

Полупроводниковые клатраты: синтез, строение и свойства

К.А.Ковнир, А.В.Шевельков

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Химический факультет и Факультет наук о материалах

119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0998

Обзор посвящен различным аспектам химических исследований полупроводниковых клатратов — уникального семейства соединений включения. Классификация, кристаллическое и электронное строение, свойства и методы синтеза полупроводниковых клатратов рассмотрены на основе анализа данных, опубликованных в последние годы. Обсуждены перспективы развития фундаментальных исследований и создания материалов нового поколения на основе полупроводниковых клатратов.

Библиография — 161 ссылка.

Оглавление

I. Введение	999
II. Кристаллохимия полупроводниковых клатратов	1001
III. Электронное строение и свойства полупроводниковых клатратов	1006
IV. Методы синтеза полупроводниковых клатратов	1012
V. Заключение	1013

I. Введение

Термином «клатраты» обозначают соединения с трехмерной каркасной структурой (хозяин), в полостях которой заключены изолированные (редко одномерно-бесконечные) мотивы из молекул, атомов или ионов (гостей), не образующих ковалентных связей с каркасом.¹ Кристаллическая решетка хозяина не может существовать в отсутствие гостя. Для стабилизации каркаса требуется заполнение по крайней мере некоторой минимальной части полостей, поэтому клатраты получают совместной кристаллизацией хозяина и гостя. Частицы, заключенные в трехмерную матрицу, как правило, не могут ее покинуть без разрушения всей архитектуры. Отсюда и произошло название «клатрат» (от латинского *clathratus* — защищенный решеткой), предложенное Пауэллом в 1948 г.² Иногда понятие «клатрат» используют и в более широком смысле, относя к этому семейству соединения не только с трехмерной (решетчатые клатраты), но также и с двумерной (слоистые клатраты, или интеркалаты) и «нуль»-мерной (молекулярные клатраты) структурами хозяина. В качестве примеров можно привести слоистые соединения включения в графит и комплексы краун-эфиров с щелочными металлами, однако распространение термина «клатрат» на такие системы не общепризнано.²

К клатратам как к экзотической разновидности соединений включения³ долгое время относили лишь газовые гидраты и соединения на основе гидрохинона и мочевины. Они вызывали некоторый интерес исследователей необычным строением. Отдельные изоструктурные газовым гидратам силикаты⁴ и силициды,⁵ а затем германиды и станиды,⁶ ставшие известными в 1960–1980-е годы, также не привлекли большого внимания исследователей: за 30 лет было опубликовано лишь около двух десятков статей.

Ситуация коренным образом изменилась в связи с развитием концепции фононное стекло–электронный кристалл.⁷ С учетом этой концепции определенные соединения включения, проводящие тепло плохо (как аморфные вещества), а электричество — хорошо (как ковалентный полупроводник), могут стать основой для создания теплосберегающих материалов нового поколения.⁸ К такой категории соединений относят, в частности, клатратные германиды и станиды. Результаты первых же экспериментов, опубликованные в 1998 г.,⁹ подтвердили перспективность клатратов как новых материалов для термоэлектрического охлаждения. Интерес к полупроводниковым клатратам усилился, о чем свидетельствует резко возросшее число публикаций, затрагивающих различные аспекты химии и физики этих объектов. В 2000 г. Бобев и Севов опубликовали небольшой обзор¹⁰, посвященный химическим аспектам исследования клатратов, а год спустя появилась обобщающая работа Ноласа, Слэка и Шуйман,¹¹ в которой обсуждены результаты исследования физических свойств и проведено их сопоставление со структурными данными.

За прошедшее с тех пор время синтезированы новые типы клатратов, получены новые данные об особенностях их кристаллического и электронного строения, позволяющие объяснить необычные транспортные свойства этих соединений, наконец, обнаружена сверхпроводимость клатратных силицидов. К настоящему времени назрела необходимость суммировать накопленные данные по кристаллическому и электронному строению, а также свойствам полупроводни-

К.А.Ковнир. Аспирант Факультета наук о материалах МГУ.

Телефон: (095)939–1200.

А.В.Шевельков. Доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ.

Телефон: (095)939–1200, e-mail: shev@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов авторов: химия твердого тела, супрамолекулярная неорганическая химия, неорганические материалы, кластеры и фазы Цинтля.

Дата поступления 9 марта 2004 г.

ковых клатратов. Этому и посвящен данный обзор, в котором рассмотрены классификация, особенности кристаллического и электронного строения полупроводниковых клатратов, а также их некоторые специфические физические свойства и связанные с ними перспективы получения фундаментальных знаний и разработки новых материалов.

Наиболее известными представителями семейства клатратов являются кристаллические гидраты газов и жидкостей. Хлоргидрат был обнаружен еще в 1811 г. Деви при пропускании хлора через охлажденную до $2-3^{\circ}\text{C}$ воду.¹² В 1823 г. Фарадей определил состав нового соединения как $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,¹ что довольно близко к истинному составу $\text{Cl}_2 \cdot 7.25\text{H}_2\text{O}$. Кристаллическая структура хлоргидрата была установлена Алленом только в 1952 г.¹³ Это соединение содержит трехмерный каркас из молекул воды, объединенных водородными связями (рис. 1). Каждая молекула воды связана с четырьмя другими. В каркасе образуются полиэдрические полости. Атомы кислорода находятся в вершинах этих полиэдров, а атомы водорода расположены вдоль их ребер. В хлоргидрате на 46 молекул воды приходится 8 полостей пустот, что при условии заполнения всех пустот молекулами хлора соответствует идеализированной формуле $(\text{Cl}_2)_8[\text{H}_2\text{O}]_{46}$. Однако в действительности состав соединения близок к $(\text{Cl}_2)_{6.34}[\text{H}_2\text{O}]_{46}$, и молекулы хлора занимают не все пустоты. Строго говоря, исходя из кристаллического строения, нельзя называть такое соединение гидратом, однако это устоявшийся термин, повсеместно используемый в литературе.^{1,3}

К настоящему времени синтезировано множество гидратов других газов (например, благородных Ar , Kr , Xe), газообразных и жидких неорганических (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2S , PH_3 , SO_2) и органических (CH_4 , CH_3Cl , C_2H_6 , C_3H_8 , CHCl_3 , CH_3NO_2 , циклопентан, циклобутанон, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SF}$) веществ.¹⁴ Известны клатраты, в которых структура хозяина образована молекулами не воды, а других соединений, например фенола или гидрохинона.¹⁵ В любом случае определяющее значение для образования клатратной структуры имеет соотношение размеров полостей в каркасе хозяина и молекул или атомов гостя, а химическая природа внедряемых частиц играет не столь большую роль. Действительно, малые по размерам водород, гелий и неон не образуют подобных структур с водой, а химически активные и различные по кислотно-основным и окислительно-восстановитель-

ным свойствам, но подходящие по размеру молекулы H_2S , PH_3 , Cl_2 , Br_2 образуют. Следует отметить, что гидрат водорода может быть получен в условиях повышенного давления, однако в пустотах каркаса, образованного молекулами воды, размещаются кластеры из двух или четырех молекул H_2 , которые хорошо подходят по размеру пустотам разного типа.¹⁶ Все это указывает на доминирующее влияние размерного фактора на образование и устойчивость клатратов.

Общими условиями построения структуры клатрата являются наличие матрицы-хозяина, построенной из тетрафункциональных единиц (т.е. единиц, каждая из которых образует четыре связи внутри этой матрицы), и способность соответствующих частиц гостя заполнить полости в образующемся каркасе. В гидратах газов и жидкостей атомы каркаса и гостя формально не заряжены, хотя именно слабые электростатические взаимодействия играют основную роль в стабилизации структуры. Все известные гидраты кристаллизуются в семи структурных типах, которые различаются между собой полиэдрами, образующимися в каркасе, и способом их объединения в трехмерную структуру.³

Практически все гидраты газов и жидкостей при нагревании разлагаются, что сильно ограничивает область их применения. Тем не менее рассматривается возможность использования гидрата метана в качестве естественного нанокристаллического контейнера: на дне Мирового океана имеются огромные запасы метана в виде кристаллического гидрата, который предполагается добывать и перевозить в твердом состоянии.¹⁷

Помимо гидратов существует около 120 неорганических соединений со структурой клатрата, которые называют полупроводниковыми клатратами; они и являются предметом настоящего обзора. В таких клатратах трехмерный каркас образован в основном атомами элементов 14-й группы — Si , Ge , Sn . Иногда эти соединения называют «интерметаллическими клатратами»,¹⁸ однако, на наш взгляд, это не вполне оправдано. Первоначально, когда в 1960-х годах были синтезированы первые такие соединения с каркасом, образованным атомами кремния,³ в полостях которого находились катионы щелочных металлов, их еще можно было отнести к интерметаллидам. Но в настоящее время известен целый ряд соединений с пниктогенами (P , As , Sb), теллурами и галогенами (Cl , Br , I),^{19–32} поэтому термин «интерметаллические» может быть использован только для части полупроводниковых клатратов. Термин «полупроводниковые» тоже не идеален, так как не все из указанных соединений являются полупроводниками, отдельные фазы проявляют металлический тип проводимости. Однако, по нашему мнению, термин «полупроводниковые» является более общим, и в дальнейшем мы будем его использовать для обозначения всего обсуждаемого класса соединений.

В отличие от гидратов, в которых атомы каркаса и гостя формально не заряжены, каркас и атомы гостя в полупроводниковых клатратах имеют противоположные заряды. Кроме того, в полупроводниковых клатратах гости всегда моноатомны; соединения, содержащие в качестве гостя молекулы или многоатомные ионы, до сих пор не получены.

1. Классификация полупроводниковых клатратов

Клатратные гидраты газов и жидкостей кристаллизуются в семи структурных типах; их обозначают римскими цифрами: клатрат-I, клатрат-II, ..., клатрат-VII.³ Полупроводниковые клатраты кристаллизуются только в трех из этих структурных типов: клатрат-I, клатрат-II и клатрат-III. Кроме того, для полупроводниковых клатратов известны еще два структурных типа, не встречающихся среди гидратов, — клатрат-VIII^{33–35} и клатрат-IX.³⁶ Последний тип в силу

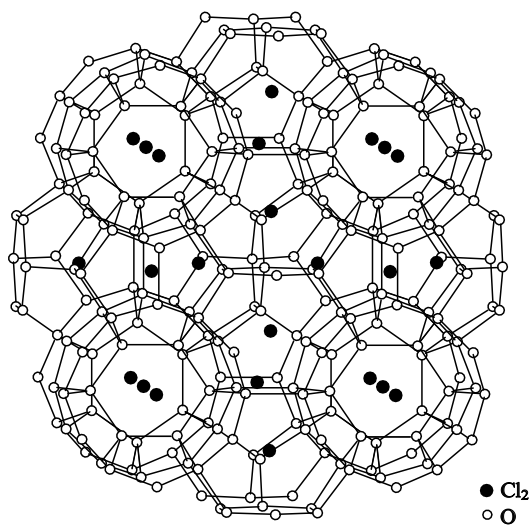


Рис. 1. Кристаллическая структура хлоргидрата $(\text{Cl}_2)_{6.34}[\text{H}_2\text{O}]_{46}$. Атомы водорода не показаны.

особенностей строения иногда называют хиральным клатратом.[†]

Следует отметить, что распределение полупроводниковых клатратов по структурным типам весьма неравномерно: в структурном типе клатрата-I кристаллизуются почти 100 соединений, в структурных типах клатрата-II и клатрата-IX — около 10 соединений в каждом, а для структурных типов клатрата-III и клатрата-VIII известны лишь единичные представители.

Другим вариантом классификации полупроводниковых клатратов является деление их на основании формального заряда каркаса. Различают полианионные и поликатионные клатраты.^{14,38} В полианионных клатратах каркас заряжен отрицательно, а атомы гостя — положительно (катионы щелочных и щелочноземельных металлов и европия). Для поликатионных клатратов наблюдается инверсия заряда: каркас заряжен положительно, а атомы гостя — отрицательно (галогенид-анионы).

2. Клатратообразующие полиэдры

В кристаллической структуре клатратов любого типа присутствует трехмерный каркас-хозяин с пустотами большого размера, образованный тетрафункциональными единицами. Пустоты в каркасе имеют форму полиэдров с числом вершин $n \geq 20$, грани которых представляют собой правильные пяти- и шестиугольники.^{1,10,14} Полиэдры обозначают числом таких граней.³⁹ Например, обозначение $[5^{12}]$ используют для пентагонального додекаэдра — 20-вершинника, имеющего 12 пятиугольных граней; тетракайдекаэдр — 24-вершинник, имеющий 12 пятиугольных и 2 шестиугольные грани, — обозначают $[5^{12}6^2]$. В табл. 1 перечислены все виды полиэдров, встречающихся в структурах полупроводниковых клатратов.

Таблица 1. Клатратообразующие полиэдры.

Название	Изображение	Обозначение	См. ^а	Число вершин	Встречается в клатрате
Пентагональный додекаэдр		$[5^{12}]$	$\frac{12}{0}$	20	I, II, III, VIII, ^b IX
Тетракайдекаэдр		$[5^{12}6^2]$	$\frac{12}{2}$	24	I, III
Пентакайдекаэдр		$[5^{12}6^3]$	$\frac{12}{3}$	26	III
Гексакайдекаэдр		$[5^{12}6^4]$	$\frac{12}{4}$	28	II

^а Число пента- (над чертой) и гексагональных (под чертой) граней.

^б В клатрате-VIII присутствуют искаженные пентагональные додекаэдры.

[†] В некоторых работах тип клатрата-VIII упоминается как клатрат-III, что неверно, так как клатрат-III — это структурный тип гидрата брома $(\text{Br}_2)_{20}[\text{H}_2\text{O}]_{172}$,¹ для которого также известны полупроводниковые аналоги.³⁷ Структура этих соединений не имеет ничего общего с хиральным клатратом-VIII.

Внутри каждого полиэдра расположен атом гостя. Иногда атом гостя и полиэдр обозначают как $G@E_x$.¹ При такой форме записи имеют в виду, что внутри x -вершинника, образованного атомами E , находится атом гостя G . Например, обозначение $\text{Cs}@\text{Sn}_{20}$ означает пентагональный додекаэдр из атомов олова, внутри которого находится атом цезия.

Пентагональный додекаэдр представляет собой правильный платонов полиэдр, в котором все вершины эквивалентны, а все грани одинаковы (в реальных структурах однотипны).¹ Этот полиэдр встречается в структурах клатратов всех типов, кроме клатрата-VIII, в котором происходит небольшая деформация полиэдра. Пентагональный додекаэдр имеет несколько осей пятого порядка, поэтому невозможно заполнение пространства только этими полиэдрами: необходима их комбинация с полиэдрами другого типа, которые содержат еще и гексагональные грани. Разумеется, с увеличением числа гексагональных граней общий размер полости увеличивается, и объем полиэдров, содержащих шестиугольные грани, больше, чем объем пентагонального додекаэдра.

II. Кристаллохимия полупроводниковых клатратов

1. Клатрат-I

В структуре клатрата-I присутствуют два типа полиэдров: пентагональные додекаэдры $[5^{12}]$ и несколько больших по размеру 14-гранные тетракайдекаэдры $[5^{12}6^2]$. Тетракайдекаэдры, соединенные друг с другом общими гексагональными гранями, образуют трехмерную систему взаимно перпендикулярных непересекающихся каналов (рис. 2). Пентагональные додекаэдры заключены внутри этой системы каналов и изолированы друг от друга. В элементарной ячейке находятся 46 атомов каркаса, на которые приходится 2 малые и 6 больших пустот, поэтому формула соответствующего идеального клатрата — $G_2G_6^{II}[E_{46}]$ (G — гость). Все полупроводниковые клатраты, кристаллизующиеся в структурном типе клатрата-I, приведены в табл. 2, 3.

Большинство соединений со структурой клатрата-I кристаллизуется в кубической сингонии в центросимметричной пространственной группе $Pm\bar{3}n$; 46 атомов каркаса занимают три позиции: $6c$, $16i$ и $24k$. Атомы в позициях $16i$ и $24k$ присутствуют в обоих типах полиэдров, а атомы в позиции

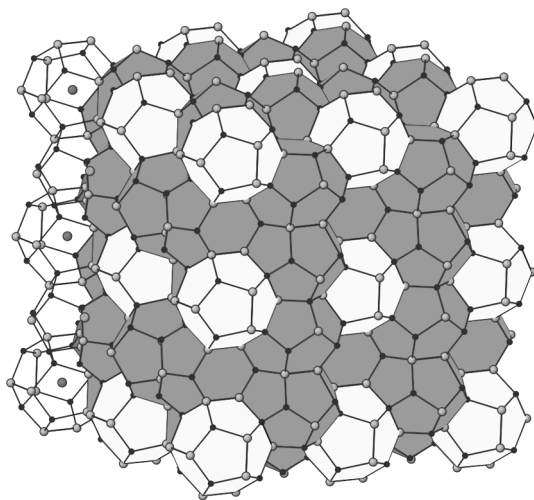


Рис. 2. Полиэдрическое представление кристаллической структуры клатрата-I.

Таблица 2. Полианионные соединения со структурой клатрата-I.

Элементы, входящие в каркас	Гость — Na, K, Rb, Cs	Ссылки	Гость — Sr, Ba, Eu	Ссылки
<i>Соединения с каркасом из атомов кремния</i>				
p-Металлы	Na ₈ [Si ₄₆]	3, 40–42	Ba _{8-x} [Si ₄₆]	48–51
	Na _{8-x} Ba _x [Si ₄₆]	43	Ba _{7.7} [Si _{42.7} Ge _{3.1}]	49
	Na _x Ba ₆ [Si ₄₆]	44	Ba _{7.7} [Si _{39.3} Ge _{6.4}]	49
	K _{7.62} [Si ₄₆]	45	Ba _{7.9} [Si _{33.3} Ge _{12.0}]	49
	Rb _{6.15} [Si ₄₆]	45	Sr ₈ [Ga ₁₁ Si ₃₅]	52
	K ₈ [Ga ₈ Si ₃₈]	46	Sr ₈ [Ga ₁₂ Si ₃₄]	52
	Rb ₈ [Al ₈ Si ₃₈]	47	Ba ₈ [Ga ₁₆ Si ₃₀]	33, 47
p- и d-Металлы	Rb ₈ [Ga ₈ Si ₃₈]	46		
			Ba ₈ [Ni _{1.8} Si _{44.2}]	53
			Ba ₈ [Pd _{2.5} Si _{43.5}]	53
			Ba ₈ [Pt _{2.7} Si _{43.3}]	53
			Ba ₈ [Cu ₄ Si ₄₂]	53
			Ba ₈ [Ag _{3.8} Si _{42.2}]	53
			Ba ₈ [Au ₆ Si ₄₀]	53, 54
			Ba ₈ [Au ₆ Si ₂₀ Ge ₂₀]	54
<i>Соединения с каркасом из атомов германия</i>				
p-Металлы	K ₈ [Al ₈ Ge ₃₈]	55	Ba ₈ [Ge ₄₃]	49, 61
	Rb ₈ [Al ₈ Ge ₃₈]	56	Ba ₈ [Al ₁₆ Ge ₃₀]	33, 47
	K ₈ [Ga ₈ Ge ₃₈]	8	Sr ₈ [Ga ₁₆ Ge ₃₀]	62
	Rb ₈ [Ga ₈ Ge ₃₈]	57	β-Eu ₈ [Ga ₁₆ Ge ₃₀]	34, 62,
	Cs ₈ [Ga ₈ Ge ₃₈]	58		63
	K ₈ [In ₈ Ge ₃₈]	59	Ba ₈ [Ga _{4.44} Ge _{39.14}]	64
	Rb ₈ [In ₈ Ge ₃₈]	59	Ba ₈ [Ga _{8.62} Ge ₃₆]	64
	Cs ₈ [In ₈ Ge ₃₈]	60	Ba ₈ [Ga _{12.35} Ge _{33.27}]	64
			Ba ₈ [Ga ₁₆ Ge ₃₀]	33, 34,
				62, 65
p- и d-Металлы			Ba ₈ [Ga ₁₇ SbGe ₂₈]	66, 67
			Ba ₈ [In ₁₆ Ge ₃₀]	68
			Ba ₈ [Zn ₈ Ge ₃₈]	68
			Ba ₈ [Cd ₈ Ge ₃₈]	68
			Ba ₈ [Cd ₄ Ge ₄₀]	68
			Ba ₈ [Ni _x Ge _{46-x}]	53
			Ba ₈ [Pd ₆ Ge ₄₀]	53
			Ba ₈ [Pt _x Ge _{46-x}]	53
			Ba ₈ [Cu _x Ge _{46-x}]	53
			Ba ₈ [Ag ₆ Ge ₄₀]	53
			Ba ₈ [Au ₆ Ge ₄₀]	53, 54
<i>Соединения с каркасом из атомов олова</i>				
p-Металлы	K _{1.6} Cs _{6.4} [Sn ₄₄]	69	β-Ba ₈ [Ga ₁₆ Sn ₃₀]	73
	Rb ₈ [Sn _{44.6}]	69	K _{3.5} Ba _{4.5} [Ga _{12.5} Sn _{33.5}]	47
	Cs ₈ [Sn ₄₄]	8, 47, 70	Ba ₈ Cu ₁₆ P ₃₀ (см. а)	74
	K ₈ [Al ₈ Sn ₃₈]	47		
	Rb ₈ [Al ₈ Sn ₃₈]	47		
	K ₈ [Ga ₈ Sn ₃₈]	47		
	Rb ₈ [Ga ₈ Sn ₃₈]	57		
	Cs ₈ [Ga ₈ Sn ₃₈]	58		
	Cs ₈ [Zn ₄ Sn ₄₂]	71		
	Cs ₈ [Cd ₄ Sn ₄₂]	72		

а Соединение, не содержащее элементов 14-й группы.

6с — только в более объемных тетракайдекаэдрах (см. рис. 2). Атом в позиции 6с тетраэдрически координирован четырьмя атомами из позиций 24к; атом в позиции 16i тетраэдрически координирован тремя атомами из позиций 24к и одним атомом из позиции 16i; атом в позиции 24к тетраэдрически координирован одним атомом из позиции 6с,

Таблица 3. Поликатионные соединения со структурой клатрата-I (гость — атом галогена).

Соединения с каркасом из атомов Ge	Ссылки	Соединения с каркасом из атомов Sn	Ссылки
<i>Неметалл — P, As, Sb</i>			
I ₈ [Ge ₃₈ P ₈]	19–21	I ₈ [Sn ₂₄ P _{19.3}]	25
Br ₈ [Ge ₃₈ P ₈]	20, 21	Br ₈ [Sn ₂₄ P _{19.6}]	31, 32
Cl ₈ [Ge ₃₈ P ₈]	20, 21	Br ₈ I _{8-x} [Sn ₂₄ P _{19.3}]	31, 32
I ₈ [Ge ₃₈ As ₈]	19–21, 23	I ₈ [Sn ₁₄ In ₁₀ P _{21.2}]	29
Br ₈ [Ge ₃₈ As ₈]	20, 21, 23	I ₈ [Sn ₁₀ In ₁₄ P ₂₂]	29
Cl ₈ [Ge ₃₈ As ₈]	20, 21	I ₈ [Sn ₁₇ Zn ₇ P ₂₂]	26, 75
I ₈ [Ge ₃₈ Sb ₈]	20, 21	Br ₈ [Sn ₁₇ Zn ₇ P ₂₂]	75
Br ₈ [Ge ₃₈ Sb ₈]	20, 21	I ₈ [Sn ₂₀ Zn ₄ P _{20.8}]	75
I ₈ [Ge ₁₄ Ga ₁₂ Sb ₂₀]	22	I ₈ [Sn ₁₇ Cd ₇ P ₂₂]	75
<i>Неметалл — Te</i>			
I ₈ [Ge _{46-x} Te _x]	26	I ₈ [Sn _{19.3} Cu _{4.7} P ₂₂]	28
<i>Неметалл — I</i>			
I ₈ [Ge _{43.33} I _{2.67}]	24	I ₈ [Sn ₂₄ As _{19.3}]	25
I ₈ [Si _{44.5} I _{1.5}] ^а	27, 30	I ₈ [Sn ₁₀ Ga ₁₄ As ₂₂]	75
		I ₈ [Sn ₁₇ Zn ₇ As ₂₂]	75
		I ₈ [Sn _{19.3} Cu _{4.7} As ₂₂]	31
		I ₈ [Sn _{17.6} Cu _{6.4} As ₂₂]	31

а Соединение с каркасом из атомов Si.

двумя атомами из позиции 16i и одним атомом из позиции 24к (рис. 3, а).

В структуре соединений общей формулы X₈[Ge₃₈Z₈] (X = Cl, Br, I; Z = P, As, Sb) центр симметрии отсутствует, и все перечисленные фазы кристаллизуются в группе *P43n* — нецентросимметричном аналоге группы *Pm3n*.^{19–21} За счет потери центра симметрии позиция 16i группы *Pm3n* расщепляется в группе *P43n* на две восьмикратные позиции 8e, одна из которых полностью занята атомами германия, а вторая — атомами пниктогена. В литературе мы нашли только одну работу²³, опубликованную в 1982 г., в которой для фазы I₈[Ge₃₈As₈] была определена пространственная группа *Pm3n* со смешанным заселением позиции 16i атомами германия и

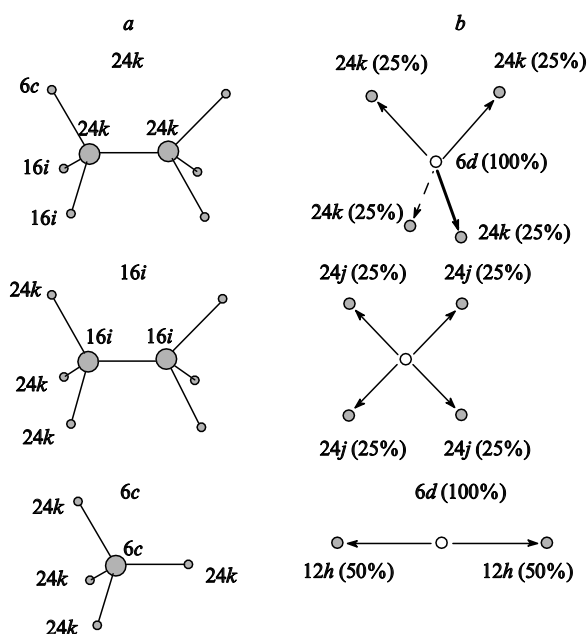


Рис. 3. Позиции атомов в структуре клатрата-I.

а — атомы клатратной решетки, б — мотив разупорядочения атомов гостя в позиции 6d.

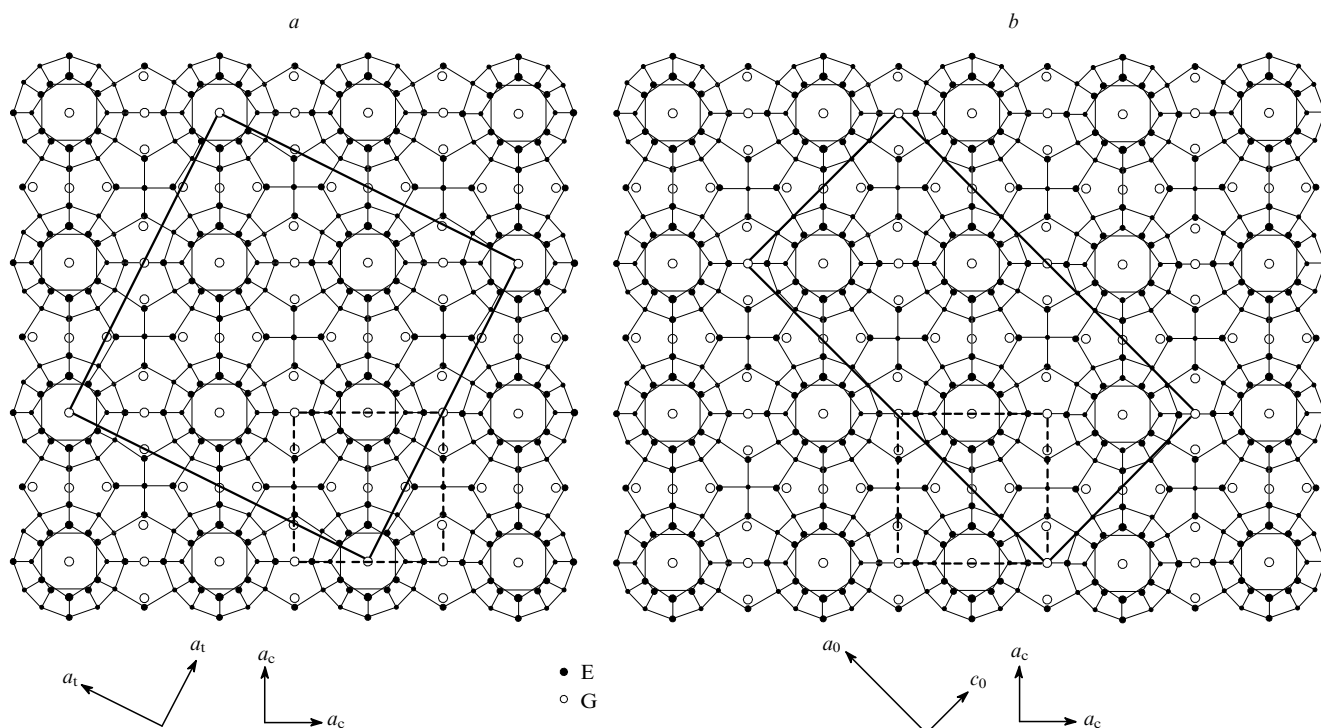


Рис. 4. Сверхструктуры клатрата-I.

a — тетрагональная сверхструктура $I_8[Sn_{14}In_{10}P_{21.2}\square_{0.8}]$, *b* — ромбическая сверхструктура $Ba_8[Cu_{16}P_{30}]$; штриховой линией выделена исходная кубическая ячейка.

мышьяка, однако достоверность этих данных в упомянутой работе не обсуждалась.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что существует еще целый ряд соединений общей формулы $A_8[E_{38}M_8]$ ($A = Na, K, Rb, Cs, Ba$; $E = Si, Ge, Sn$; $M = Al, Ga, In, Zn, Cd$), в структуре которых также имеет место смешанная заселенность позиций каркаса атомами разного типа, однако они кристаллизуются в центросимметричной пространственной группе $Pm\bar{3}n$. Отметим, что распределение атомов гетерометалла M по позициям каркаса в этих соединениях отличается от распределения в пниктогенсодержащих клатратах: «гетероатомы» либо занимают преимущественно позицию $6c$, либо статистически распределены по всем трем позициям, как в случае каркасов $[Ge_{38}Ga_8]$. Потеря центра инверсии в данном случае не может привести к дополнительному упорядочению структуры. Кроме того, в обсуждаемых соединениях различие химической природы атомов, смешанно занимающих одну позицию, не столь велико, как в случае пары германий/пниктоген.

Атомы гостя в структуре клатрата-I находятся в позициях $2a$ и $6d$ — в центрах пентагонального додекаэдра и тетракайдекаэдра соответственно. По данным методов рентгеновской и нейтронной дифракции атомы гостя имеют очень высокие параметры атомного смещения, что обусловлено отсутствием «жестких» связей между каркасом и гостем. Как и следовало ожидать, атом в большем пространстве совершает большие по амплитуде тепловые колебания. Для некоторых соединений предложено^{9, 34, 76–79} «выводить» этот атом из позиции $6d$ в позицию большей кратности с частичной заселенностью: $24k$ или $24j$ с заселенностью 25% каждая или $12h$ с заселенностью 50% (рис. 3, *b*). Как видно из рисунка, позиция $24k$ тетраэдрически координирует позицию $6d$, позиция $24j$ образует квадрат вокруг позиции $6d$, в то время как позиция $12h$ линейно координирует позицию $6d$. Однако подобная модель размещения атомов гостя в больших полиэдрах возможна лишь для ограниченного числа структур. В большинстве случаев она оказывается некор-

ректной, так как низкотемпературные рентгеноструктурные эксперименты не выявляют «выхода» атомов гостя из позиции $6d$.^{32, 80}

Известны два способа формирования сверхструктуры на основе кристаллической структуры клатрата-I (рис. 4). Первый реализован в соединении $I_8[Sn_{14}In_{10}P_{21.2}\square_{0.8}]$,²⁹ которое кристаллизуется в тетрагональной сингонии в пространственной группе $P4_2/m$. В данном случае происходит увеличение объема ячейки по сравнению с объемом ячейки исходного клатрата в 5 раз ($a_{св} \approx \sqrt{5}a_{кл}$, $b_{св} \approx \sqrt{5}b_{кл}$, $c_{св} \approx c_{кл}$), сопровождающееся частичным упорядочением вакансий в клатратном каркасе. Упорядочение помогает избежать смешанной заселенности одной позиции трех- и четырехкоординированными атомами металла.

Другой вариант реализуется в кристаллической структуре $Ba_8[Cu_{16}P_{30}]$.⁷⁴ Это соединение — единственный пример полупроводникового клатрата, в каркасе которого отсутствуют элементы 14-й группы. Оно кристаллизуется в ромбической сингонии в пространственной группе $Pbcn$ с увеличением объема исходной кубической ячейки в 4 раза ($a_{св} \approx \sqrt{2}a_{кл}$, $b_{св} \approx a_{кл}$, $c_{св} \approx \sqrt{2}a_{кл}$). В данном соединении атомы меди всегда координированы четырьмя атомами фосфора, в то время как атомы фосфора имеют различную координацию: $3Cu + 1P$, $2Cu + 2P$ и $1Cu + 3P$. Очевидно, что в отсутствие сверхструктуры в группе $Pm\bar{3}n$ такая координация атомов меди может быть реализована только при смешанной заселенности двух позиций атомами меди и фосфора.

Таким образом, формирование сверхструктур, по-видимому, диктуется предпочтительной координацией атомов разной природы, входящих в каркас. Можно предположить, что и в ряде других соединений возникают сверхструктуры на основе клатрата-I (что позволяет избежать смешанной заселенности одной позиции атомами разного сорта), однако такие упорядочения требуют очень большого увеличения объема элементарной ячейки и могут не выявляться в рутинном рентгеноструктурном исследовании.

2. Клатрат-II

В структуре клатрата-II также присутствуют два типа полиэдров: пентагональные додекаэдры [5¹²] и большие по размеру 16-гранные гексакайдекаэдры [5¹²6⁴] (см. табл. 1). В отличие от клатрата-I, где пентагональные додекаэдры не связаны друг с другом, в структуре клатрата-II (рис. 5) они соединены общими гранями и уложены в слои, чередующиеся в последовательности [ABC], типичной для кубической плотнейшей упаковки. Слои пентагональных додекаэдров объединены в трехмерный каркас через гексакайдекаэдры, которые также связаны между собой общими гексагональными гранями и располагаются в кубической структуре по алмазоподобному мотиву. В элементарной ячейке присутствуют 136 атомов каркаса, на которые приходится 16 малых и 8 больших пустот; формула соответствующего идеального клатрата — $G_{16}^I G_8^{II} [E_{136}]$. Выше упоминалось, что в структурном типе клатрата-II кристаллизуется около 10 соединений. Это можно объяснить большим различием размеров полиэдров, образующих клатрат. Как видно из данных, приведенных в табл. 4, структурный тип клатрата-II реализуется либо если одновременно присутствуют два значительно отличающихся по размеру катиона (например, Na и Cs в $Na_{16}Cs_8[Ge_{136}]$), либо если атомы гостя одного типа заполняют преимущественно только один тип полиэдрических пустот, а второй тип пустот остается вакантным. Тип заполняемых пустот зависит от размера каркасообразующего элемента: в случае олова большие катионы бария заполняют только меньшие пустоты ($Ba_{16}\square_8[Ge_{136}]$), а в случае кремния даже относительно небольшие катионы натрия заполняют главным образом большие пустоты ($Na_x\square_{24-x}[Si_{136}]$, $x < 8$).

Все соединения со структурой клатрата-II кристаллизуются в кубической сингонии в центросимметричной пространственной группе $Fd\bar{3}m$; 136 атомов каркаса занимают три позиции — 8a, 32e и 96g; 24 атома гостя занимают позиции 8b и 16c в центрах соответственно гексакайдекаэдра

Таблица 4. Состав и особенности строения полианионных фаз со структурой клатрата-II.

Фаза	Особенности кристаллического строения	Ссылки
$Na_x\square_{24-x}[Si_{136}]$	$1 < x < 23$; если $x < 8$, атомы Na занимают только большие пустоты; при $x > 8$ начинается заполнение меньших пустот	3, 40, 41, 81
$Na_x\square_{24-x}[Ge_{136}]$	$4 < x < 23$; если $x < 8$, атомы Na занимают только большие пустоты; при $x > 8$ начинается заполнение меньших пустот	82
$Cs_7\square_{17}[Si_{136}]$	Атомы Cs занимают большие пустоты	82
$Rb_8Na_{16}[Si_{136}]$	Атомы Rb полностью занимают большие пустоты, атомы Na полностью занимают меньшие пустоты	8
$Cs_8Na_{16}[Si_{136}]$	Атомы Cs полностью занимают большие пустоты, атомы Na полностью занимают меньшие пустоты	8, 83
$Rb_8Na_{16}[Ge_{136}]$	Атомы Rb полностью занимают большие пустоты, атомы Na полностью занимают меньшие пустоты	8
$Cs_8Na_{16}[Ge_{136}]$	Атомы Cs полностью занимают большие пустоты, атомы Na полностью занимают меньшие пустоты	8, 83
$Ba_{16}\square_8[Ge_{136}]$	Атомы Ba занимают только меньшие по размеру пустоты, большие пустоты вакантны	47, 84, 85

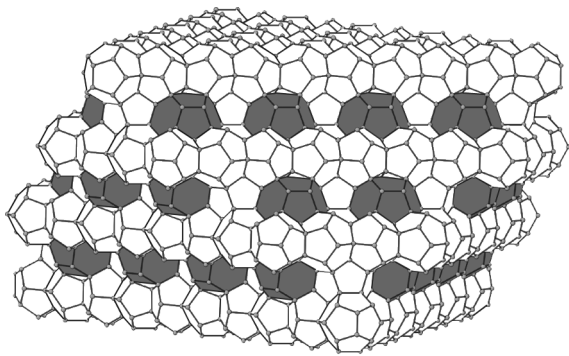


Рис. 5. Общий вид структуры клатрата-II.

и пентагонального додекаэдра. Все позиции каркаса в структурах клатрата-II (за исключением единственного соединения) заняты атомами одного элемента. Только в структуре $Ba_{16}\square_8[Ge_{136}]$ атомы галлия и олова статистически распределены по всем позициям каркаса. Для клатратов-II характерно полное заполнение позиций каркаса, а вакансии, если они есть, локализованы только в позициях гостя (см. табл. 4).

3. Клатрат-III

Для полупроводниковых клатратов известны лишь два соединения со структурой клатрата-III — $Cs_{30}[Na_{2.5}Sn_{162.6}]$ и $Cs_{13.8}Rb_{16.2}[Na_{2.8}Sn_{162.3}]$.³⁷ Структуры гидратов брома $(Br_2)_{20}\square_{10}[(H_2O)_{172}]$ и диметилового эфира $(CH_3OCH_3)_{20}\square_{10}[(H_2O)_{172}]$ можно считать прототипами структурного типа клатрата-III,³ в котором присутствуют три сорта полиэдров: пентагональные додекаэдры [5¹²], более крупные тетракайдекаэдры [5¹²6²] и еще более крупные 15-гранные пентакайдекаэдры [5¹²6³] (см. табл. 1). Их соотношение в структуре 10:16:4, т.е. на элементарную ячейку приходится всего 30 полиэдров. Эти полиэдры за счет обобществления граней образуют трехмерный каркас

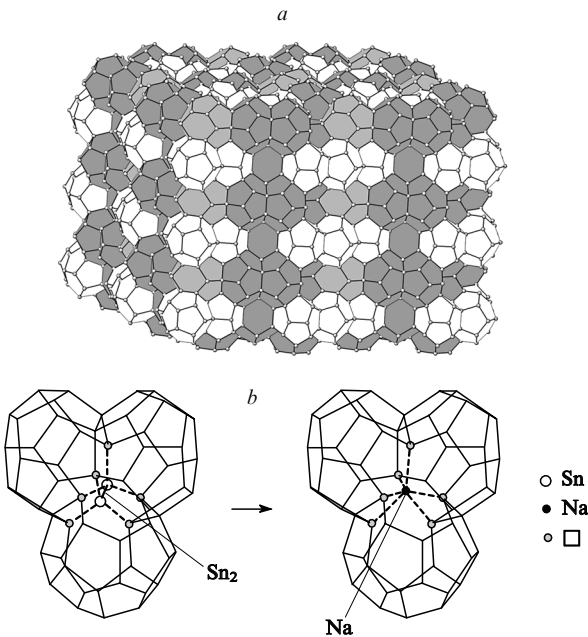


Рис. 6. Структура клатрата-III. a — общий вид, b — образование вакансий в позициях атомов олова и их замещение атомами натрия.

(рис. 6), содержащий 172 атома; формула идеального клатрата-III $G_{10}^I G_{16}^{II} G_{172}^{III} [E_{172}]$. Оба соединения со структурой полупроводникового клатрата-III кристаллизуются в тетрагональной сингонии в центросимметричной пространственной группе $P4_2/mnm$. Все три типа пустот полностью заселены. В структуре $Cs_{30}[Na_{2.5}Sn_{162.6}]$ все пустоты заполнены атомами цезия; в случае $Cs_{13.8}Rb_{16.2}[Na_{2.8}Sn_{162.3}]$ ситуация сложнее, но также вполне логичная — наибольшие по размеру пентакайдекаэдры заполнены преимущественно атомами цезия, наименьшие по размеру пентагональные додекаэдры заселены преимущественно атомами рубидия, а средние по размеру тетракайдекаэдры равновероятно заполнены атомами цезия и рубидия.

Состав полупроводниковых клатратов-III несколько отличается от идеального, что связано с наличием вакансий в каркасе. Причины появления таких вакансий и их количество подробно обсуждены ниже. Дефектообразование в структурном типе клатрата-III отличается от такового в клатрате-I: в клатрате-III часть вакансий кластеризуется, т.е. наблюдается удаление сразу пары атомов олова Sn_2 , которая замещается на катион натрия, располагающийся на месте центра связи олово—олово (см. рис. 6). Поэтому формулы рассматриваемых соединений можно записать как $Cs_{30}[Na_{1.33x-10}Sn_{172-x}]$ и $Cs_{13.8}Rb_{16.2}[Na_{1.33x-10}Sn_{172-x}]$ ($x \approx 9.6$).

4. Клатрат-VIII

Структурный тип клатрата-VIII также представлен всего двумя соединениями — α - $Eu_8[Ga_{16}Ge_{30}]$ (см.³⁴) и α - $Ba_8[Ga_{16}Sn_{30}]$.^{33,35} Каждое из этих соединений имеет высокотемпературную β -модификацию такого же состава со структурой клатрата-I.⁶³ В структуре клатрата-VIII в отличие от клатрата-I имеется только один тип заполненных пустот (рис. 7). Их можно описать как искаженный E_{20+3} -полиэдр, который получается из пентагонального додекаэдра при разрыве трех связей E—E и образовании

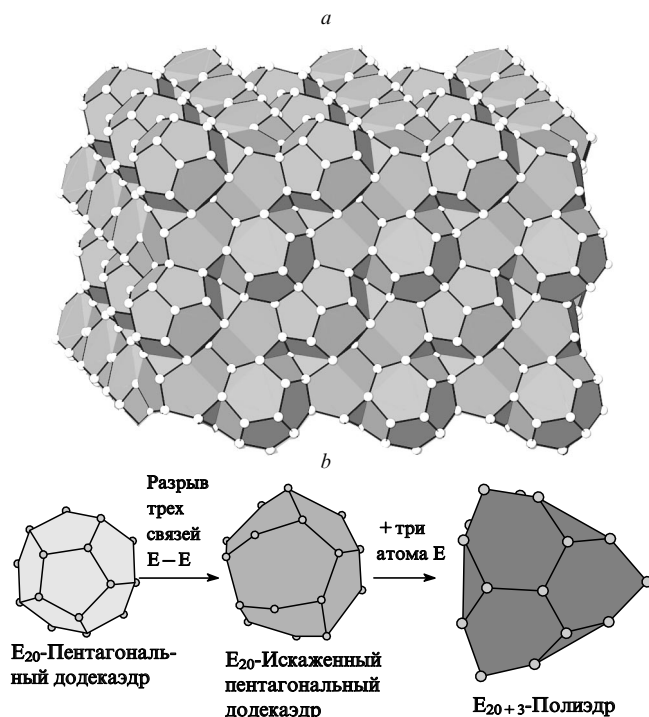


Рис. 7. Структура клатрата-VIII.

a — общий вид, b — схема искажения пентагонального додекаэдра.

девяти новых таких связей при добавлении трех дополнительных атомов E. Заполнение всего пространства полиэдрами такого типа невозможно, поэтому в структуре также присутствуют маленькие восьмивершинные полости, остающиеся вакантными. Формула идеального соединения со структурой клатрата-VIII — $G_8[E_{46}]$. Оба известных соединения кристаллизуются в кубической сингонии в нецентросимметричной пространственной группе $I43m$. В каркасе имеются 4 позиции атомов E ($12d$, $2a$, $24g$ и $8c$) и одна позиция атомов гостя ($8c$). Атомы галлия в обоих соединениях статистически смешаны с атомами элемента 14-й группы во всех четырех позициях каркаса. В исследованиях^{34,35} показано, что в рассматриваемых фазах соотношение содержаний атомов Ga:E не равно 16:30, т.е. они являются фазами с некоторой областью гомогенности и могут содержать небольшой избыток галлия. В случае E = Sn это удалось показать с помощью метода рентгеновской дифракции;³⁵ в случае E = Ge нестехиометрия установлена только по косвенным данным, исходя из физических свойств синтезированных образцов с разными соотношениями Ga и Ge.³⁴

5. Клатрат-IX

Соединения со структурным типом клатрата-IX (или «хирального» клатрата) кристаллизуются в кубической сингонии в нецентросимметричной пространственной группе $P4_132$. В табл. 5 приведены 11 известных соединений этого типа. Как и в остальных клатратных структурах, основным каркасообразующим полиэдром в клатрате-IX является пентагональный додекаэдр. Эти полиэдры, соединяясь общими гранями, образуют спираль вокруг каждой оси 4_1 (отсюда второе название — хиральный клатрат) (рис. 8). Спиральные цепи полностью не заполняют пространство, в каналах между ними также находятся дополнительные атомы гостя двух типов. Описать координацию этих атомов можно следующим образом: один из них расположен в 20-вершинной незамкнутой полости, второй — в искаженном кубе из атомов E (см. рис. 8). Атомы гостя, находящиеся внутри пентагонального додекаэдра, занимают позицию $8c$; два других типа атомов гостя можно описать разными способами:

1) оба атома полностью заселяют позиции $12d$ и $4b$ в центрах открытого двадцативершинника и куба соответственно;^{86–91,94}

2) атом в центре открытого двадцативершинника частично заселяет позицию $24e$, атом в центре искаженного куба полностью занимает позицию $4b$;^{69,87,92,94,95}

3) оба атома занимают позицию $24e$ с частичной заселенностью вблизи соответствующих позиций $12d$ и $4b$.^{93,96}

При этом следует отметить, что во всех моделях атомы гостя имеют большие значения параметров атомных смещений. В некоторых работах (см., например,⁹⁷) указано, что при понижении температуры происходит фазовый переход с

Таблица 5. Фазы со структурой клатрата-IX.

Каркасообразующий элемент	Фаза	Ссылки
Si	$Ba_6[Si_{25}]$	86
	$Ba_6[Ge_{24}\square_1]$	87
	$Ba_{24}[Ge_{100}] \equiv Ba_6[Ge_{25}]$	88, 89
	$Na_2Ba_4[Ge_{25}]$	90
	$Ba_6[Ge_{23}Sn_2]$	87
	$Ba_6[Ge_{22}In_3]$	87
Ge	$Ba_6[Ge_{21}In_4]$	36, 91
	$K_6[Sn_{25}]$	92, 93
	$K_{7.4}[Sn_{25}]$	69
	$Rb_3Na_5[Sn_{25}]$	94
	$K_6[Sn_{23}Bi_2]$	92, 93
Sn		

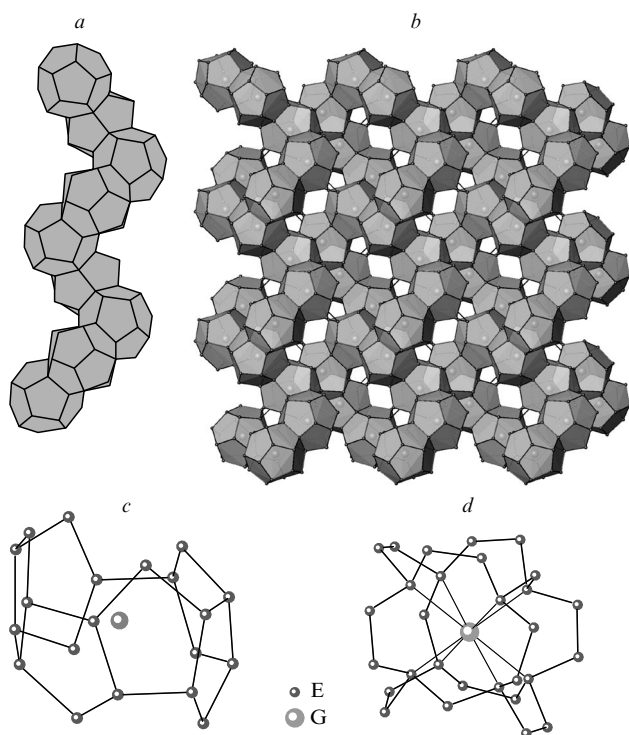


Рис. 8. Структура клатрата-IX.

a — хиральная цепь из пентагональных додекаэдров, *b* — полиэдрическое представление структуры, *c* — атом гостя G^{II} в открытом двадцативершиннике, *d* — окружение атома гостя G^{III} .

изменением структуры, при котором атом из позиции $12d$ переходит в позицию $24e$ с 50%-й заселенностью.

Атомы каркаса занимают всего шесть позиций: три $24e$, одну $12d$ и две $8c$. Существенным отличием структурного типа клатрата-IX от остальных типов является то, что только 68 атомов каркаса (в двух позициях $24e$, в позициях $12d$ и $8c$) четырехкоординированы, а 32 атома (в позициях $24e$ и $8c$) трехкоординированы. Заметим, что число формульных единиц для клатрата-IX равно четырем; составы клатратных фаз, приведенные в табл. 5, соответствуют составам, приведенным в оригинальных работах. Видно, что число атомов гостя в разных соединениях различно. Это обстоятельство коррелирует с электронным строением полупроводниковых клатратов и подробно обсуждается ниже.

6. Соединения со структурами, родственными клатратам

В литературе описано несколько соединений, родственных клатратам, в кристаллической структуре которых также находится основной полиэдр клатратных структур — пентагональный додекаэдр. В качестве примера можно привести 4 фазы: $Cs_3Na_{10}Sn_{23}$,⁹⁴ $Cs_2BaCu_8Te_{10}$,^{98,99} $Ba_{16}Na_{204}Sn_{310}$ (см.¹⁰⁰) и $Te_{7+x}Si_{20-x}$ ($x \approx 2.5$).¹⁰¹ В структуре первого соединения присутствуют слои пентагональных додекаэдров $Cs@Sn_{20}$, объединенных общими гранями. Эти слои аналогичны слоям в структуре клатрата-II (см. рис. 5). В структуре $Cs_3Na_{10}Sn_{23}$ такие слои разделены между собой слоями, состоящими из изолированных тетраэдров $(Sn_4)^{4-}$, а в пустотах между полиэдрами находятся атомы натрия. Другой вариант образования слоя пентагональными додекаэдрами реализуется в структуре $Cs_2BaCu_8Te_{10}$: полиэдры $Ba@Cu_8Te_{12}$ объединены в слой общими ребрами. Слои разделены атомами цезия (рис. 9). В описанных соединениях присутствуют двумерно-бесконечные фрагменты структуры клатрата.

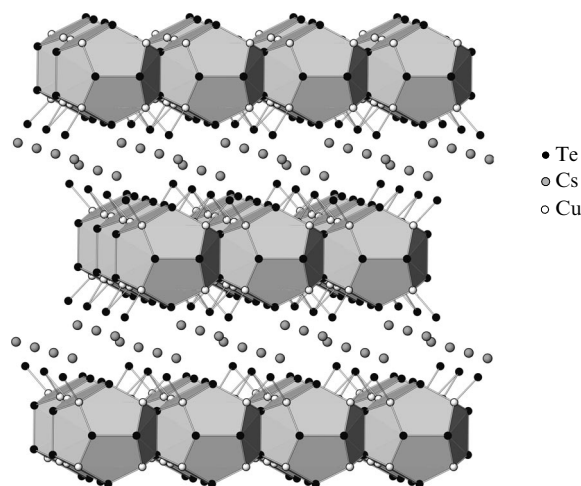


Рис. 9. Кристаллическая структура $Cs_2BaCu_8Te_{10}$.

В структурах двух следующих соединений присутствуют конечные фрагменты. В структуре фазы $Ba_{16}Na_{204}Sn_{310}$ можно выделить четыре пентагональных додекаэдра $Ba@Sn_{20}$ с общей вершиной. Два других полиэдра хозяина в этой фазе представляют собой разупорядоченные икосаэдр $Na@Sn_{12}$ и «незаполненный» восьмивершинник Sn_8 , который можно описать и как искаженный куб, и как искаженную архимедову антипризму; пространство между полиэдрами заполнено атомами натрия. В структуре фазы $Te_{7+x}Si_{20-x}$ присутствуют изолированные пентагональные додекаэдры $Te@Te_{2.5}Si_{17.5}$, пространство между которыми заполнено атомами теллура. Данное соединение интересно еще и тем, что в нем наблюдается инверсия заряда — атомы теллура, не образующие полиэдр, несут отрицательный заряд, т.е. формально являются дианионами Te^{2-} .

В литературе описан^{102–115} целый ряд галлидов и германидов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, в которых положительно заряженные атомы металла-гостя имеют довольно высокие координационные числа (от 14 до 19). Некоторые исследователи также относят эти соединения к клатратоподобным, однако мы полагаем, что отсутствие в кристаллических структурах этих соединений замкнутых полостей и каких-либо фрагментов клатратных структур не дает основания считать их родственными клатратам.

III. Электронное строение и свойства полупроводниковых клатратов

Для качественного описания электронного строения полупроводниковых клатратов можно использовать концепцию Цинтля: перенос электрона с электроположительных атомов металла-гостя на каркас из атомов неметалла с локализованными ковалентными связями.³⁸ Фазы Цинтля характеризуются строгим соответствием кристаллической структуры и электронного строения.

Классическими фазами Цинтля являются бинарные и тройные соединения, в которых катионами служат атомы щелочных и щелочноземельных элементов, а анионами — атомы непереходных элементов 13–15 групп Периодической системы, связанные между собой в структуры любой сложности.³⁸ В таких соединениях катион для формирования завершённой электронной конфигурации передает свои электроны аниону. Последний реализует электронный октет за счет образования двухцентровых двухэлектронных гомоядерных связей и локализованных неподеленных электронных пар. Вследствие этого проявляются свойства, характер-

ные для большинства фаз Цинтля. Очевидно, что при достижении завершенной электронной конфигурации у всех атомов все связывающие и несвязывающие (соответствующие неподеленным электронным парам) состояния в ковалентной анионной подрешетке заполнены, а все разрыхляющие — вакантны. Соответственно, фазы Цинтля проявляют полупроводниковые свойства, даже если они являются полярными интерметаллидами.

Помимо классических существуют так называемые «металлические фазы Цинтля». Это соединения элементов 13-й и 14-й групп Периодической системы с щелочными металлами,¹¹⁶ которые формально можно описать схемой Цинтля, но при этом их свойства отличны от свойств, предсказываемых этой схемой. При соблюдении правила октета изменение энергии взаимодействия при переходе от локального уровня к протяженной системе может приводить к исчезновению запрещенной зоны и возникновению металлической проводимости.^{117, 118} Известны также «нетрадиционные» фазы Цинтля. К ним, например, относят соединения, содержащие переходные металлы, для которых реализация правила октета в принципе невозможна, однако могут быть сформированы так называемые завершенные d-электронные конфигурации (d^0 , d^{10} , иногда d^6 в октаэдрическом и d^8 в квадратном окружении).^{119, 120} К «нетрадиционным» фазам обычно относят «инвертированные» (обращенные) фазы Цинтля. В таких соединениях непреходные элементы образуют катионную подрешетку, реализуя октет и передавая избыточные электроны электроотрицательным элементам, в роли которых выступают галогены. При этом происходит инверсия заряда: отрицательно заряженные атомы галогена «эквивалентны» положительно заряженным катионам щелочных и щелочноземельных металлов в традиционных фазах Цинтля.^{38, 121}

Подробное обсуждение концепции Цинтля и свойств фаз Цинтля выходит за рамки нашего обзора.[‡] Здесь мы покажем, что большинство полупроводниковых клатратов является фазами Цинтля по формальному электронному строению, однако их некоторые свойства нельзя объяснить, исходя из концепции Цинтля.

1. Клатрат-I

Если каркас клатрата-I $A_8[E_{46}]$ образован только атомами элемента 14-й группы, которые имеют 4 валентных электрона и образуют 4 двухцентровые двухэлектронные связи, и вакансий в каркасе нет, то в отсутствие атома-гостя каркас $[E_{46}]$ с позиций концепции Цинтля должен быть электронейтральным. Атом металла А (щелочного или щелочноземельного), помещенный в полиэдрические пустоты такого каркаса, реализует октет за счет передачи своих валентных электронов каркасу. Всего передается $8n$ электронов на формульную единицу (n — валентность атома А). Поскольку эти электроны поступают в разрыхляющую σ^* -зону проводимости каркаса хозяина, клатрат с идеальным составом $A_8[E_{46}]$ должен иметь металлические, а не полупроводниковые свойства. Возможны два пути компенсации избыточных электронов в σ^* -зоне: удаление части атомов каркаса или частичное замещение атомов каркаса на металл с меньшим числом валентных электронов.

В первом случае удаление одного атома Е приводит к компенсации четырех избыточных электронов. Всего в каркасе необходимо создать $d = 8n/4$ вакансий. Этот вариант реализуется в станидах щелочных металлов ($d = 2$) общей формулы $A_8[Sn_{44}\square_2]$ ($A = K, Rb, Cs$) (см. табл. 2).^{8, 47, 69, 70}

При гетеровалентном замещении один атом гетерометалла М компенсирует $(14 - z)$ избыточных электронов (z — номер группы длиннопериодного варианта Периоди-

ческой системы, в которой расположен металл). Общее количество замещающего металла (y), необходимое для получения безвакансионного соединения $A_8[M_yE_{46-y}]$, рассчитывается по формуле

$$y = \frac{8n}{14 - z}.$$

Формулы идеальных клатратов при гетеровалентном замещении приведены в табл. 6.

Таблица 6. Составы со структурой клатрата-I $A_8[M_yE_{46-y}]$, полученные гетеровалентным замещением и соответствующие схеме Цинтля.

z	y	Состав ($n = 1$)	y	Состав ($n = 2$)
13	8	$A_8[M_8E_{38}]$	16	$A_8[M_{16}E_{30}]$
12	4	$A_8[M_4E_{42}]$	8	$A_8[M_8E_{38}]$
11	2.7	$A_8[M_{2.7}E_{43.3}]$	5.3	$A_8[M_{5.3}E_{40.7}]$
10	2	$A_8[M_2E_{44}]$	4	$A_8[M_4E_{42}]$

Возможен также вариант одновременной компенсации избыточных электронов как за счет образования вакансий в каркасе, так и за счет гетеровалентного замещения. В этом случае, согласно концепции Цинтля, для полианионного клатрата $A_8[M_yE_{46-y-d}\square_d]$ коэффициенты y и d связаны уравнением

$$y(14 - z) + 4d = 8n.$$

Примером такой «двойной» компенсации служит соединение $Ba_8[Cd_4Ge_{40}\square_2]$ ($n = 2$, $z = 12$, $d = 2$, $y = 4$).⁶⁸

При гетеровалентном замещении элемента 14-й группы на р-металл (Al, Ga, In, Zn, Gd) в полианионных клатратах состав, установленный по результатам рентгеноструктурного анализа, всегда совпадает с предсказанным по схеме Цинтля (см. табл. 2). В некоторых ранних работах имеются упоминания о синтезе полианионных клатратов, состав которых не соответствует составу по схеме Цинтля, например $K_8[Ge_{23}Sn_{23}]$.¹²² Однако эти данные в последующем не были подтверждены.^{8, 46, 47, 55, 59} Все клатратные соединения, являющиеся фазами Цинтля, проявляют полупроводниковый тип проводимости и являются диамагнетиками.^{7, 9, 46, 47, 55–60, 68, 71, 72, 123}

Отклонение от схемы Цинтля наблюдается в случае каркасов, образованных совместно атомами галлия и германия. Методами рентгеновской дифракции и нейтрографии показано, что в отличие от всех остальных гетероатомов галлий смешивается с германием во всех трех позициях клатратной решетки.^{8, 34, 57, 58, 62, 64, 65} С учетом этого можно предположить, что в смешанных галлий-германиевых системах формирование фаз с металлической проводимостью и отличным от предсказанного по схеме Цинтля составом оказывается более выгодным.

При гетеровалентном замещении атомов 14-й группы на d-металлы практически во всех случаях наблюдается отклонение от схемы Цинтля.⁵³ Однако приведенные в табл. 2 составы рассчитывали, исходя из предположения, что все атомы d-металла находятся в состоянии d^{10} , хотя для них возможна реализация и других устойчивых степеней окисления. К тому же высокие значения факторов недостоверности ($R_1 \approx 6–10\%$) могут указывать на то, что не все особенности строения клатратного каркаса (например, заселенности атомных позиций) были надежно установлены.

Особый интерес представляет единственный клатрат-I, содержащий европий, — фаза β - $Eu_8[Ga_{16}Ge_{30}]$.^{34, 62, 124} Магнитный момент на один атом европия составляет 7.9 μ_B , что соответствует Eu^{2+} . До 36 К данная фаза является мягким ферромагнетиком; при 36 К происходит ферромагнитное

[‡] Подробно эта тематика освещена в оригинальных работах ^{38, 121}.

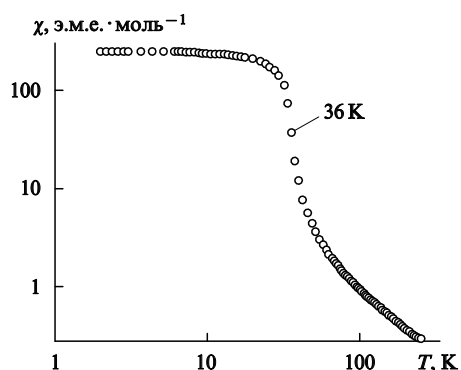


Рис. 10. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для β -Eu₈[Ge₄₃□₃] по данным работы ³⁴.

упорядочение (рис. 10), сопровождаемое скачкообразным изменением теплоемкости.³⁴

Существенные отклонения от схемы Цинтля наблюдаются в случае бинарных клатратных силицидов и соединения Ba₈[Ge₄₃□₃]. Напомним, что схема Цинтля представляет собой упрощенный подход, в соответствии с которым заполнение электронных состояний можно рассматривать, оперируя только формальными степенями окисления. Очевидно, что при этом не учитываются эффекты, связанные с образованием энергетических зон в протяженных структурах. Специфика электронного строения клатратных силицидов, не подчиняющихся правилу Цинтля, по-видимому, связана с энергетическими особенностями атомных орбиталей кремния.^{42, 82} Прочность связи Si—Si (226 кДж·моль^{−1})¹²⁵ заметно превосходит прочность гомеоатомной связи между атомами германия и олова. Поскольку ширина запрещенной зоны в клатратах невелика, заполнение избыточными электронами зоны проводимости оказывается выгоднее разрыва связей между атомами кремния и образования вакансий в каркасе клатрата. Вследствие этого отпадает необходимость в строгом соответствии между составом соединения и числом электронов, передаваемых катионом-гостем, поэтому клатраты на основе кремния зачастую имеют существенную область нестехиометрии по катиону, например Rb_{8−x}Si₄₆ ($x < 2$).⁴⁵ Такие клатраты-I проявляют металлический тип проводимости и характерный для металлов парамагнетизм Паули.^{126, 127}

В ряде работ показано, что синтез фаз, не содержащих вакансий в подрешетке гостя, возможен только при приложении высокого давления (~3 ГПа).^{48–51, 128} Такая методика синтеза позволяет получать фазы с необычными физическими свойствами: барийсодержащие силициды являются низкотемпературными сверхпроводниками (T_c для Ba_{7.76}□_{0.24}[Si₄₆] равна 9.0 К).^{50, 51} Это единственный пример сверхпроводников, содержащих каркас из sp³-гибридизованных атомов кремния. Авторы работ^{50, 51} объяснили данный факт частичным перекрыванием s-орбиталей атомов бария с орбиталями атомов каркаса. При повышении давления увеличиваются количество «интеркалируемого» бария и параметр a кубической элементарной ячейки. Частичное замещение бария на натрий или кремния на германий приводит к снижению температуры перехода в сверхпроводящее состояние.^{43, 44, 49}

Отличие состава германиевой фазы Ba₈[Ge₄₃□₃] (см.^{49, 61}) от предсказанного по схеме Цинтля (Ba₈[Ge₄₂□₄]) можно объяснить тем, что образование такого большого числа вакансий (четыре) в каркасе энергетически менее выгодно, чем образование меньшего числа вакансий и допирование четырех избыточных электронов в зону проводимости. Измерения резистивных свойств показали, что фаза

Ba₈[Ge₄₃□₃] действительно проявляет металлический тип проводимости.⁶¹

Каркас «обращенных» поликатионных клатратов X₈[E₄₆] (X — галоген), согласно концепции Цинтля, должен передать атомам X восемь избыточных электронов на формульную единицу. Наиболее просто это достигается в случае соединения германия.^{19–23} Каждый атом пниктогена в X₈[Ge₃₈Z₈] (Z = P, As, Sb; X = Cl, Br, I) имеет 5 валентных электронов, т.е. на один электрон больше, чем нужно для образования четырех двухцентровых двухэлектронных связей. Соответственно, 8 избыточных электронов от восьми атомов пниктогена передаются атомам галогена.

В случае поликатионных клатратов олова ситуация иная. Формула идеального фосфидгалогенида олова — X₈[Sn₂₄P₂₂] (X = Br, I). Так как каждый атом фосфора представляет один избыточный электрон, а атомам галогена для реализации октета необходимо только восемь электронов, то на структуру X₈[Sn₂₄P₂₂] приходится 22–8 = 14 избыточных электронов. Возможны (как и в случае полианионных клатратов) два пути компенсации избыточных электронов: удаление части атомов каркаса или частичное замещение атомов олова на металл с меньшим числом валентных электронов.

В первом случае удаление одного атома фосфора приводит к компенсации пяти избыточных электронов. Всего в каркасе необходимо создать 14/5 = 2.8 вакансии, что соответствует составу X₈[Sn₂₄P_{19.2}], совпадающему с экспериментально установленным с точностью до ошибки определения последнего.^{25, 31, 32}

При гетеровалентном замещении один атом гетерометалла M компенсирует (14–z) избыточных электронов. Для получения безвакансионного соединения X₈[M_ySn_{24–y}P₂₂] общее количество замещающего металла y рассчитывают по формуле

$$y = \frac{14}{14 - z}.$$

Как видно из табл. 3, состав ряда безвакансионных фосфидгалогенидов олова, полученных при гетеровалентном замещении на p-металл (Ga, In, Zn, Gd) и даже d-металл (Cu), согласуется с составом, предсказанным в соответствии со схемой Цинтля.^{26, 28, 29, 31, 75}

Возможен вариант одновременной компенсации избыточных электронов как за счет образования вакансий в каркасе, так и за счет гетеровалентного замещения. В этом случае, согласно концепции Цинтля, коэффициенты y и d для поликатионного клатрата X₈[M_ySn_{24–y}P_{22–d}□_d] связаны уравнением

$$y(14 - z) + 5d = 14.$$

Примером такой «двойной» компенсации могут служить соединения I₈[Sn₁₄In₁₀P_{21.2}□_{0.8}] ($z = 13$, $d = 0.8$, $y = 10$)²⁹ и I₈[Sn₂₀Zn₄P_{20.8}□_{1.2}] ($z = 12$, $d = 1.2$, $y = 4$).⁷⁵

При замещении атомов олова на атомы меди в арсенид-иодиде можно синтезировать как фазу, соответствующую схеме Цинтля (I₈[Sn_{19.3}Cu_{4.7}As₂₂]), так и фазу с избыточным содержанием меди (I₈[Sn_{17.6}Cu_{6.4}As₂₂]).³¹ Так как число синтезированных арсенидиодидов олова относительно невелико (см. табл. 3), то пока нельзя однозначно сказать, с чем связано отклонение от схемы Цинтля. Можно предложить два варианта объяснения: 1) наличие атомов переходного металла, для которого возможны несколько устойчивых электронных конфигураций; 2) как и в случае силицидов, разрыв связей As—As и образование вакансий энергетически менее выгодно, чем допирование избыточных электронов в зону проводимости. Отсутствие данных по проводимости и магнитной восприимчивости для этих фаз не позволяет сделать окончательный выбор между данными схемами.

Вакансии в структуре всех вакансионных клатратов-I всегда образуются в позиции 6c, 8, 25, 31, 32, 47, 49, 61, 64, 68–70. В таком случае часть атомов в позиции 24k становится трехкоординированной. Наличие двух типов атомов олова в структуре станидов щелочных металлов было подтверждено методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{119}Sn (см.¹²⁹). Распределение атомов гетерометалла по позициям каркаса различается для полианионных и поликатионных клатратов. В первом случае электроположительный гетерометалл всегда сначала заполняет позицию 6c, потом позицию 16i. Электроотрицательный элемент (Sb) всегда заполняет позицию 24k.^{66, 67} Галлий, занимающий промежуточное положение между ними, может смешиваться с элементом 14-й группы во всех трех позициях каркаса.^{8, 34, 57, 58, 62, 64, 65} В случае поликатионных клатратов любой гетерометалл совместно с оловом занимает позицию 24k.^{26, 28, 29, 31, 75} При этом происходит расщепление данной позиции на две или три с частичной заселенностью, и некоторые атомы олова также оказываются трехкоординированными. Для подтверждения координации атомов олова в поликатионных клатратах наряду со спектроскопией ЯМР используют мёсбауэровскую спектроскопию на ядрах ^{119}Sn (см.^{25, 26, 29, 75}). Кроме того, по данным о квадрупольном расщеплении линий в мёсбауэровском спектре можно судить о стереоактивности неподеленной электронной пары на трехкоординированных атомах олова.

Диамангнитный ход температурной зависимости магнитной восприимчивости некоторых поликатионных клатратов-I, электронное строение которых описывается схемой Цинтля, нарушается в области 200–250 К — на кривой $\chi(T)$ появляется резкий скачок.³² С увеличением напряженности поля величина этого скачка уменьшается вплоть до полного исчезновения при $H \approx 5$ Тл. Результаты исследования кристаллического строения соединений $\text{I}_8[\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}]$ и $\text{Br}_8[\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.6}]$ при низких температурах методами РСА, мёсбауэровской спектроскопии, ЯМР, РФЭС показали, что никаких структурных изменений при понижении температуры не происходит.³² С учетом этого можно сделать вывод, что скачок на кривой магнитной восприимчивости связан либо с релаксационными процессами, либо с изменением механизма электрон-фононного взаимодействия. Действительно, оценочное значение температуры Дебая (ниже которой начинается квантование тепловых колебаний) составляет 200–240 К. Этот вывод косвенно подтверждают данные по изучению температурного поведения теплоемкости фазы $\text{I}_8[\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}]$ — при температуре 250 К наблюдается максимум положительного отклонения от закона Дюлонга — Пти.³²

Интересным и важным транспортным свойством полупроводниковых клатратов-I является аномально низкая теплопроводность.^{7, 9, 34, 62, 72, 76, 78, 80, 123, 124, 130–132} При комнатной температуре теплопроводность многих клатратов-I составляет 0.5–1.5 Вт·м⁻¹·К⁻¹, что сравнимо с теплопроводностью аморфных веществ. Более того, при низких температурах ход температурной зависимости теплопроводности большинства клатратов типичен для аморфных веществ (рис. 11,а). Первоначальное объяснение этого факта состояло в рассеянии тепловых фононов на низкочастотных колебаниях атомов гостя внутри клатратных каркасов. Действительно, расчеты по закону Видемана – Франца показали, что электронная составляющая теплопроводности не превышает 6–8%.^{7, 9, 72, 78, 130} Следовательно, теплопроводность определяется в основном решеточной составляющей, а атомы гостя имеют большие параметры тепловых колебаний и могут быть весьма эффективными «рэттлерами» (rattler)[§] (рис. 11,б). На этот механизм указывает и незначительное

§ Слабосвязанные атомы или молекулы, способные свободно вращаться или колебаться в пределах замкнутой полости, рассеивая теплопроводящие фононы.

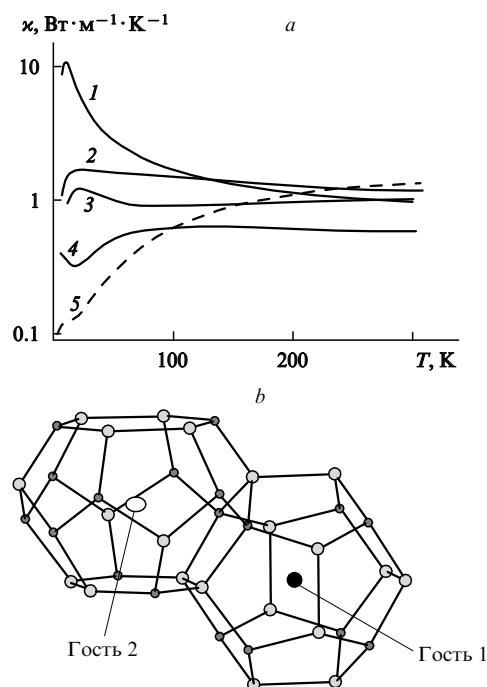


Рис. 11. Зависимость теплопроводности от температуры для некоторых клатратов-I (а) и анизотропные тепловые смещения атомов гостя внутри клатратных полиэдров (б).

1 — $\text{Cs}_8[\text{Sn}_{44}\square_2]$, 2 — $\text{Rb}_8[\text{Zn}_4\text{Sn}_{42}]$, 3 — $\text{I}_8[\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\square_{2.7}]$, 4 — $\beta\text{-Eu}_8[\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}]$; для сравнения приведены данные для кварцевого стекла (5).

уменьшение теплопроводности большинства клатратов с понижением температуры, что соответствует уменьшению амплитуды колебаний атомов-гостей.^{80, 131} Такие соединения называют «фононными стеклами», поскольку именно для стекла (в общем случае — для аморфного вещества) характерно рассеяние фононов, представляющих собой волны атомных колебаний, на неупорядоченностях структуры.⁶ Однако детальное изучение температурной зависимости теплопроводности показало, что участок этой зависимости ниже 50 К не может быть описан только как рассеяние на колебаниях атомов гостя.¹³³ Предложены еще два возможных механизма: релаксация решетки и туннелирование атомов гостя в большей полости по нескольким близлежащим позициям (см. рис. 3,б).^{34, 130, 133, 134} Какой процесс окажется доминирующим, зависит от конкретного клатратного соединения.

Строение энергетических зон разных соединений со структурой клатрата-I исследовали с использованием различных приближений — от расширенного метода Хюккеля до расчетов *ab initio*.^{9, 29, 38, 79, 135–144} Расчеты показали, что клатраты, описываемые схемой Цинтля, являются узкозонными полупроводниками. Оказалось, что наличие вакансий, предсказываемых схемой Цинтля, — необходимое условие образования полупроводникового соединения. Если оно не выполняется, то следует ожидать появления металлических свойств.^{29, 38, 141} Более того, для поликатионных клатратов установлено, что основной вклад в состояние непосредственно вблизи уровня Ферми вносят орбитали либо трехкоординированных атомов олова с неподеленной электронной парой, либо гетерометалла (рис. 12).²⁹ Результаты расчетов для фазы $\text{I}_8[\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}]$ хорошо согласуются с данными мёсбауэровской спектроскопии. Последние показали, что неподеленные электронные пары не локализованы на атомах олова, а образуют протяженную зону вблизи уровня Ферми.²⁹ Таким образом, регулируя концентрацию вакансий и проводя различные замещения в клатратном

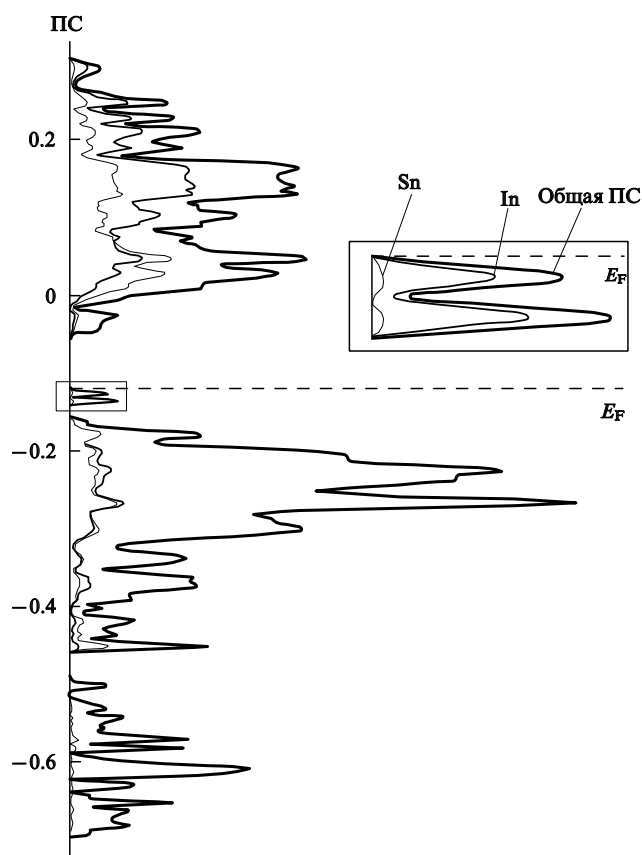


Рис. 12. График плотности состояний (ПС) для $I_8[Sn_{10}In_{14}P_{22}]$.²⁹

каркасе, можно варьировать свойства клатратов-I. Расчеты показали также, что атомы гостя во всех соединениях со структурой клатрата-I ионизированы.^{29,145} В частности, в поликатионных клатратах заряд на атомах галогена может достигать -0.95 — значения, близкого к соответствующей степени окисления элемента. Приведенные в некоторых работах (см., например,⁷⁷) аргументы об атомарном (неионизированном) состоянии атомов стронция в $Sr_8[Ga_{16}Ge_{30}]$ позже были опровергнуты.¹⁴⁴

2. Клатрат-II

В каркасе клатрата-II все атомы, так же как и в идеальном клатрате-I, четырехсвязны. Соответственно, все электроны, передаваемые атомами гостя, являются избыточными. Только в случае соединения $Ba_{16}\square_8[Ga_{32}Sn_{104}]$ (см.^{47,84,85}) происходит компенсация избыточных электронов путем замещения 32 атомов олова на атомы галлия (см. табл. 4). Этого достаточно для компенсации 32 электронов от атомов бария. Во всех остальных случаях составы фаз не соответствуют схеме Цингеля. Такие фазы проявляют металлический тип проводимости и являются парамагнетиками Паули.^{8,83,145,146}

Изучение зонной структуры^{126,135,146,147} позволило объяснить электронное строение фаз со структурой клатрата-II. Расчеты для гипотетического незаполненного каркаса $[Si_{136}]$ показали, что вблизи уровня Ферми присутствует сильно локализованная вакантная несвязывающая зона емкостью в 24 электрона. При внедрении в полиэдрические пустоты каркаса атомов щелочного металла (натрия) $Na_x[Si_{136}]$ происходит ионизация последнего и заполнение несвязывающей зоны его валентными электронами. Если $x \geq 8$, происходит перекрывание несвязывающей и валентной зон каркаса, поэтому соединение должно проявлять

металлические свойства. Соответственно, при $x < 8$ силицид должен обладать свойствами полупроводника. Однако ширина щели между валентной и несвязывающей зонами настолько мала, что при температурах выше 40 К оказывается меньше kT , и полупроводниковый тип проводимости для $Na_x[Si_{136}]$ с $x < 8$ наблюдается только при низких температурах. Расчеты зонных структур для силицидов были подтверждены экспериментально методом ЯМР на атомах кремния и натрия.^{146,147} С учетом результатов таких расчетов удалось объяснить, почему строение единственного барийсодержащего клатрата-II соответствует схеме Цингеля: число электронов, передаваемых атомами бария каркасу (32 электрона), больше, чем может вместить несвязывающая зона (24 электрона), а допирование электронов в зону проводимости оказывается энергетически невыгодным. Поэтому клатрат-II с атомами бария в качестве гостя удалось синтезировать только при гетеровалентном замещении части атомов каркаса для компенсации избыточных электронов.

Отметим, что клатраты-II на основе кремния обладают очень малой сжимаемостью, сравнимой со сжимаемостью кремния, обладающего алмазоподобной структурой.¹⁴⁸ Действительно, под давлением соединения $Na_x[Si_{136}]$ не трансформируются в алмазоподобный кремний, а аналогично последнему при давлении ~ 11 ГПа претерпевают переход в кремний со структурой β -олова. Модули упругости $Na_x[Si_{136}]$ всего на 8% меньше, чем у алмазоподобного кремния. Поэтому такие клатраты весьма перспективны для применения в качестве «супертвердых» веществ. Более того, расчетным путем показано, что клатраты на основе углерода, если такие будут синтезированы, должны обладать сжимаемостью, близкой к сжимаемости алмаза, и меньшей, чем сжимаемость кубического нитрида бора.^{148,149}

3. Клатрат-III

Общая формула фаз со структурой клатрата-III — $A_{30}[Na_{1.33x-10}Si_{172-x}]$ ($x \approx 9.6$). В каркасе присутствуют как изолированные, так и «кластеризованные» вакансии, возникшие при удалении пары связанных атомов олова.³⁷ Согласно схеме Цингеля, наличие одной изолированной вакансии в каркасе приводит к компенсации четырех электронов, однако удаление пары связанных атомов олова приводит к компенсации только шести электронов. Действительно, при удалении одного атома олова образуются четыре трехкоординированных атома олова, каждый из которых имеет три связи и неподеленную электронную пару. Для реализации такой координации атому олова требуется пять электронов: три для связей с тремя другими атомами и два — для неподеленной электронной пары. Так как у атома олова только четыре собственных электрона, то каждому трехкоординированному атому необходим один дополнительный электрон. Таким образом, удаление одного атома олова компенсирует четыре электрона. При удалении пары связанных атомов олова образуются только шесть трехсвязных атомов и, соответственно, происходит компенсация только шести электронов (рис. 13). В работе³⁷ показано, что соотношение изолированных и кластеризованных вакансий в каркасе клатрата-III, с одной стороны, и атомов щелочного металла — с другой, полностью согласуется со схемой Цингеля. Действительно, данные магнитных измерений показали, что оба соединения со структурой клатрата-III диамагнитны.³⁷

4. Клатрат-VIII

Клатрат-VIII является полиморфной низкотемпературной модификацией клатрата-I.⁶³ Как было показано для $Eu_8[Ga_{16}Ge_{30}]$,³⁴ α -фаза (клатрат-VIII) устойчива вплоть до 969 К, в то время как β -фаза (клатрат-I) устойчива только в

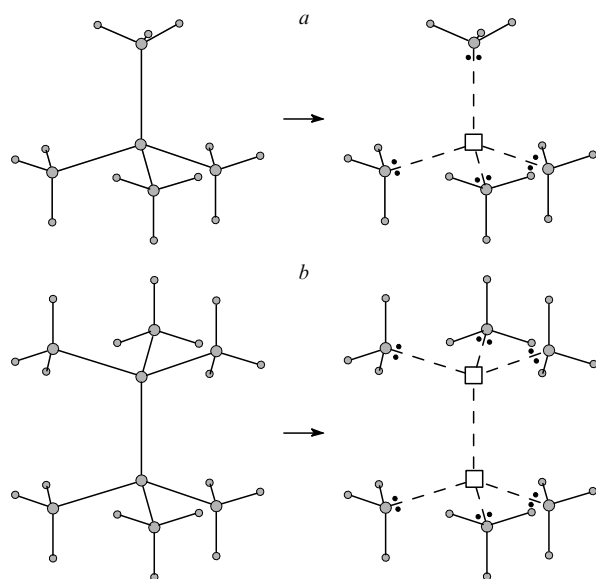


Рис. 13. Кластеризация неподеленных пар атомов элемента 14-й группы при образовании одной (а) и двух смежных вакансий в квадратной решетке (б).

узком диапазоне температур 969–972 К, при 972 К происходит ее конгруэнтное плавление. Следует отметить, что однофазные образцы α - и β -фаз были синтезированы только с использованием закалывания от соответствующих температур (960 и 970 К для α - и β -фазы соответственно).

Согласно концепции Цинтля, идеальный состав этих соединений должен быть одинаков: $A_8[Ge_{16}E_{30}]$ ($A = Eu, Ba$; $E = Ge, Sn$). Однако реальные составы данных фаз не соответствуют схеме Цинтля. В ранних работах состав клатрата-VIII в системе $Ba-Ga-Sn$ был установлен как $Ba_8[Ga_{17.4}Sn_{28.8}]$.³³ Более детальные исследования строения этого соединения подтвердили отклонение его состава от состава, найденного по схеме Цинтля; уточненный состав фазы — $Ba_8[Ga_{17.20(5)}Sn_{28.80(5)}]$.³⁵

Для фазы $Eu_8[Ge_{16}Ge_{30}]$ соотношение содержаний $Ga:Ge$, как и в других каркасах, образованных галлием и германием, отличается от 16:30;¹³³ α - и β -фазы, содержащие европий, в целом проявляют похожие свойства.³⁴ Магнитный момент на атом европия для α -модификации также соответствует Eu^{2+} , фаза является мягким ферромагнетиком, и при температуре 10.5 К происходит ферромагнитное упорядочение. При этой же температуре проявляется скачок на температурной зависимости теплоемкости. Понижение температуры ферромагнитного упорядочения по сравнению с аналогичной температурой клатрата-I обусловлено тем, что в β -фазе кратчайшие расстояния $Eu-Eu$ составляют 5.23 Å, в α -фазе они больше — 5.56 Å.

5. Клатрат-IX

Клатрат-IX $A_6[E_{25}]$ — единственный представитель клатратных соединений, в идеальном каркасе которого присутствуют трехкоординированные атомы. Из 25 атомов каркаса 8 — трехкоординированные, а 17 — четырехкоординированные. Поскольку каждому трехкоординированному атому элемента 14-й группы требуется один дополнительный электрон, для получения электронейтрального соединения атомы гостя должны суммарно допировать в каркас 8 электронов на формульную единицу. Из фаз, каркас которых образован исключительно атомами элемента 14-й группы, составы только двух — $Rb_3Na_5[Sn_{25}]$ (см.⁹⁴) и $Ba_6[Ge_{24}\square_1]$ (см.⁸⁷) — соответствуют схеме Цинтля (см. табл. 5), причем во второй

фазе 4 избыточных электрона компенсируются образованием одной вакансии,⁸⁷ распределенной сложным образом по всем позициям каркаса. Следует отметить, что в других работах образование такой вакансии не было подтверждено.^{88,89} Напротив, показано, что данная фаза является безвакансионной и ее состав не соответствует схеме Цинтля. Более того, было установлено,⁸⁹ что синтез однофазного образца состава $Ba_6[Ge_{24}\square_1]$ невозможен.

Путем гетеровалентного замещения были синтезированы три фазы, составы которых соответствуют схеме Цинтля, — $Ba_6[Ge_{22}In_3]$,⁸⁷ $Ba_6[Ge_{21}In_4]$ (см.^{36,91}) и $K_6[Sn_{23}Bi_2]$.^{92,93} В двух первых фазах 4 избыточных электрона от атомов бария компенсируются атомами индия. (Согласно схеме Цинтля четырехкоординированный атом индия компенсирует один электрон, трехкоординированный — два электрона.) В фазах $Ba_6[Ge_{22}In_3]$ и $Ba_6[Ge_{21}In_4]$ атомы индия сложным образом распределены по всем позициям каркаса, и можно считать, что такое распределение также соответствует концепции Цинтля. В структуре $K_6[Sn_{23}Bi_2]$ атомы висмута занимают трехкоординированные позиции каркаса. Каждый атом висмута имеет 5 валентных электронов, которые и требуются для реализации такой координации. Соответственно, в каркасе остаются только 6 трехкоординированных атомов олова, и шести электронов от атомов калия оказывается достаточно для образования электронно-сбалансированного соединения. Фазы, электронное строение которых описывается схемой Цинтля, являются диамагнитными узкозонными полупроводниками.^{36,87,91}

Соединения, не соответствующие схеме Цинтля, можно разделить на две группы: электронизбыточные — $Ba_6[Si_{25}]$ (+4e), $Ba_6[Ge_{25}]$ (+4e), $Ba_6[Ge_{23}Sn_2]$ (+4e) и $Na_2Ba_4[Ge_{25}]$ (+2e) и электронодефицитные — $K_6[Sn_{25}]$ (–2e).

Состав станида калия со структурой клатрата-IX первоначально был установлен как $K_{7.4}[Sn_{25}]$.⁶⁹ Однако описание позиций и заселенностей атомов калия в этой структуре выглядело сомнительно — при таком описании между атомами калия получались физически невозможные короткие расстояния (2.92 Å). Позднее было показано, что эта фаза имеет состав $K_6[Sn_{25}]$.⁹² Чтобы объяснить отклонения от схемы Цинтля, был проведен расчет зонной структуры $K_6[Sn_{25}]$ — изоэлектронной фазе Цинтля соединения $K_6[Sn_{23}Bi_2]$.^{92,93} Эта гипотетическая структура полностью соответствовала концепции Цинтля, и для нее расчет показал типичную полупроводниковую зонную структуру с шириной запрещенной зоны ~1 эВ. Однако в верхней части валентной зоны такой структуры присутствует изолированная заполненная зона емкостью в два электрона. Заполнение этой зоны влияет главным образом на взаимодействие (отталкивание) между 8 неподеленными парами электронов на атомах олова, направленными в центр искаженного куба (см. рис. 8, d), и атомом калия в центре этого куба. Отталкивание настолько велико, что более выгодным оказывается уменьшение числа электронов, приходящихся на трехкоординированные атомы олова, поэтому верхняя двухэлектронная зона в $K_6[Sn_{25}]$ оказывается вакантной. При замещении двух из восьми атомов олова на атомы висмута, для которого более характерно подавление стереоактивности неподеленной электронной пары, межэлектронное отталкивание оказывается меньше, и происходит образование классической фазы Цинтля $K_6[Sn_{23}Bi_2]$.^{92,93}

В работе⁹⁵ изучена зонная структура электроноизбыточных фаз. В частности, было показано, что уровень Ферми находится в зоне проводимости. По данным резистивных измерений такие фазы действительно проявляют металлический тип проводимости.^{86,97,150} Установлена причина появления разупорядочения в подрешетке гостя (см. кристаллическое строение клатрата-IX): в упорядоченной структуре уровень Ферми приходится на максимум плотности состояний, что, по мнению авторов работы⁹⁵, может свидетель-

ствовать о нестабильности структуры. Выведение атомов гостя из идеальной позиции в частично заселенную близлежащую позицию приводит к расщеплению этого максимума на два с большей и меньшей энергией. Таким образом, в кристалле проявляется «зонный» аналог эффекта Яна–Теллера, и плотность состояний на уровне Ферми значительно понижается.⁹⁵

Как и следовало ожидать, электроноизбыточные фазы имеют металлический тип проводимости. При изучении теплоемкости фазы $\text{Ba}_6[\text{Ge}_{25}]$ выявлено⁹⁷ положительное отклонение от закона Дюлонга–Пти, аналогичное наблюдаемому для поликатионных клатратов-I (рис. 14). Однако авторы статьи⁹⁷ объяснили этот факт структурным фазовым переходом: при температурах выше температуры фазового перехода атомы бария сильно колеблются и возможен переход из одной позиции $24e$ с частичной заселенностью в другую. При понижении температуры происходит «замораживание» атомов бария в позициях $24e$ с частичной заселенностью, что косвенно подтверждается результатами измерений температурных зависимостей электросопротивления, магнитной восприимчивости и подвижности носителей заряда. В фазе $\text{Na}_2\text{Ba}_4[\text{Ge}_{25}]$ 2/3 атомов бария в центре открытого двадцативершинника замещены атомами натрия, она более упорядочена, и вплоть до температуры 2 К в ней не отмечено никаких структурных переходов.⁹⁷ Другой интересный факт — при низких температурах оба барийсодержащих германида со структурой клатрата-IX являются сверхпроводниками.¹⁵⁰ Температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c для «разупорядоченной» фазы $\text{Ba}_6[\text{Ge}_{25}]$ составляет 0.24 К, а для «упорядоченной» фазы $\text{Na}_2\text{Ba}_4[\text{Ge}_{25}]$ — 0.84 К. Однако при приложении внешнего давления к неупорядоченной фазе происходит увеличение T_c более чем в 16 раз (при давлении 3.4 ГПа $T_c \approx 4.0$ К).¹⁵¹ Это связывают с эффектом упорядочения атомов бария внутри открытых полостей: при приложении давления атомы бария переходят из позиций $24e$ с частичной заселенностью в позиции $12d$ и $4b$ со 100%-й заселенностью. Температура перехода в сверхпроводящее состояние при приложении внешнего давления для упорядоченной фазы практически не меняется.¹⁵¹ Указанные соединения могут служить еще одним примером сверхпроводников, содержащих sp^3 -гибридизованные атомы р-элемента.

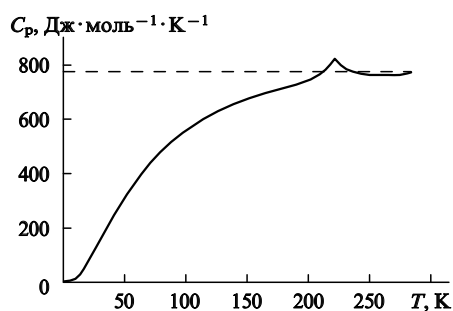


Рис. 14. Зависимость теплоемкости от температуры для $\text{Ba}_6[\text{Ge}_{25}]$.⁹⁷

IV. Методы синтеза полупроводниковых клатратов

В связи с высокой реакционной способностью металлогостей (щелочных, щелочноземельных и европия) синтез полианионных клатратов обычно проводят в атмосфере инертного газа (аргон, гелий) в ниобиевых или танталовых запаянных ампулах, которые при отжиге дополнительно помещают внутрь вакуумированных кварцевых ампул. Поликатионные клатраты чаще синтезируют просто в вакуумированных кварцевых ампулах. Методы синтеза полупро-

водниковых клатратов удобнее рассматривать отдельно для каждого основного каркасообразующего элемента — кремния, германия и олова.

Кремний, обладающий алмазоподобной структурой, имеет очень высокую температуру плавления (1685 К) и, соответственно, весьма низкую реакционную способность. В связи с этим стехиометрический синтез бинарных клатратных силицидов может быть осуществлен только при высокой температуре и приложении внешнего давления. Например, таким методом были синтезированы $\text{Ba}_8[\text{Si}_{46}]$,^{48–51} $\text{Na}_{8-x}\text{Ba}_x[\text{Si}_{46}]$,^{43, 44} $\text{Ba}_8[\text{Si}_{46-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y]$ (см.⁴⁹) и $\text{Ba}_{24}[\text{Si}_{100}]$.⁸⁶ При этом температура синтеза составляла 1073–1573 К, а давление — 1.5–3 ГПа. Другой метод синтеза — термическое разложение бинарных силицидов MSi ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) с получением $\text{M}_8[\text{Si}_{46}]$ или $\text{M}_x[\text{Si}_{136}]$ в зависимости от условий.^{5, 40, 42, 81, 82} При нагревании до температуры 500–700 К в отсутствие динамического вакуума может быть получено соединение со структурой либо клатрата-I, либо клатрата-II и большими значениями x (~ 10).^{5, 40–42} В условиях динамического вакуума образуется в основном клатрат-II, при этом значение x может быть значительно уменьшено в зависимости от длительности синтеза и значений температуры и давления газа вплоть до $x = 0.1$ (при $\sim 10^{-3}$ Па и температуре 700 К).¹⁵² Тройные клатратные силициды могут быть получены стехиометрическим синтезом, однако в большинстве случаев образцы предварительно обрабатывают для улучшения реакционной способности исходных веществ: проводят либо дуговое сплавление образца (как в случае $\text{Sr}_8[\text{Ga}_x\text{Si}_{46-x}]$),⁵² либо нагревают образец до очень высоких температур 1300–1700 К (как в случае $\text{Ba}_8[\text{M}_x\text{Si}_{46-x}]$, где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$),⁵³ как правило, в индукционной печи.

Германий ($T_{\text{пл}} = 1210$ К) обладает большей реакционной способностью, чем кремний, хотя в элементном состоянии также сохраняет решетку алмаза. Клатратные германиды могут быть синтезированы отжигом стехиометрических количеств элементов при 850–1250 К, однако, как и в случае клатратных силицидов, практически всегда проводят предварительную обработку образца. Так, соединение $\text{Ba}_6[\text{Ge}_{25}]$ было синтезировано с применением дуговой плавки⁸⁸ или индукционного нагрева.⁸⁹ При использовании дуговой плавки часто происходит обеднение шихты за счет испарения наиболее летучего металла и, соответственно, нарушение исходной стехиометрии, поэтому данный метод чаще применяют для синтеза монокристаллов клатратных соединений.^{76, 88} Для синтеза однофазных образцов обычно используют индукционный нагрев.^{34, 36, 55–61, 64, 90, 91} Поскольку некоторые клатратные фазы устойчивы только в узком диапазоне температур (например, $\beta\text{-Eu}_8[\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}]$), при синтезе таких соединений применяют закаливание образца.³⁴

Температура плавления олова составляет всего 505 К, поэтому станиды в большинстве случаев получают просто отжигом стехиометрической смеси элементов без предварительной обработки. Иногда при синтезе в реакционную смесь закладывают избыточное количество олова, в таком случае оно выступает еще и в качестве флюса (например, как при синтезе клатрата-IX $\text{Rb}_3\text{Na}_5[\text{Sn}_{25}]$).⁹¹ Температура синтеза обычно составляет 600–700 К. Некоторые оловосодержащие клатраты также невозможно получить без использования закаливания (например, соединение $\text{Ba}_8[\text{Ga}_{17.2}\text{Sn}_{28.8}]$).^{33, 35}

Поликатионные клатраты в основном получают простым стехиометрическим синтезом.^{19–23, 25, 26, 28, 29, 31, 32} Использование элементных галогенов затруднено их высокой летучестью, а также тем, что хлор и бром не являются твердыми веществами при нормальных условиях, поэтому в качестве исходных веществ обычно используют галогениды как металлов, так и неметаллов (MX_4 , MX_2 , TeI_4 , ZX_3 , где $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{Z} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Температуры

синтеза составляют от 670–830 К для оловосодержащих фаз^{25, 26, 28, 29, 31, 32} до 1070 К для соединения $I_8[I_{1.5}Si_{44.5}]$.^{27, 30} Для поликатионных клатратов возможен еще один вариант синтеза — химические транспортные реакции. Так как сами галогены и используемые в качестве предшественников галогениды представляют собой молекулярные соединения, то они могут служить эффективными транспортными агентами. Метод химических транспортных реакций может быть использован для получения монокристаллов, а также однофазных образцов поликатионных клатратов. Например, монокристаллы $B_{72.4}I_{5.6}[Sn_{24}P_{19.2}□_{2.8}]$ были выращены при градиенте температур 825/725 К с использованием SnI_4 в качестве транспортного агента.^{31, 32}

V. Заключение

Перспективы дальнейших исследований полупроводниковых клатратов связаны с двумя основными направлениями: получением новых фундаментальных знаний и созданием новых материалов.

Фундаментальный научный интерес обусловлен в первую очередь обнаружением сверхпроводимости у некоторых силицидов со структурой клатрата-I^{48, 50, 51} и германидов со структурой клатрата-IX.^{150, 151} Несмотря на то что T_c для этих соединений не превышает 9.0 К, сам факт наблюдения сверхпроводимости в sp^3 -гибридных системах представляет несомненную значимость для более глубокого понимания явления сверхпроводимости. Лишь в 2003 г. появились первые данные об электрон-фононном механизме сверхпроводимости в клатратах.^{153, 154}

Интересное направление исследований полупроводниковых клатратов связано с выявлением причин, по которым столь сложные структуры с необычным заполнением пространства атомами и необычным распределением электронной плотности существуют, в большинстве своем являются термодинамически стабильными и демонстрируют разнообразие кристаллического строения. В частности, с использованием метода периодических узловых поверхностей,^{155, 156} который позволяет связать топологию распределения электронной плотности с особенностями кристаллического строения, объяснена устойчивость структурного типа клатрата-I в тех случаях, когда в соединении имеется распределение противоположных по знаку зарядов гостя и хозяина.¹⁵⁵ Тот же метод использован для описания пути фазового перехода между α - и β -формами $Eu_8[Ga_{16}Ge_{30}]$.⁶³

Прикладные аспекты исследования полупроводниковых клатратов связаны с перспективой создания новых материалов для термоэлектрического охлаждения на основе клатрата-I. Наибольший в настоящее время коэффициент добротности, равный 0.35,¹⁵⁷ меньше максимального значения 1.4, достигнутого на другом типе соединений включения — наполненных скуттерудитах.^{132, 158} Тем не менее сомнений в перспективности полупроводниковых клатратов нет,¹¹ а относительные неудачи на данном этапе исследований этих соединений связаны с нерешенностью фундаментальных вопросов.^{159, 160} К ним относятся выявление механизмов возникновения anomalously низкой теплопроводности клатратов и предсказание тонкого изменения электронной структуры при гетерозамещении, включая предсказание эффективной массы и концентрации носителей заряда.

Очевидно, сочетание фундаментальных и прикладных исследований¹⁶¹ полупроводниковых клатратов внесет существенный вклад в развитие неорганической и супрамолекулярной химии, химии твердого тела и физики конденсированного состояния.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 00-03-32539а и 03-03-32514а), Комиссии европейских сооб-

ществ (пятая рамочная программа, грант № HPRN-CT-2002-00193), а также Фонда содействия отечественной науке.

Литература

1. А.Уэллс. *Структурная неорганическая химия*. Мир, Москва, 1987
2. Г.М.Пауэлл. В кн. *Нестехиометрические соединения*. Химия, Москва, 1971. С. 398
3. *Inclusion Compounds. Vol. 1, 2*. (Eds J.L.Atwood, J.E.D.Davies, P.D.MacNicol). Academic Press, London, 1984
4. B.Kamb. *Science*, **148**, 232 (1965)
5. J.S.Kasper, P.Hagenmuller, M.Pouchard. *Science*, **150**, 1713 (1965)
6. Ю.Н.Гринь, Л.З.Мелехов, К.А.Чутонов, С.П.Яценко. *Кристаллография*, **32**, 497 (1987)
7. G.A.Slack. In *CRC Handbook of Thermoelectrics*. (Ed. D.M.Rowe). Chemical Rubber, Boca Raton, FL, 1995
8. M.A.White. *Properties of Materials*. Oxford University Press, Oxford, 1999
9. G.S.Nolas, J.L.Cohn, G.A.Slack, S.B.Schjuman. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 178 (1998)
10. S.Bobev, S.C.Sevov. *J. Solid State Chem.*, **153**, 92 (2000)
11. G.S.Nolas, G.A.Slack, S.B.Schjuman. In *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research*. (Ed. T.M.Tritt). Academic Press, San Diego, 2001
12. H.Davy. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **101**, 155 (1811)
13. K.W.Allen. *J. Chem. Soc.*, 4131 (1959)
14. A.Müller, H.Reuter, S.Dillinger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2328 (1995)
15. B.Žemva. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Vol. 5*. (Ed. R.B.King). Wiley, Chichester, 1994
16. W.L.Mao, H.-k.Mao, A.F.Goncharov, V.V.Struzhkin, Q.Guo, J.Hu, J.Shu, R.J.Hemley, M.Somayazulu, Y.Zhao. *Science*, **297**, 2247 (2002)
17. Ю.А.Дядин, К.А.Удачин, И.В.Бондарюк. *Соединения включения*. Изд-во НГУ, Новосибирск, 1998
18. Ya.Mudryk, P.Rogl, C.Paul, S.Berger, E.Bauer, G.Hilscher, C.Godart, H.Noël, A.Saccone, R.Ferro. *Physica B*, **328**, 44 (2003)
19. H.G.von Schnering, H.Menke. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **84**, 30 (1972)
20. H.Menke, H.G.von Schnering. *Naturwissenschaften*, **59**, 420 (1972)
21. H.Menke, H.G.von Schnering. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **395**, 223 (1973)
22. H.Menke, H.G.von Schnering. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **424**, 108 (1976)
23. T.L.Chu, S.S.Chu, R.L.Ray. *J. Appl. Phys.*, **53**, 7102 (1982)
24. R.Nespe, J.Curda, H.G.von Schnering. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 369 (1986)
25. M.M.Shatruk, K.A.Kovnir, A.V.Shevelkov, I.A.Presnyakov, B.A.Popovkin. *Inorg. Chem.*, **38**, 3455 (1999)
26. M.M.Shatruk, K.A.Kovnir, A.V.Shevelkov. In *The VIIth European Conference on Solid State Chemistry. (Book of Abstracts)*. Madrid, 1999. P. 011
27. E.Reny, S.Yamanaka, C.Cros, M.Pouchard. *Chem. Commun.*, 2505 (2000)
28. М.М.Шатрук, К.А.Ковнир, А.В.Шевельков, Б.А.Поповкин. *Журн. неорг. химии*, **45**, 203 (2000)
29. M.M.Shatruk, K.A.Kovnir, M.Lindsjö, I.A.Presnyakov, L.A.Kloo, A.V.Shevelkov. *J. Solid State Chem.*, **161**, 233 (2001)
30. E.Reny, S.Yamanaka, C.Cros, M.Pouchard. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 11233 (2002)
31. L.N.Reshetova, J.V.Zaikina, A.V.Shevelkov, K.A.Kovnir, M.Lindsjö, L.Kloo. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 2145 (2002)
32. K.A.Kovnir, J.V.Zaikina, A.V.Olenev, L.N.Reshetova, A.V.Shevelkov, E.V.Dikarev, N.Senthikumar, F.Haarmann, M.Baenitz. In *The IXth European Conference on Solid State Chemistry. (Book of Abstracts)*. Stuttgart, 2003. P. 115
33. B.Eisenmann, H.Schäfer, R.Zagler. *J. Less-Common. Met.*, **118**, 43 (1986)
34. S.Paschen, W.Carillo-Cabrera, A.Bentien, V.H.Tran, M.Baenitz, Yu.Grin, F.Steglich. *Phys. Rev. B*, **64**, 214404 (2001)

35. W.Carrillo-Cabera, R.C.Gil, V.H.Tran, Yu.Grin. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **217**, 181 (2002)
36. R.Kröner, R.Nesper, H.G.von Schnering. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **186**, 164 (1989)
37. S.Bobev, S.C.Sevov. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3389 (2001)
38. *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions.* (Ed. M.S.Kauzlarich). VCH, New York, 1996
39. F.Liebau. *Structural Chemistry of Silicates — Structure, Bonding and Classification*. Springer, Berlin, 1985
40. E.Reny, P.Gravereau, C.Cros, M.Pouchard. *J. Mater. Chem.*, **8**, 2839 (1998)
41. G.K.Ramachandran, J.Dong, J.Diefenbacher, J.Gryko, R.F.Marzke, O.F.Sankey, P.F.McMillan. *J. Solid State Chem.*, **145**, 716 (1999)
42. G.K.Ramachandran, P.F.McMillan, J.Diefenbacher, J.Gryko, J.Dong, O.F.Sankey. *Phys. Rev. B*, **60**, 12294 (1999)
43. H.Kawaji, H.Horie, S.Yamanaka, M.Ishikawa. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1427 (1995)
44. H.Kawaji, K.Iwai, S.Yamanaka, M.Ishikawa. *Solid State Commun.*, **100**, 393 (1996)
45. G.K.Ramachandran, P.F.McMillan, J.Dong, O.F.Sankey. *J. Solid State Chem.*, **154**, 626 (2000)
46. R.Kröner, K.Peters, H.G.von Schnering, R.Nesper. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **213**, 667 (1998)
47. R.Kröner. Doctoral Thesis in Chemical Sciences. University of Stuttgart, Stuttgart, 1989
48. S.Yamanaka, E.Enishi, H.Fukuoka, M.Yasukawa. *Inorg. Chem.*, **39**, 56 (2000)
49. H.Fukuoka, J.Kiyoto, S.Yamanaka. *J. Solid State Chem.*, **175**, 237 (2003)
50. H.Fukuoka, J.Kiyoto, S.Yamanaka. *Inorg. Chem.*, **42**, 2933 (2003)
51. H.Fukuoka, J.Kiyoto, S.Yamanaka. *J. Phys. Chem. Solid*, **65**, 333 (2004)
52. M.Imai, K.Nishida, T.Kimura, K.Yamada. *J. Alloys Compd.*, **335**, 270 (2002)
53. G.Cordier, P.Woll. *J. Less-Common. Met.*, **169**, 291 (1991)
54. R.F.W.Hermann, K.Tanigaki, T.Kawaguchi, S.Kuroshima, O.Zhou. *Phys. Rev. B*, **60**, 13245 (1999)
55. R.Kröner, K.Peters, H.G.von Schnering, R.Nesper. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **213**, 675 (1998)
56. R.Kröner, K.Peters, H.G.von Schnering, R.Nesper. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **213**, 669 (1998)
57. H.G.von Schnering, R.Kröner, H.Menke, K.Peters, R.Nesper. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **213**, 677 (1998)
58. R.Kröner, K.Peters, H.G.von Schnering, R.Nesper. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **213**, 671 (1998)
59. R.Kröner, K.Peters, H.G.von Schnering, R.Nesper. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **213**, 673 (1998)
60. H.Menke, W.Carrillo-Cabera, K.Peters, E.-M.Peters, H.G.von Schnering. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **214**, 14 (1999)
61. W.Carrillo-Cabera, J.Curda, K.Peters, S.Paschen, M.Baenitz, Yu.Grin, H.G.von Schnering. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **215**, 321 (2000)
62. B.C.Sales, B.C.Chakoumakos, R.Jin, J.R.Thompson, D.Mandrus. *Phys. Rev. B*, **63**, 245113 (2001)
63. S.Leoni, W.Carrillo-Cabrera, Yu.Grin. *J. Alloys Compd.*, **350**, 113 (2003)
64. W.Carrillo-Cabera, R.C.Gil, S.Paschen, Yu.Grin. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **217**, 183 (2002)
65. J.D.Bryan, V.I.Sdranov, G.D.Stucky, D.Schmidt. *Phys. Rev. B*, **60**, 3064 (1999)
66. S.Lattner, X.Bu, N.Blake, H.Metiu, G.Stucky. *J. Solid State Chem.*, **151**, 61 (2000)
67. S.Lattner, J.D.Bryan, N.Blake, H.Metiu, G.D.Stucky. *Inorg. Chem.*, **41**, 3956 (2002)
68. B.Kuhl, A.Czybulka, H.-U.Shuster. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 1 (1995)
69. J.-T.Zhao, J.D.Corbett. *Inorg. Chem.*, **33**, 5721 (1994)
70. H.G.von Schnering, R.Kröner, M.Baitinger, K.Peters, R.Nesper, Yu.Grin. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **215**, 205 (2000)
71. G.S.Nolas, T.J.R.Weakley, J.L.Cohn. *Chem. Mater.*, **11**, 2470 (1999)
72. A.P.Wilkinson, C.Lind, R.A.Young, S.D.Shastri, P.L.Lee, G.S.Nolas. *Chem. Mater.*, **14**, 1300 (2002)
73. H.G.von Schnering, W.Carrillo-Cabera, R.Kröner, E.-M.Peters, K.Peters. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **213**, 679 (1998)
74. J.Dünner, A.Mewis. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 191 (1995)
75. M.M.Шатрук. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2000
76. B.C.Chakoumakos, B.C.Sales, D.G.Mandrus, G.S.Nolas. *J. Alloys Compd.*, **296**, 80 (2000)
77. A.Bentien, A.E.C.Palmqvist, J.D.Bryan, S.Lattner, G.D.Stucky, L.Furenliid, B.B.Iversen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3613 (2000)
78. B.C.Chakoumakos, B.C.Sales, D.G.Mandrus. *J. Alloys Compd.*, **322**, 127 (2001)
79. N.P.Blake, D.Bryan, S.Lattner, L.Möllnitz, G.D.Stucky, H.Metiu. *J. Chem. Phys.*, **114**, 10063 (2001)
80. G.S.Nolas, B.C.Chakoumakos, B.Mahieu, G.J.Long, T.J.R.Weakley. *Chem. Mater.*, **12**, 1947 (2000)
81. C.Cros, P.Hagenmuller, M.Pouchard. *C. R. Acad. Sci.*, **260**, 4764 (1965)
82. C.Cros, M.Pouchard, P.Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, **2**, 570 (1970)
83. S.Bobev, S.C.Sevov. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3795 (1999)
84. R.Kröner, R.Nesper, H.G.von Schnering. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **186**, 172 (1989)
85. R.Kröner, K.Peters, H.G.von Schnering, R.Nesper. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **213**, 664 (1998)
86. H.Fukuoka, K.Ueno, M.Yasukawa. *J. Organomet. Chem.*, **611**, 543 (2000)
87. S.-J.Kim, S.Hu, C.Uher, T.Hogan, B.Huang, J.Corbett, M.G.Kanatzidis. *J. Solid State Chem.*, **153**, 321 (2000)
88. H.Fukuoka, K.Iwai, S.Yamanaka, H.Abe, K.Yoza, L.Häming. *J. Solid State Chem.*, **151**, 117 (2000)
89. W.Carrillo-Cabera, J.Curda, H.G.von Schnering, S.Paschen, Yu.Grin. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **215**, 207 (2000)
90. W.Carrillo-Cabera, J.Curda, K.Peters, S.Paschen, Yu.Grin, H.G.von Schnering. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **216**, 183 (2001)
91. H.G.von Schnering, R.Kröner, W.Carrillo-Cabera, K.Peters, R.Nesper. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **213**, 665 (1998)
92. T.F.Fässler, C.Kronseider. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 561 (1998)
93. T.F.Fässler. *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 80 (2003)
94. S.Bobev, S.C.Sevov. *Inorg. Chem.*, **39**, 5930 (2000)
95. I.Zerec, A.Yaresko, P.Thalmeier, Yu.Grin. *Phys. Rev. B*, **66**, 045115 (2002)
96. V.Petkov, T.Vogt. *Solid State Commun.*, **127**, 43 (2003)
97. S.Paschen, V.H.Tran, M.Baenitz, W.Carrillo-Cabrera, Yu.Grin, F.Steglich. *Phys. Rev. B*, **65**, 134435 (2002)
98. X.Zhang, Y.Park, T.Hogan, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf, S.Seong, T.Albright, M.G.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10300 (1995)
99. R.Patschke, X.Zhang, D.Singh, J.Schindler, C.R.Kannewurf, N.Lowhorn, T.Tritt, G.S.Nolas, M.Kanatzidis. *Chem. Mater.*, **13**, 613 (2001)
100. S.Bobev, S.C.Sevov. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3359 (2002)
101. N.Jaoussaud, M.Pouchard, G.Goglio, C.Cros, A.Ammar, F.Weill, P.Gravereau. *Solid State Sci.*, **5**, 1193 (2003)
102. G.S.Smith, O.Johnson, A.G.Tharp. *Acta Crystallogr.*, **18**, 1085 (1965)
103. С.П.Яценко, Е.И.Гладышевский, К.А.Чунтонов, Я.П.Ярмольюк, Ю.Н.Гринь. *Кристаллография*, **28**, 809 (1983)
104. F.H.Herbststein, R.E.Marsh. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **39**, 280 (1983)
105. A.Czybulka, D.Pinger, H.U.Schuster. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **579**, 151 (1989)
106. O.Zaharko, P.Schobinger-Papamantellos, C.Ritter, Y.Janssen, E.Brueck, F.R.de Boer, K.H.J.Buschow. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 2881 (1998)
107. G.Venturini, A.Verniere, B.Malaman. *J. Alloys Compd.*, **291**, 201 (1999)
108. R.Welter, G.Venturini. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **55**, 1969 (1999)
109. G.Venturini, R.Welter. *J. Alloys Compd.*, **299**, 9 (2000)
110. G.Venturini, A.Verniere. *J. Alloys Compd.*, **305**, 7 (2000)

111. U.Schwarz, R.Giedigkeit, R.Niewa, M.Schmidt, W.Schnelle, R.Cardoso, M.Hanfland, Z.Hu, K.Klementiev, Yu.Grin. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 2249 (2001)
112. R.Giedigkeit, R.Niewa, W.Schnelle, Yu.Grin, R.Kniep. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 1692 (2002)
113. D.Kaczorowski, Yu.Grin. *Solid State Commun.*, **122**, 637 (2002)
114. W.Carrillo-Cabrera, S.Paschen, Yu.Grin. *J. Alloys Compd.*, **333**, 4 (2002)
115. Yu.Grin, W.Schnelle, R.Cardoso-Gil, O.Sichevich, R.Müllmann, B.D.Mosel, G.Kotzyba, R.Pöttgen. *J. Solid State Chem.*, **176**, 567 (2003)
116. R.Nesper. *Prog. Solid State Chem.*, **20**, 1 (1990)
117. R.Ramirez, R.Nesper, H.G.von Schnering, M.C.Bohm. *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, 51 (1987)
118. C.Zheng, R.Hoffmann. *Z. Naturforsch. B*, **41**, 292 (1986)
119. R.Hoffmann, C.Zheng. *J. Phys. Chem.*, **89**, 4175 (1985)
120. T.Y.Kuromoto, S.M.Kauzlarich, D.J.Webb. *Chem. Mater.*, **4**, 435 (1992)
121. A.B.Шевельков, М.М.Шатрук. *Изв. АН. Сер. хим.*, 337 (2001)
122. W.Westerhaus, H.-U.Schuster. *Z. Naturforsch. B*, **32**, 1365 (1977)
123. G.S.Nolas, J.L.Cohn, J.S.Dyck, C.Uher, J.Yang. *Phys. Rev. B*, **65**, 165201 (2002)
124. G.S.Nolas, T.J.R.Weakley, J.L.Cohn, R.Sharma. *Phys. Rev. B*, **61**, 3845 (2000)
125. D.M.Mingos. *Essential Trends in Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 1998
126. J.S.Tse, K.Uehara, R.Rousseau, A.Ker, C.I.Ratcliffe, M.A.White, G.MacKay. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 114 (2000)
127. G.S.Nolas, J.-M.Ward, J.Gryko, L.Qiu, M.A.White. *Phys. Rev. B*, **64**, 153201 (2001)
128. A.Kitano, K.Moriguchi, M.Yonemura, S.Munetoh, A.Shintani, H.Fukuoka, S.Yamanaka, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata. *Phys. Rev. B*, **64**, 045206 (2001)
129. F.Haarmann, M.Baitinger, Yu.Grin. In *The IXth European Conference on Solid State Chemistry. (Book of Abstracts)*. Stuttgart, 2003. P. 062
130. J.L.Cohn, G.S.Nolas, V.Fessatidis, T.H.Metcalf, G.A.Slack. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 779 (1999)
131. B.C.Sales, B.C.Chakoumakos, D.Mandrus, J.W.Sharp. *J. Solid State Chem.*, **146**, 528 (1999)
132. G.S.Nolas, M.Kaesler, R.T.Littleton, T.M.Tritt. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1855 (2000)
133. S.Paschen, V.Pacheco, A.Bentien, A.Sanchez, W.Carrillo-Cabrera, M.Baenitz, B.B.Iversen, Yu.Grin, F.Steglich. *Phys. B*, **328**, 39 (2003)
134. R.C.Zeller, R.O.Pohl. *Phys. Rev. B*, **4**, 2029 (1971)
135. V.I.Smelyansky, J.S.Tse. *Chem. Phys. Lett.*, **264**, 459 (1997)
136. J.Zhao, A.Buldu, J.P.Lu, C.Y.Fong. *Phys. Rev. B*, **60**, 14177 (1999)
137. N.P.Blake, L.Möllnitz, G.Kresse, H.Metiu. *J. Phys. Chem.*, **111**, 3133 (1999)
138. K.Moriguchi, M.Yonemura, A.Shintani, S.Yamanaka. *Phys. Rev. B*, **61**, 9859 (2000)
139. D.Connétable, V.Timoshevskii, E.Artacho, X.Blase. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 206405 (2001)
140. K.Moriguchi, S.Munetoh, A.Shintani, T.Motooka. *Phys. Rev. B*, **64**, 195409 (2001)
141. C.W.Myles, J.Dong, O.F.Sankey. *Phys. Rev. B*, **64**, 165202 (2001)
142. A.Moewes, E.Z.Kurmaev, J.S.Tse, M.Geshi, M.J.Ferguson, V.A.Trofimova, Y.M.Yarmoshenko. *Phys. Rev. B*, **65**, 153106 (2002)
143. L.Möllnitz, N.P.Blake, H.Metiu. *J. Chem. Phys.*, **117**, 1302 (2002)
144. C.Gatti, L.Bertini, N.P.Blake, B.B.Iversen. *Chem. Eur. J.*, **9**, 4556 (2003)
145. N.F.Mott. *J. Solid State Chem.*, **6**, 348 (1973)
146. M.Pouchard, C.Cros, P.Hagenmuller, E.Reny, A.Ammar, M.Menétrier, J.-M.Bassat. *Solid State Sci.*, **4**, 723 (2002)
147. J.Gryko, P.F.McMillan, R.F.Marzke, A.P.Dodokin, A.A.Demkov, O.F.Sankey. *Phys. Rev. B*, **57**, 4172 (1998)
148. A.San-Miguel, P.Kéghélian, X.Blase, P.Mélinon, A.Perez, J.P.Itié, A.Polian, E.Reny, C.Cros, M.Pouchard. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5290 (1999)
149. S.Saito, A.Oshiyama. In *Recent Advances in the Physics and Chemistry of Fullerenes and Related Materials. Vol. 3*. (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1996. P. 457
150. F.M.Grosche, H.Q.Yuan, W.Carrillo-Cabrera, S.Paschen, C.Langhammer, F.Kromer, G.Sparn, M.Baenitz, Yu.Grin, F.Steglich. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 247003 (2001)
151. H.Q.Yuan, F.M.Grosche, W.Carrillo-Cabrera, S.Paschen, G.Sparn, M.Baenitz, Yu.Grin, F.Steglich. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 11249 (2002)
152. J.Gryko, P.F.McMillan, R.F.Marzke, G.K.Ramachandran, D.Patton, S.K.Deb, O.F.Sankey. *Phys. Rev. B*, **62**, R7707 (2000)
153. K.Tanigaki, T.Shimizu, K.M.Itoh, J.Teraoka, Y.Morimoto, S.Yamanaka. *Nature Mater.*, **2**, 653 (2003)
154. D.Connétable, V.Timoshevskii, B.Masenelli, J.Beille, J.Marcus, B.Barbara, A.M.Saitta, G.-M.Rignanese, P.Melinon, S.Yamanaka, X.Blase. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 247001 (2003)
155. H.G.von Schnering, R.Nesper. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 1059 (1987)
156. H.G.von Schnering, R.Nesper. *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **83**, 407 (1991)
157. B.B.Iversen, A.E.C.Palmqvist, D.E.Cox, G.S.Nolas, G.D.Stucky, N.P.Blake, H.Metiu. *J. Solid State Chem.*, **149**, 455 (2000)
158. B.C.Sales, D.Mandrus, B.C.Chakoumakos, V.Keppens, J.R.Thompson. *Phys. Rev. B*, **56**, 15081 (1997)
159. A.B.Шевельков. *Вестн. МГУ. Сер. хим.*, **44**, 163 (2003)
160. A.Bentien, M.Christensen, J.D.Bryan, A.Sanchez, S.Paschen, F.Steglich, G.D.Stucky, B.B.Iversen. *Phys. Rev. B*, **69**, 045107 (2004)
161. F.J.DiSalvo. *Science*, **285**, 703 (1999)

SEMICONDUCTING CLATHRATES: SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES

K.A.Kovnir, A.V.Shevelkov

Department of Chemistry and Department of Materials Sciences

M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-0998

The review is devoted to various aspects of chemical studies of semiconducting clathrates, a unique family of inclusion compounds. The classification, the crystal and electronic structures, the properties, and the methods of synthesis of semiconductor clathrates are considered based on analysis of recent publications. The prospects for the development of fundamental research and design of new-generation materials based on semiconducting clathrates are discussed.

Bibliography — 161 references.

Received 9th March 2004