

Аномально низкая теплопроводность и термоэлектрические свойства новых катионных клатратов в системе Sn–In–As–I

© А.В. Шевельков⁺, Е.А. Кельм⁺, А.В. Оленев⁺, В.А. Кульбачинский^{*†}, В.Г. Кытин^{*}

⁺ Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

^{*} Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

(Получена 12 апреля 2011 г. Принята к печати 18 апреля 2011 г.)

Синтезированы монокристаллические образцы катионных клатратов в системе Sn-In-As-I с различным содержанием индия, определена их кристаллическая структура и измерены термоэлектрические свойства. Установлено, что эти соединения являются полупроводниками *n*-типа с высокими абсолютными значениями коэффициента Зеебека $S = 400\text{--}600\text{ мкВ/К}$ и обладают аномально низкой теплопроводностью $\kappa \leq 0.4\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ при 300 К, характерной для аморфных веществ. Обсуждаются причины аномально низкой теплопроводности исследуемых полупроводников и делаются заключения о возможности оптимизации их термоэлектрических свойств.

1. Введение

Явление термоэлектричества находит свое применение со времен основополагающих работ Иоффе [1], однако ввиду относительно малой эффективности современных термоэлектрических материалов их использования до недавних пор было ограничено. Возобновление широкого интереса к проблеме создания эффективных термоэлектрических преобразователей связано с внедрением новых подходов, в первую очередь, основанных на концепции Слэка о веществах, сочетающих свойства фононного стекла и электронного кристалла в результате пространственного разделения подструктур, отвечающих за транспорт носителей заряда и транспорт фононов [2]. В результате оказывается возможным практически независимое увеличение электропроводности (σ) и коэффициента Зеебека (S) и уменьшение фононной теплопроводности (κ_i) материала, что необходимо для реализации высоких значений безразмерной термоэлектрической эффективности, выражаемой как $ZT = \sigma S^2 T / (\kappa_l + \kappa_e)$, где T — абсолютная температура, κ_e — электронная теплопроводность.

К соединениям, демонстрирующим такое структурное разделение, требуемое концепцией Слэка, относятся наполненные скуттерудиты и полупроводниковые клатраты [3,4]. Для клатратов характерно расположение так называемых гостевых атомов в больших полиэдрических клетках с числом вершин не менее 20. Гостевые атомы, не связанные прочными химическими взаимодействиями с атомами каркаса, способны колебаться внутри клеток, вызывая рассеивание теплонесущих фононов, практически не затрагивая транспорт носителей заряда, обеспечиваемый ковалентно-связанным каркасом [5]. Для некоторых полупроводниковых клатратов была установлена [6,7] относительно низкая теплопроводность,

на уровне $1\text{--}1.5\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, что приводит к высоким значениям термоэлектрической эффективности только при высоких температурах (1000 К и выше), когда устойчивость клатратов к деградации на воздухе ничтожна. Более низкие значения теплопроводности (около $0.5\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$) были получены только в случае существенного разупорядочения кристаллической структуры клатрата, что одновременно приводило к высоким значениям электросопротивления и пренебрежимо малой термоэлектрической эффективности порядка 10^{-5} [8].

В настоящей работе получены монокристаллы клатратов в системе Sn-In-As-I с разным содержанием индия и определены их термоэлектрические свойства. В частности, показано, что теплопроводность исследуемых клатратов является рекордно низкой для полупроводниковых кристаллов, при этом термоэлектрическая добротность при 330 К лежит в диапазоне $0.017\text{--}0.047$.

2. Синтез и структура монокристаллов в системе Sn-In-As-I, методика измерений

2.1. Синтез и определение состава

Монокристаллы клатратов в системе Sn-In-As-I получали методом химических транспортных реакций. Исходные вещества — олово, индий, мышьяк и тетраиодид олова высокой степени чистоты загружали в расчетных стехиометрических соотношениях в кварцевые ампулы в общем количестве 0.5 г и добавляли избыток (около 1 мг) тетраиодида олова в качестве транспортного агента. Ампулы вакуумировали и помещали в градиентную печь с температурой горячей и холодной зоны 840, 825 К соответственно, и выдерживали в течение 12 суток. В результате в ампулах образовались кристаллы различного размера с максимальной длиной грани 5 мм.

[†] E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

Таблица 1. Кристаллографические параметры для $\text{Sn}_{17.5(3)}\text{In}_{4.1(1)}\text{As}_{22}\text{I}_8$

Состав	$\text{Sn}_{17.5(3)}\text{In}_{4.1(1)}\text{As}_{22}\text{I}_8$
Пространственная группа	$Pm\bar{3}n$ (№ 223)
a [Å]	11.168(1)
V [Å ³]	1392.92(1)
Z	1
λ [Å]	0.71073
ρ_{calc} [g/cm ³]	6.543
μ [mm ⁻¹]	27.74
Диапазон θ [°]	2–33
Рефлексов всего/независимых	2978/500
Соотношение данные/параметры	11.90
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0285, 0.0523
Добротность по F^2	1.142

Состав монокристаллов определяли методом локального рентгеноспектрального анализа, для чего кристалл фиксировали на поверхности держателя таким образом, чтобы исследуемая грань была параллельна плоскости держателя. Анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV с аналитической приставкой INCAx-sight. Полученные составы нормировали на 8 атомах йода в элементарной ячейке [9], в результате чего получили составы монокристаллов $\text{Sn}_{17.8}\text{In}_{4.0}\text{As}_{21.7}\text{I}_8$ и $\text{Sn}_{15.1}\text{In}_{8.0}\text{As}_{21.5}\text{I}_8$, что соответствует ожидаемым составам, исходя из применения правила Цинтля к клатратам [4]. Кристаллы меньшего размера перетирали для проведения рентгенофазового анализа на дифрактометре Stoe STADI-P (CuK_α излучение).

2.2. Определение кристаллической структуры

Из образца состава $\text{Sn}_{17.8}\text{In}_{4.0}\text{As}_{21.7}\text{I}_8$ отобрали подходящего качества монокристалл для определения кристаллической структуры с использованием монокристаллического дифрактометра CAD4 (Nonius). Для проведения эксперимента определяли матрицу ориентации с использованием 24 хорошо центрированных рефлексов, лежащих в диапазоне 14.9–15.0°. Экспериментальные интенсивности записывали при комнатной температуре, поправку на эффекты Лоренца и поляризационный вводили автоматически. Поправку на поглощение вводили

на основе азимутального сканирования 9 рефлексов, имеющих угол χ , близкий к 90°. Основные структурные данные приведены в табл. 1, атомные параметры — в табл. 2.

Рентгенограммы перетертых кристаллов $\text{Sn}_{17.8}\text{In}_{4.0}\text{As}_{21.7}\text{I}_8$ и $\text{Sn}_{15.1}\text{In}_{8.0}\text{As}_{21.5}\text{I}_8$ проиндифицированы в кубической сингонии с параметрами элементарных ячеек $a = 11.1684(6)$ Å для $\text{Sn}_{17.8}\text{In}_{4.0}\text{As}_{21.7}\text{I}_8$ и $a = 11.2747(6)$ Å для $\text{Sn}_{15.1}\text{In}_{8.0}\text{As}_{21.5}\text{I}_8$. Никаких примесных фаз не обнаружено. Полученные кристаллографические параметры характерны для структурного типа клатрата-I, причем анализ систематических погасаний подтвердил принадлежность к пространственной группе $Pm\bar{3}n$, типичной для этого структурного типа [2].

Выбор пространственной группы подтвержден данными монокристалльного эксперимента. Анализ систематических погасаний однозначно указал на наличие плоскости симметрии „ n “, что соответствует пространственным группам $Pm\bar{3}n$ (центросимметричная) и $P43n$ (ацентричная). Анализ паритетности рефлексов указал на предпочтительный выбор центросимметричной структуры, что затем подтвердилось в ходе решения и уточнения кристаллической структуры. Решение проводили прямыми методами, которые позволили установить положения двух атомов йода, двух атомов мышьяка и одного атома металла — олова или индия, которые практически неразличимы из-за близости факторов атомного рассеяния. На дальнейших этапах установили, что позиция атома металла расщепляется на три близлежащие, которые на основании характерного координационного окружения удалось определить как две позиции олова и одна позиция индия, причем сумма заселенности этих трех позиций оказалась меньше единицы, что указывало на наличие вакансий в клатратном каркасе. На последней стадии решения обнаружили выход обоих атомов мышьяка из своих идеальных позиций. Окончательное уточнение в анизотропном приближении для всех атомов привело к $R = 0.028$ и составу $\text{Sn}_{17.5(3)}\text{In}_{4.1(1)}\text{As}_{22}\text{I}_8$, находящемуся в отличном согласии с определенным из данных локального рентгеноспектрального анализа.

Кристаллическая структура клатрата-I представлена на рис. 1. Она состоит из полиэдров двух типов — двадцативершинников в форме додекаэдра и тетракайдекаэдров, имеющих 24 вершины. Последние объединяют свои шестиугольные грани, формируя колонны вдоль

Таблица 2. Атомные параметры в кристаллической структуре $\text{Sn}_{17.5(3)}\text{In}_{4.1(1)}\text{As}_{22}\text{I}_8$

Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eqv} (Å ²)	Заселенность
I(1)	0	0	0	0.0094(2)	1
I(2)	1/4	1/2	0	0.0169(2)	1
Sn(1)	0	0.3073(4)	0.1265(4)	0.0122(4)	0.62(1)
Sn(2)	0	0.3269(4)	0.0482(6)	0.023(1)	0.101(3)
In(1)	0	0.329(1)	0.123(1)	0.014(1)	0.17(1)
As(1)	0.185(2)	0.180(2)	0.198(1)	0.012(1)	1/3
As(2)	0.986(1)	1/2	0.268(3)	0.020(2)	1/4

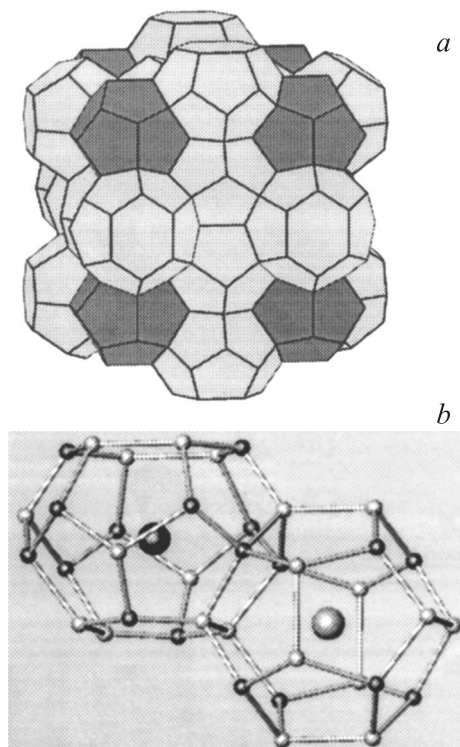


Рис. 1. *a* — Полиэдрическое представление кристаллической структуры клатрата-I. Пентагональные додекаэдры показаны темной штриховкой, тетракайдекаэдры — светлой. *b* — два полиэдра, соединенные общей пятиугольной гранью с гостевыми атомами внутри.

направлений [100], [010] и [001], образующие трехмерную систему, в каналах которой расположены несвязанные друг с другом додекаэдры. На одну элементарную ячейку приходится 6 больших и 2 меньших полиэдра. Внутри каждого полиэдра расположены атомы гостя, не образующие ковалентных связей с атомами каркаса. Учитывая общее число атомов гостя (G) и каркаса (E), формулу клатрата-I можно записать как $E_{46}G_8$. В случае клатратов в системе Sn-In-As-I йод как наиболее электроотрицательный элемент выступает в качестве гостя, расположенного в полиэдрических пустотах каркаса, построенного из атомов олова, индия и мышьяка, аналогично тому как это происходит в клатратах в системе Sn-In-P-I [9]. Основной особенностью структуры клатратов Sn-In-As-I является существенное разупорядочение позиции атома металла в составе каркаса. Такое разупорядочение связано, вероятно, с различными координационными требованиями атомов олова и индия. Экспериментальные структурные данные (с учетом позиционного разупорядочения) позволяют оценить эффективный радиус большой и малой пустот как 3.9–4.0 Å и 3.7–3.8 Å соответственно. Для сравнения — длина ковалентной связи I-Sn и I-In составляет 2.7–3.1 Å [9]. Кроме того, для гостевых атомов наблюдаются характерные для большинства клатратных структур [2] высокие параметры атомного смещения (таблица 2), отражающие отсутствие прочной химической связи с атомами каркаса.

2.3. Методика определения термоэлектрических свойств

Выбранные для термоэлектрических измерений кристаллы обрабатывали с помощью алмазного круга для придания им формы параллелепипеда с длиной 4 мм и сечением основания 1×1 мм². Одновременные измерения коэффициента Зеебека, теплопроводности и электрического сопротивления проводили четырехконтактным методом. Контакты к образцу были сделаны из сплава Вуда. Образец был одной стороной припаян к резистивному нагревателю, а другой к отрезку медной проволоки известного сечения. Другой конец этой проволоки был припаян к теплому экрану, температура которого поддерживалась постоянной с точностью до 0.1 К. Тепловой поток от резистивного нагревателя проходил через образец и отрезок медной проволоки, создавая в них градиенты температуры, которые измерялись дифференциальными термодарами Cu-CuFe. Величина теплового потока рассчитывалась по величине градиента температуры, измеряемого на медной проволоке. В расчетах использовались теплопроводность кристаллической меди. Возникающая вследствие эффекта Зеебека разность потенциалов в исследуемом образце измерялась между теми же точками образца, между которыми проводилось измерение разности температур дифференциальной термодарой. При этом электрический контакт между образцом и спаями термодары отсутствовал, в то время как тепловой контакт осуществлялся через слой изолирующего лака толщиной ~ 5 мкм и площадью ~ 0.5 мм². Точность измерения электропроводности и теплопроводности ограничивалась размерами и геометрией образцов и была оценена нами как отношение размеров потенциальных контактов к расстоянию между ними, которое составляло в среднем около 30%. Для каждого образца измерения проводились несколько раз при разных положениях контактов. Для каждого данного положения контактов измерения проводились для 4-х градиентов температуры на исследуемом образце от 0.1 до 2 К. Разброс значений электропроводности и теплопроводности был меньше погрешности измерений, связанной с неточностью определения размеров. Разброс значений термоэдс достигал 40%, что, видимо, связано с контактными термоэлектрическими эффектами. Поэтому точность определения коэффициента Зеебека оценена как среднеквадратичное отклонение полученных значений от их среднего арифметического. Точность определения безразмерной термоэлектрической эффективности ZT определялась в основном точностью измерения коэффициента Зеебека, так как ZT явно не зависит от размеров исследуемого образца.

3. Результаты измерений и их обсуждение

Температурные зависимости абсолютного значения коэффициента Зеебека S , электропроводности σ , теплопроводности κ и безразмерной термоэлектрической

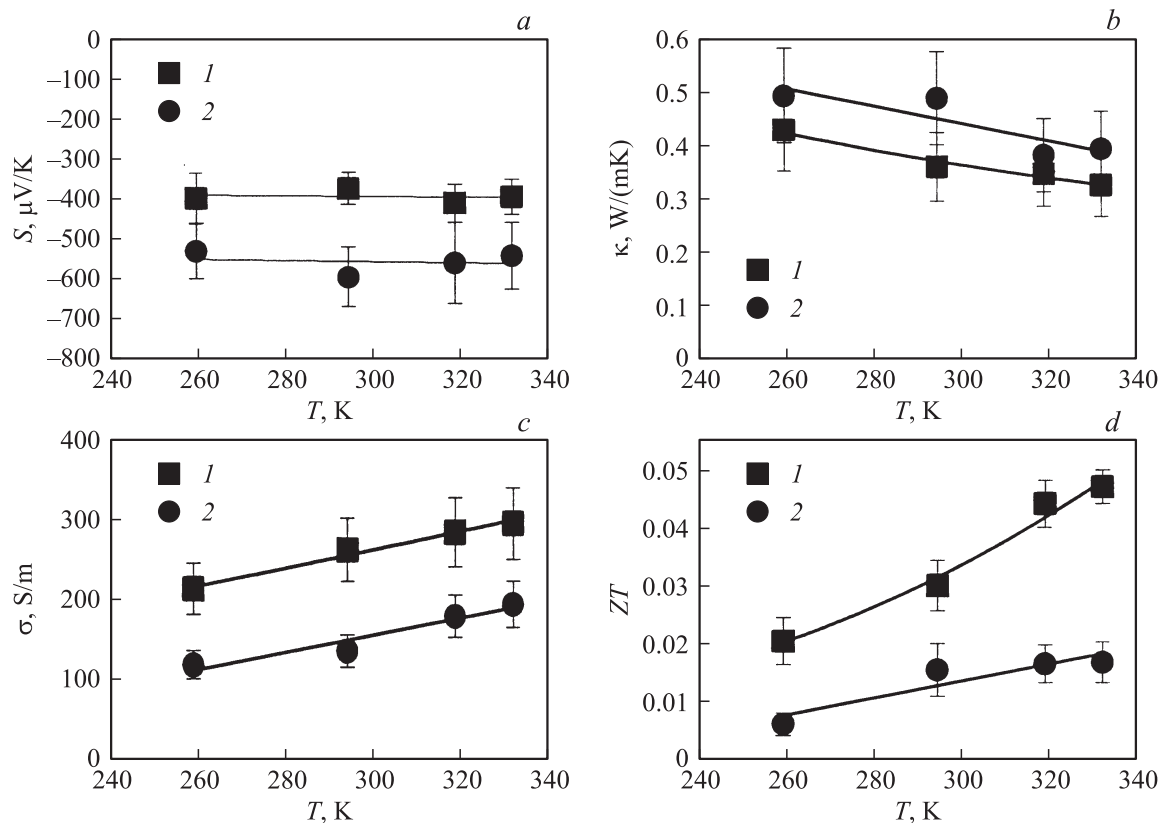


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека S (a), теплопроводности κ (b), электропроводности σ (c) и безразмерной термоэлектрической эффективности ZT (d) для кристаллов $\text{Sn}_{17.8}\text{In}_{4.0}\text{As}_{21.7}\text{I}_8$ (символы 1) и $\text{Sn}_{15.1}\text{In}_{8.0}\text{As}_{21.5}\text{I}_8$ (символы 2). Линии на графиках проведены для демонстрации тенденции в изменении свойств.

эффективности ZT для кристаллов $\text{Sn}_{17.8}\text{In}_{4.0}\text{As}_{21.7}\text{I}_8$ и $\text{Sn}_{15.1}\text{In}_{8.0}\text{As}_{21.5}\text{I}_8$ представлены на рис. 2 соответственно. Оба соединения демонстрируют полупроводниковый ход зависимости электропроводности от температуры. Во всем диапазоне измерений величины коэффициента Зеебека для обоих кристаллов отрицательны, что свидетельствует о доминирующем вкладе электронов, слабо зависят от температуры и имеют значения в диапазоне (370–600) $\mu\text{V/K}$. Такие значения типичны для полупроводниковых клатратов-I, для которых максимальное абсолютное значение коэффициента Зеебека достигает 800 $\mu\text{V/K}$ [6,10].

Теплопроводность кристаллов $\text{Sn}_{17.8}\text{In}_{4.0}\text{As}_{21.7}\text{I}_8$ и $\text{Sn}_{15.1}\text{In}_{8.0}\text{As}_{21.5}\text{I}_8$ несколько уменьшается при увеличении температуры, что типично для кристаллических веществ. При наибольшей температуре измерений (330 K) она достигает минимальных значений 0.33 и 0.38 Вт/(м/К) для $\text{Sn}_{17.8}\text{In}_{4.0}\text{As}_{21.7}\text{I}_8$ и $\text{Sn}_{15.1}\text{In}_{8.0}\text{As}_{21.5}\text{I}_8$ соответственно. Столь низкие величины ранее не наблюдались для клатратных соединений. Известно большое число полупроводниковых клатратов различного кристаллического строения с теплопроводностью на уровне 1–1.5 Вт/(м/К) [6,7,10]. Лишь в отдельных случаях наблюдалось падение теплопроводности до значений 0.5–0.6 Вт/(м/К) при комнатной температуре [9–13]. Полученные в нашей работе величины теплопроводности

сравнимы с таковыми для типичных некристаллических веществ, например белого фосфора [14]. Следует отметить, что в литературе имеются примеры того, что низкие значения теплопроводности обуславливались не природой соединений, а проведением измерений на неплотных образцах [15], что исключается в нашем исследовании, проведенном с использованием кристаллов, а не керамических образцов.

Суммарная теплопроводность соединения определяется как сумма двух вкладов: решеточного — κ_l и электронного — κ_e . Последний определяется переносом тепла электронами проводимости, доминирует в металлах и может быть вычислен как $\kappa_e = \sigma T L_0$, где $L_0 = (1/3)(\pi k/e)^2$ — идеальное число Лорентца, не зависящее в первом приближении от температуры [14]. Учитывая относительно низкие значения электропроводности исследуемых кристаллов, оцененный электронный вклад в теплопроводность не превышает 1%, что заметно ниже погрешности определения. Следовательно, измеренная в работе теплопроводность определяется только решеточным вкладом. Такая низкая решеточная теплопроводность может быть объяснена взаимодействием пространственно разделенных подструктур гостя и каркаса. Локализованные колебания гостевого атома в клетке большого размера вызывают рассеивание фононов, несущих тепло, не затрагивая при этом транспорт

носителей заряда. В последнее время в литературе [16] указывается на возможность реализации другого механизма, заключающегося в невозможности пересечения мод локализованных колебаний гостя и ветвей акустических фононов, что приводит к резкому уменьшению групповой скорости фононов.

Термоэлектрическая эффективность для кристаллов $\text{Sn}_{17.8}\text{In}_{4.0}\text{As}_{21.7}\text{I}_8$ и $\text{Sn}_{15.1}\text{In}_{8.0}\text{As}_{21.5}\text{I}_8$ возрастает с увеличением температуры и при 330 К достигает значений 0.047 и 0.017 соответственно. Наблюдаемая тенденция возрастания ZT с увеличением температуры позволяет ожидать значений порядка $ZT = 0.5$ при 600 К, что соответствует типичному пределу термической устойчивости клатратов на основе олова [13,17]. Очевидно, что относительно низкие значения ZT обусловлены значениями электропроводности, не превышающими 300 I/(Ом · см) в диапазоне исследуемых температур. Следовательно, основные пути оптимизации термоэлектрической добротности клатратов в системе Sn-In-As-I связаны с увеличением электропроводности соединений, что может достигаться как в результате изменения состава клатратов, так и с помощью легирования.

4. Заключение

Получены монокристаллы клатратов в системе Sn-In-As-I с различным содержанием индия. Их химический состав и принадлежность к структурному типу клатрата-I подтверждены совокупностью методов локального рентгеноспектрального анализа, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов. Проведены измерения термоэлектрических свойств в диапазоне 260–330 К клатратов с содержанием 4 и 8 атомов индия на элементарную ячейку. Показано, что исследуемые вещества являются полупроводниками n -типа и имеют аномально низкую теплопроводность, уменьшающуюся с увеличением температуры до значений 0.33 Вт/(м · К) ($\text{Sn}_{17.8}\text{In}_{4.0}\text{As}_{21.7}\text{I}_8$) и 0.38 Вт/(м · К) ($\text{Sn}_{15.1}\text{In}_{8.0}\text{As}_{21.5}\text{I}_8$), типичных для аморфных веществ, что объясняется взаимодействием локализованных колебаний гостевых атомов йода внутри полиэлектрических пустот клатратной структуры с фононами. Рассчитаны значения безразмерной термоэлектрической эффективности для $\text{Sn}_{17.8}\text{In}_{4.0}\text{As}_{21.7}\text{I}_8$ и $\text{Sn}_{15.1}\text{In}_{8.0}\text{As}_{21.5}\text{I}_8$ и предложены пути оптимизации термоэлектрических свойств клатратов в системе Sn-In-As-I.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-00277).

Список литературы

- [1] A.F. Ioffe. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, London, Infosearch Ltd (1957).
- [2] G.A. Slack. In *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe. CRC Press (1995).
- [3] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams. *Science*, **272**, 1325 (1996).

- [4] K.A. Kovnir, A.V. Шевельков. *Успехи химии*, **73**, 999 (2004).
- [5] G.S. Nolas, G.A. Slack, S.B. Schujman. *MRS Bull.* **545**, 435 (1999).
- [6] M. Christensen, S. Johnsen, B.B. Iversen. *Dalton Trans.*, **39**, 978 (2010).
- [7] M. Beekman, G.S. Nolas. *J. Mater Chem.*, **18**, 842 (2008).
- [8] V. Zaikina, K.A. Kovnir, A. Sobolev, I.A. Presniakov, Yu. Prots, M. Baitinge, W. Schnelle, A.V. Olenev, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, Yu. Grin, A.V. Shevelkov. *Chem. Eur. J.*, **13**, 5090 (2007).
- [9] M.M. Shatruk, K.A. Kovnir, M. Lindsjö, I.A. Presniakov, L.A. Kloo, A.V. Shevelkov. *J. Sol. St. Chem.*, **161**, 233 (2001).
- [10] A.V. Шевельков. *Успехи химии*, **77**, 1 (2008).
- [11] B.C. Sales, B.C. Chakoumakos, R. Jin, J.R. Thompson, D. Mandrus. *Phys. Rev. B*, **63**, 245113 (2001).
- [12] G.S. Nolas, B.C. Chakoumakos, B. Mahieu, G.J. Long, T.J.R. Weakley. *Chem. Mater.*, **12**, 1947 (2000).
- [13] J.V. Zaikina, W. Schnelle, K.A. Kovnir, A.V. Olenev, Yu. Grin, A.V. Shevelkov. *Sol. St. Sci.*, **9**, 664 (2007).
- [14] M.A. White. *Properties of Materials*, Oxford, Oxford University Press (1999).
- [15] G.S. Nolas, M. Beekman, J. Gryko, G.A. Lamberton jr, T.M. Tritt. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 910 (2003).
- [16] M. Christensen, A.B. Abrahamsen, N.B. Christensen, F. Juranyi, N.H. Andersen, K. Lefmann, J. Andreasson, C.R.H. Bahl, B.B. Iversen. *Nature Mater.*, **7**, 811 (2008).
- [17] K.A. Kovnir, M.M. Shatruk, L.N. Reshetova, I.A. Presniakov, E.V. Dikarev, M. Baitinger, F. Haarmann, W. Schnelle, M. Baenitz, Yu. Grin, A.V. Shevelkov. *Sol. St. Sci.*, **7**, 957 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

Anomalously low thermal conductivity and thermoelectric properties of new cationic clathrates in the system Sn–In–As–I

A.V. Shevelkov, E.A. Kelm, A.V. Olenev, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin

+ Chemical Department,
Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

* Physical Department,
Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

Abstract Single crystals of cationic clathrates in the system Sn-In-As-I with different In content have been synthesized and investigated. We found that these compounds are semiconductors with n -type conductivity. They have high values of negative Seebeck coefficient $S = -(400-600) \mu\text{V}/\text{K}$ and anomalously low thermal conductivity $\kappa \leq 0.4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ at $T = 300 \text{ K}$, the latter value being characteristic of amorphous materials. The possible origin of the low thermal conductivity is discussed and the ways of optimization of their properties are shown.