

# ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ sII КЛАТРАТА КРЕМНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ.

Орлов Н.С., Шолин И.А.

*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия  
nikitasorlov95@gmail.com*

Клатраты – это соединения включения, кристаллическая решетка которых содержит в себе полости, которые могут заполняться слабо связанными с основной решеткой атомами или молекулами. Начиная с 90-ых годов XX века клатратные структуры стали предметом активных экспериментальных и теоретических исследований [1]. Интерес к клатратам обусловлен перспективой применения такого рода материалов для фотовольтаики, а также использования в качестве высокотемпературных сверхпроводников и анодных материалов литиевых аккумуляторов.

В данной работе мы рассматривали клатратные структуры кремния sII типа  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$   $0 < x \leq 24$ , кристаллическая решетка которого образована атомами кремния, а полости заполнены атомами натрия (Рис.1.). Нас заинтересовало это соединение, т.к. оно остается термически устойчивым при практически полном освобождении полостей (в отличие, например, от аналогичных по структуре водных гидратов).

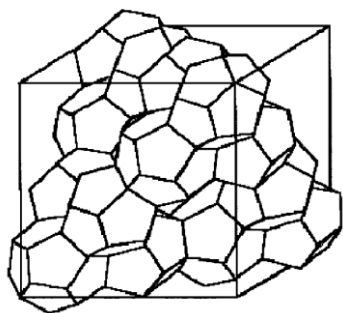


Рис.1. *Взаимное положение структурных элементов (додикаэдры и гексадекаэдры) в клатрате II типа [2].*

Практическое применение клатрата  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  ограничено сохранением этой фазы в потенциальных условиях эксплуатации. Клатратная фаза  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  является метастабильной как при нормальных условиях, так и в области высоких давлений и температур. Поэтому мы занялись определением области ее термической устойчивости. Ранее мы уже проводили исследования области термической устойчивости в атмосфере водорода методом

термобарической закалки с выдержкой при определенных значениях давления и температуры в течение 24 часов. Фазовый состав образцов определялся методом рентгеновской дифракции в криостате при 85 К. Граница области термической устойчивости клатрата в атмосфере водорода отмечена кривой на рис.2.

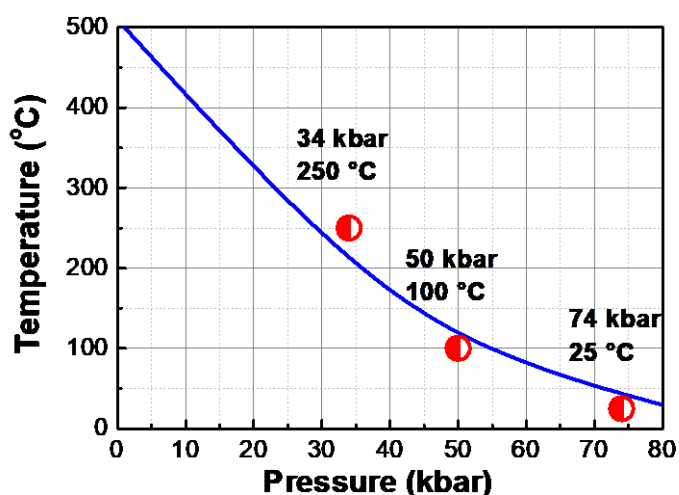


Рис.2. Область термической устойчивости клатрата  $Na_xSi_{136}$  в атмосфере водорода (кривая линия) и в безводородной атмосфере (точки).

В этом году мы продолжили наши исследования по аналогичной методике, но теперь в безводородной атмосфере. Мы проводили исследования при трех условиях по давлению и температуре (точки на рис. 2.). При выдержке в течение 24 часов при этих условиях у нас получилось, что фазовый состав образцов начинает меняться в сторону увеличения доли кремния с алмазной структурой. Уменьшение доли основной фазы  $Na_xSi_{136}$  составляло от 5 до 20 %. Сравнив результаты полученные ранее в атмосфере водорода с нашими нынешними результатами (две точки расположенные левее кривой), складывается впечатление, что в атмосфере водорода клатрат  $Na_xSi_{136}$  является более устойчивым. На наш взгляд, объем имеющихся у нас данных не позволяет утверждать это однозначно, но это интересный эффект, который будет предметом нашего дальнейшего изучения.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Физика конденсированных сред и материалы нового поколения.»

#### Литература

1. Juli-Anna Dolyniuk et al., Mater. Sci. Eng. R-Rep., 108, 2016
2. Edouard Reny et al., J. Mater. Chem., 8, 2839, 1998