

Алім Омерджі, Юрій Грінь

Інститут хімічної фізики твердих тіл імені Макса Планка,
Нётнитцер штрассе, 40, 01187 Дрезден, Німеччина

СПІВІСНУВАННЯ ІОННИХ І КОВАЛЕНТНИХ АТОМНИХ ЗВ'ЯЗКІВ (НЕОДНОРІДНІСТЬ ЗВ'ЯЗКІВ) І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ КЛАТРАТІВ

Вплив міжатомних взаємодій на термоелектричну поведінку потрійних клатратних фаз I на основі Ba-Ge $Ba_8T_xGe_{46-x-y}Y_y$ (T – елемент основної групи або пізній перехідний метал) було досліджено хімічними квантовими методами. Зміна міжатомних взаємодій з елементом, що заміщає, T було вивчено в дійсному просторі із застосуванням підходу електронної локалізації. В основному двоцентрові зв'язки були виявлені у каркасі (Ge-Ge і Ge-T) і переважно іонні зв'язки між гостьовими й каркасними атомами. Однак для $T = Ag, Cd, Pt$ і Au були виявлені додаткові двох центрові взаємодії Ba-T. Клатрати I з такими взаємодіями мають дуже низьку ґраткову теплопровідність, виявляючи важливу роль міжатомних взаємодій в обмеженні теплопередачі.

Ключові слова: інтерметалічні клатрати, хімічний зв'язок, ґраткова теплопровідність, квантова теорія атомів у молекулах (QTAIM), підхід локалізації електронів.

The influence of atomic interactions on the thermoelectric behavior of the Ba-Ge-based ternary clathrate-I phases $Ba_8T_xGe_{46-x-y}Y_y$ (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

Вступ

Неорганічні клатрати – важлива група інтерметалічних каркасних сполук. Після першого повідомлення про клатрати на основі $Na-Si$, що з'явилося в 1965 року [1], дослідження неорганічних клатратів постійно розширювалися. Незважаючи на наявність різних типів клатратних структур, найбільше уваги привернули клатратні фази I завдяки відносно простій технології їх одержання й різноманітності хімічного складу [2, 3, 4]. У кристалічній структурі клатрата I чотирикоординовані атоми становлять тривимірний (3D) каркас-хазяїн з більшими порожнинами, які можуть уміщати гостьові атоми. Клатрати I кристалізуються у вигляді простої кубічної ґратки й мають ідеальну сполуку G_8Fw_{46} з 8 гостьовими (G) і 46 каркасними

атомами (Fw) і символом Пірсона $cP54$. Гостьовими атомами звичайно бувають лужні метали (Na , K , Rb , Cs), луго-земельні (Sr , Ba) або Eu . Каркас складається головним чином з елементів 14 групи, Si , Ge , Sn і допускає заміщення іншими елементами основної групи p або електронегативними перехідними металами. Така гнучкість каркасних заміщень (які можуть супроводжуватися введенням двох елементів, G і G' як гостьові атоми) створює неоціненні можливості для добору різних фізичних властивостей.

Клатратні фази I на основі кремнію стали об'єктом уваги з появою повідомлень про надпровідність в $(Na,Ba)_xSi_{46}$ [5] і $Ba_{8-x}Si_{46}$ [6] з температурами переходу 4 і 8 К відповідно. Клатратні фази I на основі германію, з іншого боку, вивчалися головним чином завдяки можливостям їх застосування в термоелектриці. У цілому усі клатратні структури з них 3D каркасним обладнанням – гостьові атоми в більших порожнинах – є перспективними термоелектричними матеріалами. Це можна зрозуміти, беручи до уваги вимоги до ефективних термоелектричних (ТЕ) характеристик. ТЕ характеристики матеріалу оцінюються за безрозмірною добротністю, $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$. Тут S – коефіцієнт Зеєбека або термоЕРС, σ – коефіцієнт електропровідності, κ – коефіцієнт теплопровідності, T – абсолютна температура. Основний внесок у теплопровідність роблять електрони, κ_e і ґратка, κ_L . Перший внесок прямо пропорційний електропровідності, як описано з добрим наближенням у низько- і високотемпературному діапазоні за допомогою закону Відемана-Франца. Оскільки термоЕРС і електропровідність залежать від концентрації носіїв заряду, усі члени у вираженні для добротності, крім ґраткової теплопровідності, визначають в основному концентрацією носіїв заряду ТЕ матеріалу. Отже, збільшення ZT до високих значень може бути досягнуте за рахунок оптимізації концентрації носіїв заряду. Однак для дальшого поліпшення ТЕ характеристик ґраткову теплопровідність κ_L слід максимально знижувати. Тому завдання дослідження ТЕ матеріалів можна узагальнити як знаходження матеріалу з добрими електронами, але слабкими властивостями теплопереноса. Для опису цього завдання Г. Слек подав концепцію «фононного скла-електронного кристала» [7]. Концепція «фононного скла-електронного кристала» заснована на допущенні, що властивості електронного й теплового переносу сполуки можуть змінюватися незалежно один від одного. Така розв'язка може бути досягнута в каркасних сполуках з розділеними каркасними й гостьовими підструктурами, як у клатратах або заповнених скутерудитах, наприклад [4, 8]. Ковалентні зв'язані каркаси в клатратних сполуках дуже зручні для оптимізації електронної частини шляхом заміщення, тоді як гостьові атоми в порожнинах можуть гальмувати теплоперенос, викликаючи антиперетинання (між акустичними ґалузями й створеними гостьовими атомами плоскими оптичними модами). Однак фактичний механізм ще дебатуються [9, 10, 11, 12], особливо після експериментів з непружного розсіювання, які не виявляють дані для інтерпретації з погляду ізолюваного генератора когерентної моди, що й демонструють підструктур гість-хазяїн [10, 13].

Клатрати I, отримані шляхом заміщення в бінарному $Ba_8Ge_{43}Y_3$, належать до числа найбільш активно досліджених клатратних фаз. Значення ZT більш 1.0 відзначалися за високих температур (≥ 900 К) для $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ (монокристал) [14] і $Ba_8Ni_{0.31}Zn_{0.52}Ga_{13.06}Ge_{32.2}$ [15], тоді як полікристалічний $Ba_8Au_{5.3}Ge_{40.7}$ набуває значення ZT 0.9 за 680 К [16]. На сьогодні проводилися експериментальні й обчислювальні дослідження різних потрійних клатратних фаз I загальної сполуки $Ba_8T_xGe_{46-x-y}Y_y$ (де Y – означає вакансію, а T – третій елемент) з метою пошуку сполук, що підходять для подальшого вдосконалення: $T = Ni$ [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] і Au [16, 17, 35], а також Al [36] і Ga [37, 38]. Діапазони однорідності сильно різняться з елементом, що заміщає, T ,

аж до $x \approx 16$ для Ga [37], $x \approx 4.2$ для Ni [18] і $x \approx 0.4$ для Ir [33]. Бінарна фаза клатрата I у системі $Va - Ge$ ($x = 0$) має сполуку $Va_8Ge_{43}\Upsilon_3$ із трьома каркасними вакансіями [39, 40]. Каркасні вакансії ($y \neq 0$) також спостерігаються в потрійних фазах за невеликих значень x . Таке велике варіювання хімічного складу елементів, що й заміщають, створює багатий спектр фізичних властивостей. Електропровідність може бути металевою або напівпровідниковою; переходи від n -до p -типу провідності описані для фаз із $T = Ni$ [19] і Au [16]; відносно низька ґраткова теплопровідність відзначена для $T = Cu, Ag, Cd, Pt$ і Au . Отже, розуміння природи спостережуваного багатства міжатомних взаємодій (хімічному зв'язку) є актуальним.

Для розуміння загальних особливостей міжатомних взаємодій у клатратах дуже корисна концепція Цинтля-Клема. Згідно із цією концепцією електропозитивні елементи, що займають гостьові позиції, передають свої валентні електрони каркасу, так що взаємодії між гостями й каркасом мають в основному іонний характер, і в каркасі утворюються переважно двоцентрові-двоелектронні ($2c - 2e$) ковалентні зв'язки. У випадку повного електронного балансу, коли число вільних електронів відповідає необхідній кількості для всіх 92 ($2c - 2e$) каркасних зв'язків, очікується напівпровідникова поведінка. У випадку надлишку електронів (дефіциту електронів) наявне електропровідність n -типу (p -типу). Однак відкриття ковалентних взаємодій між гостьовими атомами й деякими заступниками (наприклад, посилення [16] для донорно-акцепторних зв'язків $Va(Au)$) чітко показує, що для більш глибокого розуміння необхідні аналітичні засоби на основі квантової механіки.

Міжатомні взаємодії в кристалічних твердих тілах вивчаються звичайно за допомогою величин, виражених у зворотному просторі, таких як розсіювання енергії електронів (зони й/або широкі зони), електронна густина станів. Останнім часом цей тип аналізу доповнений за рахунок аналізу дійсного або прямого простору [41]. Підхід локалізації електронів дає можливість вивчати хімічний зв'язок у дійсному просторі за допомогою квантових механічних розрахунків з перших принципів. Ця концепція особливо вдала для інтерметалічних сполук. Аналіз дійсного простору на основі індикатора локалізації електронів (ELI [42]) розділяє оболонкові структури вільних атомів. Отже, стосовно до молекули або твердого тіла відбувається поділ кістяка й валентних областей. Електрони кістяка, не брали участь у хімічному зв'язку, демонструють сферично симетричний розподіл ELI. Міжатомні взаємодії в основному мають місце у валентній області, тому розподіл ELI у цій області є високоструктурітованим, указуючи на дві- або багатоцентрові зв'язки або особливості неподіленої пари. Частою ситуацією для атомів перехідних металів є участь електронів передостанньої оболонки в хімічному зв'язку, що проявляється у відхиленні розподілу ELI у передостанній оболонці від сферичної симетрії [43, 49].

Підхід локалізації електронів застосовує методи топологічного аналізу, які відіграють центральну роль і у квантовій теорії атомів у молекулах (QTAİM) [44]. В QTAİM локальні максимуми електронної густини звичайно мають місце в ядерних позиціях басейни, що й відповідають (басейни QTAİM) вважаються атомами в структурі кристала (молекули). Локальні максимуми ELI, з іншого боку, визначають внутрішні електронні оболонки (область кістяка) і єднальні взаємодії (область валентності). Інтегрування електронної густини у відповідні басейни дозволяє отримати їх електронну заселеність. Для QTAİM або атомних басейнів результатом буде загальне число електронів (QA), яке атом A має в даній сполуці (молекулі). Для басейнів ELI буде отримане число основних електронів для кожного атома й/або електронну заселеність кожного сполучного басейну. Чи являє собою сполучний басейн двох- або багатоцентрова взаємодія, або взаємодія типу неподіленої пари, можна визначити шляхом

застосування методу перетинання басейнів [45]. За цим методом сполучний басейн перетинається з атомними басейнами, і число електронів, яке кожний атом віддає зв'язку, можна знайти шляхом інтегрування електронної густини в кожній області перетинання. Для одержання більш загальної картини атомних взаємодій іноді доцільно ігнорувати внесок, який менше, ніж якась мала фракція (наприклад, 10%) заселеності зв'язку [46]. Крім того, метод перетинання басейнів робить можливість дати кількісне визначення полярності зв'язків й досліджувати її відношення до відмінностей електронегативності [47, 48]. Іншою корисною особливістю формулювання ELI є можливість її розкладання на часткові внески [49]. Частковий ELI, позначуваний як rel_i , може бути отриманий у вигляді або енергетичних вікон (кристалічних твердих тіл), або молекулярних орбітальних внесків (молекул).

У пропонованій роботі ми досліджуємо хімічний зв'язок у потрійних клатратних сполуках I $\text{Ba}_8\text{T}_6\text{Ge}_{40}$ шляхом об'єднання топологічного аналізу електронної щільності й ELI у виставі ELI-D. Для обговорення застосовуються особливості електронної густини станів.

Структура кристала

Структура клатрата I складається із трьох каркасних і трьох гостьових атомних позицій (рис. 1). Цими позиціями Вайкоффа є відповідно $6c$, $16i$, $24k$ і $2a$, $6d$ у просторовій групі $Pm-3n$ (№ 223). Тільки позиції $16i$ ($x\ x\ x$) і $24k$ ($0\ y\ z$) мають вільні параметри, координати інших зафіксовані симетрично. У контексті клатратних фаз $\text{Ba}_8\text{T}_6\text{Ge}_{40}$ каркасні позиції можна позначити як $6c = \text{Ge}1$, $16i = \text{Ge}2$ і $24k = \text{Ge}3$. Позиції $\text{Ge}2$ і $\text{Ge}3$ утворюють дві 20-атомні порожнини на елементарне гніздо, а всі каркасні атоми беруть участь у формуванні шести 24-атомних порожнин на елементарну комірку. Перші центруються гостьовими атомами в позиції $2a$, а останні – у позиції $6d$. Кожний каркасний атом з чотирьох координований іншими каркасними атомами. Ця особливість структури дає $24 \times \text{Ge}1 - \text{Ge}3$, $8 \times \text{Ge}2 - \text{Ge}2$, $12 \times \text{Ge}3 - \text{Ge}3$ і $48 \times \text{Ge}2 - \text{Ge}3$ контактів на формульну одиницю. Отже, у цілому каркас містить 92 двоцентрові двоелектронні зв'язки, що вимагають 184 валентних електронів на елементарне гніздо. Структура алмаза також генерується чотирьохкоординованими атомами, однак менш щільний каркас клатрата I суттєво відрізняється від неї наявністю трьох плоских гексагонів на елементарну комірку. Ці гексагони утворено двома атомами $\text{Ge}1$ і чотирма атомами $\text{Ge}3$. У площині гексагонів кути $\text{Ge}3 - \text{Ge}3 - \text{Ge}1$ звичайно змінюються приблизно на 125 градусів, сильно відхиляючись від тетраедричного значення 109.47 градусів.

Крім того, уздовж кристалографічної осі чергуються «горизонтальні» і «вертикальні» гексагони, так що два сусідні гексагона зустрічаються в загальних позиціях $\text{Ge}1$ ($6c$). Тому очікується, що ці позиції поведуться інакше порівняно із двома іншими позиціями каркаса. По суті замічено, що крапкові дефекти, особливо за відносно низьких концентрацій, стосуються головним чином позиції Вайкоффа $6c$. Зокрема, у бінарному клатратному сполуці I типу $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\text{Y}_3$ тільки половина позицій $6c$ зайнята атомами Ge [39]. Вакансії можна вважати з добрим наближенням повністю впорядкованими, що дає в результаті сверхкомірку $2 \times 2 \times 2$ у просторовій групі $Ia-3d$ (№ 230) із символом Пірсона $ci408$ [39, 40].

У потрійних клатратних сполуках I $\text{Ba}_8\text{T}_x\text{Ge}_{46-x-y}\text{Y}_y$ атоми T звичайно розміщуються в позиціях $6c$ за $x < 6$.

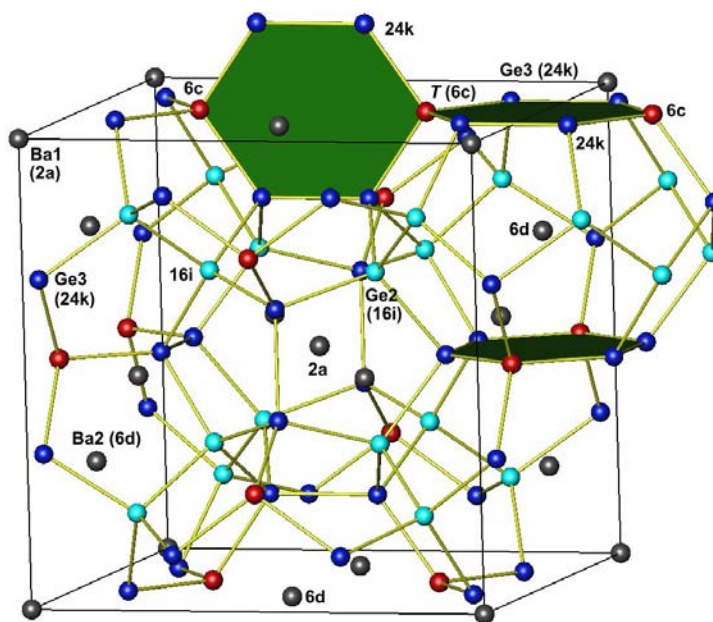


Рис. 1. Структура кристала клатрата I $Ba_8T_6Ge_{40}$.

Більше того, вакансії виявляються винятково в позиціях 6c (подібно бінарному клатрату $Ba_8Ge_{43}Y_3$). Отже, майже всі фази $Ba_8T_xGe_{46-x}Y_y$ є структурно неупорядкованими, що призводить до складних кристалічних структур. Однак головна мета даної роботи – досліджувати хімічний зв'язок у потрійних клатратних сполуках I у дійсному просторі з упором на взаємодії $Ba - T$ і $T - Ge$ і вплив цих взаємодій на зв'язку $Ge - Ge$. Ускладнень, викликаних структурою кристала, вдалося уникнути завдяки застосуванню спрощеної структурної моделі, у якій усі ділянки 6c зайняті атомами T . Відповідна модель повністю впорядкованої кристалічної структури має сполука $Ba_8T_6Ge_{40}$. Ми розглядаємо випадки $T = Li, Mg, Al, Ga$ і пізніх перехідних металів, що належать до груп 9 – 12 періодичної таблиці. Для порівняння були досліджені порожні (Y_8Ge_{46}) і бінарні ($Ba_8Ge_{43}Y_3$), а також гіпотетичні клатрати Ba_8Ge_{46} .

Квантово-хімічні методи

Розрахунки електронної структури проводилися із застосуванням методу локальних орбіталей повних потенціалів [50] (версія 9.01). Усі основні результати були отримані в наближенні локальної густини до теорії функціональної густини за допомогою параметризації Пердю-Ванга для обмінно-кореляційних ефектів [51]. Деякі з результатів порівнювали з тими, які отримані наближенням узагальненого градієнта [52], і істотних відмінностей не було виявлено. За методом локальних орбіталей повних потенціалів скалярний релятивістський гамільтоніан застосовується до напівосновним і валентним електронам, а основними електронами розглядаються повністю релятивістським способом. Аналіз хімічного зв'язку заснований на комбінованому аналізі електронної щільності й індикатора електронної локалізації. Індикатор електронної локалізації (ELI) [42] був розрахований у виставі ELI-D [53, 54] за допомогою модуля, імплементованого в програму локальних орбіталей повних потенціалів [55]. Топологічний аналіз електронної щільності й ELI-D виконувався за допомогою програми Dgrid [56].

Кристалічні структури клатратів I Y_8Ge_{46} , Ba_8Ge_{46} і $Ba_8T_6Ge_{40}$ минулого повністю оптимізовані в наближенні локальної щільності за допомогою сітки зони Бріллюєна $8 \times 8 \times 8$ і

за розміщення всіх атомів T у позиції Вайкоффа $6c$ просторової групи $Pm-3n$ (№ 223). Максимальне число орбітального кутового моменту було встановлено на 12 для розширення електронної щільності. Максимальний силовий критерій дорівнює 5 меВ \AA^{-1} , і процес визначення рівноважного об'єму припинявся, коли розрахункова зміна параметра решітки була менш $\sim 0.004 \text{\AA}$ (відповідає об'ємному відношенню $\sim 0.1 \%$). Для $Ba_8Ge_{43}Y_3$ застосовувалася вакансійно-упорядкована модель зверхструктури $2 \times 2 \times 2$ [39] без оптимізації атомної позиції або об'єму елементарного гнізда. Для розрахунків ELI-D і електронної щільності в структурах з мінімальною енергією застосовувалася сітка зони Бріллюєна $10 \times 10 \times 10$.

Результати й дискусія

Оптимізовані значення параметрів кристалічної структури для Ba_8Ge_{46} і $Ba_8T_6Ge_{40}$, де $T = Li, Mg, Al, Ga$ і перехідні метали 9 – 12 груп, наведено в табл. 1.

Таблиця 1.

Оптимізовані параметри ґратки й атомні координати $Ge2$ (позиція $16i$) і $Ge3$ (позиція $24k$) у структурах моделі $Ba_8T_6Ge_{40}$.

Сполука	a (\AA)	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

Електронна структура

Оскільки кожний каркасний атом чотирьохкоординованих іншими каркасними атомами в приблизно тетраедральним оточенням, порожній клатрат, такий як Y_8Ge_{46} , за аналогією зі структурою алмаза, приблизно має енергетичну густину [57]. Справді, ми одержали енергетичну густину 1.22 еВ для повністю оптимізованої структури Y_8Ge_{46} .

Відповідну густину електронних станів показано на рис.2, верхня панель. В $Ba_8Ge_{43}Y_3$ є 16 надлишкових електронів від атомів Ba , але у зв'язку з недовіком трьох атомів Ge у позиції $6c$ сумарне число надлишкових електронів дорівнює чотирьом: $(Ba^{2+})_8[(3b)Ge^-]_{12}[(4b)Ge^0]_{31}4e^-$, де $(3b)$ і $(4b)$ позначають відповідно трьох- і чотирьохзв'язний Ge . Розрахована електронна

структура $Ba_8Ge_{43}Y_3$ [58] показує, що енергетична щілина Y_8Ge_{46} збережена, хоча її ширина скорочена приблизно до 0.2 eV, а потік щілини лежить на 0.5 eV нижче енергії Фермі (E_F , рис. 2, середня панель). Число електронів, що займають стан між -0.5 eV і енергією Фермі (установленої на 0 eV), точно дорівнює чотирьом, відповідно до вищевказаного простого розрахунків електронів. Для гіпотетичного бінарного клатрата I Ba_8Ge_{46} сумарне число надлишкових електронів рівно 16, тому потік енергетичної щілини лежить ще нижче E_F , приблизно -0.85 eV (рис. 2, нижня панель). Ширина енергетичної густини становить ~ 0.6 eV. Збереження засвідчує, що гібридизація станів Ba , головним чином $5d$, і станів Ge каркаса в області нижче енергетичної щілини відбувається дуже слабо.

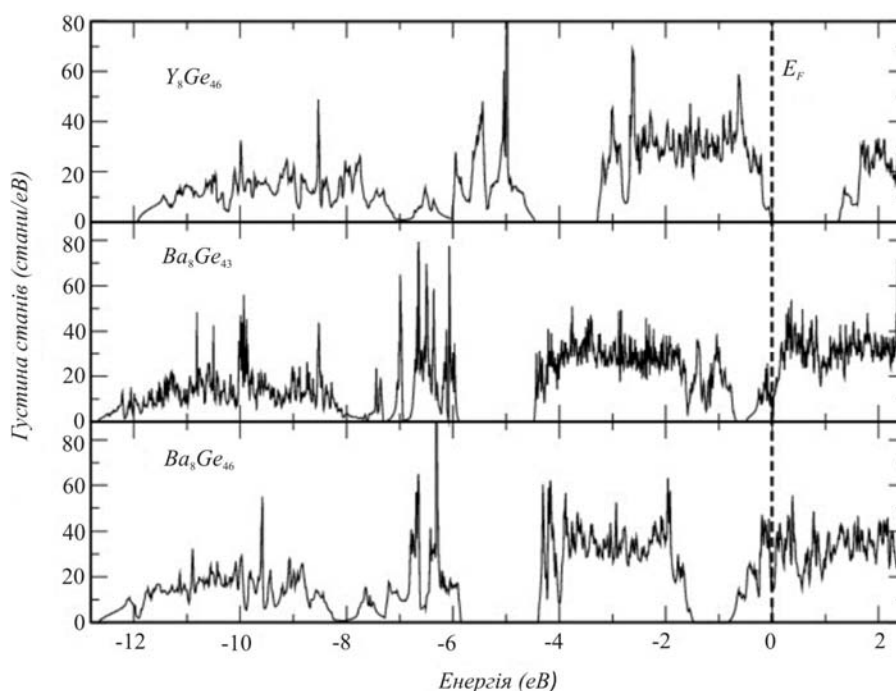


Рис. 2. Розрахована щільність електронних станів для Y_8Ge_{46} , $Ba_8Ge_{43}Y_3$ і Ba_8Ge_{46} .

Важливе питання: що відбувається із шириною енергетичної щілини із введенням атомів третього елемента в структуру клатрата I. У випадку клатратних фаз I $Ba - T - Si$ при $T = Ni$ [59] і Rh [60] досить сильна гібридизація d електронів T і p електронів Si призводить до замикання енергетичної щілини (подібно порожньому клатрату Y_8Si_{46}). Навпаки, для випадку $Ba_8T_6Ge_{40}$ ми знаходимо, що енергетична щілина зберігається навіть тоді, коли шість атомів елемента $T = Li, Mg, Al, Ga$ (рис. 3) або перехідного металу із груп 9 – 12 (рис. 4) заміщають атоми Ge у позиції $6c$. Енергія Фермі лежить вище або нижче енергетичної щілини залежно від здатності елементів T до акомодатії валентних електронів Ba щодо порожнього клатрата Y_8Ge_{46} . Згідно з концепцією Центля-Клема кожному атому T потрібні чотири електрони для утворення чотирьохелектронних двоцентрових зв'язків із сусідніми атомами Ge . Різниця між чотирма й числом валентних електронів v атома T робить здатним T до акомодатії. Порівняння здатності шести атомів T до акомодатії 16 електронів, переданих від Ba , визначає місцезнаходження енергетичної щілини відносно E_F : якщо здатність до акомодатії шести атомів T менша, ніж 16, енергетична щілина перебуває нижче рівня Фермі, і навпаки. Наведені нижче результати щільності електронних станів показують правильність цієї аргументації в підтримку застосування концепції Центля-Клема до потрійних клатратних фаз I $Ba_8T_6Ge_{40}$.

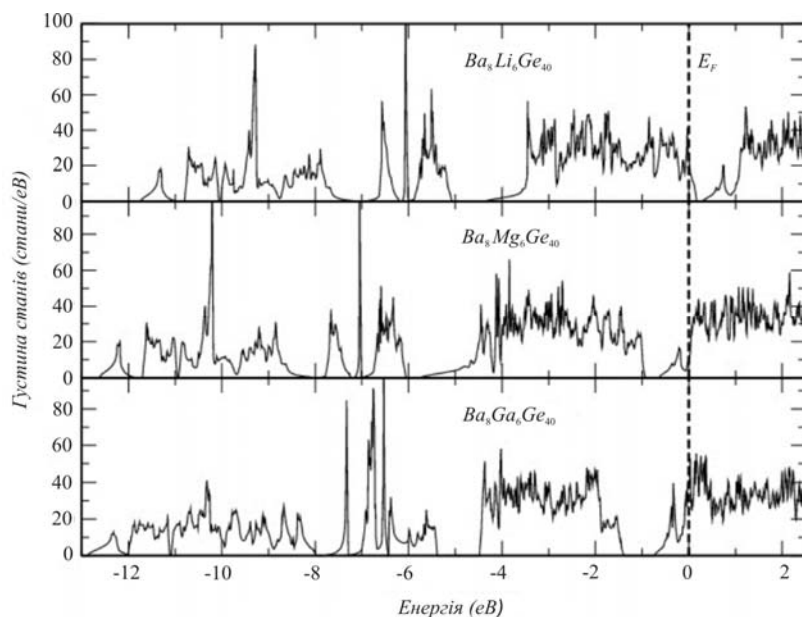


Рис. 3. Розрахована щільність електронних станів $Ba_8T_6Ge_{40}$ для $T = Li, Mg, Ga$.

Літій має один валентний електрон, отже, в $Ba_8Li_6Ge_{40}$ на два електрони менше порівняно з Y_8Ge_{46} : $(Ba^{2+})_8[(LiGe_4)^3]_6[(4b)Ge^0]_{16} \cdot 2e^+$, де e^+ позначає дірку. Отже, енергетична щілина перебуває вище EF (рис. 3, верхня панель), і інтегрована щільність електронних станів між EF і дном енергетичної щілини виявляє, як і очікувалося, два електрони. Аналогічний підрахунок для Mg і Ga (два й три валентні електрони відповідно) дає 4 і 10 надлишкових електронів – $(Ba^{2+})_8[(MgGe_4)^2]_6[(4b)Ge^0]_{16} \cdot 4e^-$ і $(Ba^{2+})_8[(GaGe_4)^1]_6[(4b)Ge^0]_{16} \cdot 10e^-$ відповідно, так що EF виявляється вище енергетичної щілини (мал. 3, середня й нижня панелі). У цих випадках також інтегрована щільність електронних станів між стелею енергетичної щілини й EF дає очікуване число електронів.

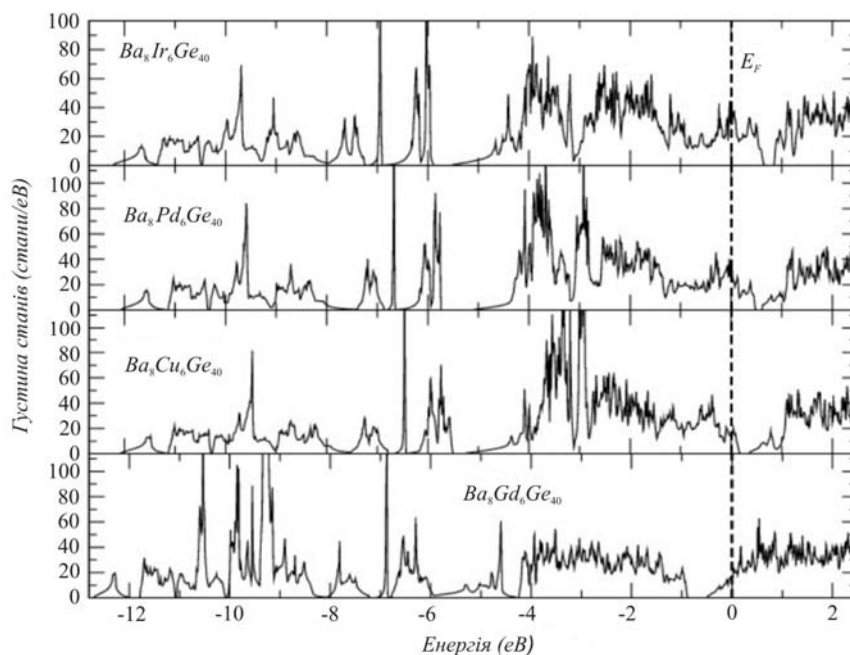


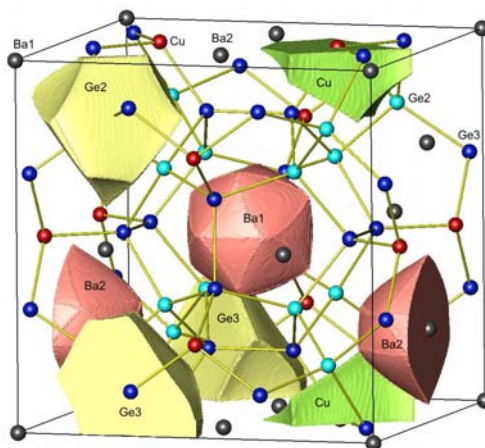
Рис. 4. Розрахована щільність електронних станів $Ba_8T_6Ge_{40}$ для $T = Ir, Pd, Cu$ і Cd .

Порівнюючи рис. 3 і 4, ми доходимо висновку про аналогічну поведінку для послідовностей $T = Li, Cu, Ag, Au$ і $T = Mg, Zn, Cd, Hg$ електронних станів, що демонструють щільність, відповідно до рисунка для T з одним або двома валентними електронами. Останні експериментальні й теоретичні роботи з $Ba_8Au_xSi_{46-x}$ [61] і $Ba_8Au_xGe_{46-x}$ [16] фазам показали, що в міру зміни x від 5.33 до 5.33 і вище характер переносу носіїв зарядів у відповідних сполуках змінюється від n -типу (випадок збагачення електронами) до p -типу (випадок збідніння електронами). Цей перехід можна пояснити, якщо атоми Au мають один валентний електрон, так що кожному з них потрібні три електрони від атомів Ba для утворення двохелектронних зв'язків із сусідами Ge . Критичне значення $x = 16/3 = 5.33$ для відповідності числа вільних електронів електронній вимозі – це просте число атомів Au , які можуть умістити всі 16 вільних електронів від Ba . В елементів із групи 10 на один електрон менше, ніж у їхніх сусідів із групи 11, тому очікується, що вони можуть поводитися так, немов мають електрони нульової валентності. За установки v на 0 ми одержуємо здатність до акомодатії 24 для 6 атомів Pd . При 16 вільних електронах від 8 молекул Ba, EF виявиться нижче забороненої зони. Розрахована щільність електронних станів (рис. 4, $T = Pd$) узгодиться із цими очікуваннями, а інтегрована щільність електронних станів від EF до дна енергетичної щілини дає, як очікувалося, 8 електронів. Електронний баланс для $T = Ni$ може бути аналогічним до випадку Pd , вираженого так: $(Ba^{2+})_8[(NiGe_4)^+]_6[(4b)Ge^0]_{16} \cdot 8e^+$. Експериментальне підтвердження електронного стану Ni наявне для фаз $Ba_8Ni_xGe_{46-x-y}Y_y$ [19] і $Ba_8Ni_xSi_{46-x-y}Y_y$ [63], для яких рентгенівські дослідження, зроблені в позиціях Ni , дають можливість припустити стан окиснення, близьке до елементарного Ni . У випадку елементів із групи 9, у яких на один електрон менше, чим у групі 10, v установлюють на -1, наприклад, $(Ba^{2+})_8[(CoGe_4)^5-]_6[(4b)Ge^0]_{16} \cdot 14e^+$, так що EF опускається ще нижче енергетичної щілини (рис. 4, верхня панель). Установлено, що для всіх елементів групи 9 стану між EF і дном енергетичної щілини вміщують 14 електронів. Баланси електронів, виведені з моделі Цинтля міжатомних взаємодій у клатратах, і їхня кореляція із щільністю електронних станів дають можливість описати перенос електронів у данім сімействі термоелектричних матеріалів за будь-яких значень x у межах знайдених експериментально областей однорідності фаз $Ba_8T_xGe_{46-x-y}Y_y$. Аналіз характеристик теплового переносу показує, що ґраткова теплопровідність не підкоряється змінам електронної структури [10] і демонструє для випадку $T = Au$ деякий вплив чітких міжатомних взаємодій у кристалічній структурі [16]. Систематичний аналіз таких взаємодій виконується квантово-хімічними методами в дійсному просторі.

Хімічний зв'язок у дійсному просторі

Басейни квантової теорії атомів у молекулах (QTAİM) і їх електронні популяції було отримано для клатратів $Ba_8T_6Ge_{40}$ шляхом застосування топологічного аналізу до електронної щільності. Форми басейнів QTAİM наведено на рис. 5 для $Ba_8Cu_6Ge_{40}$. Відзначимо, що басейни $Ba1$ і $Ba2$ мають високосферичну форму. Таким чином, атоми Ba діють в основному як катіони: атомний басейн ідеального катіона повинен полягати тільки з оболонки основного електрона, чия електронна щільність має сферичний розподіл. З іншого боку, басейни QTAİM атомів Ge і Cu далекі від сферичної форми, що свідчить про наявність більш спрямованих взаємодій (порівняно з іонними).

Ефективний заряд атома згідно з підходом локалізації електронів визначається як відмінність між атомним номером Z і електронною популяцією атомного басейну Q . На рис. .6 показано розраховані ефективні заряди $(Z-Q)$ атомів T щодо їхнього положення в періодичній таблиці.

Рис. 5. Атоми QTAIM в $Ba_8T_6Ge_{40}$ на прикладі $T = Cu$.

Через подібність щільностей електронних станів Li і Mg привласнюються відповідно групам 11 і 12, з метою побудови графіків. Більші позитивні ефективні заряди спостерігаються для елементів основної групи Li , Mg і Al . Нормалізуючи ефективні заряди для однієї формальної валентності, одержимо відповідно $+0.80$, $+0.65$ і $+0.47$, правильно відтворюючи порядок зростання електронегативності у межах одного ряду. Елемент основної групи наступного ряду – галій має менший позитивний ефективний заряд, ніж алюміній, що також узгодиться з електронегативністю елементів групи 13 ($EN(Ga) > EN(Al)$). Є два загальні зауваження відносно перехідних металів: ефективні заряди (i) стають більш негативними в межах кожної групи в міру збільшення номера періоду, (ii) стають менш негативними в межах кожного періоду в міру збільшення номера групи. Обидва спостереження відповідають загальній тенденції зміни електроотрицательності в періодичній таблиці. Атоми $Ge3$ є найближчими сусідами T ; отже, їхні ефективні заряди змінюються в широкому діапазоні. Одна межа відповідає випадку електропозитивних елементів $(Z-Q)_{Ge3} \approx -0.60$ для $T = Mg$ і Al , а іншої – Ir і Pt при $(Z-Q)_{Ge3} \approx -0.05$. Ефективні заряди $Ba2$ і $Ge2$ демонструють зміну приблизно такої ж ширини: $(1.2 \div 1.4)$ для $Ba2$ і $(-0.3 \div -0.1)$ для $Ge2$. Оскільки відстані $Ba1 - T$ і $Ba - Ge$ (в 0.559 разів більше параметра ґратки) є найбільшими серед відстаней хазяїн- гість, ефективні заряди $Ba1$ змінюються дуже мало, вони перебувають між 1.1 і 1.2.

Більш ясне розуміння того, як впливає зміна T на взаємодії $Ge - T$ і $Ge - Ge$, було отримано за допомогою топологічного аналізу ELI-D. Розподіл ELI-D при $x = a/2$ для деяких характерних випадків показано на рис. 7. Крім зв'язків $Ge2 - Ge2$ і $Ge2 - Ge3$, у даній площині наявні всі інші цікаві випадки зв'язку. Атрактори $Ge3 - Ge3$ перебувають поза лінією зв'язку, але, як правило, дуже близькі до неї. Електронні популяції басейнів зв'язку розраховуються шляхом інтегрування ED у басейни ELI-D області валентності. Метод перетинання басейнів застосовується для визначення того, яка кількість електронів вноситься і якими атомами. У загальному зв'язку $Ge - Ge$ мають двоцентровий характер, причому внесок Ba завжди менший, ніж $\sim 2\%$ популяції зв'язку. У порожньому клатраті Υ_8Ge_{46} , як і очікувалося, є тільки двоцентрові двоелектронні зв'язки $Ge - Ge$. В Ba_8Ge_{43} , за рахунок вакансій у позиції bc , басейни попередніх зв'язків $Ge1 - Ge3$ контактують тільки з кістячком $Ge3$, тобто являю собою неподілені пари в атомах $Ge3$ [64]. Популяції зв'язків такі: для зв'язку $Ge2 - Ge2 - 2.25 e^-$, для зв'язку $Ge3 - Ge3 - 1.95 e^-$, для зв'язку $Ge1 - Ge3 - 2.17 e^-$, для неподіленої пари $Ge3 - 2.52 e^-$ і для зв'язку $Ge2 - Ge3 - 2.10 e^-$ (коли в $Ge3$ є сусід $Ge1$), $1.92 e^-$ (для $Ge2$ у позиції $32e$) і $2.05 e^-$ (коли $Ge2$ перебуває в позиції $96h$, а $Ge3$ має неподілену пару). Ці значення по суті не залежать від того, яке наближення застосовується для розрахунків: локальної щільності або узагальненого градієнта.

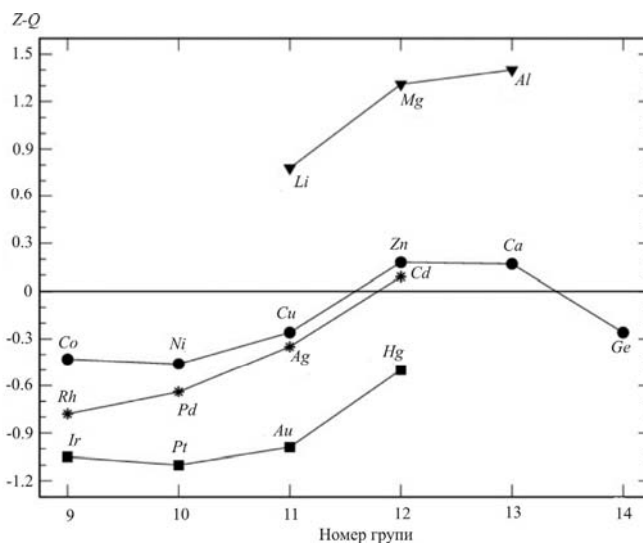


Рис. 6. Ефективні заряди для атомів QТАІМ в $Ba_8T_6Ge_{40}$.

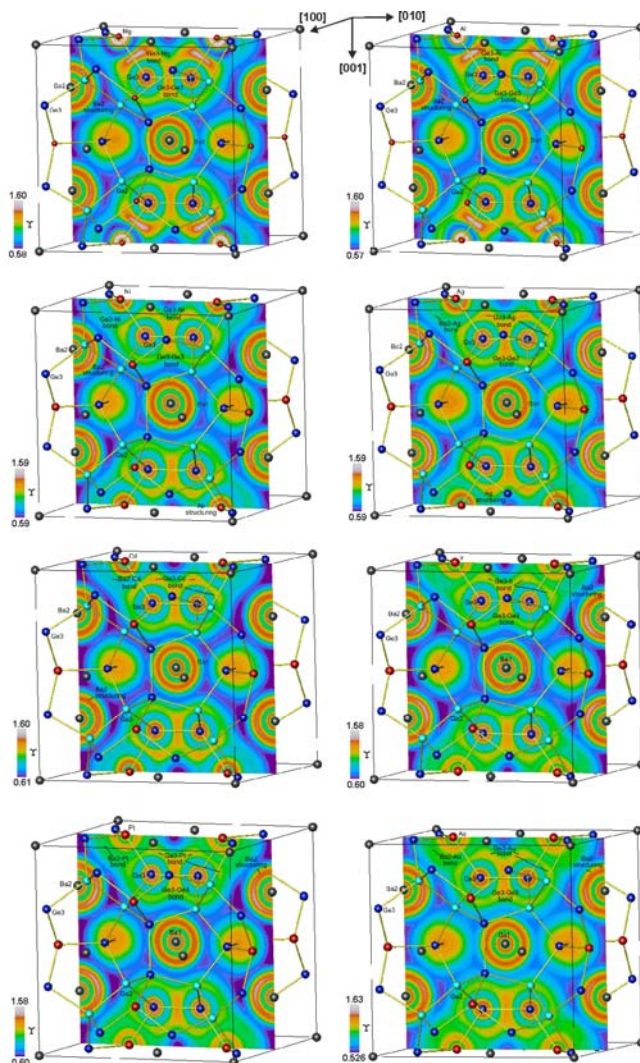


Рис. 7. Розподіл ELI-D в $Ba_8T_6Ge_{40}$ за $x = 0.5$ для $T = Mg, Al, Ni, Ag, Cd, Ir, Pt, Au$.

На рис. 8 популяції зв'язків $Ge - Ge$ нанесено на графік залежно від довжин $Ge - Ge$ у досліджуваних клатратах $Ba_8T_6Ge_{40}$. Зв'язки $Ge2 - Ge2$ випробовують найменший вплив T

завдяки досить довгим контактам Ge_2-T близько 4 \AA . Популяції їх зв'язків змінюються в межах від 2.2 і 2.3 електронів, а довжини $Ge_2 - Ge_2$ становлять від 2.44 до 2.50 \AA . Довжини $Ge_2 - Ge_3$ змінюються у вузькому діапазоні, 2.48 – 2.53 \AA , а популяції зв'язків змінюються в більш широкому діапазоні: 1.88 – 2.15 електронів. Як очікувалося, значення $Ge_3 - Ge_3$ розподілені в значно більш широких діапазонах [1.7, 2.05] e- і [2.47, 2.66] \AA для популяції зв'язку й довжини зв'язки, відповідно. У зв'язках $Ge_2 - Ge_2$ і $Ge_3 - Ge_3$ внески атома Ge однакові, але зв'язки $Ge_2 - Ge_3$ злегка полярні (аналогічно випадку $Ge_3 - Ge_1$, наведеному вище) за рахунок відмінностей у локальних оточеннях [66].

Популяція зв'язку (e)

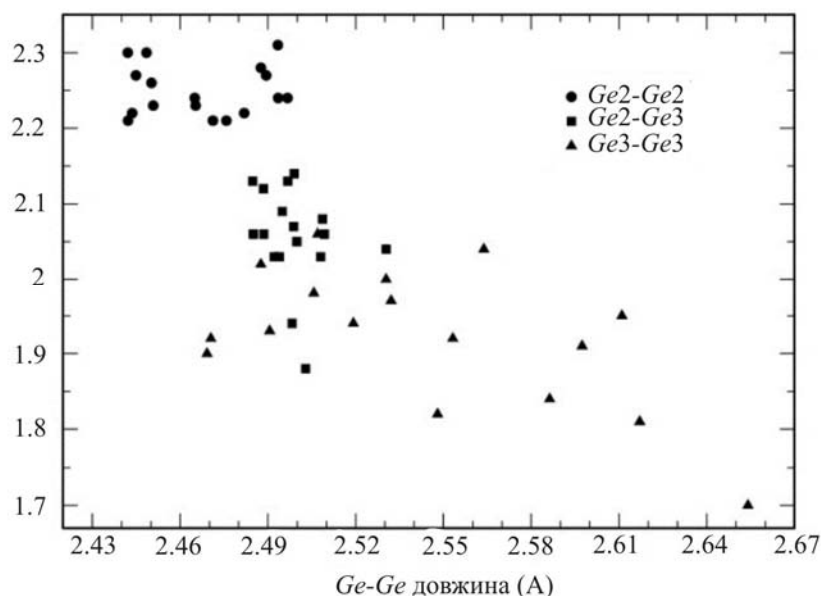


Рис. 8. Популяції зв'язку $Ge - Ge$ залежно від довжин зв'язку $Ge - Ge$ в $Ba_8T_6Ge_{40}$.

Атрактори зв'язки Ge_3-T , як правило, мають в ізольованих молекулах $Ge - T$ кільцеві характеристики [43, 49]. У клатратах $Ba_8T_6Ge_{40}$, у зв'язку з нециліндричною симетрією оточення зв'язки $Ge - T$ вони розщеплюються надвоє для всіх перехідних металів (рис. 7). Крім того, структурування передостанньої оболонки спостерігається для більшості перехідних металів, наприклад, для 3^{II} і 4^{II} оболонок Ni і Ag відповідно, як відзначено на рис. 7. Структурування передостанньої оболонки елемента T є дуже слабким для атомів групи 12 і відсутній у випадку елементів основної групи. Полярність зв'язків $Ge - T$ є наслідок різних атомних зарядів атомів.

Інформацію про взаємодії $Ba -$ каркас можна одержати зі структурування передостанньої (5^{II}) оболонки атомів Ba . У всіх випадках значне структурування передостанньої оболонки Ba_2 можна помітити на двомірних графіках розподілу ELI-D (рис. 7). Навпаки, структурування Ba_1 порівняно дуже мало, і його можна помітити тільки для $T = Pt$. У виставі ELI-D атома Ba 5 p -стану також вносять вклад в область валентності, тобто вони можуть брати участь у міжатомних взаємодіях. Цікавим відкриттям є виявлення двоцентрових донорно-ацепторних зв'язків $Ba_2 \leftarrow T$ для $T = Ag, Cd, Pt$ і Au , що демонструються спеціальним аттрактором ELI-D (рис. 7). Про ковалентні зв'язки $Ba_2 - Au$ повідомлялося в попередньому дослідженні, де застосовувався метод сильно зв'язаних лінеаризованих орбіталей [16]. Цей результат підтверджений справжніми розрахунками FPLO із застосуванням методів LDA або GGA. Крім того, встановлено три нові випадки. Популяції зв'язку становлять 0.10, 0.06, 0.16 і 0.27

електронів для Ag , Cd , Pt і Au відповідно. Ці зв'язки сильно полярні, а частка зв'язку [48] атомів $Ba2$ становить 0.05 – 0.06. Оскільки деякі з електронів Pt або Au застосовуються для утворення відповідних донорно-акцепторних зв'язків $Ba2 - T$, низькі значення популяції зв'язків $Ge3-Pt$ і $Ge3-Au$ почасти зрозумілі. Парціальний аналіз ELI-D на основі розкладання енергетичного вікна підтверджує участь $T(d)$ для $T = Ag, Pt$ і Au . Тут аттрактори ELI-D $Ba2 - T$ з'являються, коли нижня межа енергетичного вікна вибирається вище енергетичних діапазонів, у яких переважають $T(d)$ стану. Верхня межа ухвалюється за енергію Фермі. Нижні межі для обраних енергетичних вікон становлять -4.15, -2.88 і -3.95 eV для Ag, Pt і Au відповідно. У цих енергетичних діапазонах $5d$ внески Ba починають зростати, і внесок перехідного металу d залишається нижчим 10 станів eV⁻¹. Однак для $T = Cd$ аналогічний аналіз не зміг виділити енергетичне вікно, де трапляються аттрактори ELI-D зв'язки $Ba2-Cd$. Тут аттрактор зв'язки $Ba - Cd$ виникає в результаті внесків усього різноманіття валентностей Cd .

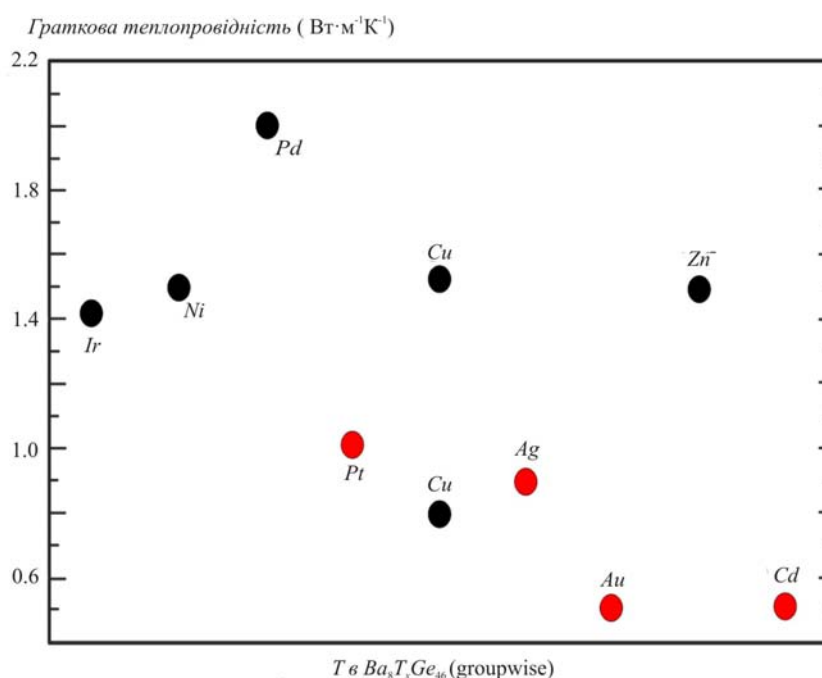


Рис. 9. Експериментальні мінімальні значення граткової теплопровідності за температур, вищих 200 До для фаз $Ba_8T_xGe_{46-x}$ (100 До для $T = Ir$).

Червоними крапками позначено елементи T , що утворюють зв'язки $Ba - T$ (порівн. текст).

Описаний у літературі аналіз граткової теплопровідності kl потрійних клатратів $Ba_8T_xGe_{46-x}Y_u$ виявляє сильно знижені значення для всіх сполук зі зв'язками $Ba2 - T$ (рис. 9). kl становить близько 0.9 і 1.0 Вт м⁻¹ К⁻¹ для Ag і Pt [30, 34] відповідно; вона змінюється в інтервалі від 0.5 до 1.5 і від 0.5 до 1.0 Вт м⁻¹ К⁻¹ для Cd і Au [16,31,65] відповідно. Для порівняння, значення kl вище 1.4-1.5 Вт м⁻¹ К⁻¹ для Ir [66], Ni [18,19] і Zn [23] і вище 2.0 Вт м⁻¹ К⁻¹ для Pd [29]. Більше того, значення kl для клатрата $Rb_{7.88}Au_{2.47}Ge_{43.53}$ вище, ніж 1.5 Вт м⁻¹ К⁻¹, і ELI-D аналіз $Rb_8Au_6Ge_{40}$ не виявив спеціальних максимумів на контактах $Rb-Au$ [67]. Винятком є випадок $T = Cu$: мінімальне значення kl становить близько 0.8 Вт м⁻¹ К⁻¹ [68], але ELI-D аналіз не знаходить взаємодії $Ba2 - Cu$ зі спеціальним аттрактором. Низькі значення граткової теплопровідності, одержувані для більш важких елементів T звичайно пояснюються як масовий ефект, однак систематичні дослідження клатрата $Ba_8Au_xGe_{46-x}$ у дуже вузькому діапазоні $5.25 \leq x \leq 5.50$

виявили зміну $\kappa\lambda$ від 0.55 до 0.9 Вт м⁻¹ К⁻¹, підтверджуючи скоріше роль зв'язку $Ba - Au$ [65]. Крім того, іридій-утримуючий клатрат з важким компонентом T не показує зниження граткової теплопровідності, що узгодиться з відсутністю взаємодії $Ba - Ir$ [66]. Однак роль ковалентних взаємодій $Ba2 - T$ заслуговує додаткового дослідження. Зокрема подальша експериментальна робота над Hg - і Cu - утримуючі клатрати можуть бути корисними, оскільки ртуть важка, і зв'язки $Ba2 - T$ у ході ELI-D аналізу не виявлені, а зворотний випадок являє собою $T = Cu$, коли експериментальні дані сильно відрізняються від 0.8 до 1.5 Вт м⁻¹ К⁻¹ [21, 68] (рис. 9).

Висновки

Хімічний зв'язок у потрійних клатратних фазах I на основі $Ba - Ge$ досліджено із застосуванням квантової теорії атомів у молекулах і підходу локалізації електронів. Сполука $Ba_8T_6Ge_{40}$ використана для квантово-хімічних розрахунків, де атоми T займають позицію Вайкоффа $6c$. Аналіз електронної щільності за допомогою квантової теорії атомів у молекулах показує, що атоми Ba передають близько 1.2 – 1.3 електронів каркасу $[T_6Ge_{40}]$. Атоми $Ge2$, що координуються тільки германієм, ухвалюють 0.1 – 0.2 електронів. Атоми $Ge3$ мають атоми T у першій координаційній сфері; при цьому ефективні заряди $Ge3$ змінюються сильніше від -0.05 до -0.60 залежно від полярності зв'язку $Ge3-T$. Взаємодії $Ge-T$ мають в основному двоцентровий характер з досить незначними внесками $Ba2$. Характер взаємодій $Ba -$ каркас головним чином іонний, як і слід було сподіватися з концепції Цинтля-Клема. Однак електрони 5-й (передостанньої) оболонки атомів Ba не ухвалюють участі в міжатомних взаємодіях з каркасними атомами, судячи з несферичного розподілу ELI-D у цих оболонках (структуруванню) і щільності електронних станів. Більше того, для $T = Cd, Ag, Pt$ і Au є спеціальні аттрактори зв'язки ELI-D, що вказують на двоцентрові взаємодії $Ba2 - T$. Співіснування різних типів хімічного зв'язку в клатратах $Ba_8T_6Ge_{40}$ іменується неоднорідністю хімічного зв'язку. Повідомляється, що граткова теплопровідність клатратних фаз I з такими зв'язками $Ba2 - T$ нижча порівняно з фазами без зв'язку $Ba2 - T$, що робить можливим припустити, що такі зв'язки відіграють роль у зниженні теплопередачі.

Література

1. J.S.Kasper, P.Hagenmuller, M. Pouchard, and C. Cros, Clathrate Structure of Silicon Na_8Si_{46} 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.Zeinger, 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.Zeinger, 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 $Ba_8Ga_{4.44}Ge_{39.14}Y_{2.42}$, $Ba_8Ga_{8.62}Fe_{36}Y_{1.38}$, 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.Ormeçi, W.Carrillo-Cabrera, C.Chubilleau, B.Lenoir, A.Dauscher, N.Oeschler, F. Steglich, and Yu.Grın, Crystal Structure and Transport Properties of $Ba_8Ge_{43}Y_3$, *Dalton Trans.* 39, 1078-1088 (2010).
 41. Yu.Grın, 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., Grın, 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.Ormeçi, Yu. Grın, Chemical Bonding in Al_5Co_2 : The Electron Localizability - Electron Density Approach, *Isr. J. Chem.* 51, 1349-1354 (2011).
 47. D.Bende, Yu.Grın, 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. Grın, 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.Grın, 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. Grın, 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.Ormeçi, H.Rosner, F.R. Wagner, M. Kohout, and Yu. Grın, 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.Ormeци, 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. Ormeци, 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.Ormeци, 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.Ormeци, 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.Ormeци, 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 $Ba_{8-\delta}Ni_xY_ySi_{46-x}$, *Inorg. Chem.* 51, 4730-4741 (2012).
64. M.Baitinger, B.Boehme, A.Ormeци, 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* $Ba_8Au_{5.2+x}Ge_{40.8-x}Y_y$, 2016, submitted.
66. A.Ormeци, 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. Ormeци, 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).

Надійшла до редакції 08.01.2016