

## Анализ температурных зависимостей теплоёмкости клатратов седьмого типа на основе фосфора и никеля в температурной области 2 ÷ 300 К

К. С. Пилипенко<sup>1,\*</sup>, А. В. Матовников<sup>1</sup>, Н. В. Митрошенков<sup>1</sup>, В. А. Шевельков<sup>2†</sup>

<sup>1</sup>Брянский государственный университет имени И. Г. Петровского  
физическо-математический факультет,

кафедра экспериментальной и теоретической физики

Россия, 241007, Брянск, ул. Бежицкая, д. 14

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет

Россия, 119234, Москва, ул. Колмогорова, д. 1, стр. 3

(Поступила в редакцию 20.05.2022; подписана в печать 20.06.2022)

Статья посвящена экспериментальному исследованию теплоёмкости  $C_P(T)$  неорганических клатратов VII-го типа:  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$  и  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$  в низкотемпературном диапазоне 2–300 К. Изучаемые соединения были синтезированы с помощью двухэтапного ампульного метода. Наблюдаемые диффузные максимумы  $C_P(T)$  около 5 К связаны с влиянием двухуровневых систем в подрешетке гостевых атомов. Совместный анализ температурной зависимости теплоёмкости обоих клатратов с использованием данных температурной зависимости параметров решётки в рамках модели Дебая-Эйнштейна позволил определить характеристические температуры клатратных каркасов, атомов гостей, а также параметров двухуровневых систем. Так же обсуждается взаимосвязь полученных параметров с особенностями кристаллической структуры клатратов VII-го типа.

PACS: 65.40.Va

УДК: 536.631.

Ключевые слова: клатраты VII-го типа, теплоёмкость, низкие температуры,  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$ ,  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$ , двухуровневые системы.

### ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые материалы в последнее время получили широкое распространение во многих сферах промышленности. Интерес к ним обусловлен большим разнообразием их свойств и всё более широкими возможностями практического применения. Весьма многообещающими материалами являются полупроводниковые клатраты и клатратоподобные соединения. Вещества этого семейства благодаря своим свойствам могут внести существенный вклад в развитие «зелёной энергетики». Одним из перспективных направлений исследований клатратов является разработка разного рода термоэлектрических преобразователей, принцип работы которых основан на эффекте Зеебека, а так же 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 [1]. Именно квазилокализованные колебания атомов-гостей внутри ячеек приводят к низким значениям теплопроводности, а ковалентно связанные атомы каркаса обеспечивают эффективность транспортных свойств [2]. Эти

два свойства могут быть в той или иной мере оптимизированы независимо, что позволяет увеличить термоэлектрическую добротность материалов. Примеры такой оптимизации были задокументированы в литературе [3–5].

Неорганические клатраты VII-го типа могут существовать в двух структурных формах. Одна из таких форм — так называемый «правильный» клатрат, например  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$  и  $\text{BaPd}_2\text{P}_4$  [6], 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  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$  он имеет вид усечённого кубооктаэдра, а в остальных трёх клатратах имеет вид искажённого, закрученного многогранника, называемого *полиэдром Кельвина* (рис. 1).

Анализ транспортных свойств подтверждает наличие металлических свойств клатратов VII-го типа. В то же время, они обладают высокими электрическими характеристиками: удельное сопротивление при комнатной температуре и коэффициент Зеебека (рис. 2), достигающий 30 мВ·К<sup>-1</sup> для клатрата  $\text{BaCu}_2\text{P}_4$ , что нетипично для обычных металлов. Кроме того, их теплопроводность достаточно низкая, от 2 до 4 Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> [7].

В настоящей работе были проанализированы экспериментально полученные температурные зависимости теплоёмкости  $C_P(T)$  клатратов VII-го типа:  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$  и  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$  в температурной области 2–300 К. Результаты были сопоставлены с температурными значениями объёма элементарной ячейки  $V(T)$ . Обсуждается взаимосвязь полученных характеристик с особенностями кристаллической структуры клатратов.

\* [www-kirill.pilipenko@yandex.ru](mailto:www-kirill.pilipenko@yandex.ru)

† [shv@inorg.chem.msu.ru](mailto:shv@inorg.chem.msu.ru)

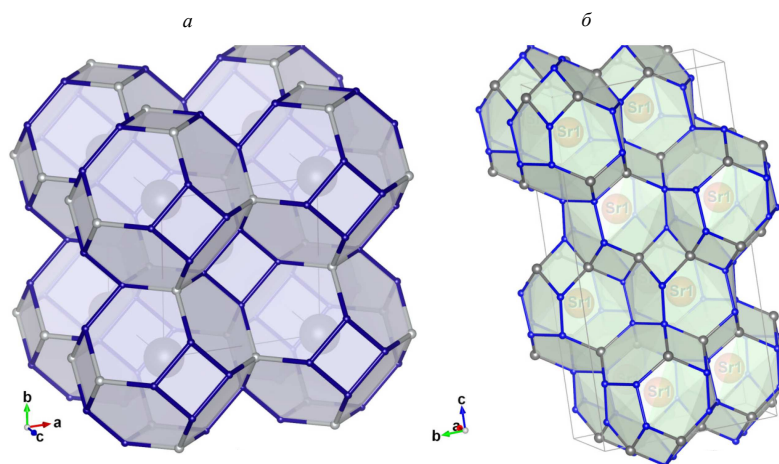


Рис. 1. Кристаллическая структура клатрата VII-го типа  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$  (а) и «скрученного» клатрата  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$  (б)

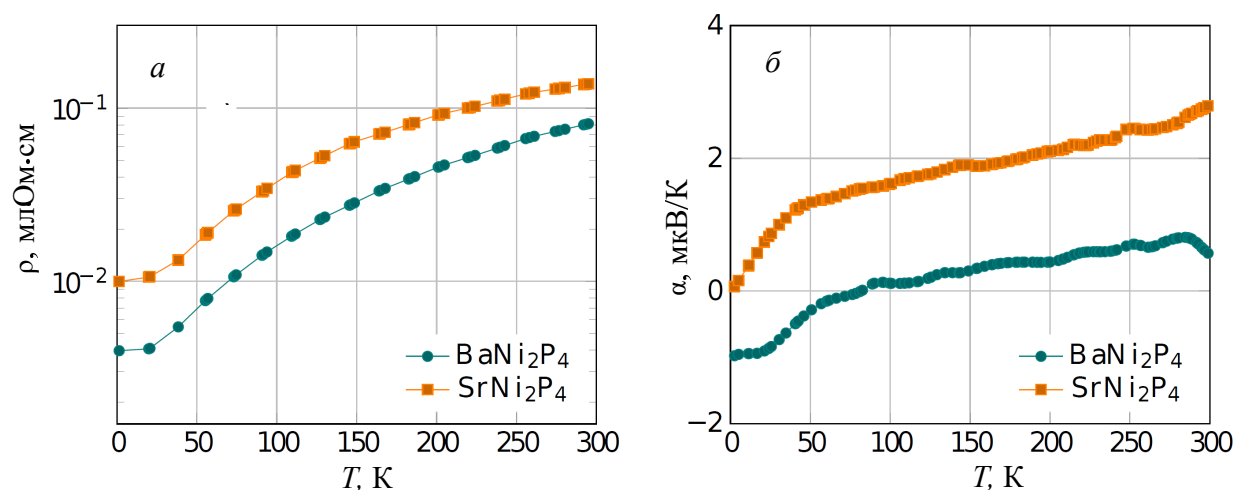


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления (а) и коэффициента Зеебека (б) клатратов  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$  и  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$

## 1. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

### 1.1. Синтез образцов

Синтез, а также проверка качества клатратов  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$  и  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$  были проведены на базе химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова. Для синтеза всех образцов использовался стандартный ампульный метод.

Для приготовления образцов использовались следующие исходные материалы: куски стронция (99,9%) и бария (99,95%), порошкообразный никель (99,999%) и предварительно очищенный красный фосфор (99,5%). Чтобы удалить поверхностный кислород, никель предварительно был нагрет потоком водорода до температуры 1073 К. Все операции проводились в закрытой камере в аргоновой среде. Исходная смесь элементов, взятых в стехиометрическом соотношении и с общим весом 1.0–1.5 г была спрессована в таблет-

ку, запечатана в кварцевую трубку и затем помещена в печь. Образцы отжигали при 1123 К в течение 120 ч, а затем охлаждали в выключенной печи. После высокоскоростного помола образовавшихся продуктов проводилась повторная прессовка и отжиг при 1113 К в течение 4 недель.

Образцы были спрессованы методом искрового плазменного спекания (ИПС), который реализован в устройстве SinterLand Labox-625. Плотность образцов в 85–86%, относительно плотности рентгеновских лучей, достигается спеканием при давлении 50 МПа и температуре 773 К в течение 5 мин. Точность определения относительной плотности не хуже 1% [7].

### 1.2. Измерение теплоёмкости

Теплоёмкость исследуемых образцов измерялась в калориметре ООО «Термакс» адиабатическим ме-

тодом с прерывистым подводом тепла (рис. 3). Установка является полностью автоматизированной. Работа системы сбора данных осуществляется специализированной компьютерной программой, написанной в среде Turbo Pascal 7.0.

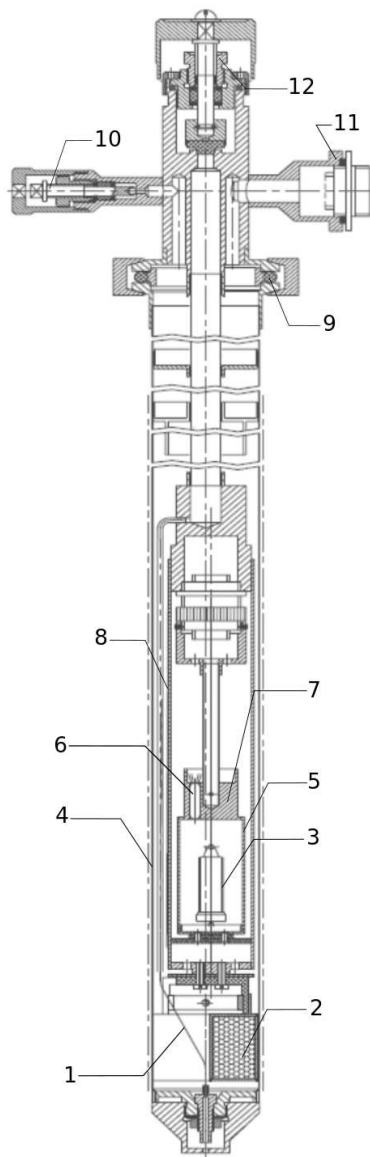


Рис. 3. Схема низкотемпературной калориметрической установки [8]

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 см<sup>3</sup>,
- общая масса примерно 5 кг.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные температурные зависимости теплоемкости для SrNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> и BaNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> показаны на рис. 4. Из графиков можно заметить, что функции  $C_P(T)$  не достигают состояния «насыщения». Также при низких температурах заметны низкоамплитудные холмы (диффузные максимумы): 3.9 К для BaNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> и 4.5 К для SrNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> (рис. 4, вставка).

Линейная экстраполяция ( $C_P/T$ ) от ( $T^2$ ) для обоих клатратов пересекает ось температуры почти в нуле (рис. 5). Следовательно, вклад свободных носителей заряда в общую теплоемкость для обоих клатратов пренебрежимо мал в сравнении с другими вкладками, ответственными за вышеуказанные аномалии. На температурных зависимостях удельного электрического сопротивления для клатратов VII-го типа не обнаружено аномалий, характерных для магнитных фазовых переходов (рис. 2).

Следовательно, низкотемпературные аномалии теплоемкости, наблюдаемые для SrNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> и BaNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub>, не могут происходить из-за каких-либо процессов упорядочения магнитных моментов парамагнитных катионов  $Ni^{2+}$ . Это подтверждается температурными изменениями энтропии, рассчитанными интегрированием функций ( $C_P/T$ ) по ( $T$ ) (рис. 6). Функция  $C_P/T$  экстраполировалась до 0 К в диапазоне 0–2.2 К простой квадратичной зависимостью от температуры. Значение энтропии в точке максимума аномалии (4.5 К) для SrNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> составляет около 0.32 Дж·моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>, что значительно ниже ожидаемого значения  $R \ln 3$  для магнитного упорядочения всех катионов  $Ni^{2+}$ . Следовательно, аномалии теплоемкости имеют не магнитную природу, а должны быть связаны с процессами, происходящими в фононной подсистеме.

Первоначально мы выделили избыточный вклад в теплоемкость  $\Delta C(t) = C_{exp.} - C_{DE}$  и в тепловое расширение  $\Delta V(t) = V_{exp.} - V_{DE}$  для клатратов, где  $C_{exp.}$  и  $V_{exp.}$  — экспериментально полученная теплоемкость и тепловое расширение соответственно, а  $C_{DE}$  и  $V_{DE}$  — теоретически рассчитанная в приближении Дебая–Эйнштейна теплоемкость и тепловое расширение соответственно. Было отмечено, что температурные диапазоны аномалии теплоемкости и теплового расширения почти сопоставимы. Очевидно, это свидетельствует об одной и той же природе этих аномалии.

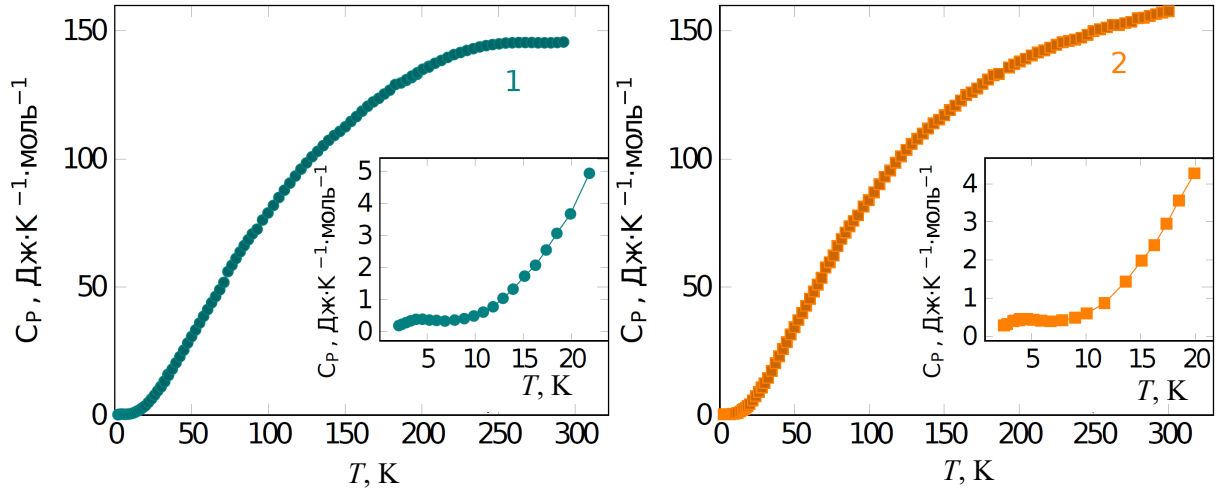


Рис. 4. Молярные теплоёмкости  $C_P(T)$  клатратов  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$  (1) и  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$  (2) в области 2–300 К

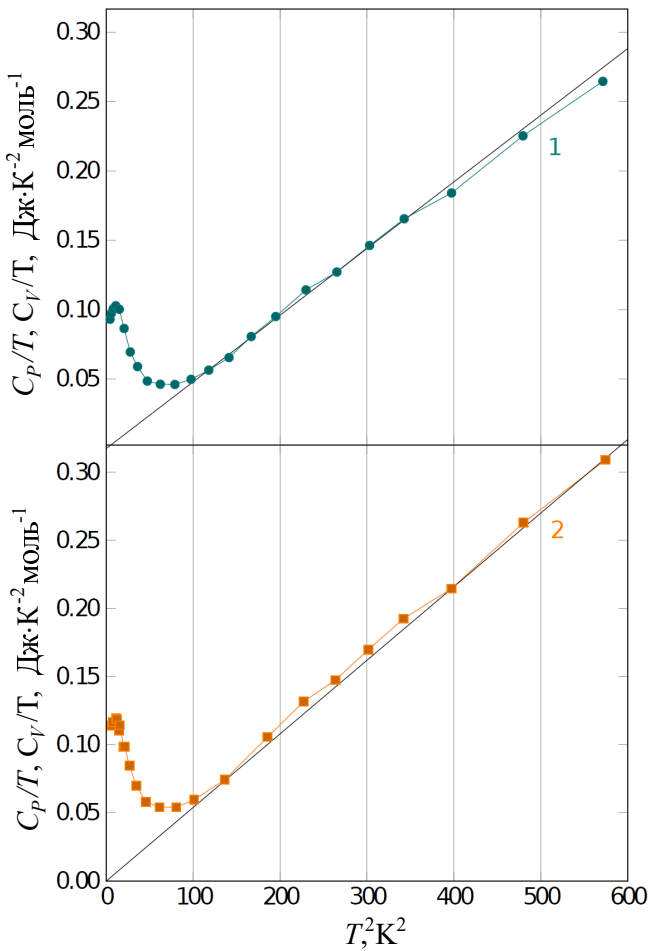


Рис. 5. Молярные теплоёмкости клатратов  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$  (1) и  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$  (2), представленные в координатах  $C_P/T$  от  $T^2$

Ранее нами было показано [9], что на теплоёмкость клатратов I-го типа при низких температурах суще-

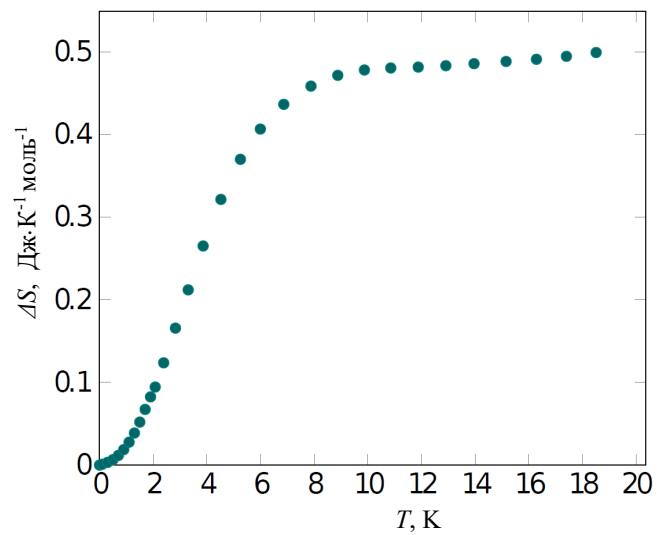


Рис. 6. Изменение энтропии клатрата  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$  в окрестности низкотемпературной аномалии

ственно 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 вклада двухуровневых систем (TLS) в гостевой подструктуре, который может быть аппроксимирован «шотткиподобной» функцией [10]:

$$C_{TLS} = R \frac{\left(\frac{\delta}{T}\right)^2 b e^{\frac{\delta}{T}}}{\left(b e^{\frac{\delta}{T}} + 1\right)^2}, \quad (1)$$

где  $\delta$  — значение расщепления основного состояния,  $b = \frac{E_1}{E_0}$  и  $E_0, E_1$  — энергия основного и возбужденного состояния соответственно.

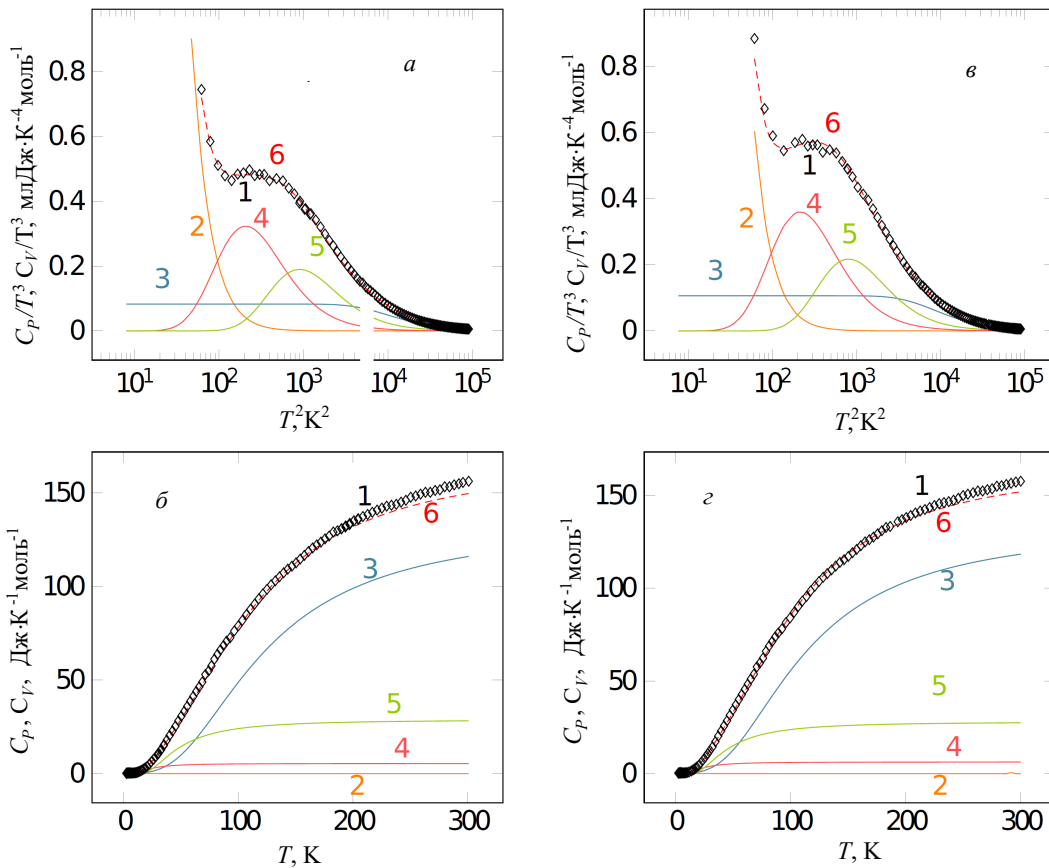


Рис. 7. Температурные зависимости теплоёмкости клатратов SrNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> (а,б) и BaNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> (в,г) и результат аппроксимации в приближении Дебая-Эйнштейна:  $C_V/T^3$  и  $C_P/T^3$  от  $T^2$ ;  $C_P$  и  $C_V$  от  $T$ . 1 — экспериментальные данные, 2 —  $C_{TLS}$ , 3 —  $C_D$ , 4 —  $C_{E_1}$ , 5 —  $C_{E_2}$ , 6 —  $\sum C_i$

Таблица. Характеристические температуры Дебая ( $\theta_D$ ) и Эйнштейна ( $\theta_{E_1}, \theta_{E_2}$ ), коэффициенты  $a_i$  и энергия расщепления основного состояния  $\delta$  клатратов SrNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> и BaNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub>

Клатрат	$a_D$	$\theta_D$ , К	$a_{E_1}$	$\theta_{E_1}$ , К	$a_{E_2}$	$\theta_{E_2}$ , К	$\delta$	$b$
SrNi <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	0.76	500	0.031	71	0.145	148	8.5	0.095
BaNi <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	0.76	500	0.052	72	0.17	139	8	0.012

Как отмечалось выше (рис. 5), экстраполяция линейной зависимости  $(C_P/T)(T^2)$  для обоих клатратов проходит через начало координат. Следовательно, первый из вышеупомянутых процессов не проявляется, тогда как последний доминирует. Следовательно, температурную зависимость теплоёмкости клатратов SrNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> и BaNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> можно рассматривать в рамках теории Дебая-Эйнштейна, дополнительно учитывая ДУС вклад:

$$C_V = C_{TLS}(T) + a_D C_D(\theta_D/T) + a_1 C_E(\theta_{E_1}/T) + a_2 C_E(\theta_{E_2}/T). \quad (2)$$

Результаты аппроксимации температурных зависимостей теплоёмкости  $C_P(T)$  клатратов SrNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub>

и BaNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> с использованием уравнения 2 представлены на рис. 7. Параметры аппроксимации приведены в таблице. Низкие значения  $b$  показывают, что в в клатратах VII-го типа гости большую часть времени находятся в основном состоянии.

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<sub>2</sub>P<sub>4</sub> и BaNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> 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 ато-



мов. Действительно, анализ данных кристаллической структуры клатрата  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$  [7] показывает, что параметр смещения атома вдоль оси  $c$  вдвое больше, чем вдоль осей  $a$  и  $b$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комбинированный анализ температурных зависимостей теплоемкости в модели Дебая-Эйнштейна позволяют лучше понять природу и особенности клатратов VII-го типа. По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

1. Наличие парамагнитных ионов  $\text{Ni}^{2+}$  не отражается на температурных зависимостях теплоемкости;
2. Линейный вклад в теплоемкость отсутствует;
3. Теплоемкость обоих клатратов удовлетворительно может быть описана в приближении Дебая-Эйнштейна;
4. Особенностью клатратов VII-го типа является наличие анизотропии колебаний решетки вдоль разных кристаллографических направлений. Это

обуславливает введение двух компонент Эйнштейна в фоновом спектре;

5. Дополнительный ДУС-вклад позволяет описать низкотемпературные аномалии теплоемкости.

Несмотря на то, что аномальное теплое поведение клатратов VII-го типа связано с анизотропией колебания гостевых атомов, требуется дальнейшее подробное исследование.

### Благодарности

Авторы выражают сердечную признательность доктору физ.-мат. наук, профессору Владимиру Васильевичу Новикову за организацию проведенного исследования и весомый вклад в теоретическое обоснование полученных результатов. Авторы также благодарят сотрудников лаборатории химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за оказанную ими помощь в изготовлении и проверке качества образцов клатратов для исследования термодинамических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского научного фонда №16-12-00004, №16-12-00004П (проект «Разработка новых термоэлектрических материалов на основе клатратов и клатратоподобных веществ»).

[1] Beekman M., Morelli D.T., Nolas G.S. // Nature Materials. 2015. **14**, P. 1182.  
[2] Shevelkov A.V., Kovnir K.A. // Struct Bond. 2011. **139**. P. 97.  
[3] Kono Y., Ohya N., Saiga Y., Suekuni K., Takabatake T., Akai K., Yamamoto S. // Journal of electronic materials. 2011. **40**. P. 845.  
[4] Saiga Y., Du B., Deng S.K., Kajisa K., Takabatake T. // J. Alloys Compd. 2012. **537**. P. 303.  
[5] Hou Y.-H., Chang L.-S. // J. Alloys Compd. 2018. **736**. P. 108.  
[6] Johrendt D., Mewis A. // Journal of Alloys and Compounds. 1994. **205**. N 1/2. S. 183.

[7] Dolyniuk J.A., Owens-Baird B., Wang J., Zaikina J.V., Kovnir K. // Materials Science and Engineering R: Reports. 2016. **108**. P. 1.  
[8] Низкотемпературный калориметр: Руководство по эксплуатации. «Термакс», 2005. С. 19.  
[9] Novikov V.V., Matovnikov A.V., Mitroshenkov N.V., Kornev B.I., Pilipenko K.S., Likhanov M.S., Shevelkov A.V. // Dalton Transactions. 2017. **46**, N 28. P. 9110.  
[10] Carlin R.L. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1986. **53**. P. 339

## Analysis of temperature dependences of the heat capacity of the phosphorus and nickel VII-type clathrates in the temperature range 2–300 K

K. S. Pilipenko<sup>1,a</sup>, A. V. Matovnikov<sup>1</sup>, N. V. Mitroshenkov<sup>1</sup>, A. V. Shevelkov<sup>2,b</sup>

<sup>1</sup>Department of Experimental and Theoretical Physics, Physics and Mathematics Faculty, I. G. Petrovsky Bryansk State University, Bryansk 241007, Russia

<sup>2</sup>Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119234, Russia  
E-mail: <sup>a</sup>www-kirill.pilipenko@yandex.ru, <sup>b</sup>shev@inorg.chem.msu.ru

The article is devoted to the experimental study of the heat capacity of  $C_P(T)$  inorganic VII-type clathrates:  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$  and  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$  in a low-temperature range 2–300 K. The studied compounds were synthesized using a two-stage ampoule method. The observed diffuse maximums  $C_P(T)$  about 5 K are associated with the influence of two-level systems in the sublattice of guest

atoms. Joint analysis of temperature dependencies of heat capacity and unit cell volume of both clathrates within the frames of the Debye–Einstein model allowed determining characteristic temperatures of the clathrate frameworks and guest atoms as well as parameters of the two-level systems. The relationship of the obtained parameters with the features of the crystalline structures of the VII-type clathrates is also discussed.

PACS: 65.40.Ba

*Keywords:* VII-clathrate, heat capacity, low temperatures, SrNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub>, BaNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub>, two-level systems.

*Received 20 May 2022.*

#### Сведения об авторах

1. Пилипенко Кирилл Сергеевич — аспирант; e-mail: [www-kirill.pilipenko@yandex.ru](mailto:www-kirill.pilipenko@yandex.ru).
2. Матовников Александр Вячеславович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (483) 258-93-38, доб. 1022, e-mail: [avmatovnikov@yandex.ru](mailto:avmatovnikov@yandex.ru).
3. Митрошенков Николай Васильевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (483) 258-93-38, доб. 1022, e-mail: [weerm@yandex.ru](mailto:weerm@yandex.ru).
4. Шевельков Андрей Владимирович — докт. хим. наук, профессор; тел.: (495) 939-20-74, e-mail: [hev@inorg.chem.msu.ru](mailto:hev@inorg.chem.msu.ru).