

**Пилипенко Кирилл Сергеевич**

**Термодинамические свойства клатратов и клатратоподобных соединений в температурной области 2 – 300 К**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук



Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского».

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук  
**Митрошенков Николай Васильевич**

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор  
**Новиков Владимир Васильевич**

Официальные оппоненты: **Марков Олег Иванович**,  
доктор физико-математических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева»,  
заведующий кафедрой экспериментальной и теоретической физики

**Петров Николай Иванович**,  
кандидат физико-математических наук,  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,  
доцент кафедры физики

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Защита состоится «11» октября 2023 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.331.06, созданного на базе ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» по адресу: 248000, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайтах <https://bmstu.ru/>, <https://kf.bmstu.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
24.2.331.06  
канд. техн. наук, доцент



Лоскутов Сергей Александрович

## Общая характеристика работы

В настоящее время очень остро стоит вопрос поиска возобновляемых источников энергии. Так называемые неорганические клатраты и клатратоподобные соединения являются весьма многообещающими материалами для решения этих насущных проблем. Интерес к ним обусловлен большим разнообразием их свойств и всё более широкими возможностями практического применения. Одним из перспективных направлений исследований клатратов является разработка разного рода термоэлектрических преобразователей, принцип работы которых основан на эффекте Зеебека, а также на эффекте Пельтье. Основной проблемой при разработке термоэлектрических приборов является повышение их эффективности, и главную роль здесь играет создание термоэлектрического материала с высокой добротностью. Такой материал должен обладать высокой электропроводностью и плохо проводить тепло.

**Актуальность темы.** Термин «клатрат» происходит от латинского *clathratus* и означает «обрешеченный, закрытый решёткой». Этот термин, введённый Пауэллом в 1948 году, относится к гидратам и аналогичным веществам, трёхмерная структура которых имеет матрицу-хозяина, обеспечивающую высокие значения электропроводности, а также атомов-гостей, которые удерживаются силами Ван-дер-Ваальса или слабым электростатическим взаимодействием в полостях хозяина. Известно несколько типов структур клатрата, однако, несмотря на их многообразие, общей особенностью клатратов является неспособность структуры хозяина сохранять стабильность в отсутствие атомов-гостей.

Некоторые клатраты и клатратоподобные соединения могут быть использованы в приборах для конверсии отработанного тепла, для преобразования солнечной энергии, в криогенном охлаждении, в фотогальванике, в оптоэлектронике, а также в литий-ионных аккумуляторах.

Изучение термодинамических свойств клатратов и клатратоподобных соединений при низких температурах является **актуальным**, так как именно в этом диапазоне температур возможно определение их физических параметров, таких как коэффициент Зоммерфельда, характеристические температуры Дебая и Эйнштейна, необходимых для анализа и прогнозирования свойств клатратов в широком температурном интервале, в том числе и при повышенных температурах.

Некоторые из йодосодержащих клатратов I-го типа уже были исследованы ранее. Например, детальное рассмотрение кристаллической структуры клатрата  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{I}_8$  показывает, что при низком содержании индия образуется «сверхструктура».

Неорганические клатраты VII-го типа могут существовать в двух структурных формах. Одна из таких форм — так называемый «правильный» клатрат, например,  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$ , тогда как  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$ ,  $\text{BaCu}_2\text{P}_4$  и  $\text{EuNi}_2\text{P}_4$  представляют собой своеобразные искажённые клатраты VII-го типа. В кристаллической структуре

обоих типов есть только один тип 24-вершинных многогранников. В  $BaNi_2P_4$  он имеет вид усечённого кубооктаэдра, а в остальных трёх клатратах имеет вид искажённого, закрученного многогранника, называемого *полиэдром Кельвина*.

Клатраты и клатратоподобные соединения, содержащие парамагнитные ионы, обладают уникальной фононной подсистемой. Было обнаружено, что атом европия имеет наибольший параметр атомного смещения с ярко выраженной анизотропией. Это связано с тем, что полость, в которой находится атом европия, имеет удлинённую форму вдоль направления «с» элементарной ячейки. Наличие редкоземельного иона  $Eu^{2+}$  и парамагнитного иона  $Ni^{2+}$  позволяет ожидать проявления аномальных магнитных свойств соединений  $EuNi_2P_4$  и  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  при низких температурах. Ранее был сделан вывод, что система магнитных моментов ионов  $Eu^{2+}$  в клатрате  $EuNi_2P_4$  переходит в антиферромагнитное состояние при температуре ниже  $T_N = 15$  К. В клатратоподобном соединении  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  происходит переход в ферромагнитное упорядоченное состояние ( $T_C = 17,3$  К).

В совокупности эти свойства делают клатраты и клатратоподобные соединения интересными объектами для изучения их термоэлектрического потенциала и оптимизации термоэлектрической добротности за счет легирования.

**Степень разработанности темы.** Использование совместного анализа calorиметрических данных теплоёмкости и теплового расширения по методу Дебая-Эйнштейна хорошо себя показывает при исследовании множества поликристаллических образцов.

Термодинамические свойства клатрата  $Sn_{24}P_{19,3}I_8$  уже были исследованы ранее. Однако имеются доказательства того, что фононный спектр клатратов является более сложным, чем предполагалось. В частности, не был учтён вклад неупорядоченности в катионном каркасе в общую теплоёмкость, который проявляется при самых низких температурах.

Также были исследованы термодинамические свойства клатрата  $EuNi_2P_4$ . Была получена температурная зависимость теплоёмкости этого клатрата, на которой отслеживались три аномалии, свидетельствующие о фазовых превращениях, одна из которых характеризует переход в магнитоупорядоченное состояние. Однако полученная зависимость требует более детального рассмотрения.

**Целью** настоящей работы является экспериментальное выявление закономерностей температурных изменений теплоёмкости клатратов различных типов, а также клатратоподобных соединений при низких температурах, установление природы особенностей исследуемых температурных зависимостей.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Экспериментально определить величины теплоёмкости поликристаллических образцов клатратов  $Sn_{24}P_{19,4}Br_8$ ,  $Sn_{24}P_{19,2}I_8$ ,  $Sn_{20}Zn_4P_{20,8}I_8$ ,  $Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$ ,  $Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$ ,  $SrNi_2P_4$ ,  $BaNi_2P_4$ ,  $EuNi_2P_4$  и  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  при температурах 2 – 300 К; выявить аномалии температурных зависимостей.

2. Выделить и проанализировать фононный, электронный и магнитный вклады, а также вклад двухуровневых систем в теплоёмкость изучаемых клатратов и клатратоподобного соединения; сопоставить характеристики фононного спектра и динамики решётки исследуемых клатратов.
3. Проанализировать экспериментальные зависимости тепловых свойств клатратов в приближении Дебая-Эйнштейна, установить закономерности изменений параметров модели в зависимости от структуры и состава клатратов.
4. Проанализировать влияние состава и кристаллической структуры клатратов на их термодинамические свойства.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые экспериментально и теоретически исследованы температурные зависимости теплоёмкости клатратов  $Sn_{24}P_{19,4}Br_8$ ,  $Sn_{24}P_{19,2}I_8$ ,  $Sn_{20}Zn_4P_{20,8}I_8$ ,  $Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$ ,  $Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$ ,  $SrNi_2P_4$ ,  $BaNi_2P_4$ ,  $EuNi_2P_4$  и клатратоподобного соединения  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  в области 2 – 300 К.
2. Выявлены и проанализированы особенности изменения термодинамических характеристик клатратов и клатратоподобных соединений в широкой низкотемпературной области, включающей интервалы фазовых превращений.
3. Впервые установлено наличие аномалий температурных зависимостей теплоёмкости изучаемых клатратов, а также клатратоподобного соединения, установлена природа этих аномалий (магнитные, структурные превращения, неупорядоченность кристаллической структуры, двухуровневые системы, ангармонизм).

**Теоретическая и практическая значимость работы** заключается в следующем:

- полученные в настоящей работе термодинамические характеристики клатратов  $Sn_{24}P_{19,4}Br_8$ ,  $Sn_{24}P_{19,2}I_8$ ,  $Sn_{20}Zn_4P_{20,8}I_8$ ,  $Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$ ,  $Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$ ,  $SrNi_2P_4$ ,  $BaNi_2P_4$ ,  $EuNi_2P_4$  и  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  при температурах 2 – 300 К могут быть использованы в различных физико-химических расчётах, войдут в справочную литературу;
- получивший в ходе исследования дальнейшее развитие подход для анализа калориметрических данных, основанный на модели Дебая-Эйнштейна с учётом ангармонизма и влияния сферически несимметричного окружения гостевых атомов, позволяющий адекватно определять характеристики фононных подсистем веществ, найдёт применение при проведении исследований термодинамических свойств веществ различных классов при низких температурах;
- температурные зависимости теплоёмкости клатратов, изученные в настоящей работе, будут использованы при разработке приборов на основе клатратов и клатратоподобных соединений.

**Методология и методы исследования.** При выполнении диссертационной работы выполнены измерения теплоёмкости клатратов  $Sn_{24}P_{19,4}Br_8$ ,  $Sn_{24}P_{19,2}I_8$ ,  $Sn_{20}Zn_4P_{20,8}I_8$ ,  $Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$ ,  $Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$ ,  $SrNi_2P_4$ ,  $BaNi_2P_4$ ,  $EuNi_2P_4$  и  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  в интервале температур 2 – 300 К. Метод измерения — абсолютный адиабатический с периодическим нагревом. Анализ полученных температурных зависимостей выполнен с привлечением модели Дебая-Эйнштейна, теории двухуровневых систем, с учётом влияния неупорядоченности структуры клатратов и ангармонизма колебаний решётки.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Экспериментальные температурные зависимости теплоёмкости  $C_P(T)$  клатратов  $Sn_{24}P_{19,4}Br_8$ ,  $Sn_{24}P_{19,2}I_8$ ,  $Sn_{20}Zn_4P_{20,8}I_8$ ,  $Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$ ,  $Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$ ,  $SrNi_2P_4$ ,  $BaNi_2P_4$ ,  $EuNi_2P_4$  и клатратоподобного соединения  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  в области температур 2 – 300 К.
2. Результаты анализа температурных зависимостей теплоёмкости изучаемых веществ в модели Дебая-Эйнштейна, величины характеристических температур Дебая, Эйнштейна, выявленные закономерности изменений параметров модели с изменением состава подсистемы атомов-гостей, а также матрицы-хозяина клатратов.
3. Выявленные аномалии зависимости  $C_P(T)$  клатратов, установленная природа этих аномалий (колебания двухуровневых систем, ангармонизм, неупорядоченность кристаллической структуры).

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается высоким качеством образцов, применением современных методов исследования и анализа, соответствием ряда полученных физических характеристик настоящей работы данным исследований зарубежных и отечественных авторов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях:

1. VIII Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твёрдого тела -2018» (Беларусь, г. Минск, 2018 г.);
2. «3-rd International Conference on Applied Physics» (London, UK, 2018);
3. XVII Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения» (ISCTA 2021) Санкт-Петербург, Россия;
4. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (Россия, г. Москва, 2022 г.)

**Личный вклад.** Соискатель принимал непосредственное участие в проведении эксперимента по измерению теплоёмкости изучаемых клатратов, в проведении анализа калориметрических данных. Лично соискателем выполнены расчёты термодинамических характеристик клатратов, проанализированы выявленные закономерности, сформулированы основные результаты и выводы работы, представлены результаты работы на научных конференциях.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 научных изданиях, 6 из которых изданы в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 4 — в тезисах докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и приложения. Полный объем диссертации составляет **123** страницы текста, включая **51** рисунок и **37** таблиц. Список литературы содержит **101** наименование.

## Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, приводится краткий обзор научной литературы по физическим свойствам клатратов, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна, практическая значимость и апробация проведённого исследования.

**Первая глава** посвящена описанию свойств известных неорганических клатратов и клатратоподобных соединений. В ней рассмотрены структурные особенности, температурные зависимости теплоёмкости, термодинамические, электрические, термоэлектрические и магнитные свойства клатратов I, II, VII-го типа и некоторых клатратоподобных соединений.

Основой ячеистой структуры неорганических клатратов являются атомы 14 группы периодической таблицы, такие как Si, Ge и Sn. Чаще всего ячейки имеют форму правильного многогранника. Наименьшим и наиболее часто встречающимся многогранником в клатратах является правильный додекаэдр, составленный из 12-ти пятиугольных граней  $5^{12}$ . Последующее увеличение размера многогранника обеспечивается добавлением 2 ( $5^{12}6^2$ ), 3 ( $5^{12}6^3$ ), 4 ( $5^{12}6^4$ ) или 8 ( $5^{12}6^8$ ) шестиугольных граней.

Кристаллическая структура клатратов I-го типа состоит из двух типов многогранников: малых пятиугольных додекаэдров  $5^{12}$  и больших 14-гранных тетрадекаэдров  $5^{12}6^2$ . Всего в элементарной ячейке находятся 46 атомов каркаса и 8 атомов-гостей.

Структура клатратов VII-го типа образована усечёнными октаэдрами  $4^66^8$  из атомов фосфора и переходных металлов. К данному типу относят соединения  $BaNi_2P_4$  и  $BaPd_2P_4$ .

Так называемый «скрученный» клатрат представлен тремя соединениями  $SrNi_2P_4$ ,  $BaCu_2P_4$  и  $EuNi_2P_4$  и они не имеет аналогов среди газовых гидратов. Кристаллическую структуру «скрученного» клатрата можно описать как объёмную мозаику из уникальных 24-вершинных многогранников, которые состоят из 4 квадратов, 4 пятиугольников и 6 шестиугольников.

Все изучаемые клатраты I-го типа имеют полупроводниковый тип проводимости. Об этом свидетельствуют результаты более ранней работы, где было показано, что полное электрическое сопротивление (импеданс) серии клатратов  $Sn_{24}P_{19,3}Br_xI_{8-x}$ , где  $x = 0, 2, 5, 7, 8$  уменьшается с ростом температуры.

Клатраты VII-го типа  $SrNi_2P_4$ ,  $BaNi_2P_4$  и  $BaCu_2P_4$  показывают характерный для металлов рост удельного сопротивления с ростом температуры. Удельное сопротивление  $BaCu_2P_4$  несколько больше, чем у никельсодержащих

соединений. Также у  $VaCu_2P_4$  больше коэффициент Зеебека, который при комнатной температуре достигает максимального значения  $30 \text{ мкВК}^{-1}$ . Кроме того, коэффициент Зеебека у соединения  $VaCu_2P_4$  является отрицательным в температурной области  $2 - 88 \text{ К}$ .

**Во второй главе** описаны теоретические модели аппроксимации температурных зависимостей теплоёмкости, используемая аппаратура, особенности методики проведения эксперимента и технологии синтеза объектов исследования.

Для аппроксимации температурных зависимостей теплоёмкости, с учётом структурных особенностей клатратов и клатратоподобных соединений, использовалась модель Дебая-Эйнштейна. Теория Эйнштейна, по нашему мнению, подходит для описания колебаний массивных атомов гостей, которые находятся в матрице-хозяине. Теплоёмкость в этом случае определялась по следующему уравнению:

$$C_V = 3R \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}, \quad (1)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $\theta_E = \frac{h\nu_0}{k_B}$  — характеристическая температура Эйнштейна, которая определяет максимальную частоту колебаний  $\nu_0$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Высокочастотные колебания атомов матрицы-хозяина удовлетворительно описываются в приближении Дебая. Уравнение теплоёмкости Дебая при низких температурах имеет вид:

$$C_V = \frac{12\pi^4 N k_B T^3}{5\theta_D^3}, \quad (2)$$

где  $N$  — количество атомов, а  $\theta_D$  — температура Дебая.

Принимая во внимание то, что все изучаемые клатраты I-го типа являются полупроводниками, электронный вклад в теплоёмкость является пренебрежимо мал. Однако, в этом типе клатратов из-за нарушения сферической симметрии окружения гостевых атомов появляется стеклоподобный вклад, который, как и электронный, имеет линейную зависимость от температуры.

Дефекты и наличие вакансий в соединениях приводят к возможности для гостевых атомов занимать внутри несферических ячеек каркаса несколько энергетически неэквивалентных позиций. Эти процессы ведут к появлению двухуровневых систем (ДУС) и соответствующего вклада, аналогичного вкладу Шоттки в теплоёмкости, который описывается уравнением:

$$C_{\text{ДУС}} = R \frac{\left( \frac{\delta}{T} \right)^2 \frac{E_0}{E_1} e^{\frac{\delta}{T}}}{\left( \frac{E_0}{E_1} e^{\frac{\delta}{T}} + 1 \right)^2}, \quad (3)$$

где  $\delta = \frac{D}{k}$ , а  $D$  — разность энергий между основным ( $E_0$ ) и возбуждённым ( $E_1$ ) состояниями.



Установлено, что колебания атомов-гостей и матрицы-хозяина не являются независимыми. Таким образом, анализ термодинамических данных с использованием модели Эйнштейна может вызвать вопросы. Однако сравнение результатов анализа термодинамических свойств некоторых клатратов в приближении Дебая-Эйнштейна с данными рамановского рассеяния свидетельствует об очень близких значениях рамановских частот с частотами эйнштейновских колебаний, приписываемых атомам-гостям.

Измерение теплоёмкости всех образцов изучаемых клатратов и клатратоподобных соединений осуществлялось на калориметре фирмы ООО «Термакс», реализующей классический адиабатический метод определения теплоёмкости. Особенности данной установки:

- температурный диапазон измерения 1,8 – 350 К;
- температурная стабильность: 0,2 мК вблизи 0,6 К, 2 мК вблизи 350 К;
- предел допускаемого значения относительной погрешности измерения в температурных диапазонах:
  - 1,8 – 12 К: 3%;
  - 12 – 40 К: 2%;
  - 40 – 350 К: 0,5%;
- средняя скорость испарения гелия 2,5 л/день;
- объем образца: менее 1 куб. см.

Все образцы клатратов и клатратоподобных соединений получены на химическом факультете МГУ им. Ломоносова стандартным ампульным методом. Все операции проводились в закрытой камере в аргоновой среде.

Клатраты I-го типа были приготовлены из мелкоизмельчённого олова, очищенного красного фосфора, синтезированного дибромидом олова для  $Sn_{24}P_{19,4}Br_8$  и йодида олова для клатратов  $Sn_{24}P_{19,2}I_8$ ,  $Sn_{20}Zn_4P_{20,8}I_8$  и  $Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$ . Для получения соединения  $Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$  были использованы прекурсоры  $SnAs$  и  $InAs$ , необходимые для ускорения достижения равновесного состояния.

Для приготовления образцов клатратов VII-го типа использовались: куски стронция, бария, европия, порошкообразного никеля и очищенного красного фосфора (99,5%). Для каждого из трёх клатратов исходная смесь элементов, взятых в стехиометрическом соотношении, была спрессована в таблетку, которая запечатывалась в кварцевую трубку и затем отожжена в печи.

Клатратоподобное соединение  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  было приготовлено из слитка Eu, порошкообразных Cu и As с чистотой выше 99%. Для получения монокристалла образец был расплавлен с помощью дуговой плавки в очищенном аргоне и дополнительно отожжён при 800°C в течение двух недель.

Химический и рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов не выявили наличия посторонних фаз, признаков разложения и градиента состава вдоль поверхности образцов.

**Третья глава** посвящена экспериментальному исследованию температурных зависимостей теплоёмкости клатратов  $Sn_{24}P_{19,4}Br_8$ ,  $Sn_{24}P_{19,2}I_8$ ,

$Sn_{20}Zn_4P_{20,8}I_8$ ,  $Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$ ,  
 $Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$ ,  $SrNi_2P_4$ ,  $BaNi_2P_4$ ,  
 $EuNi_2P_4$  и клатратоподобного соединения  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  в интервале температур 2 – 300 К. Так же в этой главе представлен расчёт термодинамических функций.

На Рисунке 1 представлены температурные зависимости теплоёмкости клатратов  $Sn_{24}P_{19,4}Br_8$ ,  $Sn_{24}P_{19,2}I_8$ ,  $Sn_{20}Zn_4P_{20,8}I_8$ ,  $Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$  и  $Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$ , полученные в настоящем исследовании. На зависимостях отсутствуют какие-либо аномалии, свидетельствующие о фазовых превращениях в каждом из 5-ти клатратов.

По нашему мнению, при анализе температурных зависимостей теплоёмкости наилучшее множество параметров аппроксимации ( $a_i$ ,  $\theta_k$ ) должно быть таким, которое надёжно описывает, по крайней мере, два экспериментально измеренных свойства, возникающих вследствие колебания кристаллической решётки. Поэтому температурные зависимости теплоёмкости соотносились с зависимостями теплового расширения клатратов.

Использование первоначального набора параметров аппроксимации удовлетворительно описывает температурную зависимость теплоёмкости  $C_P(T)$  клатрата  $Sn_{24}P_{19,4}Br_8$ , однако на температурной зависимости объёма элементарной ячейки наблюдается расхождение при температурах ниже 120 К. Следовательно, существует другой набор компонент и в том числе тот, который ответствен за выявленную низкотемпературную аномалию теплового расширения клатрата. С учётом особенностей кристаллической структуры клатратов I-го типа, мы предположили, что выявленная аномалия может быть связана с вкладом, подобным шотткиевскому, и обусловлена дефектами в матрице-хозяине. Под дефектами подразумеваются вакансии, а также различие координационных чисел атомов олова, которые вызывают нарушение сферической симметрии окружения гостевых атомов. В результате гостевой атом может

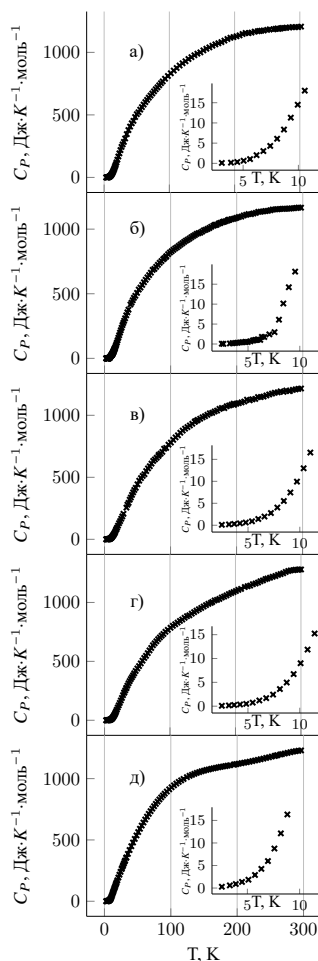


Рисунок 1. Температурные зависимости молярной теплоёмкости  $C_P$  клатратов  $Sn_{24}P_{19,4}Br_8$  (а),  $Sn_{24}P_{19,2}I_8$  (б),  $Sn_{20}Zn_4P_{20,8}I_8$  (в),  $Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$  (г) и  $Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$  (д) в области 2 – 300 К

занимать одно из двух (или более) пространственно близких, но несколько отличающихся по энергии положений. Переходы между этими состояниями приводят к появлению дефектной моды в фоновом спектре клатрата. На температурной зависимости теплоёмкости этот вклад представляет собой типичную функцию Шоттки (см. ур-ние 3) с максимумом при температуре  $T_{max} \approx 0,4\delta$ , где  $\delta$  — разность энергетических состояний, между которыми происходят переходы.

Принимая во внимание вклад дефектной моды, уравнение для теплоёмкости клатратов I-го типа будет иметь следующий вид:

$$C_V = a_1 T + a_2 C_D(\theta_D/T) + a_3 C_E(\theta_{E_1}/T) + a_4 C_E(\theta_{E_2}/T) + C_{\text{деф.}}(T). \quad (4)$$

Здесь коэффициенты  $a_i$  представляют собой долю  $i$ -го вклада в общую теплоёмкость, а  $C_D$  и  $C_E$  — функции теплоёмкости Дебая и Эйнштейна соответственно.  $a_1$  характеризует вклад «мягких» потенциалов, а два вклада Эйнштейна характеризуют тот факт, что структура клатрата I-го типа состоит из двух видов полиэдров. Значения  $a_i$ ,  $\theta_D$  и  $\theta_{E_j}$  оценивались исходя из наилучшего соответствия экспериментальным данным (Таблица 1). Очевидно, что уравнение 4,

Таблица 1.

Параметры аппроксимации для температурной зависимости теплоёмкости  $C_V(T)$  клатратов  $Sn_{24}P_{19,4}Br_8$ ,  $Sn_{24}P_{19,2}I_8$ ,  $Sn_{20}Zn_4P_{20,8}I_8$ ,  $Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$  и  $Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$

Клатрат	$a_{SPM}$	$\theta_D$	$a_D$	$\theta_{E_1}$	$a_1$	$\theta_{E_2}$	$a_2$	$\delta$ , К
$Sn_{24}P_{19,4}Br_8$	0,0201	390	0,56	81	0,093	90	0,29	45
$Sn_{24}P_{19,2}I_8$	$3 \times 10^{-4}$	395	0,455	60	0,115	104	0,33	30
$Sn_{20}Zn_4P_{20,8}I_8$	$4 \times 10^{-4}$	400	0,62	65	0,071	100	0,24	36
$Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$	$4 \times 10^{-4}$	430	0,6	81	0,075	95	0,25	34
$Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$	0,0642	380	0,5	55	0,11	87	0,3	19

содержащее дефектную моду, позволяет лучше описать экспериментальные значения теплоёмкости клатратов  $Sn_{24}P_{19,4}Br_8$ ,  $Sn_{24}P_{19,2}I_8$ ,  $Sn_{20}Zn_4P_{20,8}I_8$ ,  $Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$ . Более того, отношение коэффициентов  $a_4/a_3$ , характеризующих доли вкладов Эйнштейна, равно 2,9, что очень близко к отношению количества 20-вершинных и 24-вершинных многогранников в клатрате I-го типа.

На Рисунке 2 представлены особенности аппроксимации температурных зависимостей теплоёмкости на примере клатрата  $Sn_{24}P_{19,4}Br_8$ .

Для выяснения влияния состава матрицы-хозяина на термодинамические свойства клатратов I-го типа были исследованы и сопоставлены 4 соединения:  $Sn_{24}P_{19,2}I_8$ ,  $Sn_{20}Zn_4P_{20,8}I_8$  и  $Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$ , где часть атомов олова замещена атомами цинка и  $Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$ , где вместо цинка содержится индий, а вместо фосфора — мышьяк, что делает его каркас существенно тяжелее, так как индий почти вдвое тяжелее цинка, а мышьяк в 2,5 раза тяжелее фосфора.

На Рисунке 3 видно, что характеристическая температура  $\theta_{E_1}$ , отражающая квазилокализованные колебания гостевых атомов в меньших, почти сфери-

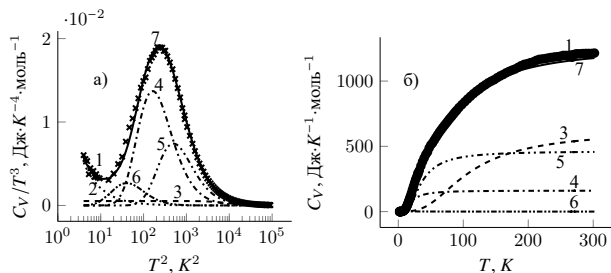


Рисунок 2. Температурные зависимости теплоёмкости клатрата  $Sn_{24}P_{19,4}Br_8$  и результат аппроксимации в приближении Дебая-Эйнштейна:  $C_V/T^3$  от  $T^2$  (а);  $C_V$  от  $T$  (б). 1 — экспериментальные данные, 2 —  $C_{SPM}$ , 3 —  $C_D$ , 4 —  $C_{E_1}$ , 5 —  $C_{E_2}$ , 6 —  $C_{\text{деф.}}$ , 7 —  $\sum C_i$

ческих, ячейках, заметно возрастает.

В то же время  $\theta_{E_2}$ , относящаяся к псевдолокализованным колебаниям гостей, находящихся в более крупных и менее симметричных ячейках, напротив, уменьшилась с увеличением количества атомов цинка (N). Эта тенденция объясняется тем, что уменьшение количества вакансий с увеличением N делает ячейку более жёсткой и в то же время поддерживает постоянство эффективного радиуса путём перераспределения атомов в окружающих положениях каркаса. В итоге это приводит к снижению частоты гостевых колебаний с увеличением количества атомов Zn.

Индий и мышьяк, как более тяжёлые, крупные атомы приводят к снижению температуры Дебая  $\theta_D$  для  $Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$  в сравнении с клатратами системы  $Sn - Zn - P - I$ . При этом объем ячеек, которые занимают атомы-гости, увеличивается, приводя к более низким значениям температуры Эйнштейна  $\theta_{E_1}$  и  $\theta_{E_2}$  для  $Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$ . Вклад дебаевской компоненты ( $a_D$ ) уменьшается, тогда как вклад двух компонентов Эйнштейна ( $a_{E_1}$  и  $a_{E_2}$ ) увеличивается.

Важно отметить, что для всех четырёх соединений отношение  $a_2/a_1$  не зависит от состава подрешётки клатратов, а его значение довольно близко к 3, что подтверждает достоверность нашего анализа.

Измеренные температурные зависимости молярной теплоёмкости клатратов VII-го типа показаны на Рисунке 4. Из графиков можно заметить, что функции  $C_P(T)$  превосходят ожидаемые значения Дюлонга-Пти уже при комнатной температуре. Также при низких температурах заметны низкоамплитудные

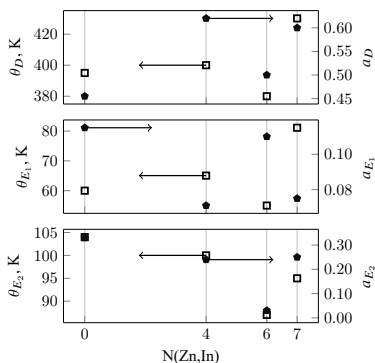


Рисунок 3. Сравнение термодинамических свойств клатратов  $Sn_{24}P_{19,2}I_8$  (0),  $Sn_{20}Zn_4P_{20,8}I_8$  (4),  $Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$  (7) и  $Sn_{18}In_6As_{21,5}I_8$  (6), N — количество атомов цинка (индия)

холмы (диффузные максимумы): 3,9 К для  $BaNi_2P_4$  и 4,5 К для  $SrNi_2P_4$  (Рисунок 4 а,б, вставки). Амплитуда этого максимума в теплоёмкости  $EuNi_2P_4$  заметно больше, чем у остальных, поэтому мы считаем, что он имеет другое происхождение. Также на зависимости теплоёмкости  $C_P(T)$  для  $EuNi_2P_4$  наблюдается фазовый переход при температурах ниже 20 К (Рисунок 4 в), который можно объяснить магнитным упорядочением катионов  $Eu^{2+}$ .

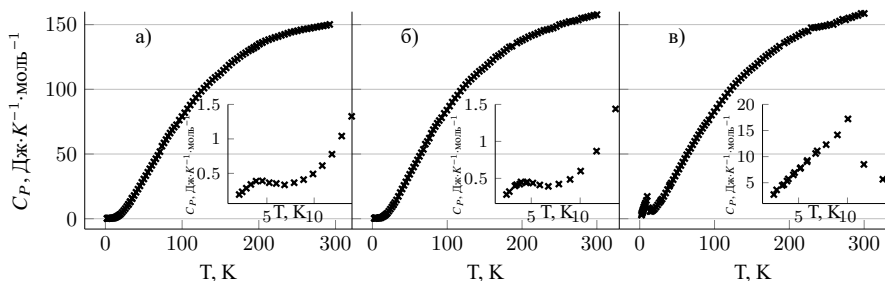


Рисунок 4. Молярные теплоёмкости  $C_P(T)$  клатратов  $SrNi_2P_4$  (а),  $BaNi_2P_4$  (б) и  $EuNi_2P_4$  (в) в области 2 – 300 К

По нашим оценкам, вклад свободных носителей заряда в общую теплоёмкость клатратов VII-го типа пренебрежимо мал в сравнении с другими вкладами, ответственными за выявленные аномалии. Также они не могут происходить из-за каких-либо процессов упорядочения магнитных моментов парамагнитных катионов  $Ni^{2+}$ . Это подтверждается температурными изменениями энтропии. Следовательно, аномалии теплоёмкости имеют не магнитную природу, а должны быть связаны с процессами, происходящими в фонной подсистеме.

Выше было отмечено, что на теплоёмкость клатратов I-го типа при низких температурах существенно влияют два процесса: 1) отклонение от идеальной упорядоченности атомов в кристаллической структуре, которое даёт линейный стеклоподобный вклад; 2) способность гостевых атомов занимать неэквивалентные позиции внутри менее симметричных ячеек основного каркаса, что влечёт возникновение ДУС в гостевой подструктуре. Первый из этих процессов не проявляется в клатратах VII-го типа, тогда как последний доминирует. Следовательно, температурные зависимости теплоёмкости можно рассматривать в рамках теории Дебая-Эйнштейна, дополнительно учитывая ДУС вклад:

$$C_V = C_{ДУС}(T) + a_D C_D(\theta_D/T) + a_3 C_E(\theta_{E_1}/T) + a_4 C_E(\theta_{E_2}/T). \quad (5)$$

Параметры аппроксимации температурных зависимостей теплоёмкости  $C_P(T)$  клатратов  $SrNi_2P_4$ ,  $BaNi_2P_4$  и  $EuNi_2P_4$  приведены в Таблице 2.

Следует отметить, что в отличие от клатратов I-го типа, которые имеют два вида многогранников, клатраты VII-го типа имеют только один вид многогранника, содержащего гостевые атомы. Тем не менее, для правильного соответствия экспериментальным зависимостям  $C_P(T)$  клатратов  $SrNi_2P_4$ ,  $BaNi_2P_4$

Таблица 2.

Характеристические температуры Дебая ( $\theta_D$ ) и Эйнштейна ( $\theta_{E_1}, \theta_{E_2}$ ), коэффициенты  $a_i$ , разность между основным и возбуждённым состоянием  $b$  и энергия расщепления основного состояния  $\delta$  клатратов  $SrNi_2P_4$ ,  $BaNi_2P_4$  и  $EuNi_2P_4$

Клатрат	$a_D$	$\theta_D, K$	$a_{E_1}$	$\theta_{E_1}, K$	$a_{E_2}$	$\theta_{E_2}, K$	$\delta$	$b$
$SrNi_2P_4$	0,76	500	0,031	71	0,145	148	8,5	0,095
$BaNi_2P_4$	0,76	500	0,052	72	0,17	139	8	0,012
$EuNi_2P_4$	0,74	505	0,031	66	0,22	140	17	2

и  $EuNi_2P_4$  мы используем два вклада Эйнштейна. Мы считаем, что две функции Эйнштейна с разными характеристическими температурами,  $C_E(\theta_{E_1}/T)$  и  $C_E(\theta_{E_2}/T)$ , необходимы для учёта анизотропии колебаний гостевых атомов.

В ходе анализа аномальной составляющей теплоёмкости  $\Delta C(T)$  и энтропии  $\Delta S(T)$  клатрата  $EuNi_2P_4$  удалось выявить суммарный эффект трёх процессов. Во-первых, это переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное при  $T_1$ . Во-вторых, фазовый переход первого рода, предположительно структурный, который происходит при дальнейшем уменьшении температуры ниже  $T_3$ . Наконец, существующая аномалия между  $T_1$  и  $T_3$ , особенности которой требуют дополнительного исследования.

Избыточный вклад в теплоёмкость  $EuNi_2P_4$  при температурах ниже  $T_1$  мы выразили как сумму трёх слагаемых: первый вклад  $C_1(T) = a_1 T^2$ , который определяет уменьшение теплоёмкости после пика низкотемпературного фазового перехода первого рода, второй вклад  $C_2(T) = a_2 T^3$  описывает теплоёмкость антиферромагнитного состояния, третий вклад, который мы обозначили как  $C_{\text{маг}}(T)$ .

Холм теплоёмкости, отражающий упорядоченное состояние системы, имеющей  $(2S + 1)$ -кратное вырождение, может быть аппроксимирован в приближении теории среднего поля (MFT). Результаты аппроксимации низкотемпературного максимума теплоёмкости представлены на Рисунке 5.

В структуре  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  существуют два типа гостевых атомов: атомы  $Eu$  в асимметричных 20-вершинных ячейках и атомы  $As$  в 12-вершинных кубооктаэдрах, для которых характерны свои собственные частоты колебаний.

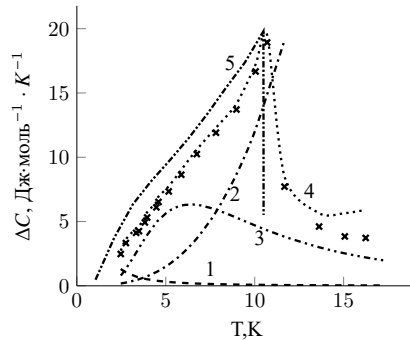


Рисунок 5. Низкотемпературная теплоёмкость клатрата  $EuNi_2P_4$ . Крестики — экспериментальные данные; 1 —  $C_1(T)$ ; 2 —  $C_2(T)$ ; 3 —  $C_{\text{exc}}(T)$ ; 4 —  $\sum C_i$ ; 5 — теплоёмкость в модели среднего поля  $C_{MFT}(T)$

Однако атомы  $As$ , имеющие достаточно сильную связь с атомами меди основного каркаса ( $2,67 \text{ \AA}$ ), относительно лёгкие, что позволяет сделать предположение об их крайне низком вкладе в термодинамические свойства  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  в низкотемпературной части изучаемого температурного интервала.

На Рисунке 6 приведён график экспериментальной зависимости молярной теплоёмкости клатрата  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$ . На вставке к графику показан резкий максимум при  $T_C = 17 \text{ К}$ , который указывает на наличие фазового перехода за счёт упорядочения магнитных моментов катионов  $Eu^{2+}$ . Основное состояние  $^8S_{7/2}$  катиона  $Eu^{2+}(f^7)$  имеет нулевой орбитальный момент, поэтому вклад Шоттки не наблюдается для этого соединения.

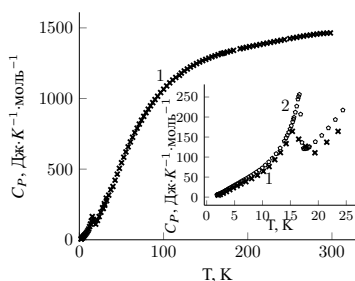


Рисунок 6. Молярная теплоёмкость  $C_P(T)$  клатратоподобного соединения  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  в области 2 – 300 К (1), 2 — литературные данные

функцию структурно изоморфного аналога, не имеющего магнитных ионов. Используя данные  $C_P(T)$  для  $Sr_7Cu_{44}As_{23}$ , мы извлекли электронный вклад в теплоёмкость  $C_{эл.}(T) = \gamma T$ , где  $\gamma$  — коэффициент Зоммерфельда для  $Sr_7Cu_{44}As_{23}$ . Оставшаяся часть, представляющая собой фононный вклад  $C_{реш.}(T)$ , использовалась для построения температурной зависимости характеристической температуры  $\theta_D(T)$ . При  $T > T_C$  функции  $C_P(T)$  для  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  и  $Sr_7Cu_{44}As_{23}$  сопоставимы, что позволяет предположить, что фононный вклад в теплоёмкость для этих двух соединений аналогичен во всем температурном диапазоне.

По аналогии с другими клатратами мы проанализировали зависимость  $(C_V/T^3)$  от  $(T^2)$  для соединения  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  с точки зрения отношений хозяин-гость. Для аппроксимации экспериментальных значений теплоёмкости использовалось следующее уравнение:

$$C_V(T) = \gamma T + C_{дус_1}(T) + C_{дус_2}(T) + a_D C_D(\theta_D/T) + a_E C_E(\theta_E/T). \quad (7)$$

Первый «шотткиподобный» вклад, имеющий более высокие частоты, описывает колебания ДУС, возникающих в гостевой подструктуре вследствие отсутствия

При температурах ниже 6 К теплоёмкость интерполировалась магнонным вкладом:

$$C_P(T) = 1,362 \cdot T^{3/2} + 0,3226 \cdot T^{5/2}. \quad (6)$$

Значения электронной теплоёмкости при 2 – 5 К имеют тот же порядок, что и погрешность измерения, поэтому нами при расчёте не используется. Мы пренебрегали также решёточным вкладом  $CT^3$ , который, как ожидается, будет намного меньше, чем магнитный при температурах ниже 6 К.

Чтобы выделить фононный и магнонный вклады в общей теплоёмкости  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$ , мы проанализировали  $C_P(T)$ -

симметрии окружения гостевого атома. Второй вклад, возникающий при самых низких температурах, отражает незначительное смещение атомов меди и мышьяка со своих позиций. Параметры аппроксимации температурной зависимости теплоёмкости  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  представлены в Таблице 3.

Таблица 3.

Параметры аппроксимации для температурной зависимости теплоёмкости  $C_V(T)$  клатратоподобного соединения  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$

$\theta_D$ , К	$a_D$	$\theta_E$ , К	$a_E$	$\gamma$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-2</sup>	$\delta_1$ , К	$b_1$	$\delta_2$ , К	$b_2$
290	0,81	96	0,18	0,133	5	0,03	50	2,5

Стоит отметить, что сумма коэффициентов  $a_i$ , характеризующих долю  $i$ -го вклада в общей теплоёмкости, близка к единице. Удовлетворительное воспроизведение экспериментальной температурной зависимости объёма элементарной ячейки  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  в модели Дебая-Эйнштейна с использованием параметров из Таблицы 3 свидетельствует об адекватности проведённого анализа.

## Основные результаты работы

1. Температурные зависимости теплоёмкости клатратов I-го типа удовлетворительно описываются в рамках модели Дебая-Эйнштейна с использованием двух вкладов Эйнштейна, отражающих наличие двух типов гостевых атомов, которые располагаются в додекаэдрах и тетрадекаэдрах соответственно.
2. Введение стеклоподобного вклада при анализе теплоёмкости клатратов I-го типа обусловлено нарушениями пространственного распределения атомов хозяина, а также наличием вакансий. Вклад двухуровневых систем обусловлен нарушением сферической симметрии окружения гостевого атома.
3. Особенностью клатратов VII-го типа является наличие анизотропии колебаний решётки вдоль разных кристаллографических направлений. Это обуславливает введение двух компонент Эйнштейна в фонном спектре и наличие вклада двухуровневых систем.
4. Для соединений, в структуре которых присутствует парамагнитный ион  $Eu^{2+}$ , характерен диффузный максимум на температурной зависимости теплоёмкости, который отражает переход из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние. Также в соединениях  $EuNi_2P_4$  и  $Eu_7Cu_{44}As_{23}$  отсутствует вклад Шоттки, так как основное состояние катиона  $Eu^{2+}(f^7)$  имеет нулевой орбитальный момент.
5. Величины характеристических дебаевских и эйнштейновских температур, которые были получены в результате анализа фонной теплоёмкости изучаемых клатратов, отнесены к колебаниям атомов матрицы-хозяина и атомов-гостей соответственно.



6. На низкотемпературной зависимости теплоёмкости клатрата  $\text{EuNi}_2\text{P}_4$  выявлены две отчётливые аномалии. Первая характеризует переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное при 11 К. Вторая — фазовый переход первого рода, предположительно структурный, при температурах ниже 3 К.

### Основные результаты диссертации отражены в следующих работах:

1. Structural irregularities and peculiarities of low-temperature thermal properties of  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.4}\text{Br}_8$  clathrate / K. S. Pilipenko [et al.] // Dalton Transactions. 2017. Vol. 46, № 28. P. 9110—9117. (0,91 п.л./0,23 п.л.)
2. Dynamics of the crystal structure of tin-based type-I clathrates with different degrees of disorder in their cationic frameworks / K. S. Pilipenko [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. Vol. 19, № 40. P. 27725—27730. (0,65 п.л./0,16 п.л.)
3. Effect of the cation sublattice composition of tin-based type-I clathrates on their low-temperature thermal properties / K. S. Pilipenko [et al.] // Dalton Transactions. 2018. Vol. 47, № 32. P. 11219—11225. (0,64 п.л./0,16 п.л.)
4. Structure-Related Thermal Properties of Type-VII Clathrates  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$  and  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$  at Low Temperature / K. Pilipenko [et al.] // Physica Status Solidi (B) Basic Research. 2018. Vol. 255, № 8. P. 1800067. (0,91 п.л./0,22 п.л.)
5. Low-temperature thermodynamic and magnetic properties of clathrate-like arsenide  $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$  / K. S. Pilipenko [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Vol. 498. P. 166165. (1,05 п.л./0,26 п.л.)
6. The specific features of phononic and magnetic subsystems of type-VII clathrate  $\text{EuNi}_2\text{P}_4$  / K. S. Pilipenko [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. 2020. Vol. 22, № 32. P. 18025—18034. (1,13 п.л./0,28 п.л.)
7. Pilipenko K. Low-temperature thermal properties of type-I thermoelectric clathrates // Theses of 3rd International Conference on Applied Physics. London, UK, 2018. P. 50. (0,04 п.л./0,04 п.л.)
8. Особенности низкотемпературной теплоемкости клатратоподобных соединений / К. Пилипенко [и др.] // Актуальные проблемы физики твердого тела. Минск, 2018. С. 152—154. (Сборник докладов VIII Международной научной конференции, т. 2). (0,04 п.л./0,02 п.л.)
9. Низкотемпературные свойства термоэлектрического клатрата  $\text{EuNi}_2\text{P}_4$  / К. Пилипенко [и др.] // Термоэлектрики и их применение - 2021 (ISCTA2021). СПб., 2021. С. 53. (Тезисы докладов XVII межгосударственной конференции). (0,04 п.л./0,03 п.л.)

10. Анализ температурных зависимостей теплоёмкости клатратов седьмого типа на основе фосфора и никеля в температурной области 2 – 300 К / К. Пилипенко [и др.] // «Ломоносов — 2022». Москва, 2022. С. 585. (Тезисы докладов XXIX международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам. Секция «Физика»). (0,06 п.л./0,04 п.л.)

*Пилипенко Кирилл Сергеевич*

Термодинамические свойства клатратов и клатратоподобных соединений  
в температурной области 2 – 300 К

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 19.04.2023. Заказ № 21/4  
Формат 60×90/16. Бумага офсетная.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,05. Тираж 100 экз.  
Типография ООО "Полиграм-Плюс"  
241037, г. Брянск, ул. Крахмалёва, 29