研究论文

# 含空位Ⅰ型锡基笼合物 $A_8Sn_{44}\square_2$ 的结构及能带研究

薛　冬[1,*], 邓燕斌[2]

(1. 廊坊师范学院 理学院, 廊坊 065000; 2. 上饶师范学院 物理科学与智能教育学院, 上饶 334001)

**摘要:** 基于局域密度近似(local density approximation, LDA)的密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算, 研究含空位Ⅰ型锡基笼合物 $A_8Sn_{44}\square_2$(A=K、Rb、Cs及混合碱金属原子)的电子结构及其调控机制。计算结果表明, 空位优先占据魏考夫等效点系(Wyckoff) 6c晶位时, 材料具有更高的结构稳定性。未填充碱金属的 $Sn_{44}\square_2$ 骨架呈现p型简并半导体特性, 其赝带隙约为0.4 eV, 空位诱导的悬挂键态主导费米能级附近的电子行为。引入碱金属客体原子后, 电荷转移可使缺陷态饱和, 导致材料从简并半导体转变为窄带隙半导体, 且所有体系均符合刚带模型(rigid band model, RBM)。研究发现, 相较于K原子, Cs原子具有更高的电荷转移能力, 可将Sn—Sn键长压缩至0.276 nm, 从而增强键合强度并微调晶格参数。热电输运计算表明, 材料表现出显著的各向异性, $Cs_8Sn_{44}\square_2$ 在p型掺杂下具有较高的塞贝克系数(约180 $\mu V\cdot K^{-1}$)和可观的电导率, 展现出达到更高功率因子的潜力。本研究揭示了空位与客体原子的协同作用机制, 为设计低热导率、可调带隙的声子玻璃-电子晶体(phonon glass-electron crystal, PGEC)热电材料提供了理论支持。

**关键词:** 赝带隙; 悬挂键; 刚带模型; 电荷转移

**中图分类号:** O472.4　　**文献标志码:** A

DOI: 10.3724/jfmd.2507047　　CSTR: 32180.14.jfmd.2507047

# Investigation on structure and energy band of vacancy-containing type-Ⅰ tin-based clathrates $A_8Sn_{44}\square_2$

XUE Dong[1,*], DENG Yanbin[2]

(1. College of Science, Langfang Normal University, Langfang 065000, China; 2. College of Physical Science and Intelligent Education, Shangrao Normal College, Shangrao 334001, China)

**Abstract:** Density functional theory (DFT) calculations within the LDA framework were utilized to examine the electronic structure and tuning mechanisms of vacancy-containing Type-Ⅰ tin-based clathrates $A_8Sn_{44}\square_2$ (A = K, Rb, Cs, or mixed alkali atoms). The computational results indicate that the materials have a higher structural stability when the vacancies preferentially occupy the Wyckoff 6c crystallographic sites. The unfilled $Sn_{44}\square_2$ framework demonstrates characteristics of a p-type degenerate semiconductor, with a pseudo-bandgap of approximately 0.4 eV. Dangling-bond states induced by the

**收稿日期:** 2025−07−25;　　**修订日期:** 2025−09−24

**基金项目:** 河北省省级科研平台(培育)项目(No. XPT202105); 廊坊师范学院博士(后)科研启动项目(No. XBQ202122)

**通信作者:** 薛　冬(1982—), 男, 讲师, 研究方向为纳米热电材料第一性原理计算(E-mail: dxue@lfnu.edu.cn)

vacancies dominate the electronic behavior near the Fermi level. Upon incorporating alkali metal guest atoms, charge transfer saturates these defect states, resulting in a transition from a degenerate semiconductor to a narrow-bandgap semiconductor. All clathrate compounds analyzed conform to the RBM. The study reveals that Cs atoms, rather than K counterparts, exhibit a higher charge transfer capability, compressing Sn—Sn bond lengths to 0.276 nm. Such compression enhances bond strength and facilitates fine-tuning of lattice parameters. Boltzmann transport calculations further demonstrate anisotropic electronic transport properties. Notably, $Cs_8Sn_{44}\square_2$ exhibits a high Seebeck coefficient (about 180 $\mu V \cdot K^{-1}$) and substantial electrical conductivity under p-type doping conditions, indicating its potential for achieving a high power factor. This research elucidates the collaborative mechanism between vacancies and guest atoms, aiding researchers in designing PGEC (phonon glass-electron crystal) thermoelectric materials with low thermal conductivity and tunable bandgaps.

**Key words:** pseudo-bandgap; dangling-bond; rigid band model; charge transfer

## 0 引言

当前，全球能源短缺与空气污染问题日益严峻，开发替代传统化石燃料的清洁能源已成为研究重点[1-3]。其中，基于笼合物相（clathrate phase）的热电（thermoelectric, TE）材料能够高效地将废热转化为电能，且兼具低成本、长寿命和无污染等优势，因而备受关注[4-7]。热电转换效率通常由无量纲优值 $Z_T$ 来定量评价，即 $Z_T=TS^2\sigma/\kappa$，其中，$S$ 为塞贝克系数，$\sigma$ 和 $\kappa$ 分别为电导率和热导率，$T$ 为绝对温度。迄今为止，笼合物热电材料所能达到的最佳热电优值 $Z_T$ 为 1.35，由 Saramat 等[8] 制备的 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ n 型单晶笼合物在 900 K 时测得。近 20 年来，半导体笼合物因其独特的笼状结构（cage structure）成为研究热点[9-11]，其空心骨架可容纳碱（土）金属原子作为“振动客体（rattling guests）”，符合 Slack[12] 提出的“声子玻璃-电子晶体（phonon glass-electron crystal, PGEC）”概念，兼具玻璃的低热导率与晶体的高电输运特性。在Ⅳ族元素基笼合物中，锡基材料骨架原子质量较大导致笼体尺寸扩张，能有效降低晶格热导率，表现出优异的热电性能[13]。

本文采用第一性原理方法，研究含框架空位的Ⅰ型锡基笼合物 $A_8Sn_{44}\square_2$（A=K、Rb、Cs），计算其几何特征、结构稳定性、能带结构及电子态密度，并揭示空位对电子性能的调控机制。锡基笼合物骨架（如 $Sn_{46}$、$Sn_{136}$）通过强键合作用构筑，所有原子呈四配位 $sp^3$ 杂化构型[14]。历史上，此类结构最早见于水合物（冰）[15]。Myles 等[14] 的计算结果表明，$Sn_{46}$ 及 $Sn_{136}$ 笼合物均为半导体，其四面体配位诱导的“带隙打开（bandgap opening）”效应与硅基、锗基笼合物类似。实验合成的锡基笼合物多为含碱金属客体的化合物，而非单质晶体。其中，Zhao 等[16]的实验研究表明，在 Rb-Sn 和 K-Cs-Sn Ⅰ型笼状化合物中，每个晶胞会形成两个空位，其正确化学组成表达式应为 $Rb_8Sn_{44.6}\square_2$ 与 $K_{1.6}Cs_{6.4}Sn_{44}\square_2$。Nolas 等[17] 指出，3 种锡基化合物 $Cs_8Sn_{44}$、$Cs_8Ga_8Sn_{38}$ 和 $Cs_8Zn_4Sn_{42}$ 在立方晶系空间群 $Pm\bar{3}n$ 中形成，碱金属原子位于由呈四面体键合的 Sn 原子网络所构成的多面体空腔内。Schäfer 等[18] 进一步指出，碱金属与碱土金属的协同作用，即选择性地填充有效笼腔的策略，对于成功合成四元笼合物 $Cs_8Ba_{16}Ga_{39.7(3)}Sn_{96.3(3)}$、$Rb_{9.9(5)}Ba_{13.3(2)}Ga_{36.4(3)}Sn_{99.6(3)}$、$K_{2.0(4)}Ba_{14.0(4)}Ga_{30.4(2)}Sn_{105.6(4)}$ 起到了关键作用。

笼合物开放式骨架的独特优势在于通过客体原子调控材料性能。本研究聚焦两大核心问题：一方面揭示碱金属客体对 Sn 基笼合物电子性质的调控机制，另一方面阐明空位对性能的影响。尽管空位通常被定性归因于客体电子向骨架反键能级转移所导致的键弱化，但其微观机制尚不明确。此外，空位形成及其稳定性在很大程度上取决于构成笼合物骨架的Ⅳ族元素。具体而言，Ramachandran 等[19] 发现在 $K_{8-\delta}Ge_{44}\square_2$ 和 $Rb_{6+\gamma}Ge_{44}\square_2$ 中，每个晶胞存在两个位于魏考夫等效点系（Wyckoff）6c 位点的 Ge 空位，这与 Sn 基Ⅰ型笼合物中的发现类似。截至目前，尚未在已合成的硅基二元及多元笼合物中发现空位缺陷，即在锗基、锡基笼合物中形成的空位稳定性均高于硅基笼合物。

本研究对探索“客体-空位”协同调控具有普适意义。尽管关于 Sn 基笼合物的研究已有进展, 但针对 $A_8Sn_{44}\square_2$ 体系的报道仍较匮乏。为此, 本文系统研究 3 类材料: 含空位的单质骨架 $Sn_{44}\square_2$、二元体系 $A_8Sn_{44}\square_2$( A=K、Rb、Cs)以及三元体系 $K_2Rb_6Sn_{44}\square_2$ 与 $K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$。相关计算涵盖状态方程、晶格参数、键长、电子能带结构及热电输运等关键性质, 旨在为空位调控型 Sn 基笼合物的实验制备提供理论支撑。

## 1　计算方法

本研究基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的局域密度近似(local density approximation, LDA), 采用维也纳从头算模拟软件包[20-21]进行计算。交换关联能项通过 Ceperley-Alder(CA)泛函[22]处理, 并利用投影缀加平面波(projected augmented wave, PAW)赝势与平面波基组, 在周期性边界条件下求解自洽 Kohn-Sham 方程, 同时充分考虑晶胞固有对称性。尽管锡的半芯电子效应($4d^{10}$)较硅、锗更为显著, 但鉴于计算资源限制及单胞结构复杂性(含 52 个原子), 本研究仅显式处理锡的最外层价电子($5s^25p^2$), 以避免大幅增加计算强度。

结构优化过程按序进行, 首先采用 4×4×4 Monkhorst-Pack *k* 点网格进行布里渊区积分, 结合 PAW 赝势将能量截断设定为 400 eV。为提升效率, 采用群论方法优化原子位置, 即固定单胞体积后, 通过共轭梯度(conjugate gradient, CG)算法最小化体系总能。此过程在多个预设体积下重复自洽计算, 最终将总能-体积数据代入三阶 Birch-Murnaghan 状态方程(equation of state, EOS)[23]进行拟合, 获得绝对零度下的平衡态总能($E_0$)、平衡体积($V_0$)、体弹模量($B_0$)及其压力导数($B_0'$)。其他相关平衡结构参数、Bader 电荷分布、能带结构与电子态密度等均在能量最小化构型下评估。此外, 本研究选用 LDA 泛函, 主要基于其对Ⅳ族元素材料晶格常数预测的公认可靠性及较高的计算效率。为验证该选择的合理性, 进一步采用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof(GGA-PBE)泛函[24]对 $Cs_8Sn_{44}\square_2$ 体系进行对比计算。结果表明, PBE 泛函高估了晶格常数(1.239 nm), 显著偏离实验值(1.207 nm)[17], 而 LDA 结果(1.195 nm)与实验值吻合更好。尽管 PBE 计算得到的间接带隙(0.040 eV)小于 LDA 结果(0.123 eV), 但两种方法一致预测该体系为窄带隙半导体, 且费米能级位置、能带形状及电荷转移趋势等核心电子结构特征基本一致。这表明本研究采用 LDA 方法在合理描述结构参数的同时, 所揭示的电子结构调控规律与刚带模型(rigid band model, RBM)等物理结论是稳健的。

## 2　结果与讨论

### 2.1　$A_8Sn_{44}\square_2$ 的结构性质

由Ⅳ族元素构成的单质笼合物局域成键方式与金刚石结构相似, 但其拓扑结构因存在五元环而显著不同。笼合物骨架主要分为两类: 简单立方(simple cubic, SC)的 I 型(空间群 $Pm\bar{3}n$, 编号 223)和面心立方(face-centered cubic, FCC)的Ⅱ型(空间群 $Fd\bar{3}m$, 编号 227)。I 型、Ⅱ型纯锡笼合物 $Sn_{46}$ 与 $Sn_{136}$ 是锡的体积膨胀相, 目前仍属理论结构。一般来说, 实验合成的锡基笼合物均含客体原子[14]。早期研究始于 Gallmeier 等[25]报道的 $K_8Sn_{46}$, 其晶格常数为 1.203 nm, 通过钾锡单质在 600~700 ℃温度区间直接合成, 空间群对称性($O_h$)与 $Sn_{46}$ 相同。Zhao 等[16]的研究表明, 碱金属锡基笼合物 $K_{1.6}Cs_{6.4}Sn_{44}$、$K_8Sn_{44}$、$Rb_8Sn_{44.6}$、$Cs_8Sn_{44}$ 中普遍存在非化学计量特性, 即骨架中含两个空位。

对于 $Sn_{46}$ 框架结构引入两个空位的处理, 其可能的构型数量高达 $C_{46}^2 = 1\,035$种, 会导致较大的计算量。为简化问题, 本文仅考虑有限数量的构型, 即规定两个空位分布于框架原子晶格位置 6c、16i 和 24k 中的任意一类。还需补充说明的是, 6c 位点存在两种不等价构型。产生这两种构型的原因是, 沿着由 24 个原子构成的内部大笼 $Sn_{24}$(含有 6c 位点组成的六方环)的六重旋转轴方向观察时, 一对 6c 位点位于顶部六方环的相对两端, 而另一对 6c 位点则位于底部六方环上, 且相对于顶部环的一对位点旋转了 90°。在保证晶体周期性、排除空位随机分布的有序排列情形下, 两个空位要么分别占据顶部与底部的六方环(一个空位在顶部, 一个空位在底部), 要么均位于同一六方环内。将前者这种

空位选择记为模型Ⅰ，后者记为模型Ⅱ，写作6c(Ⅰ)、6c(Ⅱ)。表1列出了不同空位分布构型条件下$A_8Sn_{44}\square_2$(A=K、Rb)体系的能量计算结果，其中最后一列为两种材料中每种构型LDA总能(每单胞)相对于第一行构型总能的差值($\Delta E$)。

**表1　笼合物$A_8Sn_{44}\square_2$(A=K、Rb)的LDA总能与对称位点(6c、16i、24k)空位占据数量的关系**

Table 1 LDA total energy of $A_8Sn_{44}\square_2$ (A=K, Rb) vs. vacancy occupancy at symmetry sites (6c, 16i, 24k)

| 材料 | 空位分布 | | | | $\Delta E$/meV |
|---|---|---|---|---|---|
| | 6c(Ⅰ) | 6c(Ⅱ) | 16i | 24k | |
| $K_8Sn_{44}\square_2$ | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 2 | 979 |
| | 0 | 0 | 2 | 0 | 1364 |
| | 0 | 2 | 0 | 0 | 1517 |
| $Rb_8Sn_{44}\square_2$ | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 2 | 993 |
| | 0 | 0 | 2 | 0 | 1313 |
| | 0 | 2 | 0 | 0 | 1526 |

计算结果表明，能量最低构型($\Delta E$=0)对应空位完全占据6c(Ⅰ)晶位，同时证实该构型具有最优的稳定性。此理论预测与Zhao等[16]、Nolas等[17]的X射线精修实验结果一致，即在$K_{1.6}Cs_{6.4}Sn_{44}\square_2$、$K_8Sn_{44}\square_2$及$Rb_8Sn_{44.6}\square_2$中，空位均定位于6c位点。基于此，后续对$Sn_{44}\square_2$及$A_8Sn_{44}\square_2$(A=K、Rb、Cs及混合碱金属原子)体系的能带与态密度计算均默认采用6c(Ⅰ)空位构型。表2汇总了各笼合物的晶格常数、最短Sn—Sn键长及体弹模量(括号内为实验值[16-17, 26-27])。

所有笼合物均表现出典型的$sp^3$共价键特性，其中$K_8Sn_{44}\square_2$的最短Sn—Sn键长为0.277 nm，与实验值0.279 nm[26]相比，偏差仅为0.7%，吻合良好。值得注意的是，$Cs_8Sn_{44}\square_2$相较于$K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$表现出显著的结构收缩：晶格常数从1.196 nm减小至1.195 nm，最短Sn—Sn键长从0.279 nm缩短至0.276 nm(收缩率为1.1%)。键长的缩短表明Sn—Sn键强度增强，这与$Cs_8Sn_{44}\square_2$的体弹模量(36.378 GPa)较$K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$(35.395 GPa)提高2.8%的结果一致。这一现象源于客体原子的电子转移程度差异(详见2.3节讨论)。总体而言，LDA

**表2　含空位碱金属掺杂笼合物的晶格常数、最短Sn—Sn键长及体弹模量(括号内为文献[16–17, 26–27]的实验结果)**

Table 2 Lattice constant, the nearest Sn—Sn bond length, and bulk modulus of vacancy-containing alkaline metal doped clathrates (values in parentheses represent experimental results from Ref. [16-17, 26-27])

| 材料 | 晶格常数/nm | 最短Sn—Sn键长/nm | 体弹模量$B_0$/GPa |
|---|---|---|---|
| $K_8Sn_{44}\square_2$ | 1.191(1.203) | 0.277(0.279) | 34.505 |
| $K_2Rb_6Sn_{44}\square_2$ | 1.193 | 0.278 | 34.587 |
| $Rb_8Sn_{44}\square_2$ | 1.194(1.205) | 0.277 | 34.208 |
| $K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$ | 1.196(1.205) | 0.279 | 35.395 |
| $Cs_8Sn_{44}\square_2$ | 1.195(1.207) | 0.276(0.271) | 36.378 |

计算略微低估了晶格参数(偏差约1%)，但仍能可靠地反映结构演变趋势。

本研究重点关注每晶胞含两个空位(化学计量为$\square_2$)的实验常见情况。计算与实验数据[16, 19]均表明，在此空位含量下，空位优先有序占据Wyckoff 6c(Ⅰ)位点为最稳定的构型。尽管更高空位含量下的缺陷有序化或短程关联是值得进一步探索的方向，但在当前$A_8Sn_{44}\square_2$体系中未发现空位与特定碱金属客体原子(如K与Cs)之间存在显著的短程有序作用，不同位点间的电荷差异主要源于其局部配位环境的非等效性。上述结果表明，空位优先占据6c位点的行为在锡基及锗基Ⅰ型笼合物中具有一定的普适性。

### 2.2　二元笼合物$A_8Sn_{44}\square_2$(A=K、Rb、Cs)的能带结构及态密度分析

为了更深入地理解含空位二元笼合物$A_8Sn_{44}\square_2$(A=K、Rb、Cs)禁带附近的能带结构，并便于与其他材料进行定量比较，将能量零点设定在费米能级处，如图1中横向虚线所示。图1纵坐标表示能量$E$与费米能级$E_F$的差值，下方为倒格子空间布里渊区内的高对称路径点。可以看出，纯锡骨架$Sn_{44}\square_2$的费米能级位于价带顶下方0.67 eV处，且体系存在约0.4 eV的赝带隙，表明其呈现p型简并半导体特性。这一特性源于空位诱导的悬挂键态，即两个空位产生8个未饱和键，其电子态分布于费米能级至价带顶区间(图1(a)，导致空穴主导导电

行为。引入碱金属客体后, 费米能级上移进入禁带, 材料转变为窄带隙半导体, 带隙值分别为 0.039 eV($K_8Sn_{44}\square_2$)和 0.074 eV($Rb_8Sn_{44}\square_2$)。价带顶与导带底附近的能带形态与母体骨架保持高度一致(图 1(b)、(c)), 证实了 RBM 的成立, 即客体掺杂仅引起骨架能带的刚性移动(费米能级位移与带隙缩减)。这一现象符合 Zintl-Klemm 规则[27], 即碱金属价电子填充悬挂键实现电中性, 其本质是价带向高能方向移动导致带隙压缩(图 2)。

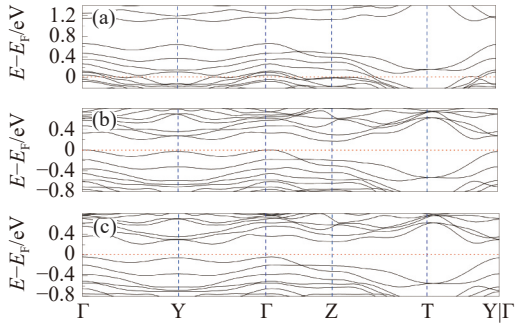



图 1　电子能带结构。(a) $Sn_{44}\square_2$; (b) $K_8Sn_{44}\square_2$; (c) $Rb_8Sn_{44}\square_2$

Fig. 1 Electronic band structures. (a) $Sn_{44}\square_2$; (b) $K_8Sn_{44}\square_2$; (c) $Rb_8Sn_{44}\square_2$

图 2 展示了 $Sn_{44}\square_2$ 与 $A_8Sn_{44}\square_2$(A=K、Rb)的电子态密度(electronic density of states, EDOS)曲线, 其中, 纵轴表示态密度值, 横轴表示能量相对于费米能级的偏移($E-E_F$)。通过对比可以发现, $K_8Sn_{44}\square_2$ 与 $Rb_8Sn_{44}\square_2$ 的总电子态密度(total electronic density of states, TEDOS)形态在−3.6~2.0 eV 能量范围内高度相似, 且价带顶与导带底区域主要由 Sn 的 p 轨道贡献。相较于母体骨架 $Sn_{44}\square_2$(图 2(a)), 引入碱金属客体后, 过剩价电子占据费米能级右侧约 0.7 eV 区间的空位诱导悬挂键态, 通过重构费米能级附近的电子分布, 驱动材料从 p 型简并半导体转变为窄带隙半导体(图 2(b)、(c))。

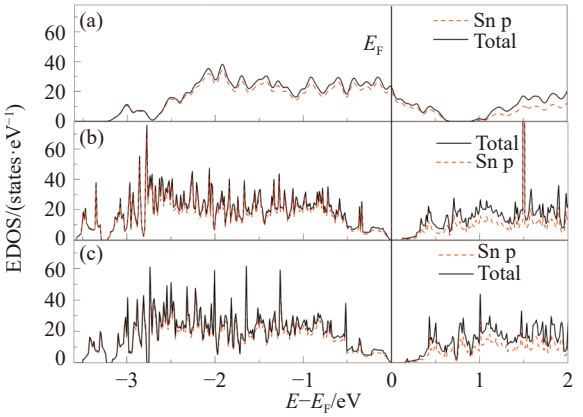



图 2　总电子态密度及分波电子态密度(partial electronic density of states, PEDOS)。(a) $Sn_{44}\square_2$; (b) $K_8Sn_{44}\square_2$; (c) $Rb_8Sn_{44}\square_2$

Fig. 2 TEDOS and partial electronic density of states (PEDOS). (a) $Sn_{44}\square_2$; (b) $K_8Sn_{44}\square_2$; (c) $Rb_8Sn_{44}\square_2$

### 2.3　三元笼合物 $K_2B_6Sn_{44}\square_2$(B=Rb、Cs)的能带结构及态密度分析

图 3 展示了三元含空位笼合物 $K_2B_6Sn_{44}\square_2$(B=Rb、Cs)的能带结构。与 $Rb_8Sn_{44}\square_2$ 相比, $K_2Rb_6Sn_{44}\square_2$ 将小笼($Sn_{20}$)中的钾原子替换为铷原子, 能带形态与母体 $Sn_{44}\square_2$ 保持高度一致, 表明 RBM 仍然适用。两种材料均为窄带隙半导体, 带隙值分别为 0.078 eV($K_2Rb_6Sn_{44}\square_2$)和 0.121 eV($K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$)。根据 Zintl-Klemm 规则, 碱金属施主电子占据悬挂键能级, 使费米能级进入禁带并压缩带隙。尽管空位导致对称性降低(从 $O_h$ 转变为 $C_{2v}$), 同时伴随空间群变化($Pm\bar{3}n \rightarrow Ama2$), 但 RBM 在 4 类碱金属掺杂体系(包括二元和三元体系)中仍然有效。

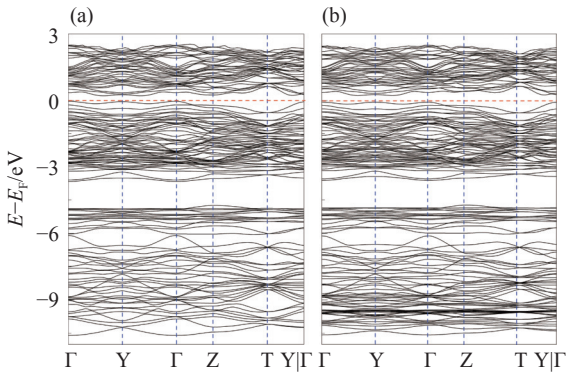



图 3　电子能带结构。(a)$K_2Rb_6Sn_{44}\square_2$; (b)$K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$

Fig. 3 Electronic band structures. (a) $K_2Rb_6Sn_{44}\square_2$; (b) $K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$

图 4 展示了 $K_2Rb_6Sn_{44}\square_2$ 与 $K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$ 的 EDOS 曲线。在能量范围−9~3 eV 内, 态密度可分为 3 个特征区域: 价带 s 区(深能级: −9~−4 eV)、价带 sp 杂化区(−3~0 eV)以及导带 p 区(0~3 eV)。在 sp 杂化区(价带主体部分), 框架原子的 p 轨道贡献占比超过 90%; 在导带底附近(0.1~1.0 eV), 同样以 p 轨道态为主。值得注意的是, 当大笼($Sn_{24}$)

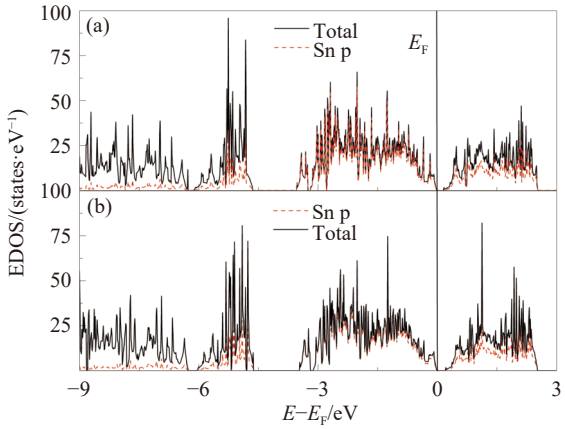



图 4　TEDOS 及 PEDOS。(a)$K_2Rb_6Sn_{44}\square_2$; (b)$K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$

Fig. 4　TEDOS and PEDOS. (a) $K_2Rb_6Sn_{44}\square_2$; (b) $K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$

中的客体原子由 Rb 替换为 Cs 后，总态密度的形态与峰位基本保持不变，这表明在 $K_2Rb_6Sn_{44}\square_2$ 中，客体元素的差异对电子结构的影响较小。

前文已指出，相比于 $Cs_8Sn_{44}\square_2$，三元笼合物 $K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$ 中最短 Sn—Sn 共价键的强度有所减弱。这主要归因于小笼中 K 原子对 Cs 原子的替换，导致客体原子向框架(特别是空位相关的悬挂键态)的电荷转移程度降低(定量分析如表 3 所示)。基于电荷密度网格的快速 Bader 电荷计算分析方法[28-31]表明，占据 2a 晶位的客体原子向锡骨架空位缺陷态发生了显著的电荷转移，且该转移可被定量表征。具体而言，$K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$ 中 K1 和 K2 的表观电荷(即化合价)分别为+0.44 和+0.34，相较于 $Cs_8Sn_{44}\square_2$ 中处于相同晶位的 Cs 原子的表观电荷(+0.70 和+0.64)降低了 37%~47%，表明其转移电荷量减少了约 1/3~1/2。进一步计算单胞内所有客体碱金属原子的 Bader 电荷总和，$K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$ 为 +4.08，而 $Cs_8Sn_{44}\square_2$ 为 +4.82。这清晰地表明，$Cs_8Sn_{44}\square_2$ 中 Cs 原子向框架的电荷转移程度显著高于 $K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$ 中混合客体原子(K/Cs)的转移程度。更强的电荷转移意味着 $Cs_8Sn_{44}\square_2$ 中的 Cs 外层电子能更有效地填充框架空位悬挂键态，形成更多的局域化电子对。这一过程有助于更有效地填充空位缺陷态，减轻此类拓扑缺陷对晶体整体结构的负面影响，从而提升结构的稳定性(表现为更高的体弹模量)。这种缺陷的有效稳定化间接增强了平均 Sn—Sn 共价键的强度，并促使晶体结构更为致密。因此，$Cs_8Sn_{44}\square_2$ 的总体积呈现出微弱的减小趋势。上述键合强度、结构致密性及电荷转移程度分析表明，$Cs_8Sn_{44}\square_2$ 中 Cs 原子与锡骨架间的相互作用强于 $K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$ 中客体原子与骨架间的相互作用。

**表 3　$K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$ 与 $Cs_8Sn_{44}\square_2$ 的原子分数坐标与 Bader 电荷(化合价)**

Table 3　Fractional atomic coordinates and Bader charges (valence) for $K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$ and $Cs_8Sn_{44}\square_2$

| $K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$ | | | $Cs_8Sn_{44}\square_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 原子 | 原子分数坐标 | Bader电荷(化合价) | 原子 | 原子分数坐标 | Bader电荷(化合价) |
| K1(2a) | (0.997, 0, 0.998) | +0.44 | Cs1(2a) | (0.998, 0, 0.999) | +0.70 |
| K2(2a) | (0.502, 0.5, 0.503) | +0.34 | Cs2(2a) | (0.501, 0.5, 0.502) | +0.64 |
| Cs1(6d) | (0.998, 0.5, 0.245) | +0.58 | Cs1(6d) | (0.998, 0.5, 0.245) | +0.58 |
| Cs2(6d) | (0.997, 0.5, 0.755) | +0.66 | Cs2(6d) | (0.997, 0.5, 0.755) | +0.70 |
| Cs3(6d) | (0.255, 0, 0.502) | +0.65 | Cs3(6d) | (0.255, 0, 0.502) | +0.67 |
| Cs4(6d) | (0.502, 0.25, 0.998) | +0.42 | Cs4(6d) | (0.502, 0.25, 0.998) | +0.33 |
| Cs5(6d) | (0.502, 0.75, 0.998) | +0.42 | Cs5(6d) | (0.502, 0.75, 0.998) | +0.33 |
| Cs6(6d) | (0.745, 0, 0.503) | +0.57 | Cs6(6d) | (0.745, 0, 0.503) | +0.87 |

值得注意的是，不同 Cs(6d) 位点 Bader 电荷的显著差异(+0.33~+0.87)主要源于其局部配位环境的非等效性。电荷转移程度对 Sn 原子周围的局部键长和几何构型高度敏感，这种电荷分布的各向异性是 I 型笼合物晶体结构的固有特性，这与已有研究[27]所得的结论相一致。

### 2.4　热电输运性质与各向异性探讨

为评估 $A_8Sn_{44}\square_2$ 体系的热电应用潜力，基于优化后的电子结构，采用玻尔兹曼输运理论(BoltzTraP2 程序[32])系统计算其电子输运性质。结果表明，材料表现出显著的各向异性特征以及从 p 型到 n 型导电的可调性，为实验研究提供了明

确的理论指导。图 5 展示了在 50~350 K 温度范围内 $Cs_8Sn_{44}\square_2$ 与 $K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$的塞贝克系数($S$)的 $xx$ 分量随 $\mu$–$E_F$ 的变化曲线。其中, $\mu$ 为化学势, Ha 为哈特里能量单位, 1 Ha ≈ 27.21 eV。可以看出, 所有体系在费米能级($\mu$–$E_F$ = 0)附近均呈现尖锐且符号相反的峰值。在 $\mu$–$E_F$ < 0 的区域(p 型掺杂区)$S_{xx}$ 表现为较大的正值, 而在 $\mu$–$E_F$ > 0 的区域(n 型掺杂区), $S_{xx}$ 则表现为较大的负值, 体现了通过掺杂实现 p 型或 n 型导电的可行性。值得注意的是, 随着温度升高, 塞贝克系数的峰值绝对值先增大(50~150 K), 后减小(150~350 K)。这一非单调变化行为与载流子-声子散射随温度加剧的效应相关。对比两种材料, 其 $S_{xx}$ 曲线的高度相似性表明, 将十二面体构造的小笼中的 Cs 完全替换为 K, 对体系的电子输运行为影响较小, 这与前述二者电子结构相似的计算结论一致。

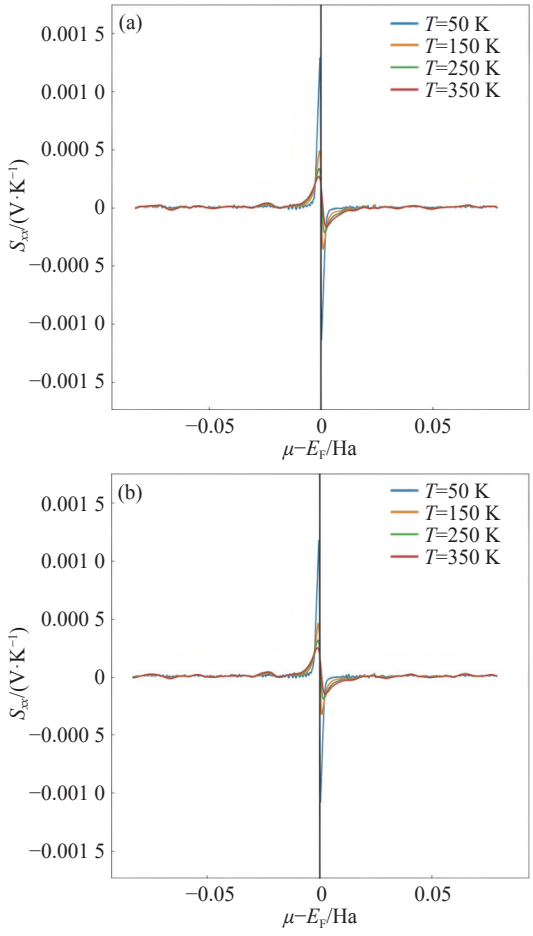



图 5　不同温度下 $S_{xx}$ 随化学势($\mu$–$E_F$)的函数变化曲线。(a)$Cs_8Sn_{44}\square_2$; (b)$K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$

Fig. 5 Curves of $S_{xx}$ as a function of chemical potential ($\mu$–$E_F$) at different temperatures. (a) $Cs_8Sn_{44}\square_2$; (b) $K_2Cs_6Sn_{44}\square_2$

更深入的分析表明, 该系列材料表现出显著的各向异性输运特性。如图 6 所示, 在固定化学势($\mu$–$E_F$ = −0.201 72 Ha, 对应于 p 型掺杂)条件下, $Cs_8Sn_{44}\square_2$ 的塞贝克系数 $S_{xx}$ 与 $S_{zz}$ 分量随温度的变化趋势几乎完全一致, 而 $S_{yy}$ 分量则表现出明显不同的行为。$S_{xx}/S_{zz}$ 在 350 K 附近达到峰值后略有下降, 而 $S_{yy}$ 则在整个 50~400 K 温区内持续单调递增。这种各向异性同样体现在电导率与弛豫时间的比值($\sigma/\tau_0$)以及电子热导率与弛豫时间的比值($\kappa_e/\tau_0$)等参数上: $\sigma_{yy}/\tau_0$ 和 $\kappa_{e,yy}/\tau_0$ 的数值均比 $\sigma_{xx}/\tau_0$ 和 $\kappa_{e,xx}/\tau_0$ 高出一个数量级, 但其随温度的变化趋势更为复杂。这表明材料的导电和导热性能强烈依赖晶格方向, 其中 $yy$ 方向(可能对应于某一特定晶向)是主导电输运的主要通道。

综合而言, $Cs_8Sn_{44}\square_2$ 展现出优异的热电性能

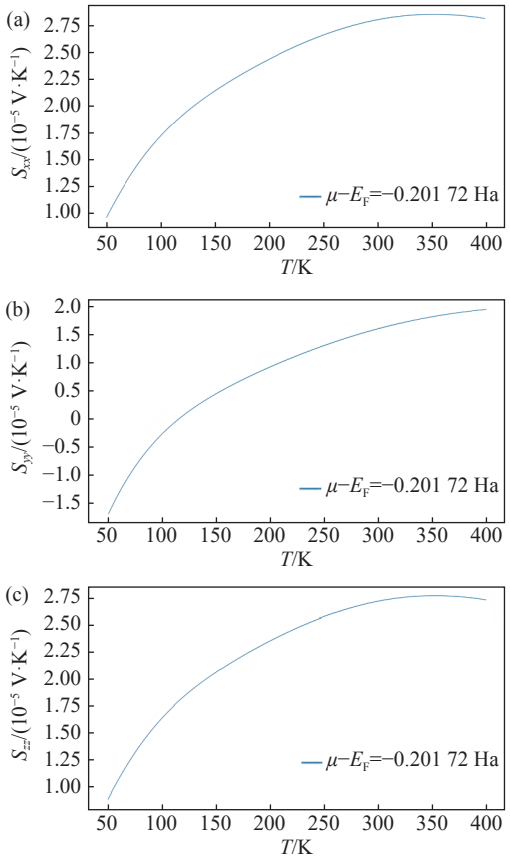



图 6　材料 $Cs_8Sn_{44}\square_2$ 在固定化学势下塞贝克系数各分量随温度的变化曲线。(a)$S_{xx}$; (b)$S_{yy}$; (c)$S_{zz}$

Fig. 6 Temperature-dependent curves of the Seebeck coefficient components for $Cs_8Sn_{44}\square_2$ at a fixed chemical potential. (a) $S_{xx}$; (b) $S_{yy}$; (c) $S_{zz}$

潜力：适中的带隙确保了较高的塞贝克系数；显著的各向异性表明通过制备择优取向材料可进一步优化电导率；其独特的笼状结构为实现空位散射和客体原子振动效应（rattling effect）提供了条件，有望显著降低晶格热导率。尽管 K 部分替代 Cs 对电子输运性质的影响有限，但 $Cs_8Sn_{44}□_2$ 因其更强的电荷转移能力和更致密的结构，在实现更高功率因子（$S^2\sigma$）方面具有显著优势。本研究从电子输运角度验证了该类材料，特别是 Cs 掺杂的锡基笼合物，是极具潜力的热电材料候选体系。后续实验可重点关注 p 型掺杂，以利用材料的高正值塞贝克系数，并测量其各向异性热导率，从而最终评估 $Z_T$ 值。

## 3 结论

本文基于 LDA 系统研究了含空位Ⅰ型锡基笼合物 $A_8Sn_{44}□_2$（A=K、Rb、Cs 以及 K/Rb、K/Cs 混合体系）的结构与电子性质。研究表明，空位稳定占据 Wyckoff 6c（Ⅰ）晶格位点，其能量最低构型（$\Delta E$=0）与实验结果一致，显著提升了结构稳定性。其中，$Cs_8Sn_{44}□_2$ 的体弹模量高达 36.378 GPa。未填充碱金属的骨架 $Sn_{44}□_2$ 表现为 p 型简并半导体特性（赝带隙约为 0.4 eV），空位诱导的悬挂键态分布于费米能级附近。引入碱金属客体原子后，通过电荷转移机制填充悬挂键态（例如，$Cs_8Sn_{44}□_2$ 中客体原子的 Bader 表观电荷总量，即总化合价达+4.82），费米能级被推入禁带，材料均转变为窄带隙半导体（带隙范围：$K_8Sn_{44}□_2$ 0.039 eV → $K_2Cs_6Sn_{44}□_2$ 0.121 eV），且所有体系均符合 RBM。值得注意的是，Cs 客体原子表现出显著的电荷转移能力，使 $Cs_8Sn_{44}□_2$ 的最短 Sn—Sn 键长缩减至 0.276 nm（较 $K_2Cs_6Sn_{44}□_2$ 减小 1.1%），晶格微弱收缩且键强度显著增强，这与电荷转移提升缺陷饱和度的机制直接相关。

同时，热电输运性质计算揭示了体系显著的各向异性特征，并表明通过 p 型掺杂可同时实现高塞贝克系数与电导率。结合其潜在的低晶格热导率，$Cs_8Sn_{44}□_2$ 被预测为具有高热电优值（$Z_T$）的候选材料。此外，本研究还揭示了空位与碱金属的协同调控作用，即通过选择高电负性客体原子（如 Cs）可精细调节带隙（0.039 eV → 0.121 eV）并优化键合强度，为设计 PGEC 型低热导率锡基热电材料提供了新思路。

**参考文献：**


[1] Cai Yuxuan, Loi E H, Tung C L, et al. Clean energy development and low-carbon transition in China's power industry[J]. Frontiers in Environmental Science, 2025, 12: 1525047.

[2] Zahoor Z, Khan I, Hou Fujun. Clean energy investment and financial development as determinants of environment and sustainable economic growth: evidence from China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(11): 16006-16016.

[3] Singh R, Dogra S, Dixit S, et al. Advancements in thermoelectric materials for efficient waste heat recovery and renewable energy generation[J]. Hybrid Advances, 2024, 5: 100176.

[4] Xue Dong, Myles C W. Electronic property and negative thermal expansion behavior of $Si_{136-x}Ge_x$ ($x$=8, 32, 40, 104) clathrate solid solution from first principles[J]. Nanomaterials, 2019, 9(6): 851.

[5] Zahid H, Xue Dong, Myles C W. First principles study of the vibrational and thermal properties of Sn-based type II clathrates, $Cs_xSn_{136}$ ($0 \leqslant x \leqslant 24$) and $Rb_{24}Ga_{24}Sn_{112}$[J]. Inorganics, 2019, 7(6): 74.

[6] Prokofiev A, Sidorenko A, Hradil K, et al. Thermopower enhancement by encapsulating cerium in clathrate cages[J]. Nature Materials, 2013, 12: 1096-1101.

[7] Kleinke H. New bulk materials for thermoelectric power generation: clathrates and complex antimonides[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 604-611.

[8] Saramat A, Svensson G, Palmqvist A E C, et al. Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(2): 023708.

[9] Ramachandran G K, Dong Jianjun, Diefenbacher J, et al. Synthesis and X-ray characterization of silicon clathrates[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 145(2): 716-730.

[10] Bobev S, Sevov S C. Clathrates of group 14 with alkali metals: an exploration[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 153(1): 92-105.

[11] Xue Dong, Deng Yanbin, Myles C W. Probing the mechanism of guest-framework bonding interactions through a first-principles study on the structural and electronic

properties of type-II clathrate $A_xSi_{136}$ (A=Na, K, Rb; $0\leqslant x\leqslant 24$) under pressure[J]. RSC Advances, 2024, 14: 20220-20229.

[12] Slack G A. CRC Handbook of thermoelectrics[M]. Boca Raton: CRC Press, 1995.

[13] Suekuni K, Takasu Y, Hasegawa T, et al. Off-center rattling modes and glasslike thermal conductivity in the type-I clathrate $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$[J]. Physical Review B, 2010, 81(20): 205207.

[14] Myles C W, Dong Jianjun, Sankey O F. Structural and electronic properties of tin clathrate materials[J]. Physical Review B, 2001, 64(16): 165202.

[15] Pauling L, Marsh R E. The structure of chlorine hydrate[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1952, 38(2): 112-118.

[16] Zhao Jingtai, Corbett J D. Zintl phases in alkali-metal-tin systems: $K_8Sn_{25}$ with condensed pentagonal dodecahedra of tin. Two A8Sn44 phases with a defect clathrate structure[J]. Inorganic Chemistry, 1994, 33(25): 5721-5726.

[17] Nolas G S, Chakoumakos B C, Mahieu B, et al. Structural characterization and thermal conductivity of type-I tin clathrates[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(7): 1947-1953.

[18] Schäfer M C, Bobev S. Tin clathrates with the type II structure[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(5): 1696-1699.

[19] Ramachandran G K, McMillan P F, Dong Jianjun, et al. $K_{7.62(1)}Si_{46}$ and $Rb_{6.15(2)}Si_{46}$: Two structure I clathrates with fully occupied framework sites[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 154(2): 626-634.

[20] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1): 15-50.

[21] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-11186.

[22] Ceperley D M, Alder B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method[J]. Physical Review Letters, 1980, 45(7): 566-569.

[23] Birch F. Elasticity and constitution of the Earth's interior[J]. Journal of Geophysical Research, 1952, 57(2): 227-286.

[24] Wan Zhongyu, Wang Quande, Liu Dongchang, et al. Effectively improving the accuracy of PBE functional in calculating the solid band gap via machine learning[J]. Computational Materials Science, 2021, 198: 110699.

[25] Gallmeier J, Schäfer H, Weiss A. Notizen: eine Käfigstruktur als gemeinsames bauprinzip der verbindungen $K_8E_{46}$ ($E$=Si, Ge, Sn)[J]. Zeitschrift für Naturforschung B, 1969, 24(6): 665-671.

[26] Nolas G S. The physics and chemistry of inorganic clathrates[M]. Berlin: Springer, 2014.

[27] Baitinger M, Böhme B, Wagner F R, et al. Zintl defects in intermetallic clathrates[J]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2020, 646(14): 1034-1041.

[28] Tang W, Sanville E, Henkelman G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(8): 084204.

[29] Sanville E, Kenny S D, Smith R, et al. Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation[J]. Journal of Computational Chemistry, 2007, 28(5): 899-908.

[30] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density[J]. Computational Materials Science, 2006, 36(3): 354-360.

[31] Yu Min, Trinkle D R. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration[J]. The Journal of Chemical Physics, 2011, 134(6): 064111.

[32] Madsen G K H, Carrete J, Verstraete M J. BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients[J]. Computer Physics Communications, 2018, 231: 140-145.