

## Darstellung intermetallischer Clathrate und clathrat-ähnlicher Verbindungen bei Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen

Aron Wosylus, Roman Demchyna, Susann Leipe, Torsten Breitenborn und Ulrich Schwarz

In der Anfangsphase der Durchführung von Hochdrucksynthesen mit einer Walkermoduleinheit (siehe Scientific Report 2001/2002) standen Optimierungen der Probenumgebung und technische Umsetzungen von Kalibrierprozeduren im Vordergrund der Aktivitäten. Die Ergebnisse dieser Vorarbeiten wurden und werden beispielsweise bei Synthesen neuer Clathrate wie  $\text{Ba}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_{43}$  [1] und  $\text{Si}_{30+x}\text{P}_{16-x}\text{Te}_{8-0.5x}$  [2] verwendet.

Die Kristallstrukturen der dargestellten Verbindungen zeigen komplexe Defektmuster und Fehlorderungen, so dass zur genauen Charakterisierung ihrer Realstrukturen die Herstellung von Einkristallen angestrebt wird. Diese Kristallzüchtungen erfordern gut reproduzierbare Synthesetemperaturen, so dass in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt eine verbesserte Steuerungseinheit geplant und installiert wurde. Die verfeinerte Regelung erlaubt eine kontrollierte Realisierung von Temperatur-Zeit-Profilen, so dass z.B. Einkristalle der Verbindung  $\text{EuSi}_6$  (1700 K bei 8 GPa) [3] hergestellt werden konnten (Abb. 1).

Durch die gesteigerte Zuverlässigkeit und Genauigkeit wird auch ein wesentlich erhöhter Durchsatz an Versuchen erreicht, so dass Untersuchungsreihen zur Bildung von Mischkristallen mit kontrollierter Zusammensetzung effizient durchführbar sind. Beispiele hierfür sind die Substitutionsserien  $\text{EuGa}_{2-x}\text{Si}_{4+x}$  ( $x = 1,4 - 2$  bei 8 GPa und 1520 K [3]) (Abb. 2) und  $\text{Ba}_6\text{Ge}_{25-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0 - 25$  bei 1 GPa und 900 K).

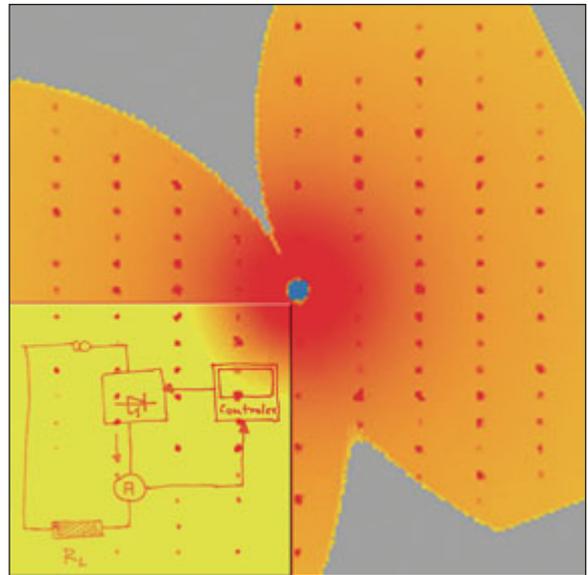


Abb. 1: Beugungsdiagramm ( $\text{MoK}\alpha$  Strahlung) eines bei hohen Drücken gezüchteten  $\text{EuSi}_6$  Einkristalls. Eine Skizze des Schaltplanes der Regelungseinheit ist eingefügt.  
Fig. 1: Diffraction diagram ( $\text{MoK}\alpha$  radiation) of a  $\text{EuSi}_6$  single crystal grown at high pressure. The insert shows the wiring diagram of the control unit.

## Preparation of Intermetallic Clathrates and Clathrate-like Compounds at High-Pressure and High-Temperature Conditions

Aron Wosylus, Roman Demchyna, Susann Leipe, Torsten Breitenborn, and Ulrich Schwarz

In the early stages of high-pressure high-temperature synthesis experiments using a Walker module (see Scientific Report 2001/2002), the main objective has been an optimization of the sample environment and the technical realization of calibration procedures. The results of this preparatory work were and are used for the syntheses of new clathrates like  $\text{Ba}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_{43}$  [1] and  $\text{Si}_{30+x}\text{P}_{16-x}\text{Te}_{8-0.5x}$  [2].

The crystal structures of these synthesized compounds exhibit complex defect patterns and disorder phenomena. In order to characterize the real structures properly, manufacturing of single crystals is desirable. Since crystal growth requires well reproducible synthesis temperatures a new control unit has been designed and implemented in close collaboration with the electronics workshop. The improved regulation properties enabled a controlled realization of temperature-time profiles, so that, e.g., single crystals of the compound  $\text{EuSi}_6$  (1700 K at 8 GPa) [3] can be grown (Fig. 1).

The improved reliability allows for a much higher number of experiments opening possibilities for investigating solid solutions with controlled compositions. Examples are investigations of series  $\text{EuGa}_{2-x}\text{Si}_{4+x}$  ( $x = 1.4 - 2$  at 1520 K and 8 GPa [3]) (Fig. 2) as well as  $\text{Ba}_6\text{Ge}_{25-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0 - 25$  at 900 K and 1 GPa).

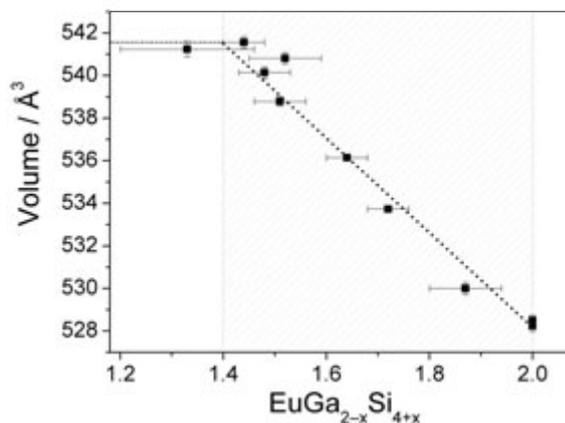


Fig. 2: Plot of the unit cell volume as a function of gallium content for solid solutions  $\text{EuGa}_{2-x}\text{Si}_{4+x}$ .

Abb. 2: Auftragung des Elementarzellvolumens in Abhängigkeit vom Galliumgehalt für Mischkristalle  $\text{EuGa}_{2-x}\text{Si}_{4+x}$ .

### References

- [1] R. Demchyna, U. Köhler, Yu. Prots, W. Schnelle, M. Baenitz, U. Burkhardt, S. Paschen, U. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632** (2006) 73-78.
- [2] J. Zaikina, K. Kovnir, R. Demchyna, U. Burkhardt, Yu. Prots, H. Borrmann, U. Schwarz, A. Shevelkov, Poster presentation, ECSSC 10, Sheffield 2005.
- [3] A. Wosylus, U. Burkhardt, W. Schnelle und U. Schwarz, Poster presentation, IUCr 20, Florence 2005.