших или равных 530°C, являются фазы, содержание меди в которых не превосходит предсказанного по схеме Цинтля.

### Твердый раствор $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3(2)}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$

Проведенные нами синтезы и последовавшие за ними рентгенографические исследования свидетельствуют о том, что  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3(2)}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$  ( $x = 0+8$ ) является неограниченным твердым раствором со структурой кратрата-I. Рентгенограммы образцов

различного состава имеют одинаковый характер с систематическим сдвигом линий. Зависимость параметра кубической элементарной ячейки от содержания брома для твердого раствора  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3(2)}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$  приведена на рис. 6. Эта зависимость характеризуется двумя важными особенностями: а) зависимость нелинейная; б)

уменьшение параметра кубической элементарной ячейки при переходе от  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  к  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_8$  составляет 0.14

$\text{\AA}$  (1.3%). Вторая особенность указывает на большую химическую сжимаемость поликатионных клатратов по сравнению с полianiонными. Для сравнения приведены две пары полianiонных клатратов:  $\text{Cs}_8\text{Sn}_{44} - \text{K}_8\text{Sn}_{44}$  и  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30} - \text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ . При замене цезия на калий (разница составляет два периода ПС) параметр кубической элементарной ячейки уменьшается только на 0.06  $\text{\AA}$  (0.6%), а при замене бария на стронций (разница составляет один период ПС, также как между йодом и бромом), параметр уменьшается только на 0.04  $\text{\AA}$  (0.4%). Для объяснения значительной химической сжимаемости поликатионного клатратного каркаса и нелинейной зависимости параметра элементарной ячейки проведены рентгеноструктурные исследования 6 кристаллов твердого раствора разного состава.

По данным рентгеноструктурного анализа трехмерный каркас в структуре  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3(2)}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$  образован атомами фосфора и олова. Позиция атомов олова расщепляется на две близлежащие Sn(31) и Sn(32) с частичной заселенностью. Атом олова в позиции Sn(31) тетраэдрически координирован тремя атомами фосфора и одним атомом олова Sn(32). В свою очередь, атом олова в позиции Sn(32) имеет координацию 3+3: два атома фосфора и один атом олова Sn(31) в первой координационной сфере, а также три более удаленных атома во второй координационной сфере ( $d > 3.15 \text{ \AA}$ ). Анализ межатомных расстояний и валентных углов 6 кристаллических структур твердого раствора  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3(2)}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$  с разными значениями  $x$  показал, что только расстояния Sn(31)-Sn(32),

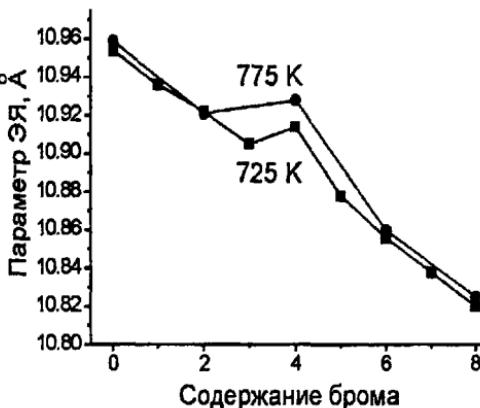


Рис. 6. Зависимость параметра кубической элементарной ячейки (ЭЯ) от содержания брома для твердого раствора  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3(2)}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$

$\text{Sn}(32)\text{-Sn}(32)$  и  $\text{Sn}(31)\text{-P}(2)$  уменьшаются при переходе от  $x = 0$  к  $x = 8$ , в то время как все остальные расстояния и валентные углы практически не изменяются в пределах погрешностей определения.

Атомы галогенов расположены в полостях клатратного каркаса. В структуре клатрата-I присутствуют два типа пустот - меньшие по размеру пентагональные додекаэдры и большие тетракайдекаэдры, представленные в соотношении 2:6 в элементарной ячейке (ЭЯ).

Распределение галогенов по этим пустотам не является статистически равномерным (рис. 7). Атомы брома преимущественно заселяют меньшую по размеру пустоту, наиболее сильно это проявляется при  $x \approx 4$ , что позволяет сделать предположение о том, что особенность на рис. 6 связана с неравномерным распределением атомов галогена по пустотам. Несмотря на предпочтительное заселение, заполнение меньших по размеру пустот только атомами брома не происходит даже в тех случаях, когда количество атомов брома в ЭЯ значительно превосходит количество пентагональных додекаэдров (например, при  $x = 6$ ). На рис. 8 показано, что разница в размерах двух типов пустот варьируется с изменением содержания брома. Зависимость соотношения  $r_2/r_1$  от



Рис. 7. Распределение атомов галогена по пустотам двух типов для твердого раствора  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3(2)}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$



Рис. 8. Зависимость  $r_2/r_1$  от содержания брома в твердом растворе  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3(2)}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$

содержания брома, где  $r_2$  и  $r_1$  это эффективные радиусы тетракайдекаэдра и пентагонального додекаэдра соответственно, имеет колоколобразную форму. Наибольшее соотношение  $r_2/r_1$  (в структуре  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.1}\text{I}_{8.6}\text{Br}_{3.14}$ ) составляет только 1.014, в то время как в структуре  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.6}\text{Br}_8$  радиусы обоих пустот практически одинаковые,  $r_2/r_1 = 1.003$ . Такая маленькая разница, по-видимому, и является причиной совместной заселенности пустот атомами галогенов, а изменение соотношения  $r_2/r_1$  с содержанием брома объясняет неравномерное распределение атомов галогенов по пустотам двух различных типов. Наблюдаемое поведение сильно отличается от сообщаемого для поликатионных клатратов  $\text{Eu}_2\text{Ba}_6\text{M}_8\text{Si}_{36}$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ). В этих соединениях кратный каркас намного более "жесткий", и атомы европия и бария полностью упорядочиваются в меньшей и большей пустоте соответственно.

Исследование локального окружения атомов спектроскопическими методами подтверждает предложенные рентгеноструктурные модели и выводы квантово-механических расчетов о том, что в поликатионных клатратах электропроводность осуществляется, в основном, за счет каркаса и без участия атомов гостя. И, по-видимому, замещения в подструктуре гостя не должны приводить к существенному изменению электропроводности. Однако в литературе есть данные о том, что в зонной структуре соединения  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  основной вклад в уровня, лежащие вблизи уровня Ферми, вносят атомы олова с координацией 3+3,

и что именно эти атомы ответственны за электропроводность. При замещении йода на бром происходит укорочение расстояний олово-олово и, как следствие, изменение локального окружения атомов олова Sn(32) с координацией 3+3. Расстояния Sn(32)-Sn(31) и Sn(32)-Sn(32) становятся короче на 0.05 и 0.08 Å, соответственно. Кроме того, следует принять во внимание тот

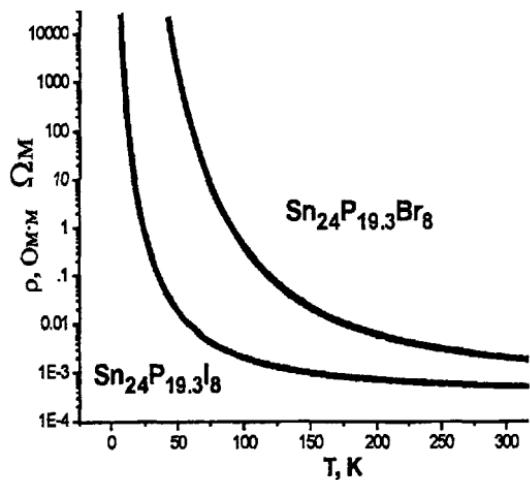


Рисунок 9. Температурная зависимость электросопротивления для  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  и  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.6}\text{Br}_8$

факт, что содержание фосфора в исследуемых соединениях слегка варьируется: 19.3(1) и 19.6(1). Для полианионных клатратов ранее было обнаружено, что небольшие изменения состава могут значительно повлиять на транспортные свойства. Для того, что бы выяснить, как уменьшение расстояний и нестехиометрия по фосфору могут повлиять на электронное строение, нами были изучены резистивные свойства фаз  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  и  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.6}\text{Br}_8$ .

Оба соединения проявляют полупроводниковый тип температурной зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  (рис. 9). Оценочные значения ширины запрещенной зоны, полученные из линеаризации зависимости  $\ln(1/\rho)$  от  $1/T$ , составили 0.03 эВ для  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  и 0.14 эВ для  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.6}\text{Br}_8$ . Данный пример наглядно демонстрирует, что даже очень небольшие "подвижки" в поликатионном каркасе могут существенно повлиять на физические свойства клатратного соединения.

С целью оценить некоторые физические свойства, и, кроме того, проверить, не происходит ли отклонение позиции атомов гостя от центра полиэдрических пустот по аналогии с полианионными клатратами, проведен ряд низкотемпературных рентгеноструктурных экспериментов для  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.6}\text{Br}_8$ . Никаких фазовых переходов не наблюдалось во всем интервале температур 90-293 К, и линейное сжатие оказалось сравнимо с описанным в литературе для полианионных клатратов. Обнаружено также, что при любой температуре структура соединения  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.6}\text{Br}_8$  наилучшим образом описывается моделью с атомами брома, занимающими идеальные позиции в центрах полостей.

Температурная зависимость параметров атомного смещения для всех атомов в структуре  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.6}\text{Br}_8$  приведена на рис. 10. Из рисунка хорошо видно, что все зависимости линейные, и что соответствующий параметр для атома Br2, находящегося в центре тетракайдекаэдра, значительно больше, чем для других атомов. В литературе описана методика оценки температуры Дебая ( $\theta_D$ ) исходя из линейных зависимостей параметров атомного смещения,

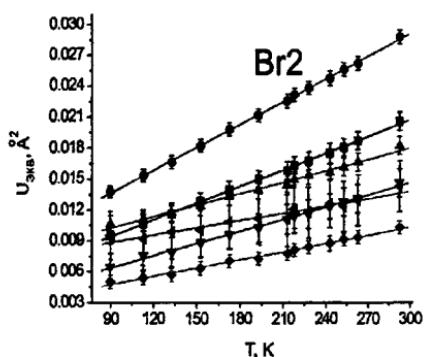


Рисунок 10. Зависимости параметров атомного смещения от температуры для  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.6}\text{Br}_8$

основанная на том, что наклон (первая производная) функции  $\langle u^2 \rangle = f(T)$  выражается как  $3h^2/(4\pi^2 M \theta_D^2 k_B)$ , где  $M$  это средняя атомная масса и  $\langle u^2 \rangle$  – эквивалентный тепловой параметр. Используя это выражение и зависимости, приведенные на рис. 10, мы можем оценить значение  $\theta_D$  как 220 К. Решеточный вклад в теплопроводность выражается как  $\kappa_l = C_v v_s \lambda$ , где  $C_v$  – теплоемкость на единицу объема,  $v_s$  – средняя скорость фононов, и  $\lambda$  – средний свободный пробег фононов. Используя приведенное уравнение и зависимость  $v_s$  от  $\theta_D$ , мы смогли оценить решеточную составляющую теплопроводности как  $\kappa_l = 0.7 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ .

Для  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  изучены температурные зависимости магнитной восприимчивости (рис. 11), теплоемкости (рис. 11), теплопроводности (рис. 4) и коэффициента Зеебека (рис. 12). Как видно из рис. 11, в полях малой напряженности зависимости магнитной восприимчивости от температуры имеют характерную особенность при температурах  $\sim 250$  К. Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  при низких температурах не описывается законом кубов Дебая ( $C = \alpha T^3$ ) в отличие от таковой для фосфидойодида олова-цинка. При высоких температурах зависимость теплоемкости также отклоняется от закона Дюлонга-Пти ( $C = 3Rn$ ), причем максимальное отклонение наблюдается при температуре 250 К, что позволяет предположить, что

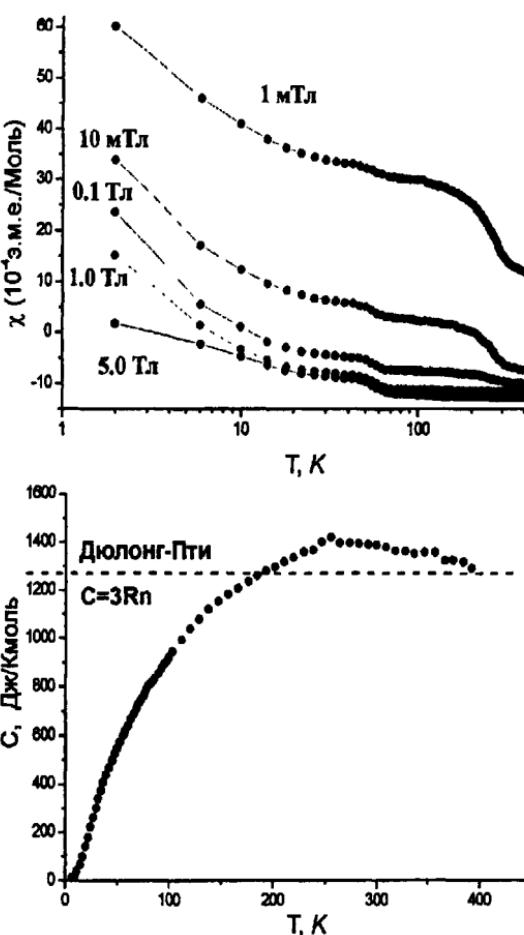


Рисунок 11. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (вверху) и теплоемкости (внизу) для  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$

особенность на кривых магнитной восприимчивости имеет схожую причину. Температурная зависимость теплопроводности имеет типичный для кристаллических тел "колоколобразный" вид, при комнатной температуре теплопроводность достигает значения  $1.0 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , что меньше, чем значение для аморфного  $\text{SiO}_2$ , равное  $1.3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Кроме того, тройной фосфид олова обладает весьма высокими значениями коэффициента Зеебека, сравнимыми с приведенными в литературе для поликатионных клатратов. В частности, значение при 300 К составляет  $S = -150 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ . Соответственно термоэлектрическая добротность при 300 К для  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  оценивается как  $ZT = TS^2/\kappa\rho \approx 0.1$ . Для сравнения, лучшее достигнутое значение  $ZT$  при комнатной температуре для клатратов составляет 0.35 для  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ .

Полученные данные указывают на то, что поликатионные клатраты являются перспективными термоэлектрическими материалами. Термоэлектрическая добротность соединения  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ , являющегося "родоначальником" семейства поликатионных клатратов олова, всего в 3.5 раза меньше (хуже), чем лучшее достигнутое значение добротности для поликатионных клатратов. На основании

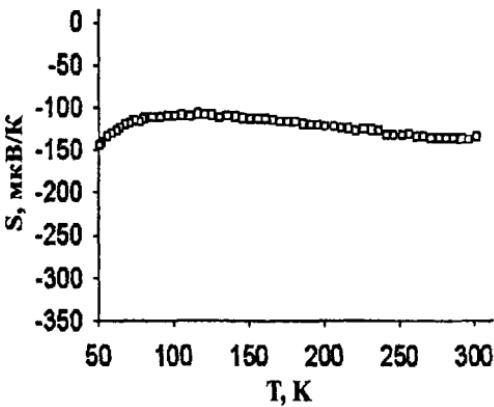


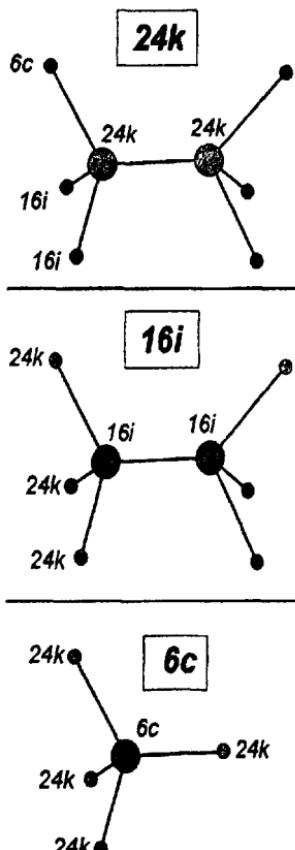
Рисунок 12. Температурная зависимость коэффициента Зеебека для  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$

проделанной работы можно предложить следующие пути оптимизации термоэлектрических свойств поликатионных клатратов: а) модификация каркаса хозяина; б) модификация подрешетки гостя. В первом случае внедрение d-металлов (например, медь или цинк) или замещение фосфора на мышьяк должно увеличить электропроводность соединения и повлиять на коэффициент Зеебека, не оказывая влияния на теплопроводность. Замещения в подрешетке гостя оказывают влияние не только на теплопроводность, но и на строение кратратного каркаса. В частности, для соединений  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{X}_8$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) ширина запрещенной зоны  $E_g$  различается в пять раз (0.03 эВ для  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  и 0.14 эВ для  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.6}\text{Br}_8$ ). В то же время для безвакансионных соединений  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{X}_8$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ), где меньше возможностей для релаксации каркаса, влияние

замещения в подрешетке гостя не столь велико и ширины запрещенных зон  $E_g$  при замене йода на бром различаются менее чем в два раза (0.25 эВ для  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$  и 0.15 эВ для  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{Br}_8$ ).

### Поликатионные клатраты в системе Ge-Te-I

В системе Ge-Te-I нами определены структуры двух соединений  $\text{Ge}_{40.0}\text{Te}_{5.2}\text{I}_8$  и  $\text{Ge}_{37.5}\text{Te}_{8.5}\text{I}_8$ . Оба соединения кристаллизуются в структурном типе клатрата-I - атомы германия и теллура образуют трехмерный положительно заряженный каркас, в пустотах которого располагаются йодил-анионы (рис. 1). В кристаллической структуре соединения  $\text{Ge}_{40.0}\text{Te}_{5.2}\text{I}_8$  атомы теллура совместно с атомами германия заселяют позиции  $6c$  и  $16i$ , в которых находятся соответственно 11% и 28% атомов теллура. При этом позиция  $24k$  заселена не полностью - в ней присутствуют 95.9(9)% атомов германия и 4.1(9)% вакансий. Такое распределение атомов каркаса отражается и в длинах связей - наибольшим расстоянием в каркасе является расстояние между двумя атомами в позициях  $16i$  (2.53 Å), характеризующихся наибольшим содержанием теллура (рис. 13). Расстояния между атомами Ge3 (позиция  $24k$ ) и MI (позиция  $6c$ ) меньше и составляют 2.50-2.51 Å.



Согласно схеме Цинтля каждый атом теллура предоставляет 2 "избыточных" электрона, и общее количество "избыточных" электронов равно  $5.2 \times 2 = 10.4$  электрона. При этом атомам йода требуется 8 электронов, а на 0.8 вакансий требуется  $0.8 \times 4 = 3.2$  электрона. Соответственно, зарядный дисбаланс составляет  $10.4 - (8 + 3.2) = -0.8 \text{ e}$ . Принимая во внимание тот факт, что образование одной вакансии приводит к появлению четырех трехкоординированных атомов германия, формулу соединения можно записать как  $(\text{Ge}^0)_{36.8}(\text{Ge}^-)_{3.2}(\text{Te}^{2+})_{5.2}(\text{I}^-)_8(\text{p}^+)_{0.8}$ . Таким образом, на первый взгляд исследуемое соединение не является электрон-сбалансированной фазой Цинтля. Однако следует учитывать погрешности определения

Рисунок 13. Позиции атомов в структуре клатрата-I

заселенности германия и теллура, отражающиеся в формуле соединения  $\text{Ge}_{40.0(2)}\text{Te}_{5.2(1)}\text{I}_8$ , откуда следует, что состав  $\text{Ge}_{40.2}\text{Te}_{5.2}\text{I}_{0.6}\text{I}_8$ , соответствующий электрон-сбалансированной фазе Цинтля, лежит в пределах ошибок определения.

Для ответа на вопрос о том, является ли исследуемое соединение электрон-сбалансированной фазой Цинтля, необходимы дополнительные исследования. Нами была изучена зависимость магнитной восприимчивости от температуры в полях разной напряженности для  $\text{Ge}_{40.0(2)}\text{Te}_{5.2(1)}\text{I}_8$  (рис. 14). Во всех случаях данное соединение является диамагнитиком, что характерно для фаз Цинтля.

В кристаллической структуре 2-го соединения в системе Ge-Te-I -  $\text{Ge}_{37.4}\text{Te}_{8.6}\text{I}_8$  отсутствуют вакансии в клатратном каркасе, и атомы теллура совместно с атомами германия заселяют все три позиции *6c*, *16i* и *24k* (соответственно 15%, 35% и 9% атомов теллура). Из сравнения двух полученных структур видно, что атомы теллура предпочтительно заселяют позицию *16i*, затем позицию *6c*, а наименьшее содержание теллура наблюдается в позиции *24k*. Как и в случае соединения  $\text{Ge}_{40.0}\text{Te}_{5.2}\text{I}_8$ , наибольшим расстоянием в каркасе является расстояние между двумя атомами в позициях *16i* -  $2.53 \text{ \AA}$ , расстояния между атомами M3 (позиция *24k*) и M1 (позиция *6c*) меньше и составляют  $2.49$ - $2.51 \text{ \AA}$ .

Исходя из схемы Цинтля, формулу соединения можно записать как  $(\text{Ge}^0)_{37.4}(\text{Te}^{2+})_{8.6}(\Gamma)_{9.2}$ , что указывает на то, что это соединение не является электрон-сбалансированной фазой Цинтля. Даже если учитывать погрешности определения заселенности германия и теллура (0.3 атома на формульную единицу для каждого элемента), минимальное количество избыточных электронов равняется  $8.3 \times 2 - 8 = 8.6 \text{ e}^-$ . Предположительно данное соединение должно проявлять свойства, нетипичные для электрон-сбалансированных фаз Цинтля.

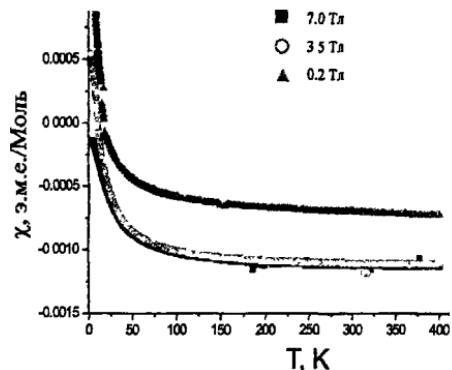


Рисунок 14. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для  $\text{Ge}_{40.0(2)}\text{Te}_{5.2(1)}\text{I}_8$ . (Кривые полученные в полях 7 и 3.5 Тл практически совпадают)

Совокупность данных по синтезу соединений и результаты ДТА позволяют утверждать, что соединение  $\text{Ge}_{40.0}\text{Te}_{5.2}\text{I}_8$  устойчиво вплоть до температуры 537°C, в то время как соединение  $\text{Ge}_{37.4}\text{Te}_{8.6}\text{I}_8$  устойчиво только в интервале температур 537—869°C.

Полученные соединения открывают большие перспективы для синтеза новых поликатионных клатратов на основе других (не олово-пниктогенных) каркасов. Клатратные фазы в системе Ge-Te-I одновременно демонстрируют сразу два пути для прогноза потенциально новых каркасов - это замещение олова на другие элементы 14-й группы (германий, кремний) и замещение пниктогена на теллур, и, возможно, его более легкие аналоги (селен, сера).

## ВЫВОДЫ

1. Синтезировано шесть новых соединений - поликатионных клатратов на основе олова:  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$ ,  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{Br}_8$ ,  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{As}_{22}\text{I}_8$ ,  $\text{Sn}_{20}\text{Zn}_4\text{P}_{21.22}\text{I}_8$ ,  $\text{Sn}_{19.3}\text{Cu}_{4.7}\text{As}_{22}\text{I}_8$  и  $\text{Sn}_{18}\text{Cu}_6\text{As}_{22}\text{I}_8$ . Для прогноза состава этих фаз успешно использован формализм Цинтля.
2. Методом рентгеноструктурного анализа установлено кристаллическое строение новых супрамолекулярных фаз Цинтля. Показано, что изучаемые соединения принадлежат к структурному типу клатрата-I и характеризуются впервые обнаруженным сложным распределением атомов в кратратном каркасе, вызванным различными длинами связей металл-металл и различными координационными требованиями клатратообразующих металлов - Sn, Zn и Si. Методами мёссбауэровской спектроскопии, спектроскопии ЯМР и РФЭС подтверждены структурные характеристики новых фаз и установлены особенности их электронного строения, в частности, показано, что кратратный каркас образован ковалентно-связанными атомами, а атомы-гости ионизированы.
3. Синтезирован твердый раствор  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$  неограниченной протяженности со структурой кратрата-I. Методами РФА и РСА установлена нелинейная зависимость параметра  $a$  кубической элементарной ячейки твердого раствора от степени замещения йода на бром и почти статистическое распределение атомов галогенов по пустотам различного размера в кратратном каркасе, что не наблюдалось для других полупроводниковых кратратов с двумя типами гостей.
4. На основании данных низкотемпературных рентгеноструктурных экспериментов для  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.6}\text{Br}_8$  проведена теоретическая оценка значений температуры Дебая и

теплопроводности. В совокупности с экспериментально определенными физическими свойствами (температурные зависимости магнитной восприимчивости, электросопротивления, теплоемкости, теплопроводности, коэффициента Зеебека) новых поликатионных клатратов это позволило показать применимость концепции "фононное стекло - электронный кристалл" к объектам исследования. В частности выявлено, что поликатионные клатраты обладают аномально низкими значениями теплопроводности при сохранении сравнительно высоких значений электропроводности и коэффициента Зеебека, следовательно, поликатионные клатраты на основе олова являются перспективными термоэлектрическими материалами.

5. Предсказано существование поликатионных клатратов в системе Ge-Te-I. Синтезированы новые соединения  $Ge_{40.0}Te_{5.2}I_8$  и  $Ge_{37.4}Te_{8.6}I_8$ , установлено, что они кристаллизуются в структурном типе клатрата-1. Показано, что  $Ge_{40.0}Te_{5.2}I_8$  обладает характерными для фаз Цинтля диамагнитными свойствами.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ**

1. M. M. Shatruk, K. A. Kovnir, A. V. Shevelkov. Clathrate-I with cationic framework: a new family of Zintl phases. // VI<sup>th</sup> International workshop "High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering". Book of Abstracts. June 24-30, Moscow-St. Petersburg. **2001.** PII-2.
2. K. A. Kovnir, M. M. Shatruk, A. V. Shevelkov. Novel polycationic Zintl phases containing transition metal with the clathrate-I type structure. // VI\* International workshop "High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering". Book of Abstracts. June 24-30, Moscow-St. Petersburg. **2001.** PII-3.
3. К.А. Ковнир, Ю.В. Заикина, Л.Н. Решетова, А.В. Шевельков. Супрамолекулярные поликатионные клатраты, содержащие d-металлы. // П школа-семинар "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения" 2-5 марта, Дубна. **2002.** Сборник тезисов, С. 22.
4. К.А. Ковнир, Л.Н. Решетова, А.В. Шевельков. Новые поликатионные клатраты, содержащие переходные металлы. // Международная конференция студентов и

аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2002". 9-12 апреля, Москва. 2002.

Сборник тезисов, С. 43.

5. L. N. Reshetova, J. V. Zaikina, A. V. Shevelkov, K. A. Kovnir, M. Lindsjo, L. Kloo. Tin Polycationic Clathrates: Interrelationship between Composition and Crystal and Electronic Structure. // Z. Anorg. Allg. Chem. **2002**. Vol. 628, P. 2145.

6. K. A. Kovnir, J. V. Zaikina, A. V. Olenev, L. N. Reshetova, A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, N. Senthikumaran, F. Haarmann, M. Baenitz. Correlations between Crystal Structure and Physical Properties for the  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_{8-x}\text{Br}_x$  Solid Solution with Clathrate-I Type Structure. // IX<sup>th</sup> European Conference On Solid State Chemistry. September 3-6, Stuttgart, Germany. **2003**. Book of Abstracts, P115.

7. К.А. Ковнир, СВ. Коннов, А.И. Баранов, М. Шраер, А.В. Шевельков. Синтез, кристаллическое и электронное строение пникидов олова  $\text{Sn}4Z3$  ( $Z=\text{P, As}$ ). // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2003". 15-18 апреля, Москва. **2003**. Сборник тезисов, С. 64.

8. Ю.В. Заикина, К.А. Ковнир, Л.Н. Решетова, А.В. Шевельков. Супрамолекулярный твердый раствор  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_{8-x}\text{Br}_x$  со структурой клатрата-І: синтез и кристаллическое строение. // III Национальная кристаллохимическая конференция. 19-23 Мая, Черноголовка. **2003**. Сборник тезисов, 2-16.

9. К.А. Ковнир, А.В. Шевельков. Первый пример соединений со структурой клатрата-І, содержащих теллур в поликатионном каркасе. // III Национальная кристаллохимическая конференция. 19-23 Мая, Черноголовка. **2003**. Сборник тезисов, 2-25.

10. А.В. Шевельков, К.А. Ковнир, Л.Н. Решетова, Ю.В. Заикина. Кристаллическое и электронное строение поликатионных клатратов. // III Национальная кристаллохимическая конференция. 19-23 Мая, Черноголовка. **2003**. Сборник тезисов, 2-66.

11. Ю.В. Заикина, К.А. Ковнир, Л.Н. Решетова, А.В. Шевельков. Изучение поликатионного твердого раствора  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_{8-x}\text{Br}_x$  со структурой клатрата-І: поиск новых термоэлектриков. // III школа-семинар "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения" 26-29 сентября, Дубна. **2003**. Сборник тезисов, С. 12.

12. K. A. Kovnir, J. V. Zaikina, L. N. Reshetova, A. V. Olenev, E. V. Dikarev, A. V. Shevelkov. Unusually High Chemical Compressibility of Normally Rigid Type-I Clathrate Framework:

Synthesis and Structural Study of  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$  Solid Solution, the Prospective Thermoelectric Material. // Inorg. Chem. **2004**. Vol. 43, P. 3230.

13. К.А. Ковнир, А.В. Шевельков. Полупроводниковые клатраты: синтез, строение и свойства. // Успехи Химии. **2004**. Т. 73, № 9, С. 999.
14. K. A. Kovnir, M. M. Shatruk, L. N. Reshetova, I. A. Presniakov, A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, F. Haarmann, W. Schnelle, M. Baenitz, Yu. Grin. Novel Zn-Containing Cationic Compounds with the Clathrate-I Structure. // VII- International workshop "High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering". June 20-25, Moscow. **2004**. Book of Abstracts, 0-46.
15. J. V. Zaikina, K. A. Kovnir, L. N. Reshetova, A. V. Shevelkov. Substitution in the Guest Sublattice of  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  with the Aim of Improvement of Thermoelectric Properties. // VII- International workshop "High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering". June 20-25, Moscow. **2004**. Book of Abstracts, **2004**.
16. К.А. Ковнир, Ю.В. Заикина, А.В. Шевельков. Синтез, строение и свойства новых поликатионных клатратов. // IV Всероссийская конференция по химии кластеров. 25-29 августа, Иваново. **2004**. Сборник тезисов, С. 47.

Автор выражает искреннюю благодарность студентке Ю.В. Заикиной, к.х.н. М.М. Шатрук и к.х.н. Л.Н. Решетовой за помощь в выполнении работ по синтезу и интерпретации полученных результатов; к.х.н. А.В. Оленеву и д-ру Е.В. Дикареву (SUNY, Олбани, США) за участие в проведении рентгенодифракционных экспериментов; сн.с. И.А. Преснякову, н.с. Л.В. Яшиной, д-ру Ф. Хаарману (MPI CPfS, Дрезден, Германия) за помощь в съемке спектров и трактовке полученных результатов; д-ру В. Шнелле и д-ру М. Баеницу (MPI CPfS, Дрезден, Германия) за помощь в выполнении исследований физических свойств; Ю.В. Коленько, А.М. Алексеевой, П.Е. Чижову, М. Байтингеру (MPI CPfS, Дрезден, Германия) за моральную поддержку. Часть работы была выполнена в сотрудничестве с проф. Ю.Н. Гринем (MPI CPfS, Дрезден, Германия), которому автор очень признателен. Особую признательность и благодарность автор выражает руководителю диссертационной работы проф. А.В. Шевелькову за всестороннюю помощь, поддержку и внимательное отношение к работе.

Издательство 0 0 0 "МАКС Пресс".

Лицензия ИД № 00510 от 01.12.99 г.

Подписано к печати 12.10.2004 г.

Формат 60x90 1/16. Усл.печл. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ 1043.

Тел. 939-3890, 939-3891, 928-1042. Тел./факс 939-3891.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В.Ломоносова.  
2-й учебный корпус, 627 к.

��22330

РНБ Русский фонд

2005-4  
21600