

УДК 546.02:54-19

^{1,2}Мельниченко Н.О., к.х.н., доц.**ТВЕРДІ РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ КЛАТРАТУ І ТИПУ $Ba_8Ge_{43}[\]_3$ ([] – ВАКАНСІЯ) З ПЕРЕХІДНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ**¹Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного
вул. Гвардійська, 32, 79012, м. Львів, Україна²Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: nataliya.melnychenko@univie.ac.at

Нагромадження експериментальних даних про склад, структуру та властивості інтерметалідів дає можливість проводити цілеспрямований пошук та прогнозування нових сполук з наперед заданим комплексом характеристик. Джерелом матеріалів із цінними властивостями є сплави на основі перехідних металів з кремнієм та германієм. Особливу увагу у галузі термоелектрики привертають, зокрема, клатратні неорганічні матеріали. Кристалічна решітка цих сполук представляє собою упорядковану систему сфероїдальних кластерів з атомів напівпровідникового елемента (Si, Ge) [1, 2], які утворюють каркас. Частина атомів каркасу (Si, Ge) може замінюватися атомами металів, що суттєво змінює властивості кристала. З іншого боку, у середині кластерних сфероїдів може поміщатися атом іншого сорту, який стабілізуючи напівпровідникові підґратки впливає на властивості клатратного кристала. Отже, з'являються два шляхи отримання напівпровідникових клатратів із заданими властивостями: по-перше, підбір інкапсульованого атома і, по-друге, легування напівпровідникової ґратки - господаря. Ці два способи можуть комбінуватися, що відкриває широкі можливості для отримання нових матеріалів.

Методика експерименту

Зразки на основі клатрату І типу $Ba_8Ge_{43}[\]_3$ ([] - вакансія) з перехідними металами Mn, Fe, Co, Cu, Pd, Ir, Pt, Au [3-7] були виготовлені методом дугової плавки (втрата ваги менше 0,1%) з вольфрамовим

електродом і мідним водо-охолоджуваним подом з використанням як гетеру пористого титану в атмосфері аргону. Мінімальна чистота елементів складала 99,9 % по масі. Сплави гомогенізувались у вакуумованих кварцових ампулах протягом 7 днів за 800°C, після чого загартовувались у холодній воді.

Цим методом неможливо було синтезувати сплави з Cd і Zn (більша частина цих металів випаровується під час плавлення у дуговій пічці). Тому нами була розроблена методика ампульного синтезу [8, 9], яка складалась з двох етапів. На першому етапі методом дугової плавки сплавлялись розраховані кількості Ba і Ge зразків $Ba_8M_xGe_{46-x}$ (M = Zn, Cd). На другому етапі сплави Ba – Ge разом з Zn (Cd) запаювались у вакуумовані кварцові ампули з подальшим поступовим нагріванням ампул до 1000°C. Зразки в ампулах гомогенізувались 2-3 години, поступово охолоджувались до температури 800°C, відпалювались 5-10 днів, після чого загартовувались у холодній воді.

Для синтезу зразків $Ba_8Hg_xGe_{46-x-y}[\]_x$ спочатку синтезувався порошок бінарної сполуки Ba_7Hg_{31} (з чистих металів в ампулі при кімнатній температурі), який у подальшому пресувався з відповідними кількостями суміші « $Ba_8Ge_{38} + Ge$ ». Зразки у вигляді пресованих таблеток поступово нагрівались до 800°C (зі швидкістю 50 °C/добу) і відпалювались протягом 5-7 днів. В результаті синтезу було отримано зразки клатрату І типу з ртуттю.

Для аналізу компонентів складу синтезованих зразків використовувався рентгенівський фазовий та структурний аналізи. Порошкові дифрактограми

одержувалися за допомогою камери Guinier-Huber Image Plate System з $\text{Cu K}\alpha_1$ випромінюванням ($8^\circ < 2\theta < 100^\circ$). Точні параметри решітки були розраховані методом найменших квадратів з використанням Ge в якості внутрішнього стандарту ($a_{\text{Ge}} = 0,5657906$ нм). Кількісне та якісне уточнення рентгенівських даних порошкових дифрактограм були виконані за допомогою програми FullProf [10]. Монокристалні дослідження проводились за допомогою гоніометра AXS-CADDS, дифрактометру Nonius Карра (графітовий монохроматор, $\text{Mo K}\alpha$ випромінювання ($\lambda = 0,071073$ нм)) та за допомогою програм DENZO [11], SHELXL-97 [12]. Фазовий та хімічний склад зразків контролювали сканувальними електронними мікроскопами Carl Zeiss DSM 962 та Zeiss Supra 55 VP.

Результати та обговорення

У роботах [13, 14] представлено результати розрахунків кристалічної структури бінарного клатрату $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}[\]_3$. Сполука кристалізується у структурному типі $\text{K}_4\text{Ge}_{23-x}$, (просторова група $\text{Pm}\bar{3}n$, $a = 1,06565(2)$ нм) з наступними координатами: атоми Ba займають дві позиції $2a$ (0 0 0) та $6d$ ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ 0), які повністю зайняті. Атоми Ge розташовані у трьох позиціях: Ge1 в $6c$ ($\frac{1}{4}$ 0 $\frac{1}{2}$), з зайнятістю 0,488(9) (0,412 цієї позиції складає вакансія (\square)); Ge2 в $16i$ (x x x), де $x = 0,18364(6)$ з повною зайнятістю, та Ge3 в $24k$ ((0 y z) де $y = 0,3196(1)$, $z = 0,1213(1)$) [14]. За деякими даними, позиція $24k$ може розщеплюватись на дві частково зайняті: Ge31 (0 0,3073(3) 0,1124(3)), зайнятість 0,505(4), та Ge32 (0 0,3332(3) 0,1314(3)), зайнятість 0,495(4). Сумарна зайнятість розщепленої позиції $24k$ $\text{Ge31} + \text{Ge32} = 1,000(4)$ [13]. При розрахунках кристалічної структури потрібних клатратів I типу ми використовували обидві моделі.

У роботі [15] автори представили результати розрахунків кристалічної структури бінарного клатрату $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$ у впорядкованому варіанті (без вакансій і з повною зайнятістю позицій), збільшивши елементарну комірку вдвічі. У жодному з

потрійних клатратів нами не було виявлено додаткових рефлексів, притаманних для цієї надструктури, тому за основу ми використовували дані, представлені у роботах [13, 14].

Аналізуючи дифракційні дані потрібних клатратів, було визначено, що великі атоми Ba1 і Ba2, аналогічно до бінарного клатрату, розташовані в позиціях $2a$ (0 0 0) і $6c$ ($\frac{1}{4}$ 0 $\frac{1}{2}$), із зайнятістю 1,00(1). При зміні вмісту третього компоненту у структурі, розподіл електронної густини для позиції $16i$ (x x x) є незмінним. Отже, ця позиція, аналогічно бінарному клатрату, повністю зайнята атомами Ge1. Число електронів у позиції $6d$ зростає із збільшенням вмісту третього компоненту. Тому було прийнято, що атоми перехідних елементів займають саме цю позицію. Наступним питанням було таке: яким чином визначити кількість Ge, вміст атомів перехідного елементу і величину вакансії у положенні $6d$. Оскільки неможливо розрахувати вміст трьох змінних у одній позиції, було прийнято рішення зафіксувати вміст перехідного металу згідно із даними мікропробного аналізу. Після чого уточнявся вміст Ge в цій позиції, що автоматично призводить до визначення значення величини вакансії.

У бінарному клатраті $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}[\]_3$ позиція $6d$ зайнята лише наполовину ($\sim 50\%$) атомами Ge, другу половину складає вакансія. Включення у бінарну структуру $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}[\]_3$ (\square – вакансія) третього компонента (M) може відбуватися за 2 моделями. Модель А: атоми M заміщують атоми Германію у структурі ($\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{43-x}[\]_y$, $y = 3$), тобто у структурі, незалежно від вмісту третього компоненту, у позиції $6d$ залишається вакансія. Модель В: атоми M спочатку заповнюють вакансії у позиції $6d$, після чого заміщують атоми Германію.

Як видно з рисунку 1, у досліджуваних твердих розчинах клатрату I типу з перехідними елементами відбувається одночасне включення атомів M у пустоти і заміщення ними атомів Ge. Отже, експериментальні дані займають проміжне положення між двома можливими моделями.

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики твердих розчинів на основі клатрату і типу $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}[\]_3$ для складів з максимальним вмістом перехідного елемента.

Вихідний склад сплавів	Прийнятий склад після мікроаналізу і розрахунку структури	Параметри комірки, <i>a</i> , нм	Ge2 в 16i (<i>x x x</i>)	Ge3 в 24k (<i>0 y z</i>)	Літер.
$\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$	$\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}[\]_3$	1,06565(2)			13,14
$\text{Ba}_8\text{Mn}_2\text{Ge}_{44}$	$\text{Ba}_8\text{Mn}_{1,0}\text{Ge}_{42,5}[\]_{2,5}$	1,06662(6)			3, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Fe}_2\text{Ge}_{44}$	$\text{Ba}_8\text{Fe}_{0,5}\text{Ge}_{42,75}[\]_{2,75}$	1,06672(3)			3, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Co}_3\text{Ge}_{43}$	$\text{Ba}_8\text{Co}_{2,6}\text{Ge}_{41,7}[\]_{1,7}$	1,06785(5)			3, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Ni}_6\text{Ge}_{42}$	$\text{Ba}_8\text{Ni}_{3,5}\text{Ge}_{42,1}[\]_{0,4}$	1,0680(1)			16
$\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$	$\text{Ba}_8\text{Cu}_{6,0}\text{Ge}_{40,0}[\]_{0,0}$	1,06903(2)	0,18315(2)	0,11961(3); 0,31477(3)	4, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Ge}_{38}$	$\text{Ba}_8\text{Zn}_{7,7}\text{Ge}_{38,3}[\]_{0,0}$	1,07678(2)	0,18376(2)	0,11756(3); 0,30927(3)	8, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Pd}_4\text{Ge}_{42}$	$\text{Ba}_8\text{Pd}_{3,8}\text{Ge}_{42,2}[\]_{0,0}$	1,0774(2)	0,18344(3)	0,11969(5); 0,3122(1)	5, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Ag}_5\text{Ge}_{41}$	$\text{Ba}_8\text{Ag}_{4,8}\text{Ge}_{41,2}[\]_{0,0}$	1,0843(1)	0,1826(6)	0,1160(7); 0,3074(3)	17, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Ge}_{38}$	$\text{Ba}_8\text{Cd}_{7,6}\text{Ge}_{38,4}[\]_{0,0}$	1,09499(3)	0,18355(1)	0,11523(7); 0,30343(8)	9, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Ir}_2\text{Ge}_{44}$	$\text{Ba}_8\text{Ir}_{0,4}\text{Ge}_{43,0}[\]_{2,6}$	1,06702(3)			18, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Pt}_{3,5}\text{Ge}_{42,5}$	$\text{Ba}_8\text{Pt}_{3,3}\text{Ge}_{41,6}[\]_{1,1}$	1,07470(2)	0,18300(8)	0,1212(1); 0,3135(1)	6, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Ge}_{40}$	$\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Ge}_{40,0}[\]_{0,0}$	1,7979(1)	0,1828(2)	0,1171(3); 0,3092(3)	7, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Hg}_8\text{Ge}_{38}$	$\text{Ba}_8\text{Hg}_7\text{Ge}_{39}[\]_{0,0}$	1,0947(4)			наші дані

[†]Розрахунок структури методом монокристалу

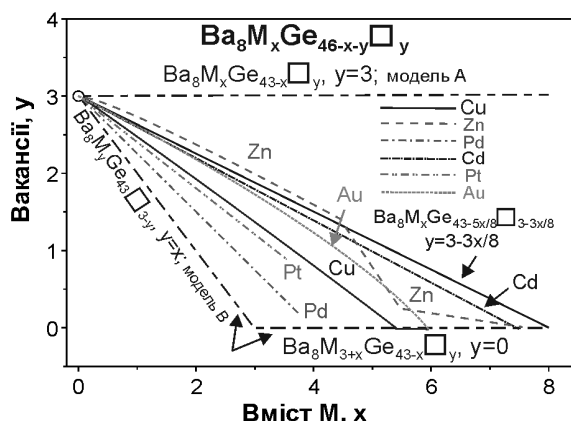


Рис. 1. Зміна величини вакансії в залежності від вмісту третього компонента у структурі $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$.

Під час розрахунків кристалічної структури клатратів і методом монокристалу, і методом порошку, ми отримали великі значення анізотропії електронної густини у двох випадках: Ba2 у положенні 6с (що зумовлено великим розміром атомів) та атомів Ge3 у положенні 24k (особливо для зразків з невеликим вмістом перехідного елемента). Електронна густина станів позиції 24k приймає форму еліпсоїда, який значно витягнутий вздовж напрямку Ge1 – Ge3. При розрахунках кристалічної структури зразків за моделлю з розщепленням позиції на дві частково зайняті (зайн. Ge31 + зайн. Ge32 = 1,0) фактор розбіжності і залишкові

концентрації електронів досліджуваних клатратів зменшуються на кілька відсотків. Експериментально було доведено, що при збільшенні вмісту перехідного елемента у структурі клатрату І типу дві розщеплені позиції сходяться в одну. Узагальнюючі дані дослідження структур потрійних клатратів, для складів з максимальним вмістом перехідного елемента представлені у табл. 1.

Досліджуючи тверді розчини $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$ з перехідними елементами, та аналізуючи літературні дані, було встановлено, що при збільшенні порядкового номеру елемента у періоді збільшується його розчинність у клатраті І типу (рис. 2).

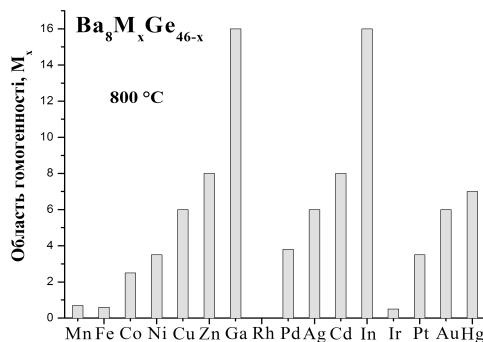


Рис. 2. Области гомогенності твердих розчинів $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x}$.

Список використаних джерел

1. Nolas G.S., Weakley T.J., Cohn J.L., Sharma R. Structural properties and thermal Conductivity of crystalline Ge clathrates // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – P. 3845.
2. Fukuoka H., Kiyoto J., Yamanaka S. Superconductivity of metal deficient silicon clathrate compounds, $Ba_{8-x}Si_{46}$ ($0 < x < or = 1.4$). // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2004. – V. 65 (2-3). – P. 333-336.
3. Grytsiv A., Melnychenko–Koblyuk N., Nasir N. et al. Formation of clathrates Ba–M–Ge (M = Mn, Fe, Co) // *Intern. J. Mat. Res.* – 2009. – V. 100 (2). – P. 189-202.
4. Melnychenko–Koblyuk N., Grytsiv A., Rogl P. et al. The clathrate $Ba_8Cu_xGe_{46-x-y}[]_y$: Phase equilibria and crystal structure. // *J. Solid State Chem.* – 2009. – V. 182 (7). – P. 1754-1760.
5. Melnychenko–Koblyuk N., Grytsiv A., Rogl P. et al. Clathrate formation in the Ba–Pd–Ge system: Phase equilibria, crystal structure, and physical properties // *Phys. Rev. B – Cond. Mat.* – 2007. – V. 76 (14). – P. 144118-(1-11).
6. Melnychenko–Koblyuk N., Grytsiv A., Rogl P. et al. Structure and physical properties of type-I clathrate solid solution $Ba_8Pt_xGe_{46-x-y}[]_y$ ($[]$ – vacancy) // *Phys. Rev. B – Cond. Mat.* – 2007. – V. 76 (19). – P. 195124-(1-7).
7. Zeiringer I., Melnychenko–Koblyuk N., Grytsiv A. et al. Phase Equilibria, Crystal Chemistry and Physical Properties of Au–Ba–Ge Clathrates // *J. Phase Equilibria & Diffusion.* – 2011. – V. 32 (2). – P. 115-127.
8. Melnychenko–Koblyuk N., Grytsiv A., Fornasari L. et al. Ternary clathrates Ba–Zn–Ge: Phase equilibria, crystal chemistry and physical properties // *J. Phys. Cond. Mat.* – 2007. – V. 19 (21). – P. 216223-(1-26).
9. Melnychenko–Koblyuk N., Grytsiv A., Berger S. et al. Ternary clathrates Ba–Cd–Ge: Phase equilibria, crystal chemistry and physical properties // *J. Phys. Cond. Mat.* – 2007. – V. 19 (4). – P. 046203-(1-23).
10. Roisnel T., Rodriguez–Carvajal J. WinPlot: A Windows tool for Powder Diff. Pattern Analysis // *Mat. Sci. Forum.* – 2001. – V. 118. – P. 378–381.
11. Nonius Kappa CCD Program Paskage COLLECT, DENZO, SCALEPACK, SORTAV (The Netherlands: Nonius Delft). – 1998.
12. Sheldrick G.M. SHELXL–97, Program for Crystal Structure Refinement. (Germany: University of Gottingen), Windows version by McArdle, Natl. Univ. Ireland, Galway). – 1997.
13. Carrillo-Cabrera W., Curda J., von Schnering H.G. et al. Crystal Structure of the Defect Clathrate – I, Ba_8Ge_{43} // *Z. Kristal.* – New Cryst. Structur. – 2000. – V. 215. – P. 321-322.
14. Fukuoka H., Kiyoto J., Yamanaka S. Superconductivity and crystal structure of the solid solutions of $Ba_{8-x}Si_{46}$ // *J. Solid State Chem.* – 2003. – V. 175(2). – P. 237-244.
15. Carrillo-Cabrera W., Budnyk S., Prots Y. et al. Ba_8Ge_{43} revisited: a 2aSuperstructure of the Clathrate – I Type with Full Vacancy Ordering // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2004. – V. 630. – P. 2267-2276.
16. Nguyen L.T.K., Aydemir U., Baitinger M. et al. Atomic ordering and thermoelectric properties of the n-type clathrate $Ba_8Ni_{3.5}Ge_{42.1}[]_{0.4}$ // *J. Electron. Mat.* – 2010. – V. 39(9). – P. 1386-1389.
17. Zeiringer I., Chen M, Bednar I. et al. Phase equilibria, crystal chemistry, electronic structure and physical properties of Ag–Ba–Ge clathrates. // *Acta Mat.* – 2011. – V. 59. – P. 2368-2384.
18. Falmbigl M., Grytsiv A., Rogl P., Giester G. Clathrate formation in the systems Ba–Ir–Ge and Ba–{Rh, Ir}–Si: Crystal chemistry and phase relations // *Intermetal.* – 2013. – V. 36. – P. 61-72.

Стаття надійшла до редакції: 23.10.2013

SOLID SOLUTION BASED CLATHRATE $Ba_8Ge_{43}[]_3$ ($[]$ - VACANCY) WITH TRANSITION ELEMENTS

Melnychenko N.

In the paper present results of analysis formation of solid solution based clathrate type I $Ba_8Ge_{43}[]_3$ ($[]$ – vacancy) with transition elements. Presented by features of the crystal structure of samples from the region of existence solid solutions $Ba_8M_xGe_{46-x-y}[]_y$ (M - transition elements, $[]$ vacancy). The analysis and comparison of literature data.