

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ YbCuZnSb_2

А.Н. Натепров*, В.Х. Кравцов*, В. Мошняга**, С. Шор***

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, alexandr.nateprov@phys.asm.md

**Институт физики, Университет Гёттингена,
Фридрих-Хунд Плац 1, D-37077, Гёттинген, Германия

***Институт геологических наук, Свободный Университет Берлина,
Мальтесеритрассе 74-100, D-12249, Берлин, Германия

Кристаллическая структура интерметаллического соединения YbCuZnSb_2 впервые определена методом монокристаллической рентгеновской съемки. Показано, что YbCuZnSb_2 кристаллизуется в структуре типа CaAl_2Si_2 (пространственная группа $P-3m1$) с параметрами решетки $a = 4,4394(1) \text{ \AA}$, $c = 7,4139(3)$. Измерения магнитной восприимчивости в интервале температур 2–300К показали немагнитное состояние $4f^{14}$ ионов иттербия (Yb^{2+}). YbCuZnSb_2 обладает p-типом проводимости, а зависимость сопротивления от температуры носит металлический характер. Флуктуации соотношения Cu/Zn в синтезированном материале наблюдались без нарушения типа структуры. Этот факт может свидетельствовать о существовании твердых растворов между соединениями YbZn_2Sb_2 и YbCuZnSb_2 .

УДК 548

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к тройным редкоземельным соединениям с CaAl_2Si_2 типом структуры обусловлен их перспективностью как материалов для высокотемпературных термоэлектрических преобразователей [1, 2]. В ряду редкоземельных соединений со структурой типа CaAl_2Si_2 одно из наиболее перспективных для применения – это соединение на основе иттербия YbZn_2Sb_2 , поэтому улучшение термоэлектрических характеристик YbZn_2Sb_2 является насущной задачей. Один из наиболее известных способов модификации свойств соединений – получение твердых растворов на их основе. В случае YbZn_2Sb_2 поиск оптимальных композиций осуществляется в двух направлениях: это получение твердых растворов в системе $\text{YbZn}_2\text{Sb}_2 - \text{CaZn}_2\text{Sb}_2$ с замещением иттербия кальцием [2] и поиск изоструктурных с YbZn_2Sb_2 соединений с заменой цинка другими металлами, например марганцем [3].

На сегодняшний день известны два тройных соединения иттербия с CaAl_2Si_2 типом структуры, содержащие медь и цинк, а именно YbCuZnP_2 и YbCuZnAs_2 [4], что позволяет предположить существование подобных соединений с сурьмой. Нами было впервые синтезировано соединение YbCuZnSb_2 , определена его кристаллическая структура и изучены некоторые электрические и магнитные свойства.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Синтез соединения YbCuZnSb_2 проводился из исходных материалов (Yb-99,99 , Cu, Zn, Sb-99,999) в тиглях из Al_2O_3 , помещенных в откачанные до 10^{-3} бар. кварцевые ампулы. Процедура синтеза заключалась в быстром (50 К/час) нагреве до 1100°C с выдержкой 10 час при этой температуре и последующим охлаждением. В результате был получен серебристо-серый слиток с сильной адгезией со стенками тигля, что вызывало необходимость в разрезании тигля для извлечения слитка. Образцы для изучения выбирались из центральной части слитка.

Состав образцов для исследования контролировался с помощью энергодисперсионного (EDAX) анализа. Содержание иттербия в образцах, взятых из различных частей слитка, варьировалось от 25,36 до 20,31, содержание сурьмы изменялось от 43,72 до 40,37 атомных процента. Наибольшие отклонения от стехиометрического состава YbCuZnSb_2 наблюдались для цинка и меди. Содержание цинка колебалось от 36,38 до 20,00, а меди – от 22,71 до 2,38 атомных процента при

стехиометрической величине 20 атомных процентов. Нужно отметить, что, как показали рентгенофазовые измерения порошков данных образцов, основные пики на дифрактограммах соответствовали структуре CaAl_2Si_2 (пространственная группа $P-3m1$; No. 164). Факт сохранения типа структуры при больших изменениях соотношения Cu/Zn может свидетельствовать о существовании непрерывного ряда твёрдых растворов между соединениями YbZn_2Sb_2 и YbCuZnSb_2 .

В то же время на дифрактограммах наблюдались дополнительные пики, свидетельствующие о наличии посторонних фаз в слитке. На рис. 1 представлена дифрактограмма одного из образцов YbCuZnSb_2 .

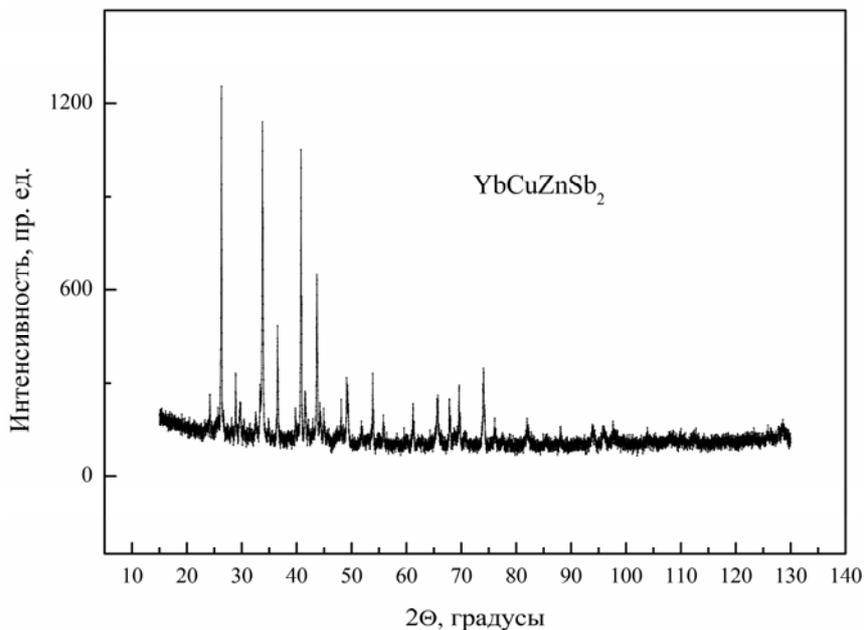


Рис. 1. Дифрактограмма образца YbCuZnSb_2

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Строение соединения определено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Образец был отобран по результатам энергодисперсионного анализа из части слитка, наиболее близкой к стехиометрическому составу. Рентгеновские дифракционные данные получены на образце размером $0,194 \times 0,115 \times 0,013$ мм³ при комнатной температуре в дифрактометре “Xcalibur E”, оборудованном EOS CCD пространственным детектором и монохроматизированным источником $\text{MoK}\alpha$ -излучения (графитовый монохроматор). Сбор и обработка результатов выполнены с помощью программы CrysAlis^{Pro} Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.66. Измеренные интенсивности рентгеновых отражений были скорректированы с учетом факторов Лоренца и поляризации, а также поглощения. Поправка на поглощение введена аналитическим методом с использованием реальной формы образца [Clark, R. C., Reid, J. S. (1995). Acta Cryst. A51, 887–897]. Структура решена прямым методом и уточнена анизотропно методом наименьших квадратов в полноматричном приближении на основе F^2 по программе SHELXL-97 [5]. В процессе уточнения выявлено мерздрическое двойникование образца с плоскостью двойникования, перпендикулярной кристаллографической оси c и соотношением компонент $0,77595:0,22405$.

В табл. 1 приведены кристаллографические данные структуры и характеристика эксперимента, позиции атомов и тепловые параметры – в табл. 2. Эти данные в CIF формате депонированы в Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: +49 7247-808-666; e-mail: crysdata(at)fiz-karlsruhe.de) под CSD-424500 и могут быть получены при обращении в Fachinformationszentrum при цитировании данного CSD-номера.

На рис. 2 приведена кристаллическая структура соединения YbCuZnSb_2 . Кристалл имеет выраженное слоистое строение с чередованием $\text{Yb-Sb-(Cu,Zn)-(Cu,Zn)-Sb-Yb-Sb}$ слоев, перпендикулярных кристаллографической оси c . Ионы Cu и Zn статистически равновероятно занимают одну и ту же позицию (табл. 2) и образуют двойной слой. Каждый из этих ионов находится в искаженном тетраэдрическом окружении атомов сурьмы: три кратчайших расстояния Cu(Zn)-Sb

равны 2,6929(6)Å и соответствуют атомам сурьмы, расположенным с одной стороны от двойного слоя Cu,Zn, и одно Cu(Zn)-Sb = 2,786(2) Å соответствует атому сурьмы с противоположной стороны этого слоя. Углы Sb-(Cu,Zn)-Sb равны 111,03(4) и 107,86(4) соответственно. Ионы иттербия сохраняют позиции в почти правильном октаэдрическом окружении сурьмы, как и в случае YbZn₂Sb₂ [1]. Расстояния Yb-Sb=3,1911(5)Å, углы Sb-Yb-Sb принимают значения 88,149(19) и 91,851(19)° для атомов сурьмы в *цис*-позициях и 180° – в *транс*-позициях.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры для соединения YbCuZnSb₂

Параметр	Значение
Стехиометрическая формула	YbCuZnSb ₂
Молекулярный вес	545,45
Температура	293(2) К
Длина волны	0,71073 Å
Сингония	Тригональная
Пространственная группа	<i>P</i> -3 <i>m</i> 1 No. 164
Параметры элементарной ячейки	$a = 4,43940(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 4,43940(10) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 7,4139(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$
Объем	126,539(7) Å ³
Z	1
Плотность (расчетная)	7,158 Mg/m ³
Коэффициент поглощения	37,443 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	231
Размер кристалла	0,194 × 0,115 × 0,013 мм ³
Диапазон сбора данных по θ	от 5,30° до 29,12°
Диапазон <i>h, k, l</i>	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Число измеренных рефлексов	1890
Число независимых рефлексов	158 [<i>R</i> (int) = 0,0540]
Полнота сбора данных до $\theta = 29,12^\circ$	99,4%
Максимальное и минимальное пропускание	0,6417 и 0,0517
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число рефлексов/ограничений/параметров	158 / 0 / 11
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,005
Заключительный <i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0213, <i>wR</i> 2 = 0,0519
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,0213, <i>wR</i> 2 = 0,0519
Коэффициент экстинкции	0,067(6)
Макс. и мин. остаточной электронной плотности	1,093 и -2,792 е·Å ⁻³

Таблица 2. Координаты атомов ($x \cdot 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры (Å² × 10³) для соединения YbCuZnSb₂

Атом	Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Yb(1)	1 <i>a</i>	0	0	0	15(1)
Sb(1)	6 <i>i</i>	-3333	3333	2564(1)	12(1)
Zn(1)	6 <i>i</i>	-6667	6667	3678(3)	19(1)
Cu(1)	6 <i>i</i>	-6667	6667	3678(3)	19(1)

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА YbCuZnSb₂

Согласно определенному по эффекту Зеебека знаку термоэдс YbCuZnSb₂, как и близкое по составу соединение YbZn₂Sb₂ [6, 7], обладает *p*-типом проводимости. Соединение YbZn₂Sb₂ относится к фазам Цинтля [4]. В соответствии с концепцией Цинтля слой катионов Yb²⁺ поставляет

электроны слою $(\text{Zn}_2\text{Sb}_2)^{2-}$ и из-за небольшого дефицита электронов YbZn_2Sb_2 демонстрирует дырочный тип проводимости. Эта ситуация, очевидно, сохраняется и для YbCuZnSb_2 , чем и определяется наблюдаемый тип проводимости.

Измерения температурной зависимости сопротивления соединения YbCuZnSb_2 проводились на поликристаллических образцах 4-зондовым методом. Температурная зависимость сопротивления в интервале температур 10–300К носит металлический характер (рис. 3), что наблюдается для всех антимонидов иттербия – цинка с подобной структурой [6–8]. Таким образом, замена иона цинка ионом меди в соединении YbZn_2Sb_2 не приводит к существенному изменению электрических свойств образующегося соединения YbCuZnSb_2 .

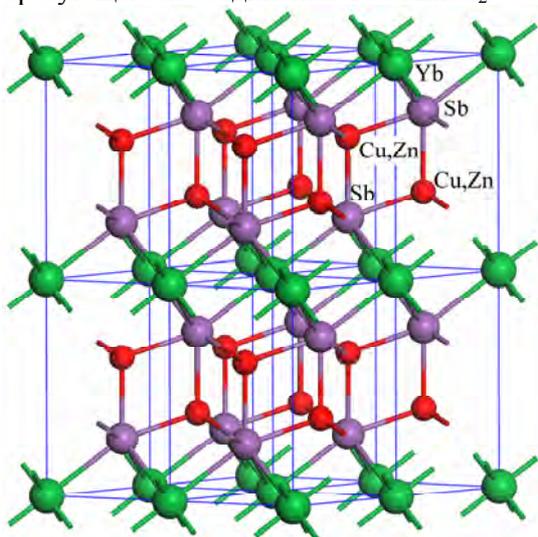


Рис. 2. Кристаллическая структура соединения YbCuZnSb_2

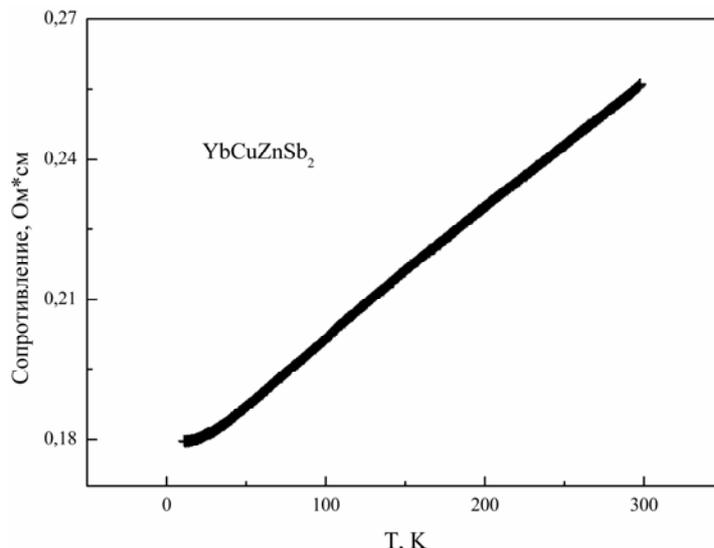


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления соединения YbCuZnSb_2

Данные по магнитной восприимчивости образцов были получены с использованием коммерческого СКВИД магнитометра (MPMS). Изменения проводились в интервале температур 2–300К в магнитном поле 1Т. Слабый диамагнитный сигнал (рис. 4) наблюдался во всем исследованном интервале температур. При низких температурах имеет место усиление парамагнитного вклада в сигнал.

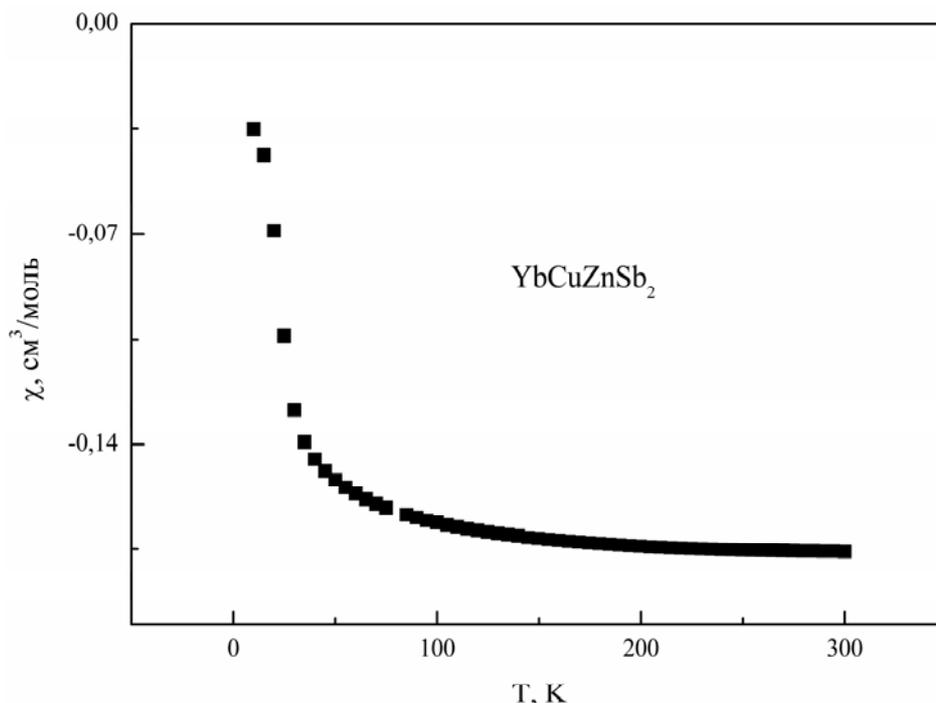


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения YbCuZnSb_2

Увеличение парамагнитного вклада при слабом диамагнитном сигнале также характерно для YbZn_2Sb_2 [7, 8] и обусловлено присутствием в образцах магнитных примесей, в первую очередь оксидов иттербия. Наблюдаемые магнитные свойства свидетельствуют о том, что ионы иттербия и меди находятся в двухвалентном состоянии в соответствии с формулой $\text{Yb}^{2+}\text{Cu}^{2+}\text{Zn}^{2+}\text{Sb}^{3-}_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Toberer Eric S., May A.F., Melot Brent C., Espen Flage-Larsen, Snyder G.J. Electronic Structure and Transport in Thermoelectric Compounds AZn_2Sb_2 (A = Sr, Ca, Yb, Eu). *Dalton Trans.* 2010, **39**, 1046.
2. Gascoin F., Ottensmann S., Stark D., Haile S.M. and Snyder G.J. Zintl Phases as Thermoelectric Materials, Tuned Transport Properties of the Compounds $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$. *Adv. Funct. Mater.* 2005, **15**, 1860.
3. Zhu T.J., Yu C., He J., Zhang S.N., Zhao X.B., Tritt Terry M. The Thermoelectric Properties of the Zintl Compound YbZn_2Sb_2 with Isoelectronic Substitution of Zn by Mn in the Anionic (Zn_2Sb_2) Framework. *J. of Electronic Materials.* 2009, **38**(7), 1068.
4. Zwiener G., Neumann H. and Schuster H.-U. Magnetische Eigenschaften von AB_2X_2 – Verbindungen im CaAl_2Si_2 – Typ. *Z. Naturforschung.* 1981, **36B**, 1195–1197.
5. Sheldrick G.M. A Short History of SHELX. *Acta Cryst.* 2008, **A64**, Part 1, 112.
6. Pfliderer C., Vollmer R., Uhlarz M., Faisst A., H. von Lohneysen, Nateprov A. Low-temperature Properties of YbZn_2Sb_2 . *Physica B.* 2002, **352**, 312–313.
7. May A.F., McGuire M.A., Ma Jie, Delaire O., Huq Asha, Custelcean R. Properties of Single Crystalline AZn_2Sb_2 (A=Ca, Eu, Yb). *arXiv:1202.4004v1 [cond-mat.mtrl-sci] 17 Feb 2012.*
8. Zelinska O.Ya., Tkachuk A.V., Grosvenor A.P., Mar A. Structure and Physical Properties of YbZn_2Sb_2 and YbCd_2Sb_2 . *Chem. Met. Alloys.* 2008, 1, 204.

Поступила 06.12.11

Summary

Intermetallic compound YbCuZnSb_2 was synthesized and characterized by the single-crystal X-ray method. YbCuZnSb_2 crystallizes in the CaAl_2Si_2 -type structure (space group $P-3m1$) with lattice constants $a = 4.43940(10)$ Å, $c = 7.4139(3)$. Magnetic susceptibility measurements 2-300K show the nonmagnetic $4f^{14}$ ground state for ytterbium ions (Yb^{2+}). YbCuZnSb_2 demonstrates p-type conductivity; and the dependence of resistivity on temperature is of metallic character. The variation of Cu/Zn correlation in an ingot was observed without any imperfection of the type of crystal structure. This fact can testify to the existence of solid solution between YbZn_2Sb_2 and YbCuZnSb_2 compounds.