

Твердые растворы со структурой клатрата-1 в системах Sn-As-P-I и Sn-In-As-I¹

Кельм Е.А., Заикина Ю.В., Шевельков А.В.*

**- студент 3-го курса*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: kelm87@yandex.ru

Клатратами называют соединения, имеющие особенную трёхмерную структуру: каркас хозяина, в полостях которого находятся частицы (атомы, молекулы или ионы) гостя. В силу такого строения полупроводниковые клатраты могут быть перспективными веществами для создания термоэлектрических материалов. Варьировать термоэлектрические свойства таких соединений можно, вводя различные заместители в подструктуры хозяина и гостя, влияя тем самым на теплопроводность и электропроводность – основные характеристики термоэлектрика.

В настоящее время в системах Sn-P-I и Sn-As-I известно 2 клатрата: $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{I}_8$ и $\text{Sn}_{20,5}\text{As}_{22}\text{I}_8$, с разными значениями электропроводности и теплопроводности, а также немного различающиеся по своей структуре ($\text{Sn}_{20,5}\text{As}_{22}\text{I}_8$ обладает сверхструктурой, реализующейся за счет удвоения кубической параметра элементарной ячейки).

Целью данной работы являлось исследование изменения кристаллической структуры и физических свойств клатратов в системе Sn-As-P-I, так как предполагается, что совмещение атомов фосфора и мышьяка в каркасе повысит термоэлектрическую добротность таких соединений, а также исследование замещения олова на индий в клатрате $\text{Sn}_{20,5}\text{As}_{22}\text{I}_8$, с целью оптимизации электропроводности.

В ходе работы проведен 2-х стадийный ампульный синтез составов $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3-x}\text{As}_x\text{I}_8$ (x изменяется от 2 до 16 с шагом 2). Рентгенофазовый анализ образцов показал, что до состава x=12 получены клатраты, изоструктурные исходному фосфоидиду (параметр элементарной ячейки при увеличении x увеличивается), что указывает на существование твердого раствора $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3-x}\text{As}_x\text{I}_8$, с $x \leq 12$. Рентгеноструктурный анализ кристаллов, отобранных из образцов различных составов, показал, что мышьяк почти равномерно распределен по позициям фосфора в каркасе. Предложено объяснение полученным зависимостям. Установлено, что в системе Sn-In-As-I происходит замещение олова на индий, граница которого пока не определена. Решение кристаллической структуры клатрата позволило определить его состав $\text{Sn}_{14}\text{In}_{9,5}\text{As}_{21,3}\text{I}_8$, который согласуется с концепцией Цинтля. Показано, что $\text{Sn}_{14}\text{In}_{9,5}\text{As}_{21,3}\text{I}_8$ имеет структуру клатрата-1 и изоструктурен $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{I}_8$.

¹ Работа поддержана грантом РФФИ 06-03-32183