

Алим Ормеджи, Юрий Грин

Институт химической физики твердых тел  
им. Макса Планка, Нётнитцер штрассе, 40, 01187,  
Дрезден, Германия

## ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАТРАТОВ

*Влияние межатомных взаимодействий на термоэлектрические свойства тройных клатратных фаз I на основе Ba-Ge  $Ba_8T_xGe_{46-x}Y_y$  ( $T$  – элемент основной группы или поздний переходный металл) было исследовано методами квантовой химии. Изменение межатомных взаимодействий с замещающим элементом  $T$  было изучено в действительном пространстве с применением подхода электронной локализации. В основном двухцентровые связи были обнаружены в остове (Ge-Ge и Ge-T) и преимущественно ионные связи между примесными и остовными атомами. Однако для  $T = Ag, Cd, Pt$  и  $Au$ , были обнаружены дополнительные двухцентровые взаимодействия Ba-T. Клатраты I с такими взаимодействиями имеют очень низкую решеточную теплопроводность, выявляя важную роль межатомных взаимодействий в ограничении теплопередачи.*

**Ключевые слова:** интерметаллические клатраты, химическая связь, решеточная теплопроводность, квантовая теория атомов в молекулах (QTAIM), подход локализуемости электронов.

*The influence of atomic interactions on the thermoelectric behavior of the Ba-Ge-based ternary clathrate-I phases  $Ba_8T_xGe_{46-x}Y_y$  ( $T$  – main group element or late transition metal) has been investigated by means of quantum chemical techniques. The atomic interactions changes with the substituting element  $T$  were studied in real space by employing the electron localizability approach. Essentially two-center bonds in the framework (Ge-Ge and Ge-T) and predominantly ionic bonds between the guest and framework atoms were found. However, for  $T = Ag, Cd, Pt$  and  $Au$ , additional two-center Ba-T interactions were discovered. The type-I clathrates with such interactions are reported to have very low lattice thermal conductivity, revealing an important role of atomic interactions in the limiting of the thermal transport.*

**Key words:** intermetallic clathrates, chemical bonding, lattice thermal conductivity, QTAIM, electron localizability approach

### Введение

Неорганические клатраты – важная группа интерметаллических остовных соединений. После первого сообщения о клатратах на основе  $Na-Si$ , появившегося в 1965 году [1], исследования неорганических клатратов постоянно расширялись. Несмотря на наличие различных типов клатратных структур, наибольшее внимание привлекли клатратные фазы I

благодаря относительно простой технологии их получения и разнообразию химического состава [2, 3, 4]. В кристаллической структуре клатрата *I* четырехкоординированные атомы составляют трехмерный (3D) остов-хозяин с большими полостями, которые могут содержать примесные атомы. Клатраты *I* кристаллизуются в виде простой кубической решетки и имеют идеальный состав  $G_8Fw_{46}$  с 8 примесными (*G*) и 46 остовыми атомами (*Fw*) и символом Пирсона *cP54*. Примесными атомами обычно бывают щелочные металлы (*Na*, *K*, *Rb*, *Cs*), щелочно-земельные (*Sr*, *Ba*) или *Eu*. Остов состоит главным образом из элементов 14 группы, *Si*, *Ge*, *Sn*, и допускает замещение другими элементами основной группы *p* или электроотрицательными переходными металлами. Такая гибкость остовных замещений (которые могут сопровождаться введением двух элементов, *G* и *G'*, в качестве примесных атомов) создает неоценимые возможности для подбора различных физических свойств.

Клатратные фазы *I* на основе кремния стали объектом внимания с появлением сообщений о сверхпроводимости в  $(Na, Ba)_xSi_{46}$  [5] и  $Ba_{8-x}Si_{46}$  [6] с температурами перехода 4 и 8 К, соответственно. Клатратные фазы *I* на основе германия, с другой стороны, изучались главным образом благодаря возможностям их применения в термоэлектричестве. В целом, все клатратные структуры с их 3D остовным устройством – примесные атомы в больших полостях – являются перспективными термоэлектрическими материалами. Это можно понять, принимая во внимание требования к эффективным термоэлектрическим (ТЭ) характеристикам. ТЭ характеристики материала оцениваются по безразмерной добротности,  $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ . Здесь *S* – коэффициент Зеебека или термоЭДС,  $\sigma$  – коэффициент электропроводности,  $\kappa$  – коэффициент теплопроводности, *T* – абсолютная температура. Основной вклад в теплопроводность вносят электроны,  $\kappa_e$ , и решетка,  $\kappa_L$ . Первый вклад прямо пропорционален электропроводности, как описано с хорошим приближением в низко- и высокотемпературном диапазоне с помощью закона Видемана-Франца. Поскольку термоЭДС и электропроводность зависят от концентрации носителей заряда, все члены в выражении для добротности, кроме решеточной теплопроводности, определяются в основном концентрацией носителей заряда ТЭ материала. Следовательно, увеличение *ZT* до высоких значений может быть достигнуто за счет оптимизации концентрации носителей заряда. Однако для дальнейшего улучшения ТЭ характеристик решеточную теплопроводность,  $\kappa_L$ , следует максимально снижать. Поэтому задачу исследования ТЭ материалов можно обобщить как нахождение материала с хорошими электронными характеристиками, но слабым теплопереносом. Для описания этой задачи Г. Слэк предложил концепцию «фононного стекла-электронного кристалла» [7]. Концепция «фононного стекла-электронного кристалла» основана на допущении, что свойства электронного и теплового переноса соединения могут изменяться независимо друг от друга. Такая развязка может быть достигнута в остовных соединениях с разделенными остовными и примесными подструктурами, как в клатратах или заполненных скуттерудитах, например [4, 8]. Ковалентно связанные остоны в клатратных соединениях очень удобны для оптимизации электронной части путем замещения, тогда как примесные атомы в полостях могут тормозить теплоперенос, вызывая антипересечения (между акустическими ветвями и созданными примесными атомами плоскими оптическими модами). Однако реальный механизм еще дебатруется [9, 10, 11, 12], особенно после экспериментов по неупругому рассеянию, не

выявивших данных для интерпретации с точки зрения изолированной генерации и демонстрирующих когерентные моды подструктур гость-хозяин [10, 13].

Клатраты *I*, полученные путем замещения в бинарном  $Ba_8Ge_{43}Y_3$ , принадлежат к числу наиболее активно исследованных клатратных фаз. Значения *ZT* более 1.0 отмечались при высоких температурах ( $\geq 900$  K) для  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  (монокристалл) [14] и  $Ba_8Ni_{0.31}Zn_{0.52}Ga_{13.06}Ge_{32.2}$  [15], тогда как поликристаллический  $Ba_8Au_{5.3}Ge_{40.7}$  приобретает значение *ZT* 0.9 при 680 K [16]. В настоящее время проводились экспериментальные и теоретические исследования различных тройных клатратных фаз *I* общего состава  $Ba_8T_xGe_{46-x}Y_y$  (где *Y* означает вакансию, а *T* – третий элемент) с целью поиска соединений, пригодных для дальнейшего усовершенствования: *T* = *Ni* [17, 18, 19], *Cu* [17, 20, 21, 22], *Zn* [23, 24, 25, 26, 27], *Rh* [28], *Pd* [17, 29], *Ag* [17, 30], *Cd* [27, 31, 32], *Ir* [33], *Pt* [17, 34] и *Au* [16, 17, 35], а также *Al* [36] и *Ga* [37, 38]. Диапазоны однородности сильно различаются с замещающим элементом *T*, вплоть до  $x \approx 16$  для *Ga* [37],  $x \approx 4.2$  для *Ni* [18] и  $x \approx 0.4$  для *Ir* [33]. Бинарная фаза клатрата *I* в системе *Ba-Ge* ( $x = 0$ ) имеет состав  $Ba_8Ge_{43}Y_3$  с тремя остовными вакансиями [39, 40]. Остовные вакансии ( $y \neq 0$ ) также наблюдаются в тройных фазах при небольших значениях *x*. Такое широкое варьирование химического состава и замещающих элементов создает богатый спектр физических свойств. Электропроводность может быть металлической или полупроводниковой; переходы от *n*- к *p*-типу проводимости описаны для фаз с *T* = *Ni* [19] и *Au* [16]; относительно низкая решеточная теплопроводность отмечена для *T* = *Cu*, *Ag*, *Cd*, *Pt* и *Au*. Следовательно, понимание природы наблюдаемого разнообразия межатомных взаимодействий (химической связи) является актуальным.

Для понимания общих особенностей межатомных взаимодействий в клатратах очень полезна концепция Цинтля-Клемма. Согласно этой концепции электроположительные элементы, занимающие примесные позиции, передают свои валентные электроны остову, так что взаимодействия между примесями и остовом носят в основном ионный характер, и в остове образуются преимущественно двухцентровые-двухэлектронные ( $2c-2e$ ) ковалентные связи. В случае полного электронного баланса, когда число свободных электронов отвечает требуемому количеству для всех  $92 (2c-2e)$  остовных связей, ожидается полупроводниковое поведение. В случае избытка электронов (дефицита электронов) имеет место электропроводность *n*-типа (*p*-типа). Однако открытие ковалентных взаимодействий между примесными атомами и некоторыми замещающими (например, в работе [16] для донорно-акцепторных связей  $Ba \leftarrow Au$ ) четко показывает, что для более глубокого понимания необходимы аналитические средства квантовой механики.

Межатомные взаимодействия в кристаллических твердых телах изучаются обычно с помощью величин, выраженных в обратном пространстве, таких как рассеяние энергии электронов (зоны и/или широкие зоны) электронная плотность состояний. В последнее время этот тип анализа дополнен за счет анализа действительного или прямого пространства [41]. Подход локализации электронов позволяет изучать химическую связь в действительном пространстве с помощью квантово-механических расчетов из первых принципов. Эта концепция особенно применима для интерметаллических соединений. Анализ действительного пространства на основе индикатора локализуемости электронов (ELI [42]) разделяет структуры

оболочек свободных атомов. Следовательно, применительно к молекуле или твердому телу происходит разделение остова и валентных областей. Электроны остова, не участвующие в химической связи, демонстрируют сферически симметричное распределение ELI. Межатомные взаимодействия в основном имеют место в валентной области, поэтому распределение ELI в этой области является высокоструктурированным, указывая на двух- или многоцентровые связи или особенности неподеленной пары. Частой ситуацией для атомов переходных металлов является участие электронов предпоследней оболочки в химической связи, что проявляется в отклонении распределения ELI в предпоследней оболочке от сферической симметрии [43, 49].

Подход локализуемости электронов применяет методы топологического анализа, которые играют центральную роль и в квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) [44]. В QTAIM локальные максимумы электронной плотности обычно имеют место в ядерных позициях, и соответствующие бассейны (бассейны QTAIM) считаются атомами в структуре кристалла (молекулы). Локальные максимумы ELI, с другой стороны, определяют внутренние электронные оболочки (область остова) и связывающие взаимодействия (область валентности). Интегрирование электронной плотности в соответствующие бассейны позволяет получить их электронную заселенность. Для QTAIM или атомных бассейнов результатом будет общее число электронов ( $Q_A$ ), которое атом  $A$  имеет в данном соединении (молекуле). Для бассейнов ELI будет получено число остовных электронов для каждого атома и/или электронную заселенность каждого связующего бассейна. Представляет ли собой связующий бассейн двух- или многоцентровое взаимодействие, или взаимодействие типа неподеленной пары, можно определить путем применения метода пересечения бассейнов [45]. По данному методу связующий бассейн пересекается с атомными бассейнами, и число электронов, которое каждый атом отдает связи, можно найти путем интегрирования электронной плотности в каждую область пересечения. Для получения более общей картины атомных взаимодействий иногда целесообразно игнорировать вклад, который меньше, чем некая малая фракция (например, 10%) заселенности связи [46]. Кроме того, метод пересечения бассейнов позволяет дать количественное определение полярности связи и исследовать ее отношение к различиям электроотрицательности [47, 48]. Другой полезной особенностью формулировки ELI является возможность ее разложения на частичные вклады [49]. Частичный ELI, обозначаемый как pELI, может быть получен в виде либо энергетических окон (кристаллических твердых тел), либо молекулярных орбитальных вкладов (молекул).

В настоящей работе мы исследуем химическую связь в тройных клатратных соединениях  $I$   $Ba_8T_6Ge_{40}$  путем объединения топологического анализа электронной плотности и ELI в представлении ELI-D. Для обсуждения применяются особенности электронной плотности состояний.

## Структура кристалла

Структура клатрата  $I$  состоит из трех остовных и трех примесных атомных позиций (рис. 1). Этими позициями Вайкоффа являются, соответственно,  $6c$ ,  $16i$ ,  $24k$  и  $2a$ ,  $6d$ , в пространственной группе  $Pm-3n$  (№ 223). Только позиции  $16i$  ( $x\ x\ x$ ) и  $24k$  ( $0\ y\ z$ ) имеют свободные параметры, координаты остальных зафиксированы симметрично. В контексте клатратных фаз  $Ba_8T_6Ge_{40}$  остовные позиции можно пометить как  $6c = Ge1$ ,  $16i = Ge2$  и  $24k = Ge3$ .

Позиции  $Ge2$  и  $Ge3$  образуют две 20-атомные полости на элементарную ячейку, а все остовные атомы принимают участие в формировании шести 24-атомных полостей на элементарную ячейку. Первые центрируются гостевыми атомами в позиции  $2a$ , а последние – в позиции  $6d$ . Каждый остовный атом четырехкоординирован другими остовными атомами. Эта особенность структуры дает  $24 \times Ge1-Ge3$ ,  $8 \times Ge2-Ge2$ ,  $12 \times Ge3-Ge3$  и  $48 \times Ge2-Ge3$  контактов на формульную единицу. Следовательно, в целом остов содержит 92 двухцентровые двухэлектронные связи, требующие 184 валентных электронов на элементарную ячейку. Структура алмаза также генерируется четырехкоординированными атомами, однако менее плотный остов клатрата I существенно отличается от нее наличием трех плоских гексагонов на элементарную ячейку. Эти гексагоны образованы двумя атомами  $Ge1$  и четырьмя атомами  $Ge3$ . В плоскости гексагонов углы  $Ge3-Ge3-Ge1$  обычно изменяются примерно на 125 градусов, сильно отклоняясь от тетраэдрического значения 109.47 градусов. Кроме того, вдоль кристаллографической оси чередуются «горизонтальные» и «вертикальные» гексагоны, так что два соседних гексагона встречаются в общих позициях  $Ge1$  ( $6c$ ). Поэтому ожидается, что эти позиции ведут себя иначе по сравнению с двумя другими позициями остова. В сущности, замечено, что точечные дефекты, особенно при относительно низких концентрациях, касаются главным образом позиции Вайкоффа  $6c$ . В частности, в бинарном клатратном соединении I типа  $Ba_8Ge_{43}Y_3$  только половина позиций  $6c$  занята атомами  $Ge$  [39]. Вакансии можно считать с хорошим приближением полностью упорядоченными, что дает в результате сверхячейку  $2 \times 2 \times 2$  в пространственной группе  $Ia-3d$  (№ 230) с символом Пирсона  $cI408$  [39, 40].

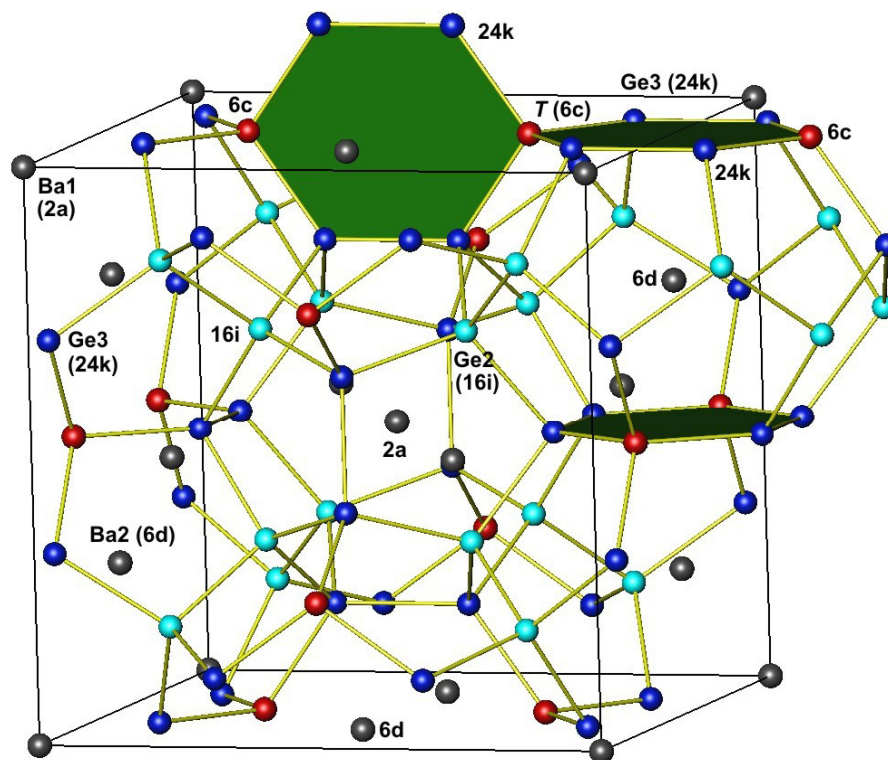


Рис. 1. Структура кристалла клатрата I  $Ba_8T_6Ge_{40}$ .

В тройных клатратных соединениях  $I Ba_8T_xGe_{46-x-y}Y_y$  атомы  $T$  обычно размещаются в позициях  $6c$  при  $x < 6$ . Более того, вакансии обнаруживаются исключительно в позициях  $6c$  (подобно бинарному клатрату  $Ba_8Ge_{43}Y_3$ ). Следовательно, почти все фазы  $Ba_8T_xGe_{46-x-y}Y_y$  являются структурно разупорядоченными, что приводит к сложным кристаллическим структурам. Однако главная цель данной работы – исследовать химическую связь в тройных клатратных соединениях  $I$  в действительном пространстве с упором на взаимодействия  $Ba - T$  и  $T - Ge$  и влияние этих взаимодействий на связи  $Ge - Ge$ . Осложнений, вызванных структурой кристалла, удалось избежать благодаря применению упрощенной структурной модели, в которой все участки  $6c$  заняты атомами  $T$ . Соответствующая модель полностью упорядоченной кристаллической структуры имеет состав  $Ba_8T_6Ge_{40}$ . Мы рассматриваем случаи  $T = Li, Mg, Al, Ga$  и поздних переходных металлов, принадлежащих к группам 9-12 периодической таблицы. Для сравнения были исследованы пустые ( $Y_8Ge_{46}$ ) и бинарные ( $Ba_8Ge_{43}Y_3$ ), а также гипотетические клатраты  $Ba_8Ge_{46}$ .

### Квантово-химические методы

Расчеты электронной структуры проводились с применением метода локальных орбиталей полных потенциалов [50] (версия 9.01). Все основные результаты были получены в приближении локальной плотности к теории функционала плотности посредством параметризации Пердю-Ванга для обменно-корреляционных эффектов [51]. Некоторые из результатов сравнивали с теми, которые получены приближением обобщенного градиента [52], и существенных различий не было выявлено. По методу локальных орбиталей полных потенциалов скалярный релятивистский гамильтониан применяется к полуостовным и валентным электронам, а остовные электроны рассматриваются полностью релятивистским способом. Анализ химической связи основан на комбинированном анализе электронной плотности и индикатора электронной локализуемости. Индикатор электронной локализуемости (ELI) [42] был рассчитан в представлении ELI-D [53, 54] с помощью модуля, имплементированного в программу локальных орбиталей полных потенциалов [55]. Топологический анализ электронной плотности и ELI-D выполнялся с помощью программы DGrid [56].

Кристаллические структуры клатратов  $I Y_8Ge_{46}$ ,  $Ba_8Ge_{46}$  и  $Ba_8T_6Ge_{40}$  были полностью оптимизированы в приближении локальной плотности с помощью сетки зоны Бриллюэна  $8 \times 8 \times 8$  и при размещении всех атомов  $T$  в позиции Вайкоффа  $6c$  пространственной группы  $Pm-3n$  (№ 223). Максимальное число орбитального углового момента было установлено на 12 для расширения электронной плотности. Максимальный силовой критерий был равен  $5 \text{ мэВ } \text{Å}^{-1}$ , и процесс определения равновесного объема прекращался, когда расчетное изменение параметра решетки было менее  $\sim 0.004 \text{ Å}$  (соответствует объемному отношению  $\sim 0.1 \%$ ). Для  $Ba_8Ge_{43}Y_3$  применялась вакансионно-упорядоченная модель сверхструктуры  $2 \times 2 \times 2$  [39] без оптимизации атомной позиции или объема элементарной ячейки. Для расчетов ELI-D и электронной плотности в структурах с минимальной энергией применялась сетка зоны Бриллюэна  $10 \times 10 \times 10$ .

## Результаты и дискуссия

Оптимизированные значения параметров кристаллической структуры для  $Ba_8Ge_{46}$  и  $Ba_8T_6Ge_{40}$ , где  $T = Li, Mg, Al, Ga$  и переходные металлы 9-12 групп, приведены в таблице I.

Таблица I

Оптимизированные параметры решетки и атомные координаты Ge2 (позиция 16i) и Ge3 (позиция 24k) в структурах модели  $Ba_8T_6Ge_{40}$ .

Состав	$a$ (Å)	X (16i)	y (24k)	z (24k)
$Ba_8Li_6Ge_{40}$	10.7126	0.1827	0.3118	0.1153
$Ba_8Mg_6Ge_{40}$	10.8433	0.1836	0.3040	0.1139
$Ba_8Al_6Ge_{40}$	10.7602	0.1843	0.3086	0.1184
$Ba_8Ga_6Ge_{40}$	10.7612	0.1845	0.3092	0.1186
$Ba_8Ge_6Ge_{40}$	10.8964	0.1847	0.3074	0.1183
$Ba_8Co_6Ge_{40}$	10.5064	0.1829	0.3255	0.1263
$Ba_8Ni_6Ge_{40}$	10.5098	0.1829	0.3233	0.1245
$Ba_8Cu_6Ge_{40}$	10.5643	0.1830	0.3180	0.1198
$Ba_8Zn_6Ge_{40}$	10.6500	0.1837	0.3118	0.1183
$Ba_8Rh_6Ge_{40}$	10.6380	0.1831	0.3185	0.1216
$Ba_8Pd_6Ge_{40}$	10.6624	0.1830	0.3146	0.1187
$Ba_8Ag_6Ge_{40}$	10.7484	0.1830	0.3085	0.1157
$Ba_8Cd_6Ge_{40}$	10.8410	0.1838	0.3028	0.1149
$Ba_8Ir_6Ge_{40}$	10.6539	0.1832	0.3178	0.1219
$Ba_8Pt_6Ge_{40}$	10.6631	0.1831	0.3148	0.1202
$Ba_8Au_6Ge_{40}$	10.7238	0.1832	0.3093	0.1169
$Ba_8Hg_6Ge_{40}$	10.8454	0.1837	0.3024	0.1155

## Электронная структура

Поскольку каждый основной атом четырехкоординирован другими основными атомами в приближенно тетраэдральном окружении, пустой клатрат, такой как  $Y_8Ge_{46}$ , по аналогии со структурой алмаза, предположительно имеет энергетическую щель [57]. Действительно, мы получили энергетическую щель 1.22 эВ для полностью оптимизированной структуры  $Y_8Ge_{46}$ . Соответствующая плотность электронных состояний представлена на рис.2, верхняя панель. В  $Ba_8Ge_{43}Y_3$  имеется 16 избыточных электронов от атомов  $Ba$ , но в связи с недостатком трех атомов  $Ge$  в позиции 6с суммарное число избыточных электронов равно четырем:  $(Ba^{2+})_8[(3b)Ge^-]_{12}[(4b)Ge^0]_{31} \cdot 4e^-$ , где (3b) и (4b) обозначают, соответственно, трех- и четырехсвязный  $Ge$ . Рассчитанная электронная структура  $Ba_8Ge_{43}Y_3$  [58] показывает, что энергетическая щель  $Y_8Ge_{46}$  сохранена, хотя ее ширина сокращена примерно до 0.2 эВ, а потолок щели лежит на 0.5 эВ ниже энергии Ферми ( $E_F$ , рис. 2, средняя панель). Число электронов, занимающих состояния между -0.5 эВ и энергией Ферми (установленной на 0 эВ), в точности равно четырем, в соответствии с вышеуказанным простым расчетом электронов. Для гипотетического бинарного клатрата  $I Ba_8Ge_{46}$  суммарное число избыточных электронов равно 16, поэтому потолок энергетической щели лежит еще ниже  $E_F$ , примерно -0.85 эВ (рис. 2,

нижняя панель). Ширина энергетической щели составляет  $\sim 0.6$  эВ. Сохранение щели подразумевает, что гибридизация состояний  $Ba$ , главным образом  $5d$ , и состояний  $Ge$  остова в области ниже энергетической щели проходит очень слабо.

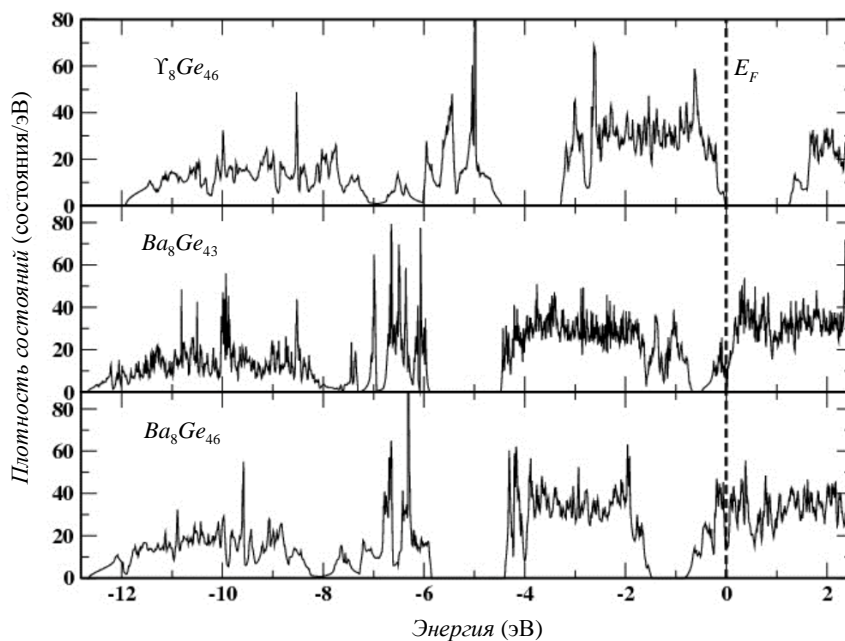


Рис. 2. Рассчитанная плотность электронных состояний для  $Y_8Ge_{46}$ ,  $Ba_8Ge_{43}$  и  $Ba_8Ge_{46}$ .

Важный вопрос: что происходит с шириной энергетической щели при введении атомов третьего элемента в структуру клатрата  $I$ . В случае клатратных фаз  $I Ba-T-Si$  при  $T = Ni$  [59] и  $Rh$  [60] довольно сильная гибридизация  $d$  электронов  $T$  и  $p$  электронов  $Si$  приводит к замыканию энергетической щели (подобно пустому клатрату  $Y_8Si_{46}$ ). Напротив, для случая  $Ba_8T_6Ge_{40}$  мы находим, что энергетическая щель сохраняется даже тогда, когда шесть атомов элемента  $T = Li, Mg, Al, Ga$  (рис. 3) или переходного металла из групп 9-12 (рис. 4) замещают атомы  $Ge$  в позиции  $6c$ . Энергия Ферми лежит выше или ниже энергетической щели в зависимости от способности элементов  $T$  к аккомодации валентных электронов  $Ba$  относительно пустого клатрата  $Y_8Ge_{46}$ . Согласно концепции Цинтля-Клемма каждому атому  $T$  требуются четыре электрона для образования четырехэлектронных двуцентровых связей с соседними атомами  $Ge$ . Разница между четырьмя и числом валентных электронов  $\nu$  атома  $T$  дает способность  $T$  к аккомодации. Сравнение способности шести атомов  $T$  к аккомодации 16 электронов, переданных от  $Ba$ , определяет местонахождение энергетической щели относительно  $E_F$ : если способность к аккомодации шести атомов  $T$  меньше, чем 16, энергетическая щель находится ниже уровня Ферми, и наоборот. Представленные ниже результаты плотности электронных состояний показывают правильность этой аргументации в поддержку применимости концепции Цинтля-Клемма к тройным клатратным фазам  $I Ba_8T_6Ge_{40}$ .

Литий имеет один валентный электрон, следовательно, в  $Ba_8Li_6Ge_{40}$  на два электрона меньше по сравнению с  $Y_8Ge_{46}$ :  $(Ba^{2+})_8[(LiGe_4)^3]_6[(4b)Ge^0]_{16} \cdot 2e^+$ , где  $e^+$  обозначает дырку. Следовательно, энергетическая щель находится выше  $E_F$  (рис. 3, верхняя панель), и интегрированная плотность электронных состояний между  $E_F$  и дном энергетической щели



выявляет, как и ожидалось, два электрона. Аналогичный подсчет для  $Mg$  и  $Ga$  (два и три валентных электрона, соответственно) дает 4 и 10 избыточных электронов –  $(Ba^{2+})_8[(MgGe_4)^{2-}]_6[(4b)Ge^0]_{16} \cdot 4e^-$  и  $(Ba^{2+})_8[(GaGe_4)^{-}]_6[(4b)Ge^0]_{16} \cdot 10e^-$ , соответственно, так что  $E_F$  оказывается выше энергетической щели (рис. 3, средняя и нижняя панели). В этих случаях также интегрированная плотность электронных состояний между потолком энергетической щели и  $E_F$  дает ожидаемое число электронов.

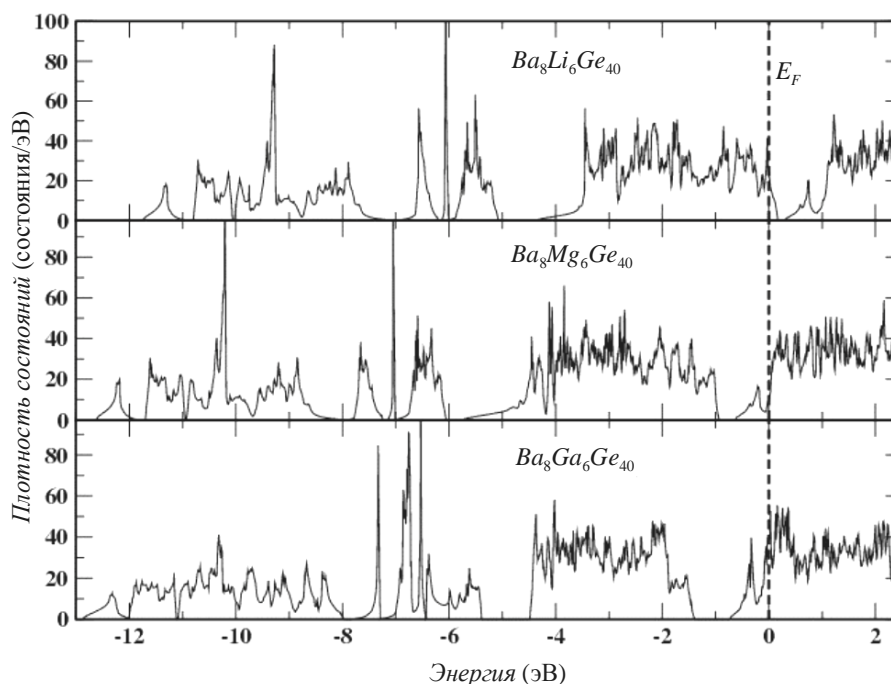


Рис. 3. Рассчитанная плотность электронных состояний  $Ba_8T_6Ge_{40}$  для  $T = Li, Mg, Ga$ .

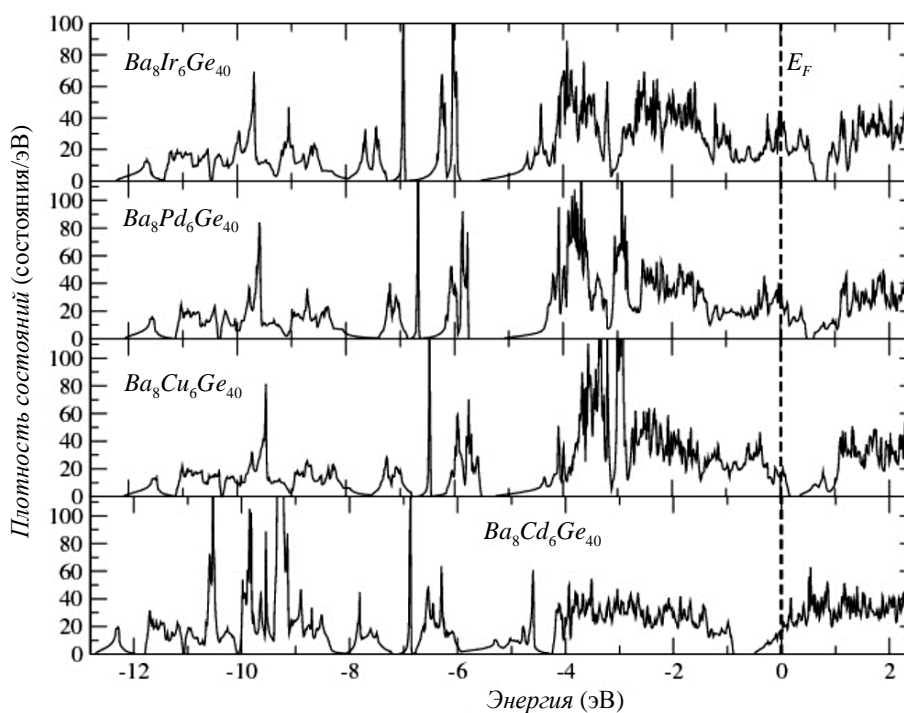


Рис. 4. Рассчитанная плотность электронных состояний  $Ba_8T_6Ge_{40}$  для  $T = Ir, Pd, Cu$  и  $Cd$ .

Сравнивая рис. 3 и 4, мы приходим к выводу об аналогичном поведении для последовательностей  $T = Li, Cu, Ag, Au$  и  $T = Mg, Zn, Cd, Hg$ , демонстрирующих плотность электронных состояний в соответствии с рисунком для  $T$  с одним или двумя валентными электронами. Последние экспериментальные и теоретические работы по  $Ba_8Au_xSi_{46-x}$  [61] и  $Ba_8Au_xGe_{46-x}$  [16] фазам показали, что по мере изменения  $x$  от 5.33 до 5.33 и выше, характер переноса носителей зарядов в соответствующих соединениях изменяется от  $n$ -типа (случай обогащения электронами) до  $p$ -типа (случай обеднения электронами). Этот переход можно объяснить, если атомы  $Au$  имеют один валентный электрон, так что каждому из них требуются три электрона от атомов  $Ba$  для образования двухэлектронных связей с соседями  $Ge$ . Критическое значение  $x = 16/3 = 5.33$  для соответствия числа свободных электронов электронному требованию – это просто число атомов  $Au$ , которые могут вместить все 16 свободных электронов от  $Ba$ . У элементов из группы 10 на один электрон меньше, чем у их соседей из группы 11, поэтому ожидается, что они могут вести себя так, словно имеют электроны нулевой валентности. При установке  $v$  на 0 мы получаем способность к аккомодации 24 для 6 атомов  $Pd$ . При 16 свободных электронах от 8 молекул  $Ba$ ,  $E_F$  окажется ниже запрещенной зоны. Рассчитанная плотность электронных состояний (рис. 4,  $T = Pd$ ) согласуется с этими ожиданиями, а интегрированная плотность электронных состояний от  $E_F$  до дна энергетической щели дает, как ожидалось, 8 электронов. Электронный баланс для  $T = Ni$  может быть, аналогично случаю  $Pd$ , выражен так:  $(Ba^{2+})_8[(NiGe_4)^4]_6[(4b)Ge^0]_{16} \cdot 8e^+$ . Экспериментальное подтверждение электронного состояния  $Ni$  существует для фаз  $Ba_8Ni_xGe_{46-x-y}Y_y$  [19] и  $Ba_8Ni_xSi_{46-x-y}Y_y$  [63], для которых рентгеновские исследования, проведенные в позициях  $Ni$ , позволяют предположить состояние окисления, близкое к элементарному  $Ni$ . В случае элементов из группы 9, в которых на один электрон меньше, чем в группе 10,  $v$  устанавливается на -1, например,  $(Ba^{2+})_8[(CoGe_4)^5]_6[(4b)Ge^0]_{16} \cdot 14e^+$ , так что  $E_F$  опускается еще ниже энергетической щели (рис. 4, верхняя панель). Установлено, что для всех элементов группы 9 состояния между  $E_F$  и дном энергетической щели содержат 14 электронов. Балансы электронов, выведенные из модели Цинтля межатомных взаимодействий в клатратах, и их корреляция с плотностью электронных состояний позволяют описать перенос электронов в данном семействе термоэлектрических материалов при любых значениях  $x$  в пределах найденных экспериментально областей однородности фаз  $Ba_8T_xGe_{46-x-y}Y_y$ . Анализ характеристик теплового переноса показывает, что решеточная теплопроводность не подчиняется изменениям электронной структуры [10] и демонстрирует для случая  $T = Au$  некоторое влияние четких межатомных взаимодействий в кристаллической структуре [16]. Систематический анализ таких взаимодействий выполняется квантово-химическими методами в действительном пространстве.

### Химическая связь в действительном пространстве

Бассейны квантовой теории атомов в молекулах (QTAИМ) и их электронная заселенность были получены для клатратов  $Ba_8T_6Ge_{40}$  путем применения топологического анализа к электронной плотности. Формы бассейнов QTAИМ приведены на рис. 5 для  $Ba_8Cu_6Ge_{40}$ . Отметим, что бассейны  $Ba1$  и  $Ba2$  имеют высокосферичную форму. Таким образом, атомы  $Ba$  действуют в основном как катионы: атомный бассейн идеального катиона должен состоять

только из оболочек остоного электрона, чья электронная плотность имеет сферическое распределение. С другой стороны, бассейны QТАИМ атомов *Ge* и *Cu* далеки от сферической формы, что свидетельствует о наличии более направленных взаимодействий (по сравнению с ионными).

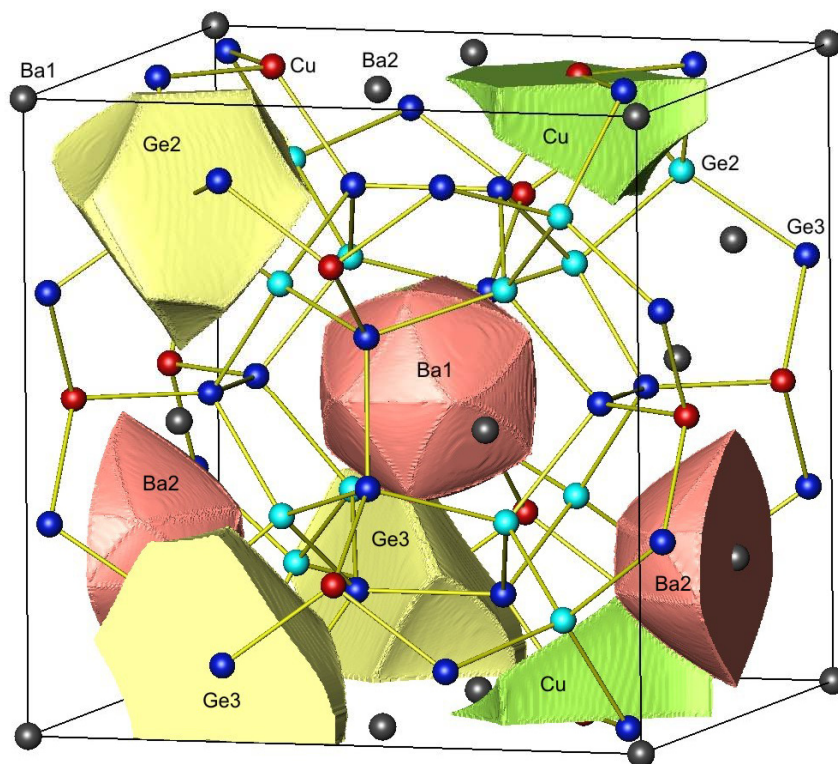


Рис. 5. Атомы QТАИМ в  $Ba_8T_6Ge_{40}$  на примере  $T = Cu$ .

Эффективный заряд атома, согласно подходу локализации электронов, определяется как различие между атомным номером  $Z$  и электронной заселенностью атомного бассейна  $Q$ . На рис. 6 показаны рассчитанные эффективные заряды ( $Z-Q$ ) атомов  $T$  относительно их положения в периодической таблице. Ввиду подобия плотностей электронных состояний,  $Li$  и  $Mg$  присваиваются, соответственно, группам 11 и 12, в целях построения графиков. Большие положительные эффективные заряды наблюдаются для элементов основной группы  $Li$ ,  $Mg$  и  $Al$ . Нормализуя эффективные заряды для одной формальной валентности, получим, соответственно, +0.80, +0.65 и +0.47, правильно воспроизводя порядок возрастания электроотрицательности в пределах одного ряда. Элемент основной группы следующего ряда – галлий – имеет меньший положительный эффективный заряд, чем алюминий, что также согласуется с электроотрицательностью элементов группы 13 ( $EN(Ga) > EN(Al)$ ). Есть два общих замечания относительно переходных металлов: эффективные заряды ( $i$ ) становятся более отрицательными в пределах каждой группы по мере увеличения номера периода, ( $ii$ ) становятся менее отрицательными в пределах каждого периода по мере увеличения номера группы. Оба наблюдения соответствуют общей тенденции изменения электроотрицательности в периодической таблице. Атомы  $Ge3$  являются ближайшими соседями  $T$ ; следовательно, их эффективные заряды изменяются в широком диапазоне. Один предел соответствует случаю

электроположительных элементов  $(Z-Q)_{Ge3} \approx -0.60$  для  $T = Mg$  и  $Al$ , а другой –  $Ir$  и  $Pt$  при  $(Z-Q)_{Ge3} \approx -0.05$ . Эффективные заряды  $Ba2$  и  $Ge2$  демонстрируют изменение примерно такой же ширины:  $(1.2 \div 1.4)$  для  $Ba2$  и  $(-0.3 \div -0.1)$  для  $Ge2$ . Поскольку расстояния  $Ba1-T$  и  $Ba-Ge$  (в 0.559 раз больше параметра решетки) являются самыми большими среди расстояний хозяин-гость, эффективные заряды  $Ba1$  изменяются очень мало, они находятся между 1.1 и 1.2.

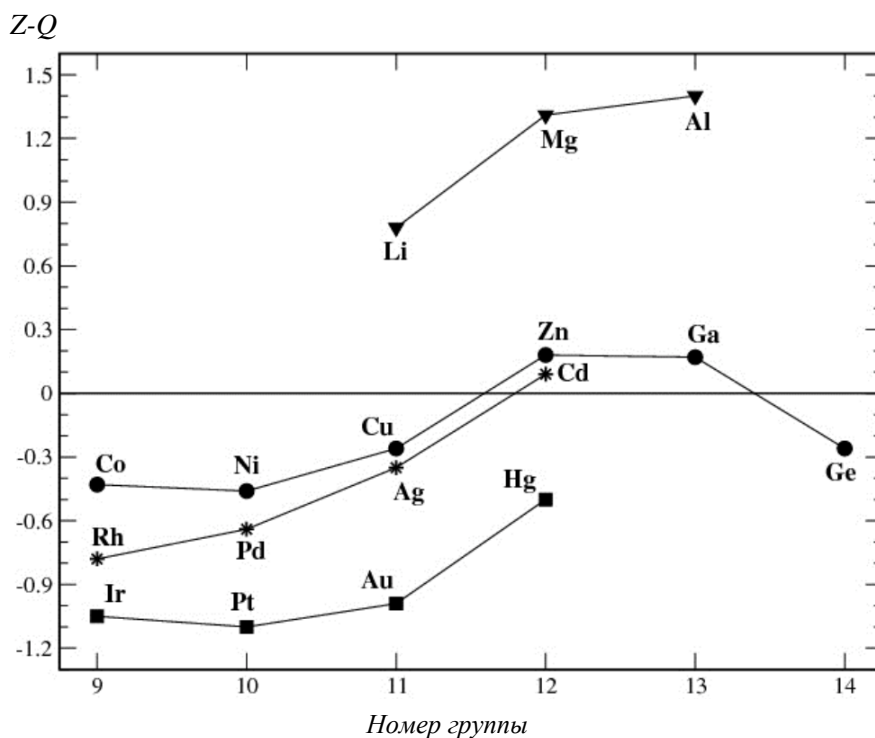


Рис. 6. Эффективные заряды для атомов QTAIM в  $Ba_8T_6Ge_{40}$ .

Более ясное понимание того, как влияет изменение  $T$  на взаимодействия  $Ge-T$  и  $Ge-Ge$ , было получено с помощью топологического анализа ELI-D. Распределения ELI-D при  $x = a/2$  для некоторых характерных случаев показаны на рис. 7. Кроме связей  $Ge2-Ge2$  и  $Ge2-Ge3$ , в данной плоскости присутствуют все остальные интересные случаи связи. Аттракторы  $Ge3-Ge3$  находятся вне линии связи, но, как правило, очень близки к ней. Заселенности электронов бассейнов связи рассчитываются путем интегрирования ED в бассейны ELI-D области валентности. Метод пересечения бассейнов применяется для определения того, какое количество электронов вносится и какими атомами. В общем связи  $Ge-Ge$  имеют двухцентровый характер, причем вклад  $Ba$  всегда меньше, чем ~2% популяции связи. В пустом клатрате  $Y_8Ge_{46}$ , как и ожидалось, есть только двухцентровые двухэлектронные связи  $Ge-Ge$ . В  $Ba_8Ge_{43}$ , за счет вакансий в позиции  $bc$ , бассейны предыдущих связей  $Ge1-Ge3$  контактируют только с остовом  $Ge3$ , т.е. представляют неподеленные пары в атомах  $Ge3$  [64]. Заселенности связей следующие: для связи  $Ge2-Ge2$  - 2.25  $e^-$ , для связи  $Ge3-Ge3$  - 1.95  $e^-$ , для связи  $Ge1-Ge3$  - 2.17  $e^-$ , для неподеленной пары  $Ge3$  - 2.52  $e^-$  и для связи  $Ge2-Ge3$  - 2.10  $e^-$  (когда у  $Ge3$  есть сосед  $Ge1$ ), 1.92  $e^-$  (для  $Ge2$  в позиции  $32e$ ) и 2.05  $e^-$  (когда  $Ge2$  находится в позиции  $96h$ , а  $Ge3$  имеет неподеленную пару). Эти значения, в сущности, не зависят от того, какое приближение применяется для расчетов: локальной плотности или обобщенного градиента.

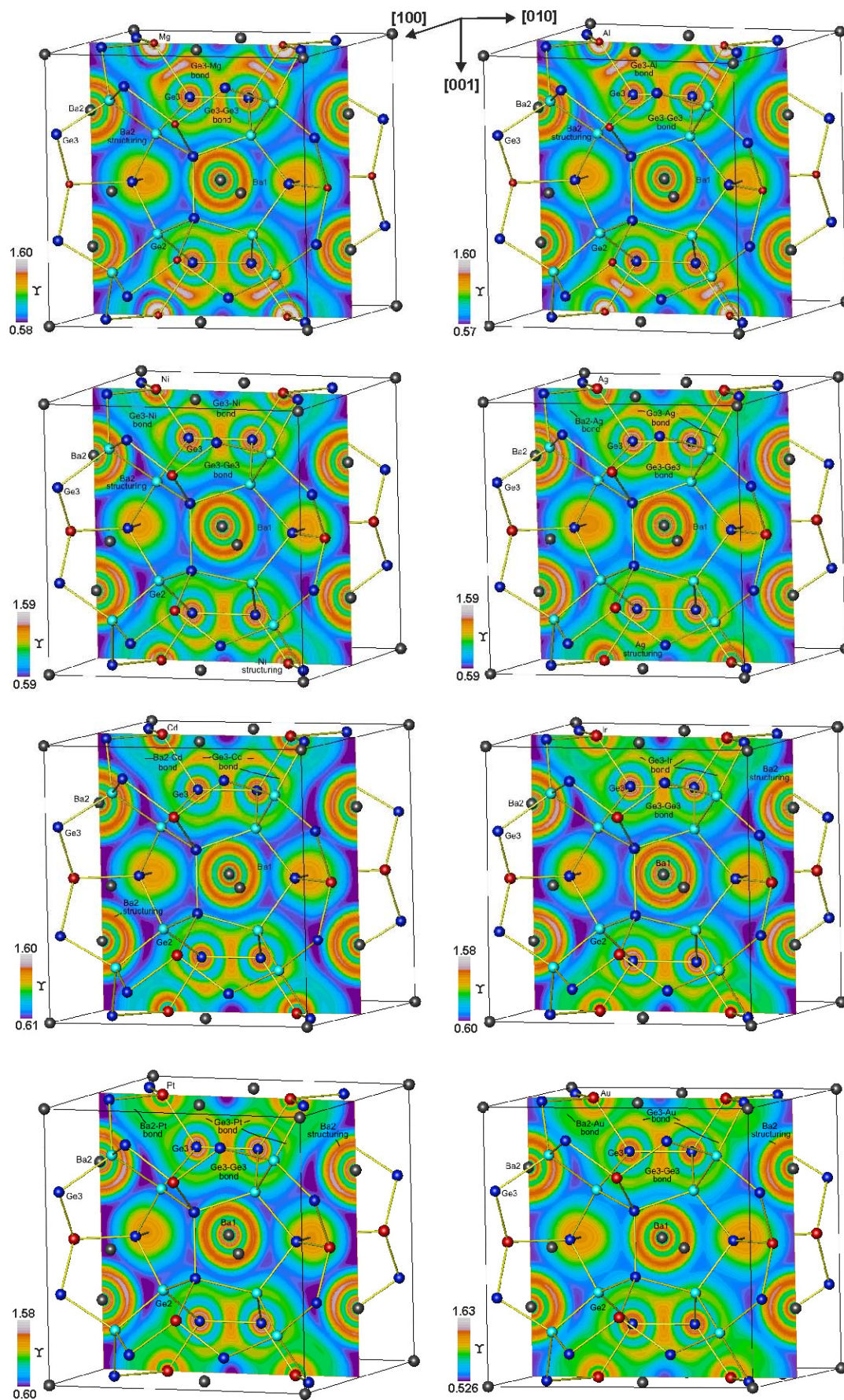


Рис. 7. Распределение ELI-D в  $Ba_8T_6Ge_{40}$  при  $x = 0.5$  для  $T = Mg, Al, Ni, Ag, Cd, Ir, Pt, Au$ .

На рис. 8 заселенности связей  $Ge-Ge$  нанесены на график в зависимости от длин  $Ge-Ge$  в изучаемых клатратах  $Ba_8T_6Ge_{40}$ . Связи  $Ge2-Ge2$  испытывают наименьшее влияние  $T$  благодаря достаточно длинным связям  $Ge2-T$  около 4 Å. Заселенности их связей изменяются в пределах от 2.2 и 2.3 электронов, а длины  $Ge2-Ge2$  составляют от 2.44 до 2.50 Å. Длины  $Ge2-Ge3$  изменяются в узком диапазоне, 2.48 – 2.53 Å, а заселенности связей изменяются в более широком диапазоне: 1.88 – 2.15 электронов. Как ожидалось, значения  $Ge3-Ge3$  распределены в значительно более широких диапазонах [1.7, 2.05] e<sup>-</sup> и [2.47, 2.66] Å для заселенности связи и длины связи, соответственно. В связях  $Ge2-Ge2$  и  $Ge3-Ge3$  вклады атома  $Ge$  одинаковы, но связи  $Ge2-Ge3$  слегка полярны (аналогично случаю  $Ge3-Ge1$ , приведенному выше) за счет различий в локальных окружениях [66].

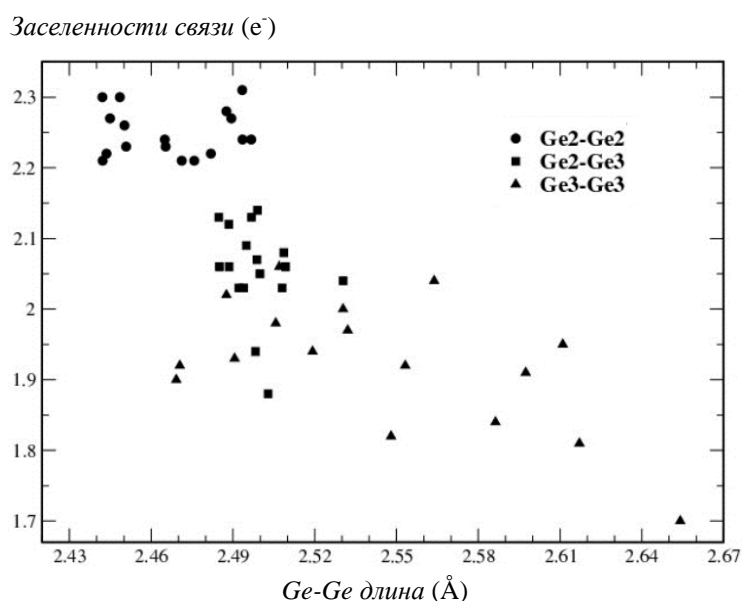


Рис. 8. Заселенности связи  $Ge-Ge$  в зависимости от длин связи  $Ge-Ge$  в  $Ba_8T_6Ge_{40}$ .

Аттракторы связи  $Ge3-T$ , как правило, имеют в изолированных молекулах  $GeT$  кольцевые характеристики [43, 49]. В клатратах  $Ba_8T_6Ge_{40}$ , в связи с нецилиндрической симметрией окружения связи  $Ge-T$  они расщепляются надвое для всех переходных металлов (рис. 7). Кроме того, структурирование предпоследней оболочки наблюдается для большинства переходных металлов, например, для 3<sup>ii</sup> и 4<sup>ii</sup> оболочек  $Ni$  и  $Ag$ , соответственно, как отмечено на рис. 7. Структурирование предпоследней оболочки элемента  $T$  является очень слабым для атомов группы 12 и отсутствует в случае элементов основной группы. Полярность связей  $Ge-T$  является следствием разных атомных зарядов участвующих атомов.

Информацию о взаимодействиях  $Ba$ -остов можно получить из структурирования предпоследней (5<sup>ii</sup>) оболочки атомов  $Ba$ . Во всех случаях значительное структурирование предпоследней оболочки  $Ba2$  можно заметить на двухмерных графиках распределения ELD (рис. 7). Напротив, структурирование  $Ba1$  сравнительно очень мало, и его можно заметить только для  $T = Pt$ . В представлении ELD атома  $Ba$  5*p*-состояния также вносят вклад в область валентности, т.е. они могут участвовать в межатомных взаимодействиях. Интересным открытием является обнаружение двухцентровых донорно-акцепторных связей  $Ba2 \leftarrow T$  для  $T = Ag, Cd, Pt$  и  $Au$ , демонстрируемых специальным аттрактором ELD (рис. 7). О ковалентных связях  $Ba2-Au$

сообщалось в предыдущем исследовании, где применялся метод сильно связанных линейаризованных орбиталей [16]. Данный результат подтвержден настоящими расчетами FPLO с применением методов LDA или GGA. Кроме того, установлены три новых случая. Заселенности связи составляют 0.10, 0.06, 0.16 и 0.27 электронов для *Ag*, *Cd*, *Pt* и *Au*, соответственно. Эти связи сильно полярны, а доля связи [48] атомов *Ba2* составляет 0.05-0.06. Поскольку некоторые из электронов *Pt* или *Au* применяются для образования соответствующих донорно-акцепторных связей *Ba2-T*, низкие значения заселенности связей *Ge3-Pt* и *Ge3-Au* отчасти понятны. Парциальный анализ ELI-D на основе разложения энергетической щели подтверждает участие *T(d)* для *T = Ag, Pt* и *Au*. Здесь аттракторы ELI-D *Ba2-T* появляются, когда нижний предел энергетической щели выбирается выше энергетических диапазонов, в которых преобладают *T(d)* состояния. Верхний предел принимается за энергию Ферми. Нижние пределы для выбранных энергетических щелей составляют -4.15, -2.88 и -3.95 эВ для *Ag, Pt* и *Au*, соответственно. В этих энергетических диапазонах *5d* вклады *Ba* начинают возрастать, и вклад переходного металла *d* остается ниже 10 состояний эВ<sup>-1</sup>. Однако для *T = Cd* аналогичный анализ не смог выделить энергетическое окно, где встречаются аттракторы ELI-D связи *Ba2-Cd*. Здесь аттрактор связи *Ba-Cd* возникает в результате вкладов всего многообразия валентностей *Cd*.

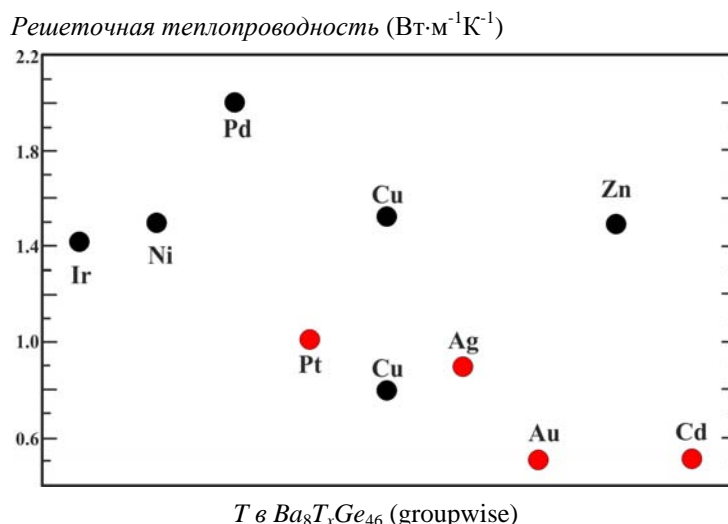


Рис. 9. Экспериментальные минимальные значения решеточной теплопроводности при температурах выше 200 К для фаз Ba<sub>8</sub>T<sub>x</sub>Ge<sub>46-x</sub> (100 К для T = Ir). Красными точками помечены элементы T, образующие связи Ba-T (ср. текст).

Описанный в литературе анализ решеточной теплопроводности  $\kappa_L$  тройных клатратов  $I Ba_8T_xGe_{46-x-y}Y_y$  выявляет сильно сниженные значения для всех соединений со связями *Ba2-T* (рис. 9).  $\kappa_L$  составляет около 0.9 и 1.0 Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для *Ag* и *Pt* [30, 34], соответственно; она изменяется в интервале от 0.5 до 1.5 и от 0.5 до 1.0 Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для *Cd* и *Au* [16, 31, 65], соответственно. Для сравнения, значения  $\kappa_L$  выше 1.4 – 1.5 Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для *Ir* [66], *Ni* [18,19] и *Zn* [23] и выше 2.0 Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для *Pd* [29]. Более того, значения  $\kappa_L$  для клатрата *Rb<sub>7.88</sub>Au<sub>2.47</sub>Ge<sub>43.53</sub>* выше, чем 1.5 Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>, и ELI-D анализ *Rb<sub>8</sub>Au<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>* не обнаружил специальных максимумов на контактах *Rb-Au* [67]. Исключением является случай *T = Cu*: минимальное значение  $\kappa_L$  составляет около 0.8 Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> [68], но ELI-D анализ не находит взаимодействия *Ba2-Cu* со

специальным аттрактором. Низкие значения решеточной теплопроводности, получаемые для более тяжелых элементов  $T$ , обычно объясняются как массовый эффект, однако систематические исследования клатрата  $Ba_8Au_xGe_{46-x}$  в очень узком диапазоне  $5.25 \leq x \leq 5.50$  выявили изменение  $\kappa_l$  от 0.55 до 0.9 Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>, подтверждая скорее роль связи  $Ba-Au$  [65]. Кроме того, иридий-содержащий клатрат с тяжелым компонентом  $T$  не показывает снижения решеточной теплопроводности, что согласуется с отсутствием взаимодействия  $Ba-Ir$  [66]. Однако роль ковалентных взаимодействий  $Ba2-T$  заслуживает дополнительного исследования. В частности, дальнейшая экспериментальная работа над  $Hg$ - и  $Cu$ -содержащими клатратами может быть полезна, поскольку ртуть тяжелая, и связи  $Ba2-T$  в ходе ELI-D анализа не обнаружены, а обратный случай представляет  $T = Cu$ , когда экспериментальные данные сильно отличаются от 0.8 до 1.5 Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> [21, 68] (рис. 9).

## Выводы

Химическая связь в тройных клатратных фазах  $I$  на основе  $Ba-Ge$  исследована с применением квантовой теории атомов в молекулах и подхода локализуемости электронов. Состав  $Ba_8T_6Ge_{40}$  использован для квантово-химических расчетов, где атомы  $T$  занимают позицию Вайкоффа  $6c$ . Анализ электронной плотности с помощью квантовой теории атомов в молекулах показывает, что атомы  $Ba$  передают около 1.2 – 1.3 электронов остова  $[T_6Ge_{40}]$ . Атомы  $Ge2$ , координируемые только германием, принимают 0.1 – 0.2 электронов. Атомы  $Ge3$  имеют атомы  $T$  в первой координационной сфере; при этом эффективные заряды  $Ge3$  изменяются сильнее от -0.05 до -0.60 в зависимости от полярности связи  $Ge3-T$ . Взаимодействия  $Ge-T$  носят в основном двухцентровый характер с весьма незначительными вкладами  $Ba2$ . Характер взаимодействий  $Ba$ -остов главным образом ионный, как и следовало ожидать из концепции Цинтля-Клемма. Однако электроны 5-й (предпоследней) оболочки атомов  $Ba$  не принимают участия в межатомных взаимодействиях с остовными атомами, судя по несферическому распределению ELI-D в этих оболочках (структурированию) и плотности электронных состояний. Более того, для  $T = Cd, Ag, Pt$  и  $Au$  существуют специальные аттракторы связи ELI-D, указывающие на двухцентровые взаимодействия  $Ba2-T$ . Наличие различных типов химической связи в клатратах  $Ba_8T_6Ge_{40}$  именуется неоднородностью химической связи. Сообщается, что решеточная теплопроводность клатратных фаз  $I$  с такими связями  $Ba2-T$  ниже по сравнению с фазами без связи  $Ba2-T$ , что позволяет предположить, что такие связи способствует снижению теплопередачи.

## Литература

1. J.S.Kasper, P.Hagenmuller, M. Pouchard, and C. Cros, Clathrate Structure of Silicon  $Na_8Si_6$  and  $Na_xSi_{136}$  ( $x < 11$ ), Science 150, 1713-1714 (1965).
2. M.Christensen, S.Johnsen, and B.B. Iversen, Thermoelectric Clathrates of Type  $I$ , Dalton Trans. 39, 978-992 (2010).
3. S.Stefanoski, M. Beekmann, and G.S.Nolas, Inorganic Clathrates for Thermoelectric Applications in The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates, ed. G. S. Nolas (Springer, Dordrecht, Heidelberg, New York, London, 2014), p. 169-191.



4. T.Takabatake, K.Suekuni, T.Nakayama, and E.Kaneshita, Phonon-Glass Electron-Crystal Thermoelectric Clathrates: Experiments and Theory, *Rev. Mod. Physics* 86, 669-716 (2014).
5. H.Kawaji, H. Horie, S.Yamanaka, and M.Ishikawa, Superconductivity in the Silicon Clathrate Compound  $(Na,Ba)_xSi_{46}$ , *Phys. Rev. Lett.* 74, 1427-1429 (1995).
6. S.Yamanaka, E. Enishi, H.Fukuoka, and M. Yasukawa, High-Pressure Synthesis of a New Silicon Clathrate Superconductor,  $Ba_8Si_{46}$ , *Inorg. Chem.* 39, 56-58 (2000).
7. Slack, G. New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. D. M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, 1995), 407-440.
8. L.Zhang, A.Grytsiv, M.Kerber, P.Rogl, E.Bauer, and M. Zehebauer, Thermoelectric Performance of Mischmetal Skutterudites  $Mm_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$  at Elevated Temperatures, *J. Alloys Compd.* 490, 19-25 (2010).
9. M.Christensen, A.B.Abrahamsen, N.B. Christensen, F. Juranyi, N.H. Andersen, K. Lefmann, J.Andreasson, C.R.H.Bahl, and B.B. Iversen, Avoided Crossing of Rattler Modes in Thermoelectric Materials, *Nat. Mater.* 7, 811-815 (2008).
10. H.Euchner, S. Pailhès, L.T.K.Nguyen, W. Assmus, F. Ritter, A.Haghighirad, Yu. Grin, S.Paschen, and M. de Boissieu, Phononic Filter Effect of Rattling Phonons in the Thermoelectric Clathrate  $Ba_8Ge_{40+x}Ni_{6-x}$ , *Phys. Rev. B* 86, 224303 (2012).
11. S.Pailhès, H.Euchner, V.M. Giordano, R.Debord, A. Assy, S. Gomès, A. Bosak, D. Machon, S.Paschen, and M.de Boissieu, Localization of Propagative Phonons in a Perfectly Crystalline Solid. *Phys. Rev. Lett.* 113, 025506 (2014).
12. T.Tadano, Y.Gohda, and S.Tsuneyuki, Impact of Rattlers on Thermal Conductivity of a Thermoelectric Clathrate: A First-Principles Study, *Phys. Rev. Lett.* 114, 095501 (2015).
13. M.M.Koza, A.Leithe-Jasper, H. Rosner, W.Schnelle, H.Mutka, M.R.Johnson, M. Krisch, L.Capogna, and Yu. Grin, Vibrational Dynamics of the Filled Skutterudites  $M_{1-x}Fe_4Sb_{12}$  ( $M = Ca, Sr, Ba,$  and  $Yb$ ): Temperature Response, Dispersion Relation, and Material Properties, *Phys. Rev. B* 84, 014306 (2011).
14. A.Saramat, G.Svensson, A.E.C.Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S.G.K.Williams, D.M.Rowe, J.D.Bryan, and G.D.Stucky, Large Thermoelectric Figure of Merit at High Temperature in Czochralski-Grown Clathrate  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ , *J. Appl. Phys.* 99, 023708 (2006).
15. X.Shi, J.Yang, S.Bai, J.Yang, H.Wang, V. Chi, J.R.Salvador, W.Zhang, L.Chen, and W.Wong-Ng., On the Design of High-Efficiency Thermoelectric Clathrates through a Systematic Cross-Substitution of Framework Elements, *Adv. Funct. Mater.* 20, 755-763 (2010).
16. H.Zhang, H.Borrmann, N.Oeschler, C.Candolfi, W.Schnelle, M.Schmidt, U.Burkhardt, M.Baitinger, J.-T. Zhao, and Yu. Grin, Atomic Interactions in the *p*-Type Clathrate  $I$   $Ba_8Au_{5.3}Ge_{40.7}$ , *Inorg. Chem.* 50, 1250-1257 (2011).
17. G.Cordier, P.Woll, Neue ternäre intermetallische Verbindungen mit Clathratstruktur:  $Ba_8(T, Si)_6Si_{40}$  und  $Ba_6(T, Ge)_6Ge_{40}$  mit  $T \equiv Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au$ , *J. Less-Common Met.*, 169, 291-302 (1991).
18. U.Aydemir, C.Candolfi, A.Ormeçi, M. Baitinger, N.Oeschler, F.Steglich, and Yu. Grin, High Temperature Thermoelectric Properties of the Type-*I* Clathrate  $Ba_8Ni_xGe_{46-x-y}Y_y$ , *J. Phys. Cond. Mat.* 26, 485801 (2014).
19. U.Aydemir, C. Candolfi, A.Ormeçi, M.Baitinger, U.Burkhardt, N.Oeschler, F.Steglich, and Yu.

- Grin, Electronic Band Structure and Low-Temperature Transport Properties of the Type-I Clathrate  $Ba_8Ni_xGe_{46-x-y}Y_y$ , Dalton Trans. 44, 7524-7537 (2015).
20. Y.Li, Y.Liu, N.Chen, G.Cao, Z.Feng, and J.H. Ross Jr., Vacancy and Copper-Doping Effect on Superconductivity for Clathrate Materials, Phys. Lett. A345, 398-408 (2005).
  21. H.Zhang, J-T.Zhao, M.-B.Tang, Z.-Y.Man, H.-H.Chen, and X.-X. Yang, Structure and Low Temperature Physical Properties of  $Ba_8Cu_6Ge_{40}$ , J. Alloys Compd. 476, 1-4 (2009).
  22. N.Melnychenko-Koblyuk, A.Grytsiv, P.Rogl, H.Schmid, and G.Giester, The Clathrate  $Ba_8Cu_xGe_{46-x-y}Y_y$ : Phase Equilibria and Crystal Structure, J. Solid State Chem. 182, 1754-1760 (2009).
  23. N.Melnychenko-Koblyuk, A.Grytsiv, L.Fornasari, H.Kaldarar, H.Michor, F.Rohrbacher, M.Koza, E.Royanian, E.Bauer, P.Rogl, M.Rotter, H.Schmid, F.Marabelli, A. Devishvili., M.Doerr, and G. Giester, Ternary Clathrates  $Ba-Zn-Ge$ : Phase Equilibria, Crystal Chemistry and Physical Properties, J. Phys. Cond. Mat. 19, 216223 (2007).
  24. E.Alleno, G. Maillet, O.Rouleau, E. Leroy, C.Godart, W.Carrillo-Cabrera, P.Simon, and Yu. Grin, Germanium Vacancies and Charge Transport Properties in  $Ba_8Zn_xGe_{46-x-y}Y_y$ , Chem. Mater. 21, 1485-1493 (2009).
  25. T.Eto, K. Kishimoto, K.Koga, K.Akai, T.Koyanagi, H.Anno, T.Tanaka, H.Kurisu, S.Yamamoto, and M.Matsuura, Study of Zn-Substituted Germanium Clathrates as High Performance Thermoelectric Materials Assisted by First-Principles Electronic Structure Calculation, Mat. Trans. 50, 631-639 (2009).
  26. Н.А.Борщ, Н.С.Переславцева и С.И.Курганский, Электронная структура Zn-замещенных германиевых клатратов, ФТП 43, 563-567 (2009).
  27. B.Kuhl, A.Czybulka, H.-U.Schuster, Neue ternäre Käfigverbindungen aus den Systemen Barium-Indium/Zink/Cadmium-Germanium: Zintl-Verbindungen mit Phasenbreite? Z. Anorg. Allg. Chem. 621, 1-6 (1995).
  28. M.Falmbigl, F.Kneidinger, M. Chen, A.Grytsiv, H.Michor, E.Royanian, E.Bauer, H.Effenberger, R. Podlucky, and P. Rogl, Cage-Forming Compounds in the  $Ba-Rh-Ge$  System: From Thermoelectrics to Superconductivity, Inorg. Chem. 52, 931-943 (2013).
  29. N.Melnychenko-Koblyuk, A.Grytsiv, P. Rogl, M.Rotter, E.Bauer, G.Durand, H. Kaldarar, R.Lackner, H.Michor, E.Royanian, M. Koza, and G.Giester, Clathrate Formation in the  $Ba-Pd-Ge$  System: Phase Equilibria, Crystal Structure, and Physical Properties, Phys. Rev. B 76, 144118 (2007).
  30. I.Zeiring, M.X.Chen, I.Bednar, E.Royanian, E.Bauer, R.Podlucky, A. Grytsiv, P. Rogl, and H. Effenberger, Phase Equilibria, Crystal Chemistry, Electronic Structure and Physical Properties of  $Ag-Ba-Ge$  Clathrates, Acta Mater. 59, 2368-2384 (2011).
  31. N.Melnychenko-Koblyuk, A.Grytsiv, S.Berger, H. Kaldarar, H. Michor, F.Rohrbacher, E.Royanian, E.Bauer, P.Rogl, H.Schmid, and G.Giester, Ternary Clathrates  $Ba-Cd-Ge$ : Phase Equilibria, Crystal Chemistry and Physical Properties, J. Phys. Cond. Mat. 19, 046203 (2007).
  32. Н.А.Борщ, Н.С.Переславцева и С.И.Курганский, Электронная структура и спектральные характеристики Cd-замещенных клатратов на основе германия, ФТП 44, 987-992 (2010).
  33. M.Falmbigl, A.Grytsiv, P.Rogl, and G. Giester, Clathrate Formation in the Systems  $Ba-Ir-e$  and  $Ba-\{Rh, Ir\}-Si$ : Crystal Chemistry and Phase Relations, Intermetallics 36, 61-72 (2013).
  34. N.Melnychenko-Koblyuk, A.Grytsiv, P. Rogl, M.Rotter, R. Lackner, E. Bauer, L. Fornasari,

- F.Marabelli, and G. Giester, Structure and Physical Properties of Type-I Clathrate Solid-Solution  $Ba_8Pt_xGe_{46-x-y}Y_y$  ( $Y$ =vacancy), *Phys.Rev.B* 76, 195124 (2007).
35. I.Zeiringer, N. Melnychenko-Koblyuk, A.Grytsiv, E.Bauer, G.Giester, and P.Rogl, Phase Equilibria, Crystal Chemistry and Physical Properties of *Au-Ba-Ge* Clathrates, *J. Phase Eq. Diff.* 32, 115-127 (2011).
36. S.Y.Rodriguez, L. Saribaev, J.H. Ross Jr., Zintl Behavior and Vacancy Formation in Type-I *Ba-Al-Ge* Clathrates, *Phys. Rev. B* 82, 064111 (2010).
37. N.L.Okamoto, K.Kishida, K.Tanaka, and H.Inui, Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Type-I Clathrate Compounds in the *Ba-Ga-Ge* System, *J. Appl. Phys.* 100, 073504 (2006).
38. W.Carrillo-Cabrera, R.Cardoso Gil, S.Paschen, and Yu. Grin, Crystal Structure of  $Ba_8Ga_{4.44}Ge_{39.14}Y_{2.42}$ ,  $Ba_8Ga_{8.62}Ge_{36}Y_{1.38}$ , and  $Ba_8Ga_{12.35}Ge_{33.27}Y_{0.38}$ , Three Clathrate-I Variants, *Z. Kristallog. NCS* 217, 183-185 (2002).
39. W.Carrillo-Cabrera, S.Budnyk, Y.Prots, and Yu. Grin,  $Ba_8Ge_{43}$  Revisited: a  $2a' \times 2a' \times 2a'$  Superstructure of the Clathrate-I Type with Full Vacancy Ordering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630, 2267-2276 (2004).
40. U.Aydemir, C.Candolfi, H.Borrmann, M. Baitinger, A.Ormezi, W.Carrillo-Cabrera, C.Chubilleau, B.Lenoir, A.Dauscher, N.Oeschler, F. Steglich, and Yu.Grinn, Crystal Structure and Transport Properties of  $Ba_8Ge_{43}Y_3$ , *Dalton Trans.* 39, 1078-1088 (2010).
41. Yu.Grinn, A. Savin, and B. Silvi, The ELF Perspective of Chemical Bonding. in *The Chemical Bond: Chemical Bonding Across the Periodic Table*, eds. G. Frenking, S. Shaik, Wiley-VCH, 2014, p. 1-53.
42. M.Kohout, A Measure of Electron Localizability, *Int. J. Quantum Chem.* 97, 651-658 (2004).
43. Kohout, M., Wagner, F. R., Grinn, Yu. Electron Localization Function for Transition-Metal Compounds, *Theor. Chem. Acc.* 108, 150-156 (2002).
44. R.F.W.Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory* (Clarendon Press, Oxford, 1995).
45. S.Raub, G. Jansen, A Quantitative Measure of Bond Polarity from the Electron Localization Function and the Theory of Atoms in Molecules, *Theor. Chem. Acc.* 106, 223-232 (2001).
46. A.Ormezi, Yu. Grinn, Chemical Bonding in  $Al_5Co_2$ : The Electron Localizability - Electron Density Approach, *Isr. J. Chem.* 51, 1349-1354 (2011).
47. D.Bende, Yu.Grinn, and F.R. Wagner, Covalence and Ionicity in *MgAgAs*-Type Compounds, *Chem. Eur. J.* 20, 9702-9708 (2014).
48. D.Bende, F.R.Wagner, and Yu. Grinn, 8-N Rule and Chemical Bonding in Main-Group *MgAgAs*-type Compounds, *Inorg. Chem.* 54, 3970-3978 (2015).
49. F.R.Wagner, V. Bezugly, M.Kohout, and Yu.Grinn, Charge Decomposition Analysis of the Electron Localizability Indicator: A Bridge between the Orbital and Direct Space Representation of the Chemical Bond, *Chem. Eur. J.* 13, 5724-5741 (2007).
50. K.Koepernik, H.Eschrig, Full-Potential Nonorthogonal Local-Orbital Minimum-Basis Band-Structure Scheme, *Phys. Rev. B* 59, 743-1757 (1999).
51. J.P.Perdew, Y.Wang, Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy, *Phys. Rev. B* 45, 13244-13249 (1992).
52. J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868 (1996).

53. M.Kohout, F.R.Wagner, and Yu. Grin, Atomic Shells From the Electron Localizability in Momentum Space, *Int. J. Quantum Chem.* 106, 1499-1507 (2006).
54. M.Kohout, Bonding Indicators from Electron Pair Density Functionals, *Faraday Discuss.* 135, 43-54 (2007).
55. A.Ormecci, H.Rosner, F.R. Wagner, M. Kohout, and Yu. Grin, Electron Localization Function in Full-Potential Representation for Crystalline Materials, *J. Phys. Chem. A* 110, 1100-1105 (2006).
56. M. Kohout, Program DGRID, version 4.6, Radebeul, Germany, 2011.
57. J. Zhao, A.Buldum, J.P.Lu, Structural and Electronic Properties of Germanium Clathrates  $Ge_{46}$  and  $K_8Ge_{46}$ , *Phys. Rev. B* 60, 14177 (1999).
58. C. Candolfi, A.Ormecci, U.Aydemir, M.Baitinger, N.Oeschler, Yu.Grin, and F.Steglich, Multiband Conduction in the Type-*I* Clathrate  $Ba_8Ge_{43}Y_3$ , *Phys. Rev. B* 84, 205118 (2011).
59. C.Candolfi, U.Aydemir, A. Ormecci, M. Baitinger, N.Oeschler, F.Steglich, and Yu.Grin, Low-Temperature Magnetic, Galvanomagnetic, and Thermoelectric Properties of the Type-*I* Clathrates  $Ba_8Ni_xSi_{46-x}$ , *Phys. Rev. B* 83, 205102 (2011).
60. W.Jung,, H.Kessens, A.Ormecci, W.Schnelle, U.Burkhardt, H.Borrmann, H.D.Nguyen, M.Baitinger, and Yu.Grin, Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of the Clathrate-*I* Phase  $Ba_8Rh_xSi_{46-x}Y_y$ , *Dalton Trans.* 41, 13960-13968 (2012).
61. U.Aydemir, C.Candolfi, A.Ormecci, Y. Oztan, M.Baitinger, N. Oeschler, F.Steglich, and Yu. Grin, Low-Temperature Thermoelectric, Galvanomagnetic, and Thermodynamic Properties of the Type-*I* Clathrate  $Ba_8Au_xSi_{46-x}$ , *Phys. Rev. B* 84, 195137 (2011).
62. P.Tomeš, M. Ikeda, A. Sidorenko, S.Paschen, C.Candolfi, M.Baitinger, H.D.Nguyen, D.K.Nguyen, and Yu.Grin, Structural and Physical Properties of the Clathrate-*I* Phase  $Ba_8Ir_xGe_{46-x}Y_y$  ( $x < 0.4$ ). 2016, submitted.
63. U.Aydemir, C.Candolfi, A.Ormecci, H.Borrmann, U.Burkhardt, Y.Oztan, N.Oeschler, M.Baitinger, F.Steglich, and Yu.Grin, Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of the Type-*I* Clathrate  $Ba_{8-\delta}Ni_xY_ySi_{46-x-y}$ , *Inorg. Chem.* 51, 4730-4741 (2012).
64. M.Baitinger, B.Boehme, A.Ormecci, and Yu.Grin, Solid State Chemistry of Clathrate Phases: Crystal Structure, Chemical Bonding and Preparation Routes. In: *The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates*, ed. G. S. Nolas (Springer, Dordrecht, Heidelberg, New York, London, 2014), pp. 35-64.
65. H.D.Nguyen, I.Antonyshyn, K. Meier-Kirchner, I. Veremchuk, W. Schnelle, U.Burkhardt, R. Carodoso Gil, B.Böhme, M.Baitinger, and Yu. Grin, Thermoelectric Characterization of the *p*-type Clathrate-*I*  $Ba_8Au_{5.2+x}Ge_{40.8-x-y}Y_y$ , 2016, submitted.
66. A.Ormecci, A. Simon, and Yu.Grin, Structural Topology and Chemical Bonding in Laves Phases, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 8997-9001 (2010).
67. H. Zhang, M.Baitinger, L.Fang, W.Schnelle, H.Borrmann, U.Burkhardt, A. Ormecci, J.-T. Zhao, and Yu. Grin, Synthesis and Properties of Type-*I* Clathrate Phases  $Rb_{8-x}K_xY_yAu_yGe_{46-y}$ . *Inorg. Chem.* 52, 9720-9726 (2013).
68. X.Yan, E.Bauer, P.Rogl, and S. Paschen, Structural and Thermoelectric Properties of  $Ba_8Cu_5Si_xGe_{41-x}$  Clathrates, *Phys. Rev. B* 87, 115206 (2013).

Поступила в редакцию 08.01.2016.