

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Чернышова Евгения Валерьевна

Термоэлектрические свойства скуттерудитов р-типа, полученных методом
механохимического синтеза

Шифр и наименование научной специальности

1.3.11 Физика полупроводников

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

Ховайло Владимир Васильевич

Москва – 2025

Содержание

Введение	5
ГЛАВА 1. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ, УСТРОЙСТВА ГЕНЕРАЦИИ ЭНЕРГИИ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	12
1.1 Термоэлектрические явления	12
1.2 Устройство ТЭГ	20
1.3 Области применения ТЭ устройства	20
1.4 Материалы, используемые в ТЭ устройствах	21
1.4.1 Традиционные ТЭ материалы	21
1.4.2 Новые ТЭ материалы	22
1.4.3 Применение ТЭГ на основе скуттерудитов	30
1.5 Эффективность ТЭГ и ограничения	31
1.6 Стратегии повышения эффективности устройств	33
1.6.1 Изменение конструкции ТЭГ	33
1.6.2 Повышения zT материалов	36
1.6.3 Стратегии повышения zT в скуттерудитах	46
1.7 Механические свойства скуттерудитов	48
1.8 Магнитные свойства скуттерудитов	49
1.9 Методы синтеза скуттерудитов	51
1.9.1 Традиционные методы синтеза	52
1.9.2 Альтернативные методы синтеза	56
Выводы по главе 1	58
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА И МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СКУТТЕРУДИТОВ Р-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ	59
2.1. Синтез твердых растворов однозаполненных скуттерудитов	59
2.1.1 Механохимический синтез однозаполненных скуттерудитов	59
2.1.2 Искровое плазменное спекание однозаполненных скуттерудитов	64
2.2. Синтез твердых растворов двухзаполненных скуттерудитов	65

2.2.1 Механохимический синтез двухзаполненных скуттерудитов	65
2.2.2 Реакционное искровое плазменное спекание	65
2.3 Отжиг скуттерудитов в трубчатой печи	66
2.4 Анализ стабильности	67
2.5 Структурный и элементный анализ	68
2.5.1 Анализ порошка скуттерудитов	68
2.5.2 Анализ поверхности и изломов	68
2.6. Методики исследования термоэлектрических свойств скуттерудитов	69
2.6.1 Измерение электрофизических параметров	69
2.6.2 Измерение теплопроводности	69
2.6.3 Измерение концентрации носителей заряда и подвижности	70
2.7 Методика первопринципных расчетов	71
2.8 Методика исследования механических свойств	76
2.9 Исследование магнитных свойств скуттерудитов	77
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОДНОЗАПОЛНЕННЫХ СКУТТЕРУДИТОВ	78
3.1 Поиск параметров механохимического синтеза	78
3.2 Подбор параметров консолидации порошков однозаполненных скуттерудитов	81
3.3 Исследование термоэлектрических свойств однозаполненных скуттерудитов	84
3.3.1 Электрофизические параметры однозаполненных скуттерудитов	84
3.3.2 Теплофизические параметры однозаполненных скуттерудитов	90
3.3.3 Термоэлектрическая эффективность однозаполненных скуттерудитов	91
3.4 Механические свойства однозаполненных скуттерудитов	92
3.4.1 Испытание на сжатие однозаполненных скуттерудитов	93
3.4.2 Измерение микротвердости однозаполненных скуттерудитов	94
3.5 Магнитные свойства однозаполненных скуттерудитов	96
Выводы по главе 3	99

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ, ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДВУХЗАПОЛНЕННЫХ СКУТТЕРУДИТОВ	102
4.1 Влияние параметров механохимического синтеза на фазовый состав	102
4.2 Реакционное искровое плазменное спекание	104
4.3 Исследование термоэлектрических свойств двухзаполненных скуттерудитов	106
4.3.1 Электрофизические параметры двухзаполненных скуттерудитов	106
4.3.2 Теплофизические параметры двухзаполненных скуттерудитов	107
4.3.3 Термоэлектрическая эффективность двухзаполненных скуттерудитов	108
4.4 Механические свойства двухзаполненных скуттерудитов	109
4.4.1 Испытание на сжатие двухзаполненных скуттерудитов	109
4.4.2 Измерение микротвердости двухзаполненных скуттерудитов	110
4.5 Магнитные свойства двухзаполненных скуттерудитов	111
Выводы по главе 4	112
Заключение	114
Список литературы	115

Введение

Термоэлектрические материалы (ТЭМ) занимают важное место в современных энергетических технологиях, обеспечивая прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и находя применение в системах охлаждения, рекуперации отработанного тепла и автономных источниках питания [1]. Часто утверждается, что коэффициент мощности $PF = \sigma S^2$, где σ – электропроводность, а S – коэффициент Зеебека, показывает, насколько эффективно будет преобразование тепла в электричество в материале. Тем не менее, термоэлектрическая добротность $zT = PF \cdot T / \kappa$ определяется не только физическими свойствами из уравнения PF , но и общей теплопроводностью $\kappa = \kappa_e + \kappa_{lat}$, где κ_e – электронная теплопроводность, а κ_{lat} – теплопроводность решетки.

Достижение высоких значений zT требует одновременной оптимизации электронного транспорта и минимизации теплопроводности, что представляет собой сложную научно-техническую задачу из-за взаимосвязанности этих параметров. Так, повышение коэффициента Зеебека часто сопровождается снижением электропроводности, что ограничивает рост PF , в то время как уменьшение κ_{lat} посредством структурной инженерии может негативно влиять на электронные свойства [2–4]. Несмотря на эти противоречия, прогресс в области наноструктурирования позволил достичь значений $zT \sim 2$ за счет квантового ограничения и энергетической фильтрации, усиливающих S , а также рассеяния фононов на границах наноразмерных неоднородностей, снижающих κ_{lat} [5–8].

Значительный вклад в развитие ТЭМ внесла концепция «фононного стекла – электронного кристалла», реализованная в заполненных скуттерудитах, где ковалентный каркас обеспечивает высокую электропроводность, а атомы-«раттлеры» в пустотах подавляют решеточную теплопроводность без ухудшения электронных характеристик [9]. Введение вторичной фазы в матричные скуттерудиты дополнительно снизило теплопроводность [10–12]. Для достижения высокой эффективности недавние исследования [13,14] были сосредоточены на разработке и производстве сегментированных термопар для увеличения температурного диапазона при сохранении высокого значения zT . Но стало проблемой то, что различные коэффициенты теплового расширения разных типов материалов, уложенных друг на друга, а также химическая стабильность могут снизить эффективность генератора и привести к выходу устройства из строя. Одним из решений этой проблемы является производство композитных термоэлектрических материалов и актуальным становится вопрос изучения механических свойств ТЭМ.

Классический синтез скуттерудитов, включающий плавление и твердофазные реакции, характеризуется высокой энергоемкостью и значительными временными затратами [15,16]. В качестве альтернативы метод высокоэнергетического механического помола не только

сокращает продолжительность процесса, но и приводит к образованию метастабильных фаз с повышенной структурной дефектностью. Такие дефекты, возникающие при механохимическом синтезе, играют ключевую роль в оптимизации термоэлектрических свойств полупроводников *p*-типа, так как способствуют увеличению концентрации дырочных носителей заряда. Критически важно исследовать взаимосвязь между фазовым составом, микроструктурой материала (размер зерен, границы фаз, наличием пор) и его функциональными свойствами, такими как коэффициент Зеебека, электропроводность, теплопроводность и механические свойства. Это позволяет целенаправленно модифицировать синтез, создавая материалы, где структурные особенности работают синергетически, усиливая общую термоэлектрическую эффективность.

Исследования, представленные в диссертационной работе, выполнены в рамках реализации следующих проектов:

1. Фундаментальные и поисковые научные исследования, поддержанные российским научным фондом, грант № 19-79-10282 «Физико-химические основы сверхбыстрого получения термоэлектрических материалов» (2019-2024 гг.);
2. Фундаментальные и поисковые научные исследования, поддержанные российским научным фондом, грант № 22-79-10278 «Разработка научных основ для развития ресурсосберегающей технологии получения высокотемпературных оксидных термоэлектриков методом самораспространяющегося скоростного синтеза из реакционных растворов и аэрозолей» (2022-2025 гг.);
3. Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ (тема “FZUU-2023-0001”).

Целью работы является установление взаимосвязей между фазовым составом, микроструктурой и типом допирования скуттерудитов *p*-типа состава $\text{LnFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Yb}$) и их термоэлектрическими характеристиками.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтезировать и аттестовать серию образцов скуттерудитов *p*-типа состава $\text{LnFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Yb}$, с варьируемыми параметрами синтеза для целенаправленного изменения фазового состава, микроструктуры.
2. Провести измерения термоэлектрических свойств синтезированных образцов в диапазоне рабочих температур.
3. Выявить влияние типа лантаноида ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Yb}$) на фазовый состав, микроструктуру, уровень допирования и, как следствие, на термоэлектрические характеристики при фиксированных параметрах синтеза.
4. Установить количественные и качественные взаимосвязи между: фазовым составом, микроструктурой, термоэлектрическими характеристиками и механическими свойствами.

5. Провести расчеты электронной структуры для $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ методами теории функционала плотности для интерпретации экспериментально наблюдаемых зависимостей коэффициента Зеебека (S) и электропроводности (σ) от состава и концентрации носителей заряда.

Научная новизна:

1. Однофазные порошковые образцы заполненного скуттерудита p -типа $\text{LnFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ успешно синтезированы методом механического легирования за время ≤ 60 минут.
2. Разработан новый метод синтеза спеченных образцов двухзаполненного скуттерудита $\text{Yb}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$, основанный на механохимической активации с последующим реакционным искровым плазменным спеканием (РИПС).
3. Впервые проведены исследования термоэлектрических свойств образцов скуттерудитов составов $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ и $\text{Yb}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$, полученных методом механохимического синтеза с последующим ИПС/РИПС. Установлены зависимости между транспортными характеристиками образцов и их микроструктурой и содержанием вторичных фаз $(\text{Fe}, \text{Co})\text{Sb}_2$ и Sb .
4. Впервые исследованы механические свойства образцов скуттерудитов составов $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ и $\text{Yb}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$, полученных методом механохимического синтеза с последующим ИПС/РИПС. Сравнительный анализ значений предела прочности на сжатие и твердости выявил нелинейную зависимость механических свойств от концентрации и размера вторичных фаз: умеренное содержание (~ 20 мас.%) повышает трещиностойкость, а мелкозернистость увеличивает энергоемкость разрушения; однако избыток фаз или крупные включения снижают прочность из-за внутренних напряжений, слабой адгезии между зернами и повышенной хрупкости, несмотря на подавление скачков деформации последними.

Практическая значимость работы связана с разработкой масштабируемого метода синтеза заполненных скуттерудитов с контролируемым составом. Несмотря на наличие примесных фаз, возникающих при спекании, полученные образцы демонстрируют эффективность, сопоставимую с литературными данными. Ключевое преимущество метода – сокращение времени синтеза до 8 часов за счет скоростного высокоэнергетического помола, что на порядок быстрее традиционных подходов. Полученные результаты открывают возможности для промышленного производства термоэлектрических материалов с заданными свойствами: установленные закономерности влияния вторичных фаз на механические, электро- и теплофизические свойства могут быть использованы для оптимизации состава и структуры материалов без потери функциональности. Это обеспечивает как экономическую эффективность процесса, так и стабильность параметров конечных продуктов. Доказанная воспроизводимость свойств и управляемость характеристик через контроль фазового состава делают технологию

перспективной для создания эффективных термоэлектрических материалов на основе скуттерудитов.

Методология и методы исследования. В данной работе для определения микроструктурных характеристик порошков, полученных методом механохимического синтеза и объемных материалов, полученных методом искрового плазменного спекания, использована сканирующая электронная микроскопия. Синтез материалов производился на базе Научного Исследовательского Центра «Конструкционные керамические наноматериалы», Университета МИСИС. Для определения состава материалов использованы результаты рентгенофазового анализа и энергодисперсионной спектроскопии. Показана стабильность консолидированных материалов во всем диапазоне измеренных свойств. Исследованы температурные зависимости электрофизических параметров. Оборудование для исследования предоставлено кафедрой ФНСиВТМ Университета МИСИС. Был проведен расчет электронной структуры и электронно-транспортных свойств в рамках теории функционала плотности. Теплофизические параметры исследованы на базе ННГУ (Университет им. Лобачевского, Нижний Новгород). Механические свойства полученных материалов исследованы с использованием оборудования Научно-Исследовательской лаборатории «Гибридные наноматериалы» Университета МИСИС.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Массовая доля включений фаз $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$ и Sb влияет на термоэлектрические свойства скуттерудитов составов $\text{LnFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Yb}$): i) для сплавов $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ максимальное значение коэффициента Зеебека $S = 72$ мкВ/К при 473 К наблюдается в образце с содержанием целевой фазы около 80 мас.%, полученном при спекания однофазного порошка при температуре 823 К, при которой подавляется декомпозиция фазы скуттерудита на $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$ и Sb ; ii) для сплавов $\text{Yb}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ максимальное значение коэффициента Зеебека $S = 124$ мкВ/К при 773 К наблюдается в образце с содержанием целевой фазы около 85 мас.%, полученном при реакционном спекании многофазного порошка; iii) увеличение содержание фазы $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$ снижает концентрацию носителей заряда вследствие их рекомбинации на межфазных границах, что негативно влияет на термоэлектрическую эффективность.

2. Замещение Fe на Co приводит к модификации зонной структуры: эффективная масса основных носителей заряда, рассчитанная в рамках теории функционала плотности, снижается с $4 m^*_b/m_e$ для $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ до $3,6 m^*_b/m_e$ для $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$, одновременно наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны.

3. Снижение теплопроводности в образце с 80 мас. % скуттерудита до $\kappa = 1,88$ Вт/(м·К) при $T = 300$ К обусловлено дополнительным рассеянием фононов на точечных дефектах, возникающих при механохимическом синтезе.

4. Распределение, размер и массовая доля включений фаз $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$ и Sb определяет характер разрушения образцов скуттерудитов при сжатии: i) присутствие фаз в количестве до 20 мас. % повышает трещиностойкость за счет отклонения фронта трещин и создания механически сцепленных интерфейсов; ii) Избыточная концентрация этих фаз приводит к снижению прочности, обусловленному возникновением внутренних напряжений и слабой адгезией на границах раздела; iii) крупноразмерные включения фаз подавляют скачкообразное развитие деформации, но усиливают хрупкость; iv) мелкозернистая микроструктура способствует повышенной энергоемкости разрушения.

Достоверность полученных результатов обеспечивается повторяемостью синтеза образцов, подтвержденной в ходе многократных экспериментов, а также использованием поверенного оборудования для фазового анализа и калиброванных измерительных комплексов для определения электрофизических (коэффициент Зеебека, электропроводность, концентрация и подвижность носителей заряда) и теплофизических (теплопроводность) параметров. Исследования свойств проводились в условиях контролируемой атмосферы с циклическим нагревом и охлаждением образцов. Статистическая обработка данных, включая расчет погрешностей и сравнение результатов независимых измерений, продемонстрировала высокую согласованность экспериментальных значений в пределах допустимых отклонений. Достоверность полученных результатов также подтверждается многократным проведением механических испытаний в строгом соответствии с требованиями ГОСТ, включая определение микротвердости методом Виккерса с нанесением серии отпечатков на различных участках образцов для минимизации локальных неоднородностей.

Апробация работы.

1. Влияние добавки оксида цинка на термоэлектрические свойства скуттерудита // Чернышова Е.В., Сергиенко И.А., Новицкий А.П., Воронин А.И., Ховайло В.В. // Инновационные материалы и технологии – 2021, г. Минск, 2021

2. Механохимический синтез заполненных скуттерудитов *p*-типа проводимости / Чернышова Е.В., Новицкий А.П., Сергиенко И.А., Воронин А.И., Ховайло В.В. // XXII Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-22) памяти М. И. Куркина, г. Екатеринбург, 2022.

3. Термоэлектрические свойства композита на основе скуттерудита *n*-типа / Е.В. Чернышова, А.П. Новицкий, И.А. Сергиенко, А.И. Воронин, В.В. Ховайло // XXII Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-22) памяти М. И. Куркина, г. Екатеринбург, 2022.

4. Сверхбыстрое получение термоэлектрических материалов на основе скуттерудитов *p*-типа проводимости / Е.В. Чернышова, А.П. Новицкий, И.А. Сергиенко, Е.В.

Аргунов, А.И. Воронин, В.В. Ховайло // Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2023, г. Минск, 2023.

5. Зависимость микротвердости от температуры спекания скуттерудитов р-типа проводимости / Е.В. Чернышова, Н.Ю. Комаровский, Е.В. Аргунов, В.В. Ховайло // XI-я Евразийская научно-практическая конференция памяти М.А. Штремеля «Прочность неоднородных структур», г. Москва, 2023.

6. Термоэлектрические свойства композитов с матрицей скуттерудита / Чернышова Е.В., Новицкий А.П., Сергиенко И.А., Воронин А.И., Ховайло В.В. // XXVII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), г. Нижний Новгород, 2024.

Личный вклад. Автор проводил механохимический синтез, изменяя его параметры, контролируя фазовый состав на каждом этапе производства. Был зарегистрирован Автором предложен и проведен другой маршрут синтеза двухзаполненных скуттерудитов, а именно режим реакционного искрового плазменного спекания (РИПС) для консолидации материалов, минимизирующий декомпозицию скуттерудитов. Автором проведен комплекс исследований электрофизических параметров, проведен анализ полученных результатов электро- и теплофизических свойств скуттерудитов. Проведен первопринципный расчет электронной структуры. Автор проводил испытания на сжатие образцов и измерения микротвердости с последующим анализом полученных результатов.

Публикации. Основные результаты по теме НКР изложены в 3 публикациях, которые изданы в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 8 в тезисах докладов. Зарегистрировано Ноу-Хау.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, включающего 228 наименований. Работа иллюстрирована 8 таблицами и 42 рисунками.

Благодарность

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, Ховайло Владимиру Васильевичу, за методическую помощь и содержательные рекомендации на протяжении написания диссертационной работы. Автор благодарит коллег – Аргунова Ефима Владимировича, Карпенкова Дмитрия Юрьевича, Московских Дмитрия Олеговича – за плодотворное сотрудничество, выразившееся в активном участии в дискуссиях, содействии в организации и проведении экспериментов, выполнении теоретических расчетов и конструктивном обсуждении ключевых положений диссертационной работы. Отдельная благодарность выражается коллегам из НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы»,

НОЦ «Энергоэффективности», НИЛ «Гибридные наноматериалы» и ННГУ им. Лобачевского за предоставленный доступ к необходимому оборудованию и помощь в экспериментальной работе.

ГЛАВА 1. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ, УСТРОЙСТВА ГЕНЕРАЦИИ ЭНЕРГИИ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

1.1 Термоэлектрические явления

Исторически считается, что изучение термоэлектричества началось в 1794 году итальянским физиком Алессандро Вольта, который поместил железную дугу в два стакана воды с разной температурой и заметил появление электродвижущей силы на нервах лягушки. В 1821 году немецкий ученый Томас Иоганн Зеебек заметил отклонение металлической иглы, когда ее помещают между двумя проводниками разной природы, сваренными концами, и чьи соединения доведены до разных температур, как показано на рисунке 1 [17]. В то время Зеебек объяснил этот эффект в терминах земного магнетизма. Только в 1825 году ученый Ханс Христиан Эрстед продемонстрировал, что это явление объясняется появлением разности потенциалов на соединении двух материалов, подвергнутых воздействию градиента температуры.

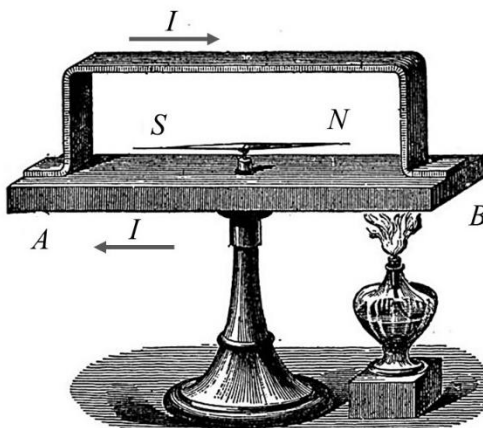


Рисунок 1 – Схематическая иллюстрация эксперимента Зеебека для материалов А и В

Это прохождение тока в проводящих материалах, которое индуцирует магнитное поле и, следовательно, приводит к отклонению магнитной стрелки. Тогда этот эффект называется эффектом Зеебека.

Несколько лет спустя (1834 г.) Жан-Шарль Пельтье открыл противоположное явление эффекта Зеебека. Он заметил, что при прохождении электрического тока через соединение двух разнородных материалов тепло либо поступает, либо отводится в соединение. Объяснение этого явления было дано Ленцем в 1838 году с помощью эксперимента, в котором он использовал термопару сурьма/висмут, спай которой был помещен в каплю воды. Он пропустил

электрический ток по цепи, состоящей из этих двух материалов, и обнаружил, что при прохождении тока в одном направлении капля воды замерзает, а при прохождении тока в другом направлении лед тает. Таким образом, нагрев или охлаждение зависят от направления тока.

В 1851 году эффекты Зеебека и Пельтье были связаны соотношением Уильяма Томсона (лорда Кельвина). Таким образом показан третий термоэлектрический эффект, который носит название эффекта Томсона. Этот эффект не требует наличия двух материалов, а также спая [18]. В 1950 году Авраам Иоффе обнаружил, что наиболее перспективными материалами для термоэлектрического преобразования являются сильно легированные полупроводники, лучшими из которых в то время были сурьма, висмут и теллурид свинца.

Изучение термоэлектрических явлений заложило фундамент для понимания взаимосвязи тепла и электричества. К середине XX века работы Иоффе по оптимизации полупроводниковых материалов открыли путь к практическому применению этих эффектов [19]. Однако современные исследования термоэлектричества выходят за рамки простого преобразования энергии. Сегодня ключевой задачей стало изучение взаимодействия носителей заряда с комплексными внешними условиями, такими как одновременное воздействие электрических полей, магнитных полей и температурных градиентов.

Этот синтез подходов позволяет не только глубже анализировать свойства материалов (полятность носителей, их подвижность, эффективную массу), но и расширяет спектр приложений. Например, добавление магнитного поля к классическим термоэлектрическим эффектам порождает новые явления – гальваномагнитные и термомагнитные эффекты, требующие более сложных теоретических моделей. Этот переход от исторически накопленных эмпирических знаний к системному математическому моделированию отражает эволюцию термоэлектричества из области экспериментальной физики в инструмент для инженерного проектирования и материаловедения.

Раскроем подробнее явления. Итак, применение магнитного поля в дополнение к электрическому полю дает существенную информацию о полярности и подвижности носителей, об эффективной массе и о происхождении энергетических уровней в парамагнитных центрах. Если в дополнение к электрическому полю существует градиент температуры, возникают термоэлектрические эффекты с полезными приложениями, такими как эффект Зеебека, позволяющий использовать термоэлектричество в термопарах, и эффект Пельтье, применяемый для охлаждения. Если к градиенту температуры и электрическому полю добавляется магнитное поле, наблюдается несколько гальваномагнитных и термомагнитных эффектов.

Транспорт носителей заряда описывается уравнением Больцмана [20]. В данном случае следует включить в это уравнение дополнительное магнитное поле или градиент температуры, чтобы проанализировать их влияние на перенос электронов.

Стационарное уравнение Больцмана, которое описывает перенос электронов под воздействием внешних полей:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}, \quad (1)$$

где $\mathbf{k}$ – волновой вектор.

Уравнение может быть расширено для включения магнитного поля при выражении сил, действующих на электроны, через сумму электрического поля $\mathbf{E}$ и сил Лоренца, создаваемых магнитным полем:

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$ – групповая скорость электронного волнового пакета, а $\mathbf{B}$ – магнитная индукция. Функция распределения $f = f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, T, t)$ содержит температуру, которая также может включать температурные градиенты.

Используя приближение времени релаксации и полагая $f = f_0 + \delta f$, где δf – малое возмущение функции распределения Ферми f_0 , имеем:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau(E)} = -\frac{\delta f}{\tau(E)} \quad (3)$$

Раскрывая уравнение (3), и получим и для малых возмущений $\partial f / \partial \mathbf{k} \approx \partial f_0 / \partial \mathbf{k}$:

$$\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{\delta f}{\tau(E)} \quad (4)$$

Предполагая, что каждая вероятность столкновений не зависит от угла столкновения, уравнение Больцмана можно проинтегрировать. Это можно сделать в замкнутом контуре, когда $\mathbf{B} = 0$:

$$\delta f = \frac{f_0(1-f_0)\tau}{kT} \left(\mathbf{v} \cdot \left[e\mathbf{E} - \frac{\partial E_F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{E - E_F}{T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right] \right) \quad (5)$$

Здесь и в следующих уравнениях используется энергия Ферми E_F , которая включает потенциальную энергию, а также изменение плотности носителей. При применении уравнения к отклонению от теплового равновесия E_F необходимо заменить на квазифермиевские энергии E_{Fn} или E_{Fp} для электронов или дырок, соответственно.

Когда существует поле с магнитной индукцией $\mathbf{B}$, его влияние больше не может рассматриваться как малое возмущение. В отличие от электро- и теплопроводности, которые наблюдаются при малых полях, типичные магнитные эффекты, такие как эффект Холла и магнитосопротивление, требуют довольно больших полей, чтобы стать наблюдаемыми. Математически это означает, что член, пропорциональный градиенту δf , также должен быть принят во внимание. Получается выражение, которое можно решить итерацией:

$$\delta f = \frac{f_0(1-f_0)\tau}{kT} \left(\mathbf{v} \cdot \left[e\mathbf{E} - \frac{\partial E_F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{E - E_F}{T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right] \right) + \frac{e}{\hbar} \tau (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \frac{\partial \delta f}{\partial \mathbf{k}} \quad (6)$$

Оценивая решение вблизи дна зоны проводимости, где для сферических поверхностей равной энергии скорость электрона может быть выражена как $\mathbf{v} = \hbar \mathbf{k} / m_n$, получаем:

$$\delta f = \frac{f_0(1-f_0)}{kT} \frac{\tau [\mathbf{v} \cdot \mathbf{f} + \mathbf{v} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{f}) + (\mathbf{v} \cdot \mathbf{b})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{f})]}{1+b^2} \quad (7)$$

И, сокращая:

$$\mathbf{b} = \frac{e}{m_n} \tau \mathbf{B}, \mathbf{f} = e\mathbf{E} + \frac{\partial E_F}{\partial \mathbf{r}} + \frac{E - E_F}{T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \quad (8)$$

Функция распределения $f = f[\mathbf{r}, \mathbf{k}, T(\mathbf{r}), \mathbf{B}, t]$ теперь содержит влияние электрических, тепловых и магнитных полей [21,22]. Деформированная функция распределения вызывает изменения свойств переноса, т. е. изменения электрических или тепловых токов в результате взаимодействия полей. Вместо того чтобы следовать строгому развитию переноса из уравнения Больцмана, задачи, впервые решенной для проводимости носителей заряда Блохом, будет принят альтернативный, полуэмпирический подход, описывающий различные токи с помощью констант пропорциональности. Эти константы интерпретируются микроскопической моделью.

Два основных уравнения переноса, связанные с током носителей заряда $\mathbf{j}$ и потоком энергии (тепла) на единицу площади $\mathbf{w}$ (где $\mathbf{w} = \partial q / (A \partial t)$ и q – поток тепла), в общем виде задаются как:

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{\hbar} \int \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} g(\mathbf{k}) f[\mathbf{r}, \mathbf{k}, T(\mathbf{r}), \mathbf{B}, t] d\mathbf{k} \quad (9)$$

$$\mathbf{w} = \frac{1}{\hbar} \int \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} E(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}) f[\mathbf{r}, \mathbf{k}, T(\mathbf{r}), \mathbf{B}, t] d\mathbf{k} \quad (10)$$

Уравнения (8) и (9) содержат множитель $g(\mathbf{k})$ – плотность состояний и функции распределения, обсуждаемые выше.

Кроме того, требуются два закона сохранения для описания поведения переноса в однородном полупроводнике, сохранение числа носителей заряда (11) и сохранения энергии (12):

$$e \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (11)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{w} = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{j} \quad (12)$$

где ρ – плотность массы, а u – удельная внутренняя энергия.

Решение этих уравнений переноса в стационарном состоянии можно выразить как линейную комбинацию параметров переноса и движущих сил, в общем виде. Плотность тока и плотность потока энергии при наличии градиента потенциала и градиента температур (коэффициенты α_{ik}), одновременного действия магнитного поля с градиентами температур и электрического потенциала (коэффициенты β_{ik}), а также квадратичные эффекты по магнитному полю (коэффициенты γ_{ik}):

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \alpha_{11} \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}} + \alpha_{12} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} + \beta_{11} \left(\mathbf{B} \times \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}} \right) + \beta_{12} \left(\mathbf{B} \times \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right) + \gamma_{11} \mathbf{B} \cdot \left(\mathbf{B} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}} \right) + \gamma_{12} \mathbf{B} \cdot \left(\mathbf{B} \cdot \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right) \\ \mathbf{w} &= \alpha_{21} \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}} + \alpha_{22} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} + \beta_{21} \left(\mathbf{B} \times \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}} \right) + \beta_{22} \left(\mathbf{B} \times \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right) + \gamma_{21} \mathbf{B} \cdot \left(\mathbf{B} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}} \right) + \gamma_{22} \mathbf{B} \cdot \left(\mathbf{B} \cdot \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

где φ – электрохимический потенциал, отличающийся от электрохимической энергии $e\varphi \equiv E_F$, энергии Ферми. При отклонении от термодинамического равновесия следует заменить φ на φ_n , квазипотенциал Ферми для электронов и φ_p для дырок.

$$\alpha_{ij} = -\frac{1}{4\pi^3} \int_{(V_k)} \frac{E^{i-1} \tau^j}{1 + \frac{e^2 \tau^2}{|\mathbf{m}^*|} (\mathbf{B}, \mathbf{m}^* \mathbf{B})} \frac{\partial f_0}{\partial E} v_i v_j d\tau_k \quad (14)$$

Коэффициенты α_{ik} , β_{ik} и γ_{ik} являются транспортными коэффициентами: электропроводности $\alpha_{11} = \sigma_c$, коэффициента Зеебека $-\alpha_{11}^{-1} \alpha_{12} = S$, коэффициента Пельтье $\alpha_{21} \alpha_{11}^{-1} = \Pi$ и электронного вклада теплопроводности с участием соответствующих носителей (с нижним индексом $c = n$ или p) $\alpha_{21} \alpha_{11}^{-1} \alpha_{12} - \alpha_{22} = \kappa_c$ [23]. В анизотропных полупроводниках каждый из параметров переноса является тензором, например $\sigma_n = \sigma_{ik}^{(n)} = en\mu_{ik}$. Важные соотношения связывают различные коэффициенты переноса, такие как соотношения Онсагера, полученные из взаимности эффектов:

$$\alpha_{ik}(\mathbf{B}) = \bar{\alpha}_{ik}(-\mathbf{B}) \quad (15)$$

где $\bar{\alpha}_{ik}(-\mathbf{B})$ транспонированный тензор $\alpha_{ik}(\mathbf{B})$

Транспортные коэффициенты можно найти экспериментально. Их величины зависят от относительной ориентации различных полей и, для анизотропного полупроводника, также от относительной кристаллографической ориентации. В образцах, которые допускают электрические токи только в направлении x , также различают изотермические и адиабатические гальваномагнитные эффекты, в зависимости от того $\partial T / \partial y = 0$ или $w_y = 0$ [22].

Далее несколько наиболее важных эффектов будут подробно рассмотрены, а соответствующие параметры переноса будут проанализированы в микроскопической модели для получения информации об основных свойствах переноса.

Существуют четыре экспериментально доступные константы, которые описывают соотношения между электрическими и тепловыми полями и электрическими и тепловыми токами, приведенными в уравнении 13. Удобно инвертировать эти уравнения, что напрямую дает четыре обычных параметра (электрическое сопротивление $\rho = 1/\sigma$, коэффициент Зеебека S , коэффициент Пельтье Π и теплопроводность κ):

$$\mathbf{E}^* = \rho \mathbf{j} + S \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \quad (16)$$

$$\mathbf{w}^* = \Pi \mathbf{j} - \kappa \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \quad (17)$$

где $\mathbf{E}^* = \mathbf{E} - \partial\varphi / \partial \mathbf{r}$ и $\mathbf{w}^* = \mathbf{w} - \mathbf{j}\varphi / e$, φ – электрохимический потенциал, $\mathbf{j}$ – ток носителей заряда, $\mathbf{w}$ – поток энергии (тепла) на единицу площади.

Коэффициенты могут быть получены путем решения уравнения Больцмана для малого возмущения.

Соотношение между коэффициентом Пельтье и коэффициентом Зеебека, называемое соотношением Кельвина, имеет вид:

$$S = \Pi / T \quad (18)$$

Другое соотношение – это закон Видемана-Франца (19), который справедлив для металлов, т. е. до тех пор, пока теплопроводность определяется только электронным газом, а проводимость решетки пренебрежимо мала:

$$\kappa_e = \sigma L T \quad (19)$$

где $L = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi \kappa}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8}$ – число Лоренца

При воздействии градиента температуры электронный газ на более горячем конце приобретает более высокую кинетическую энергию. Поэтому некоторые из этих электронов в металле перемещаются преимущественно к более холодному концу, заряжая его отрицательно. Коэффициент Зеебека, также называемый термоэлектродвижущей силой, может быть получен классическим путем приравнивания токов, вызванных электрическим полем и тепловым градиентом, что отражает модель Друде:

$$S = c_V^{(e)} / (3ne) \quad (20)$$

При замене удельной теплоты электронного газа на $c_V^{(e)} = (\pi^2 / 2) / (kT / E_F) nk$ получаем:

$$S = - \frac{\pi^2}{3} \frac{k}{e} \frac{kT}{E_F} \quad (21)$$

При $k/e \cong 86$ мкВ/К ожидается, что S обычно будет порядка 1 мкВ на градус. Коэффициент Зеебека S , наблюдаемый для металлов при $T = 300$ К, имеет тот же порядок величины и может быть положительным или отрицательным.

Для полупроводников термоэлектрическая мощность обычно намного больше и приблизительно равна

$$S_n = -(k/e)[r - \ln(N_c/n)] \text{ или } S_p = (k/e)[r - \ln(N_c/p)] \quad (22)$$

для полупроводников n -типа или p -типа соответственно. Здесь r – параметр, зависящий от механизма рассеяния:

- $r = 1$ для аморфных полупроводников;
- $r = 2$ для рассеяния акустических фононов;
- $r = 3$ для (полярного) оптического рассеяния фононов;
- $r = 4$ для рассеяния ионизированных примесей;
- $r = 2,5$ для рассеяния на нейтральных примесях.

Для собственного полупроводника с изотропной проводимостью можно записать:

$$S = \frac{S_n \sigma_n + S_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (23)$$

Коэффициент Зеебека обычно измеряется между двумя концами металлического провода, который соединен с другим металлическим проводом. Две точки соединения поддерживаются при разных температурах. Результирующая термоЭДС затем определяется разницей термоэлектрической мощности двух металлов, умноженной на разницу температур между двумя точками соединения

$$\Delta\varphi = (S_2 - S_1)(T_2 - T_1) \quad (24)$$

где S_i – два соответствующих коэффициента Зеебека. При измерении по металлу с исключительно малым S , например, свинцу, получается табличное значение абсолютной термоэлектрической мощности [20].

1.2 Устройство ТЭГ

Обычно термоэлектрические устройства подразделяются на две группы: генераторные устройства и охлаждающие устройства. Они имеют одинаковый принцип функционирования, изготовлены из ТЭ-ножек из полупроводниковых материалов n-типа и p-типа, электрически соединенных последовательно и термически параллельно. Керамические пластины используются для равномерного распределения тепла по всей поверхности модуля, как показано на рисунке 2. Обычно в них встроены пластины из SiO_2 , Al_2O_3 и AlN . Эти материалы проявляют изолирующие электрические свойства, что позволяет предотвратить короткое замыкание генерируемых напряжений. Кроме того, их теплопроводность высока, что обеспечивает быструю передачу тепла к ТЭ-ножкам и однородное распределение температуры на верхней и нижней поверхностях устройства.

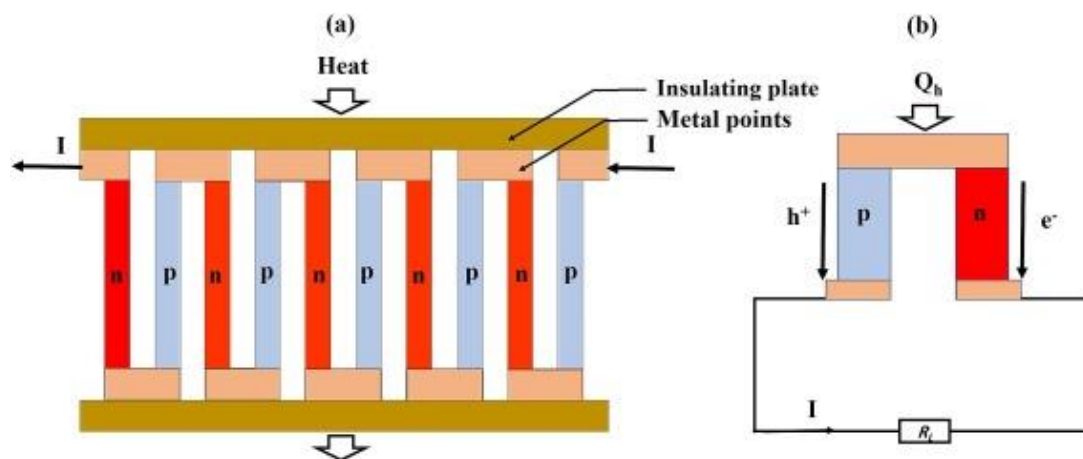


Рисунок 2 – Схема термоэлектрического модуля: (а) многотермопарный модуль, (б) базовый блок [18]

Термоэлектрический генератор (ТЭГ) – это термоэлектрическое устройство, способное осуществлять прямое преобразование тепла в электричество на основе эффекта Зеебека. Его производительность зависит от характеристик полупроводниковых материалов, используемых в ножках, и накладываемой разницы температур, а также других факторов, связанных с геометрией [18].

1.3 Области применения ТЭ устройства

В настоящее время многие исследователи провели обзоры ТЭ материалов, конструкций ТЭГ и их различных областей применения. Например, подробный обзор приложений ТЭГ с

различными источниками тепла, включая радиоизотопное тепло, естественное тепло и источники отходящего тепла можно найти в [24]. Разработка, текущее состояние и перспективы микро-ТЭГ подробно описаны в работе [25]. Что касается конструкции, архитектур и подходов к оптимизации контактов для ТЭГ, обзор был сделан в статье [26]. В работе [27] сообщается о приложениях ТЭГ в исследовании космоса, автомобильной промышленности, судового транспорта, локомотивной промышленности, различных датчиках, микроэлектронике и т. д. И в целом можно найти оценки о достижениях в исследовании ТЭ материалов [28,29].

1.4 Материалы, используемые в ТЭ устройствах

Эффективные ТЭ материалы должны обладать следующими свойствами:

- высокой электропроводностью σ для минимизации джоулева нагрева (повышения температуры из-за сопротивления проходящему через материал электрическому току);
- высокими абсолютными значениями коэффициента Зеебека S для максимального преобразования тепла в электрическую энергию или электроэнергии в разницу температур;
- низкой теплопроводностью κ , что позволяет избежать передачи тепла через материал [2–4].

Данные параметры, объединяясь в одну метрику, называемую термоэлектрической эффективностью z , позволяют количественно определить общую выходную мощность термоэлектрического устройства.

Поскольку z имеет единицу измерения в градус⁻¹, удобнее использовать безразмерный показатель термоэлектрической эффективности (добротности) zT , определяемый по формуле (25)[1]:

$$zT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}, \quad (25)$$

где T – абсолютная температура материала, К.

Это важный параметр, который также определяет величину максимальной эффективности преобразования энергии для ТЭ устройств, о чем будет еще подробнее сказано в разделе 1.5.

1.4.1 Традиционные ТЭ материалы

В прошлом единственным материалом, используемым в коммерческих целях для термоэлектрических модулей, был теллурид висмута (Bi_2Te_3), для которого значение zT для материалов p -типа и n -типа составляет 1,35 и 0,9 соответственно [30]. Низкая производительность материалов на основе теллурида висмута n -типа по сравнению с материалами p -типа ограничивает его эффективность в качестве термоэлектрического блока [31]. Однако сплавы на основе Bi_2Te_3 широко использовались в приложениях, связанных с термоэлектрическими холодильниками и имеют рабочий температурный диапазон от 200 до 450 К. Материалы PbTe и SiGe широко использовались в высокотемпературных приложениях для генерации электроэнергии в основном для космических аппаратов, с рабочим температурным диапазоном от 500 до 900 К и от 800 до 1200 К соответственно для PbTe и SiGe .

В целом, распространенными являются термоэлектрические материалы состава IV группы. Теллуриды – это соединения, образованные элементами IV группы (такие как Pb, Ge и Si), с атомами Te в периодической таблице элементов. Наиболее используемый p -тип, называемый TAGS, например, с номинальной формулой $(\text{GeTe})_{0,85}(\text{AgSbTe}_2)_{0,15}$, имеет zT до 1,2 [32]. Однако удалось получить $zT = 2,2$ для n -типа при 915 К, используя наноструктурирование. Кроме того, значения $zT = 2,2$ достигают материалы на основе смеси PbTe с SrTe и осажденных зерен Na с использованием стандартных методов синтеза в сочетании с методом горячего прессования, как показано в работе [32].

1.4.2 Новые ТЭ материалы

Среди других ТЭ материалов, сплавы Гейслера привлекли значительное внимание высокой электропроводностью, относительно высокими значениями коэффициента Зеебека и богатыми комбинациями элементов в составе [33]. Кроме того, они обладают надежной механической прочностью, хорошей термической стабильностью при высоких температурах и многообразными физическими свойствами [34]. Существует два различных семейства соединений Гейслера: одно с составом 1:1:1 и другое со стехиометрией 2:1:1. Соединения первого семейства имеют общую формулу XYZ и кристаллизуются в нецентросимметричной кубической структуре (пространственная группа № 216, $F\bar{4}3m$, $C1_b$), которая является тройным упорядоченным вариантом структуры CaF_2 и может быть получена из тетраэдрической структуры типа ZnS путем заполнения октаэдрических узлов решетки. Соединения Гейслера X_2YZ кристаллизуются в кубической пространственной группе $Fm\bar{3}m$ (пространственная группа № 225) с Cu_2MnAl ($L2_1$) в качестве прототипа. Атомы X занимают позицию Вайкоффа 8c (1/4, 1/4, 1/4), атомы Y и Z расположены в 4a (0, 0, 0) и 4b (1/2, 1/2, 1/2) соответственно [35].

Так называемая фаза Цинтля, в качестве кандидата для термоэлектрических материалов была предложена в 2005 г [36]. Это, как правило, полупроводники с малой шириной запрещенной зоны со сложной структурой. Предполагается, что NaTl типичный пример для понимания фаз Цинтля, имеет полный перенос валентных электронов от более электроположительного Na к более электроотрицательным атомам Tl, образованным в четырех ковалентных связях между Tl и Tl. Эти идеи можно объединить в общую концепцию, сформулированную как A_aX_x для таких соединений (A = активный (электроположительный) металл из групп 1 и 2, а X = электроотрицательный металл или полуметалл из групп 13, 14 и 15). Для NaTl четыре одинарные ковалентные связи Tl – Tl можно рационализировать, применив правило октета 8- N (N — общее число валентных электронов). Классическая фаза Цинтля определяется следующим образом:

- она имеет четко определенную связь между химической структурой фазы Цинтля A_aX_x и ее электронной структурой;
- она является полупроводником или плохим проводником;
- она в основном диамагнитна или демонстрирует очень слабый независимый от температуры парамагнетизм;
- она обычно хрупкая.

С тех пор были проведены исследования по использованию этого типа материала, и наилучшие значения zT , достигнутые для него, находились в диапазоне от 1 до пикового значения 1,5 [37].

В последнее время интерес к использованию фаз Цинтля в термоэлектрических устройствах для генерации электроэнергии обусловлен, главным образом, их подчинению концепции «фононное стекло-электронный кристалл» (ФСЭК) [9], о чем будет также сказано ниже.

Бинарные скуттерудиты являются одним из хорошо известных классов соединений Цинтля, происходящих от минерала скуттерудита, CoAs_3 (с замещением кобальта железом или никелем). В настоящее время описывается общей формулой – TPn_3 , где T – переходный металл, а Pn – пниктоген. Скуттерудиты кристаллизуются в пространственной группе $Im\bar{3}$ (№ 204) с двумя формульными единицами T_4Pn_{12} и двумя большими структурными октаэдрическими порами на элементарную ячейку. Ионы T находятся в позиции 8c (1/4, 1/4, 1/4), как показано на рисунке 3, а ионы Pn – в позиции 24g (0, y , z) с $y \sim 0,15$ и $z \sim 0,35$. В структуре присутствуют искаженные квадратные полианионы Pn_4 , имеющие формальный заряд 4–.

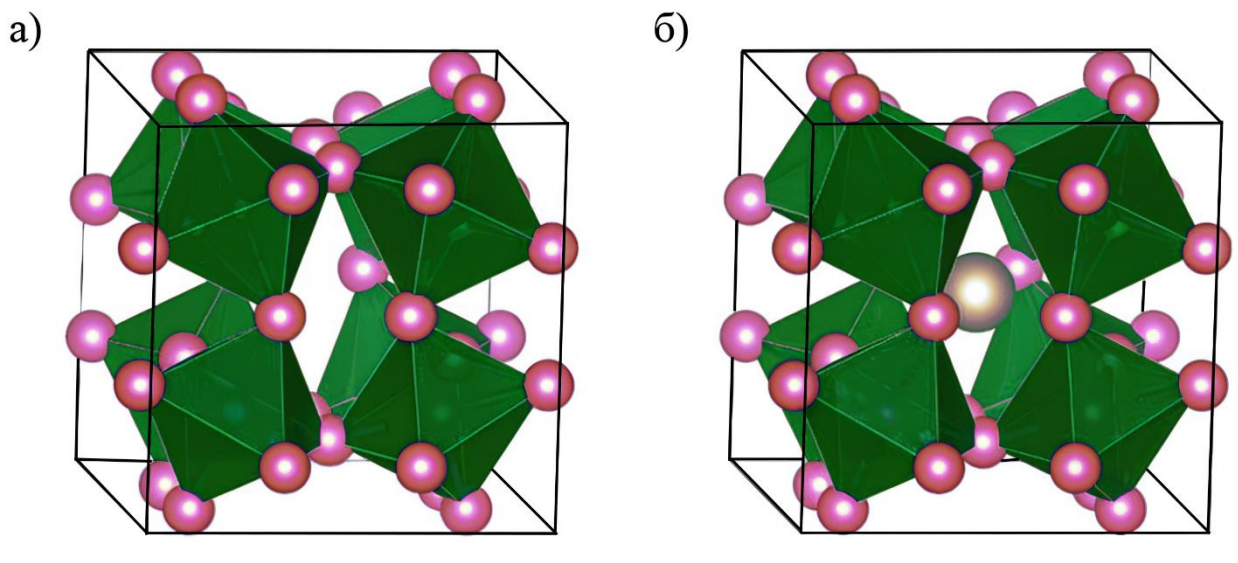


Рисунок 3 – Кристаллическая решетка бинарного скуттерудита (а), (б) заполненного скуттерудита

Атомы T , которые являются элементами из 9 группы (Co, Rh и Ir), имеют формальный заряд $3+$ и электронную конфигурацию nd^6 . В октаэдрической координации и низком спине они, таким образом, имеют заполненную зону t_{2g} и пустую зону e_g с энергетической зоной между ними. CoAs_3 , например, можно характеризовать как $\text{Co}^{3+}_4(\text{As}_4)^{4-}_3$.

Пустые объемы в бинарной структуре скуттерудита могут быть заполнены одним ионом (E) на формульную единицу T_4Pn_{12} , что приводит к «заполненным скуттерудитам» с формулой $E_yT_4Pn_{12}$, где E = щелочной, щелочноземельный, редкоземельный, актиноид или Tl (рисунок 3б). Они также находятся в пространственной группе № 204, с ионами E (в бездефектных структурах) в позиции $2a$ (0,0,0), а ионами T и Pn как в незаполненном случае. Практически все известные заполненные скуттерудиты основаны на металлах 8 группы Fe, Ru и Os. Ион E отдает свой заряд структуре T_4Pn_{12} . При оптимальном выборе компонентов, в соответствии с правилом счета валентных электронов, можно достичь полного заполнения пустых мест ($y = 1$). Однако помимо соединений с допустимым количеством валентных электронов, существуют также некоторые соединения, такие как $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ (с дефицитом электрона по правилу счета электронов в фазах Цинтля). Несмотря на большое количество статей по синтезу скуттерудитов, все еще существует множество неисследованных составов, существование которых допустимо в рамках концепции Цинтля. В работе [38] доступно отражена концепция поиска новых составов скуттерудитов. Например, группа заполненных скуттерудитов на основе металлов Co, Rh и Ir может быть химически стабилизирована, если число электронов оптимизируется путем частичного замещения на позиции иона Pn для получения стабильной структуры. Эти новые заполненные

скуттерудиты были разработаны путем заполнения или частичного заполнения пустот в бинарных каркасах CoSb_3 , RhSb_3 и IrSb_3 щелочными (Li, Na и K), щелочноземельными металлами (Ca, Sr и Ba) и редкоземельными атомами (La, Ce, Pr, Nd, Gd и Yb). Таким образом происходит компенсация дополнительного положительного заряда заполняющего иона путем частичного замещения Sn на позиции Sb или Si на позиции Pn для получения стабильного состава, руководствуясь предсказаниями из первопринципных расчетов электронной структуры. Чистые антимониды и чистые фосфиды (без замещения Sb/Sn или P/Si) нестабильны, но было обнаружено, что в некоторых случаях соответствие определенному количеству валентных электронов не является строго обязательным для стабильности соединений. Однако принято, что наиболее устойчивой является структура бинарного скуттерудита с числом валентных электронов, равным 24. Заполненные скуттерудиты $E_yT_4Pn_{12}$, которые имеют T в конфигурации d^6 и Pn в p^6 будут стабильными, полупроводниковыми, немагнитными соединениями, когда они имеют число валентных электронов 96 ($4 \cdot 24$) на формульную единицу. Сила концепции стабильности соединений Цинтля заключается в том, что эти простые правила счета валентных электронов позволяют предсказывать новые термодинамически стабильные соединения. Соединение заполненного скуттерудита на основе кобальта может быть стабилизировано, например, путем использования Ba в качестве иона E^{2+} и компенсации добавленных электронов путем удаления двух электронов из ионной позиции Pn , и, таким образом, $\text{LaCo}_4\text{Sb}_9\text{Sn}_3$ должен быть стабильным и немагнитным полупроводником. Таким же образом могут быть получены соединения на основе Rh и Ir, а также заполненные скуттерудиты с любым ионом в позиции E .

Валентная зона состоит из сильно гибридизированных металлических d - и пниктогенных p -состояний и отделена запрещенной зоной от зоны проводимости, показывая ожидаемый полупроводниковый характер. Рассчитанная зонная структура скуттерудитов вокруг уровня Ферми очень чувствительна к изменениям констант решетки и внутренних параметров, а также к выбранной теории функционала плотности (DFT) [39].

Расчеты из первых принципов для CoSb_3 [40] показывают небольшую запрещенную зону с сильно непараболической, квазилинейной дисперсией валентной зоны, как показано на рисунке 4а. В CoSb_3 p -типа зависимость S и σ от уровня легирования n будет отличаться от зависимости для полупроводника с параболическими зонами, что подтверждается кинетической теорией переноса [41]:

$$\sigma(T) = \frac{e^2}{3} \int dE N(E) v^2(E) \tau(E, T) \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) \quad (26)$$

$$S(T) = \frac{e^2}{3T\sigma(T)} \int dE N(E) v^2(E) E \tau(E, T) \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) = \frac{1}{3eT\sigma(T)} \int dE \sigma(E, T) E \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) \quad (27)$$

где $N(E)$ – плотность электронных состояний при энергии E на единицу объема,
 τ – время релаксации.

Средняя скорость $v(\varepsilon)$ электронов с энергией ε определяется через выражения:

$$N(E) = (2\pi)^{-3} \int \delta(E_k - E) d\mathbf{k} \quad (28)$$

$$N(E) v^2(E) = (2\pi)^{-3} \int \mathbf{v}_k^2 \delta(E_k - E) d\mathbf{k} \quad (29)$$

Вышеуказанные формулы вычисляются из зонной структуры, при условии, что известно τ . В большинстве случаев τ не слишком сильно меняется с энергией. В $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_4\text{Sb}_{12}$ $\tau(\varepsilon)$ можно заменить константой, которая затем сокращается во многих транспортных свойствах, таких как коэффициент Зеебека.

В частности, при постоянном времени релаксации вырожденный режим $S \propto n^{-1/3}$ и $\sigma \propto n^{2/3}$ вместо обычных $S \propto n^{2/3}$ и $\sigma \propto n$. Это означает, что фактор мощности ($PF = \sigma S^2$) будет меньше зависеть от уровня легирования, чем в случае для полупроводника с параболическими зонами, и что будет сложнее оптимизировать zT путем изменения n . Рассчитанная зонная структура $\text{La}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_3\text{Sb}_{12}$ [42] (рисунок 4б) показывает, что соединения является непрямозонным полупроводником с запрещенной зоной Γ -N в 44 мР. Это качественно отличается от зонной структуры CoSb_3 . Прямой переход в Γ составляет 56 мР. Как края зоны проводимости, так и края валентной зоны образованы параболическими зонами с преимущественно Sb p -орбиталями. Кроме того, имеются некоторые довольно плоские полосы (тяжелая эффективная масса), в основном образованные d -орбиталями Fe/Co.

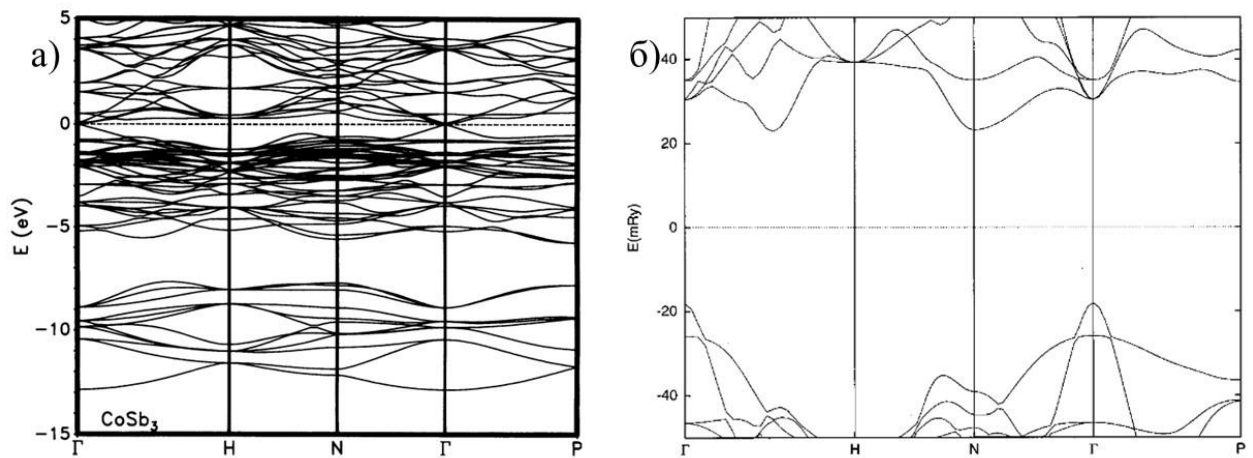


Рисунок 4 – Зонная структура вблизи уровня Ферми для (а) CoSb_3 , (б) $\text{La}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_3\text{Sb}_{12}$

Стоит отметить, что расчеты предполагают 100 % заполнение октаэдрических пор внутри структуры ионами лантана. Фактически всегда присутствует некий дефицит лантана в структуре. Поскольку из расчетов видно, что в образовании зон участвуют орбитали лантана, причем формируется зона с легкими носителями заряда, то коэффициент Зеебека сильно зависит от количества внедренного лантана. Относительное положение зон с тяжелыми и легкими носителями заряда является ключевым в определении хода кривой температурной зависимости коэффициента Зеебека в скуттерудитах *p*-типа.

Несмотря на высокое значение zT и большой коэффициент Зеебека, авторы работы [42] обоснованно описывают скуттерудиты $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_4\text{Sb}_{12}$ как металлический материал, как с точки зрения экспериментальных измерений, так и с точки зрения рассчитанной зонной структуры. Электронная структура $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_4\text{Sb}_{12}$ сильно искажена по сравнению с бинарной структурой CoSb_3 , соответственно, La участвует в формировании валентных зон. Это утверждение находит свое объяснение в специфическом характере состояний Sb, которые образуют самую высокую валентную зону. Результаты показывают, что образцы с более высокой степенью заполнения La и с более низкими концентрациями дырок могут иметь лучшие ТЭ свойства.

Твердые растворы $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$. Твердый раствор данного состава привлек большое внимание исследователей, поскольку отличается низкой стоимостью, нетоксичностью и стабильностью при высоких рабочих температурах [43]. В формуле $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$, B – это элементы Si, Sn и Ge. Все эти соединения кристаллизуются с образованием антифлюоритовой структуры с температурой плавления от 1051 К до 1375 К [44]. Однако теплопроводность чистых соединений $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ довольно высока для термоэлектрических применений, поэтому для снижения их теплопроводности используется легирование, т.к. легирующие атомы позволяют создать флуктуации массы и искажения в решетках и повысить рассеяние фононов [43]. Таким образом, например, в образце $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$ для *n*-типа zT составляет до 1,1. $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$, легированный Sb, достиг значений zT 1,3 и 1,4 для $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,53}\text{Sn}_{0,4}\text{Ge}_{0,05}\text{Bi}_{0,02}$. Наилучшее значение zT 2,12 достигнуто для $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6})_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$. Однако в высокотемпературном диапазоне соединения $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ разлагаются и нуждаются в защитных покрытиях [45].

Клатраты. Клатраты, структура которых является термином упаковки больших полиэдрических клеток, содержат шесть групп с различными типами [46]. Например, клатрат-I представляет собой комбинацию двух типов полиэдров, включая пентагональные додекаэдры (5^{12}) и тетракайдекаэдры ($5^{12}6^2$). Тетракайдекаэдры последовательно связаны с блоками, но пентагональные додекаэдры связывают тетракайдекаэдры в большой упаковке. Кроме того, клатрат-VII имеет кубическое пространство, а его полиэдрическая структура представляет собой усеченный октаэдр (4^66^8).

Наиболее изученными являются клатраты термоэлектрические клатраты состава $A_xB_yC_{46-y}$ [46]. zT клатратов на основе Sn составляет до 0,7 при $T = 300$ К с коэффициентом Зеебека до 400 мкВК^{-1} . Пик zT для клатратов приходится от 500 К до 1100 К и равен 1,38 для $\text{Ba}_8\text{Ga}_{15,8}\text{Cu}_{0,033}\text{Sn}_{30,17}$ при 550 К, 1,35 для $\text{Ba}_8\text{Ga}_{15,8}\text{Cu}_{0,02}\text{Sn}_{30,09}$ при 520 К и 1,35 для $\text{Ba}_8\text{Ga}_{15,97}\text{Cu}_{0,03}\text{Sn}_{30}$ при 540 К. Однако процессы производства клатратов сложны, что является препятствием для крупномасштабного производства.

Оксиды. Некоторые оксиды могут быть использованы в качестве термоэлектрических материалов [47]. Оксиды характеризуются низкой стоимостью сырья и химической стабильностью при высоких температурах. Кроме того, оксиды являются экологически чистыми материалами и просты в производстве. Однако zT оксидов ниже в сравнении с другими ТЭ материалами, что связано с высокой теплопроводностью и низкой электропроводностью. Однако за последние десятилетия удалось получить высокоэффективные ТЭ оксиды [47–49]. Узкозонные термоэлектрические оксиды – это такие соединения, как Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, BiCuSeO и CaMnO_3 . Группа широкозонных полупроводников в основном включает оксиды переходных металлов с наиболее известными материалами на основе ZnO , TiO_2 , In_2O_3 и SrTiO_3 .

ZnO считается одним из самых перспективных термоэлектрических оксидных материалов n -типа. Чистый ZnO имеет высокий коэффициент Зеебека около -400 мкВ/К , низкую концентрацию носителей заряда (ниже 10^{18} см^{-3}), а также высокую подвижность носителей заряда (около $200 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) из-за легкой эффективной массы, поскольку невырожденные зоны проводимости в основном образованы зоной $\text{Zn } 4s$, в то время как вырожденные валентные зоны в основном состоят из зоны $\text{O } 2p$ [50,51]. Чистый ZnO также имеет высокую теплопроводность около 40 Вт/мК при $T = 300$ К и около 10 Вт/мК при $T = 1000$ К [52]. При легировании ZnO различными элементами, как правило, третьей группы периодической таблицы, удалось добиться значений $zT = 0,5$ для $\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}$ [53]. Собственные дефекты и структурный беспорядок изменяют электронную структуру ZnO , вызывая локализацию носителей заряда на краю зоны, подобную локализации Андерсона, что проявляется в температурных и легирующих зависимостях всех свойств электронного транспорта. Модификация энергозависимого транспорта вблизи уровня Ферми смещает оптимальную концентрацию носителей заряда в легированном Al ZnO и, следовательно, приводит к исключительным значениям фактора мощности $\text{PF} \sim 21,5 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-1}\text{К}^{-2}$. В работе [54] показано, что совместное легирование Ga и Al может значительно снизить теплопроводность. При очевидном снижении теплопроводности и повышении коэффициента мощности значение термоэлектрической эффективности легированного оксида $\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ga}_{0,02}\text{O}$ составляет $zT = 0,47$ при 1000 К и $zT = 0,65$ при 1247 К.

SrTiO_3 также считается перспективным оксидным термоэлектрическим материалом n -типа проводимости с высоким коэффициентом Зеебека из-за большой эффективной массы 3D-

орбитали Ti [55]. SrTiO₃ имеет кристаллическую структуру кубического перовскита и показывает свойства изолятора, характеризующиеся очень низкой концентрацией носителей заряда, плохим переносом электронов и высокой теплопроводностью. Поэтому для увеличения термоэлектрической эффективности SrTiO₃ необходимо уделять внимание двум важным аспектам: оптимизации концентрации носителей заряда и снижению теплопроводности. SrTiO₃ обладает высокой относительной диэлектрической проницаемостью, а примесные орбитали начинают перекрываться при довольно низком уровне легирования донором (~ 0,5 мол. %), что приводит к металлическому свойству электронного транспорта в SrTiO₃ [55]. Введение легирующих примесей (например, La³⁺ и Nb⁵⁺) в матрицу SrTiO₃ позволяет увеличить термоэлектрическую эффективность. Совместное легирование как на позиции Sr, так и на позиции Ti является наиболее эффективной стратегией. Используя этот подход, в работе [56] удалось достичь точного контроля над процессом совместного легирования, что привело к осаждению нановключений во время этапа спекания и формированию сложной микроструктуры. Коэффициент Зеебека был значительно увеличен, в то время как теплопроводность была снижена. Наконец, высокий $zT \sim 0,6$ был получен при 1100 К в объемных материалах SrTiO₃, легированных 10 мол. % La и 10 мол. % Nb [56].

CaMnO₃ имеет орторомбическую структуру перовскита, непрямую запрещенную зону около 0,7 эВ, проявляет свойства изолятора с высоким коэффициентом Зеебека около – 350 мкВ/К при комнатной температуре и низкой теплопроводностью около 2,5 Вт/(м·К) [57]. Высокое удельное сопротивление является основным недостатком CaMnO₃, поэтому легирование для увеличения концентрации носителей заряда наиболее изучаемая концепция [58]. Замена Ca на Bi или редкоземельные элементы, а замена Mn на переходные металлы (Nb, Ta, Mo, W) в оптимальных количествах была наиболее эффективной; электропроводность может быть увеличена на несколько порядков до значений от около 24000 См/м при $T = 300$ К до около 16000 См/м при 1000 К [59,60]. Однако при таком донорном легировании коэффициент Зеебека обычно имеет значения в диапазоне от –80 до –150 мкВ/К. По сравнению с чистым, легированный CaMnO₃ обычно имеет более низкую теплопроводность в диапазоне 1,8 – 2 Вт/мК [61]. В работе [62] было показано, что оптимальное легирование в сочетании с инженерией микроструктуры может привести к значительному улучшению термоэлектрических характеристик, что привело к $zT \sim 0,67$ при $T = 773$ К в составе Ca_{0,97}Bi_{0,03}MnCu_{0,04}O₃ с вторичной фазой CuO, выделившаяся на границах зерен.

Ca₃Co₄O₉ является превосходным термоэлектрическим материалом *p*-типа проводимости со стабильными химическими свойствами [63,64]. Он принадлежит к моноклинной кристаллической структуре [65], которая образована чередующимся расположением изолирующего слоя Ca₂CoO₃ и проводящего слоя CoO₂ вдоль оси *c*. Слой Ca₂CoO₃ представляет

собой структуру каменной соли, и как Ca – O, так и Co – O объединены ионной связью, которая не может обеспечить хорошую проводимость. Таким образом, он используется только как изолирующий слой для снижения теплопроводности материала. Однако слой CoO_2 имеет октаэдрическую структуру и может действовать как проводящий слой для обеспечения дырок [66]. Легирование $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ интенсивно изучалось для дальнейшего улучшения термоэлектрических характеристик путем оптимизации концентрации и подвижности носителей заряда для более высокой электропроводности и для создания участков рассеяния фононов для более низкой теплопроводности. Соответственно, было изучено влияние легирующих примесей, направленных на замещение либо Ca-узлов, либо Co-узлов; щелочные и щелочноземельные металлы или редкоземельные элементы в основном замещали в Ca, в то время как переходные металлы замещали Co. В целом это показало, что легирование в позиции Ca в основном изменяет концентрацию носителей заряда в системе и оказывает меньшее влияние на зонную структуру. Легирование в Co-узлах, особенно в слое CoO_2 , может влиять на зонную структуру и транспортный механизм. Редкоземельные элементы обычно снижают электро- и теплопроводность и увеличивают коэффициент Зеебека [67,68]. При замене Ca^{2+} на редкоземельный элемент с 3+ доля Co^{2+} увеличивается по отношению к Co^{3+} , что приводит к более низкой концентрации дырок в проводящих слоях CoO_2 . В этих исследованиях в основном были получены значения zT ниже 0,30. Одно из высоких значений $zT \sim 0,7$ при 800 К было показано в [69] для керамики $\text{Ca}_{2,5}\text{Tb}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$ с очень большим коэффициентом Зеебека ~ 325 мкВ/К. Также было показано высокое значение $zT \sim 0,61$ в керамике $\text{Ca}_{2,8}\text{Ag}_{0,05}\text{Lu}_{0,15}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, с двойным легированием Lu и Ag [67].

1.4.3 Применение ТЭГ на основе скуттерудитов

В предыдущем разделе представлено несколько типов ТЭ материалов, подходящих для применения в различном температурном диапазоне, включая PbTe, SiGe, Te/Sb/Ge/Ag, Bi_2Te_3 , скуттерудиты, различные оксиды, твердые растворы Mg_2B^{IV} и клатраты. Крайне важно понимать, что каждый материал демонстрирует самые высокие значения zT в определенных температурных диапазонах. Поэтому было показано, что скуттерудиты являются оптимальными материалами для использования в РИТЭГ, согласование тепловой мощности радиоизотопного источника тепла с оптимальными рабочими температурами выбранных скуттерудитов имеют важное значение для максимизации эффективности РИТЭГ.

В конструкции нового многоцелевого радиоизотопного генератора энергии [70] традиционные ТЭ материалы заменены на скуттерудиты, поскольку существуют опасения по поводу дефицита ^{238}Pu .

В отличие от Te/Sb/Ge/Ag (TAGS), производительность которых ухудшается выше 800 К со временем из-за деградации сегментации в ножке *p*-типа [71], скуттерудиты демонстрируют высокотемпературную стабильность, допуская рабочую температуру горячей стороны от 800 до 850 К. Такая высокая рабочая температура повышает эффективность как скуттерудитов *n*-, так и *p*-типа, тем самым повышая общую эффективность нового многоцелевого радиоизотопного генератора энергии [70].

Более того, работа в оптимальном температурном диапазоне может снизить тепловое напряжение, возникающее из-за теплового расширения, тем самым повышая надежность РИТЭГ для длительных миссий без необходимости обслуживания. Температура радиоизотопного источника тепла контролируется несколькими способами. Во-первых, соответствующее количество радиоизотопа выбирается на основе конкретных требований миссии. Кроме того, изолирующие и проводящие материалы используются для минимизации потерь тепла из радиоизотопного источника тепла и для направления теплового потока к поверхности ТЭ материалов, соответственно. Оптимизация свойств этих материалов вокруг радиоизотопного источника тепла может влиять на количество тепла, рассеиваемого в окружающую среду. Кроме того, охлаждающие трубки и ребра радиатора используются для контроля температуры путем удаления избыточного тепла в космос [72].

1.5 Эффективность ТЭГ и ограничения

Для пары, состоящей из материалов 1 и 2, показатель добротности определяется как [73]:

$$(zT)_{1,2} = \frac{\alpha_{1,2}^2}{\left[(\rho_1 \kappa_1)^{0,5} + (\rho_2 \kappa_2)^{0,5} \right]^2} T. \quad (30)$$

Эффективность преобразования (КПД) термоэлектрического генератора, выражаемая формулой (31), связана с термоэлектрической эффективностью материала, рассчитанной по формуле (25):

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{(\sqrt{1 + (ZT)_{1,2}} - 1)}{\sqrt{1 + (ZT)_{1,2}} + \frac{T_c}{T_h}}, \quad (31)$$

где T_h – температура горячей стороны, К;

T_c – температура холодной стороны, К;

$(ZT)_{1,2}$ – среднее значение zT материала p - и n -типа.

Таким образом, чтобы определить КПД термоэлектрического генератора, необходимо также рассчитать соотношение между вырабатываемой электрической мощностью и тепловым потоком через модуль. Эти основные стандартные уравнения обычно строятся на четырех основных гипотезах, а именно:

- электрические и тепловые контактные сопротивления пренебрежимо малы;
- эффект Томсона оказывает пренебрежимо малое влияние на КПД;
- конвекция и лучистый перенос тепла пренебрежимо малы;
- термоэлектрические свойства модуля ТЭГ, как и транспортные свойства материалов, зависят от температуры, что заставляет производительность ТЭГ изменяться при разных температурах [74].

Недавние достижения в области материалов и проектирования устройств повысили эффективность ТЭГ. Однако все еще существует разрыв по сравнению с фотоэлектрическими системами (PV), требующий дальнейших исследований и оптимизации параметров. Многие перспективные ТЭ материалы все еще не нашли широкого применения, а ТЭГ на основе Bi_2Te_3 доминируют на рынке. Хотя стоимость ТЭГ снизилась, она остается выше, чем у традиционных геотермальных и фотоэлектрических технологий.

В обзоре [29] собрали данные об эффективности ТЭГ и PV панелей из опубликованной литературы, данные приведены на рисунке 5. Видно, что эффективность как ТЭГ, так и PV увеличивается со временем. Однако по сравнению с модулями PV эффективность ТЭГ все еще низкая. Возможно, это связано с тем, что внимание академических кругов и промышленности в основном сосредоточено на технологии PV.

Паразитные тепловые сопротивления, особенно в случае применения в диапазоне высоких температур, являются одной из основных проблем, и эти сопротивления значительно снижают эффективность преобразования. Электрическое внутреннее сопротивление фактически играет решающую роль в обеспечении повышенной электрической мощности устройства, на которую также влияют размер термопар и способ их соединений. Кроме того, крайне важно улучшить и оптимизировать структуру теплообменника, геометрическую конструкцию и рабочие параметры термоэлектрических устройств, поскольку эти характеристики оказывают существенное влияние на эффективность всей системы. Правильное проектирование и оптимизация различных компонентов модуля ТЭГ может помочь решить эту проблему низкой производительности и обеспечить значительные экологические и экономические выгоды.

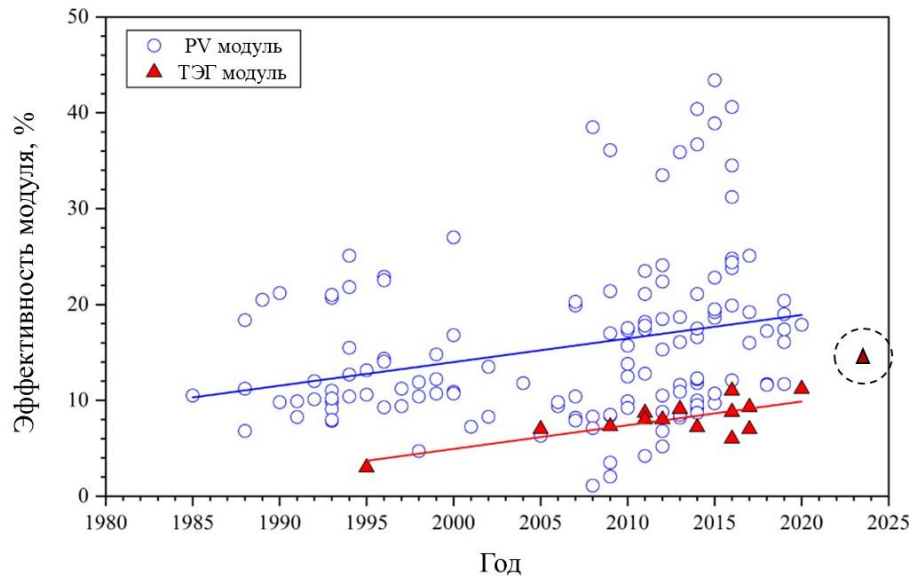


Рисунок 5 – Сравнение эффективности между фотоэлектрическими системами (PV модуль) и термоэлектрическим модулем (ТЭГ). Данные об эффективности PV- и ТЭГ-модулей взяты из обзорной статьи [29] и дополнительно добавлена эффективность, рассчитанная в работе [75] (обведена пунктирной линией)

1.6 Стратегии повышения эффективности устройств

1.6.1 Изменение конструкции ТЭГ

Известны следующие современные решения для повышения эффективности устройства:

- многоступенчатая конструкция: использование нескольких ступеней для повышения эффективности и разницы температур;
- оптимизация формы ножек: изменение формы ножек (например, создание усеченных конусов) для улучшения теплопередачи и уменьшения концентрационных напряжений;
- расположение ребер: для улучшения теплообмена добавляют ребристость, чтобы увеличить площадь поверхности.

Многоступенчатый термоэлектрический генератор представлен в [76], который для получения энергии использует бросовое тепло от двигателя и аэродинамических источников. Поля потока в каналах нагрева и охлаждения используются моделью ТЭГ для оценки производительности. Результаты показывают, что хотя увеличение количества компонентов увеличивает мощность, но снижает эффективность, увеличение геометрического фактора уменьшает выходную мощность, но повышает эффективность преобразования устройства. Как выходная мощность, так и эффективность обычно увеличиваются с ростом входной температуры

от 500 К до 1200 К; однако из-за изменений материала эффективность снижается при 900 К и 1100 К. Результаты данного исследования превосходят большинство предыдущих, показывая идеальную эффективностью преобразования 18,38 %.

Термоэлектрическое устройство с многочисленными каскадами или каскадными термоэлектрическими модулями известно как многокаскадный термоэлектрический генератор [77] [78] [79]. Обычно каждый каскад состоит из ряда термоэлектрических компонентов, которые иногда называют термоэлектрической связью. Они термически и электрически связаны параллельно. Общая эффективность термоэлектрического генератора может быть увеличена путем размещения термоэлектрических материалов в несколько каскадов. Разность температур на термоэлектрическом материале увеличивается по мере того, как отработанное тепло проходит через каждый каскад. Это приводит к увеличению выходного напряжения и повышению эффективности преобразования энергии. На рисунке 6 представлен многокаскадный ТЭГ, который принципиально идентичен однокаскадному ТЭМ, но он использует значительно более сложную конструкцию сэндвича.

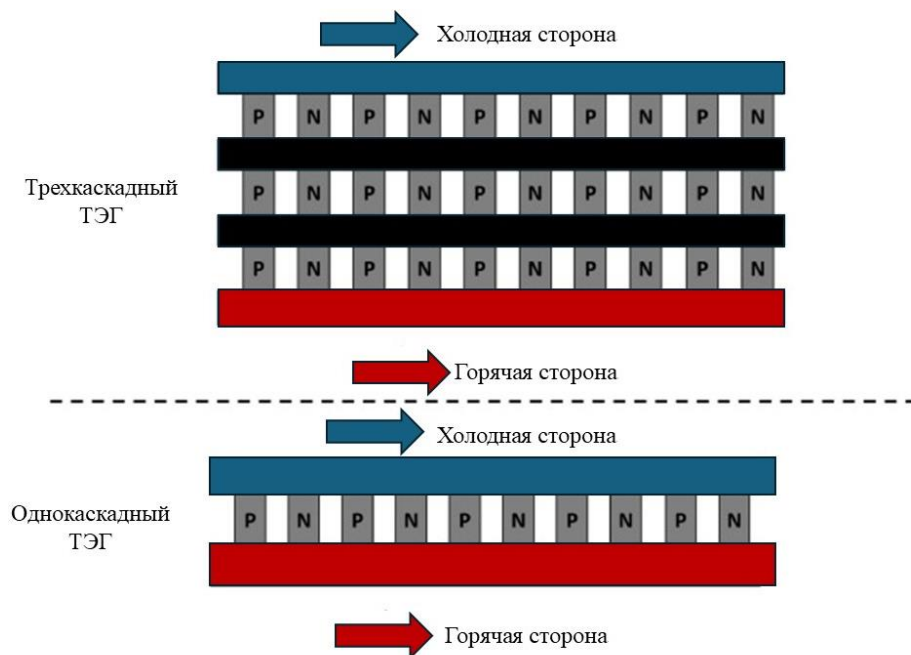


Рисунок 6 – Принципиальная схема многокаскадного и однокаскадного модуля ТЭГ

Была проведена оценка работы одно- и многокаскадных термоэлектрических генераторов при значительных колебаниях температуры. Обнаружено, что многокаскадные ТЭГ показывают максимальную продуктивность при более высоких температурах и значительных перепадах температур (выше 500 К), тогда как однокаскадные ТЭГ работают стабильнее при температуре ниже 800 К [80]. В статье [81] показано, что трехкаскадный ТЭГ позволяет увеличить выходную

мощность на $\sim 36,4\%$ и эффективность преобразования на $\sim 34,5\%$, достигнув пиковой эффективности $\sim 18\%$ при разнице температур 500 К. Многокаскадные ТЭГ имеют недостатки, несмотря на свои преимущества, включая сложную конструкцию, повышенную стоимость, вес, размер и проблемы управления теплом

Форма ножки ТЭ модулей может играть важную роль в повышении производительности ТЭГ. В исследовании [82] было рассмотрено влияние геометрических размеров на производительность охлаждения. Авторы создали уникальную трехмерную модель для термоэлектрических охладителей с 10 различными формами ножек, как показано на рисунке 7. Общая производительность устройства и долговечность были улучшены новым модулем (обведен пунктиром), который продемонстрировал увеличение охлаждающей способности на $\sim 35\%$ при 90 К.

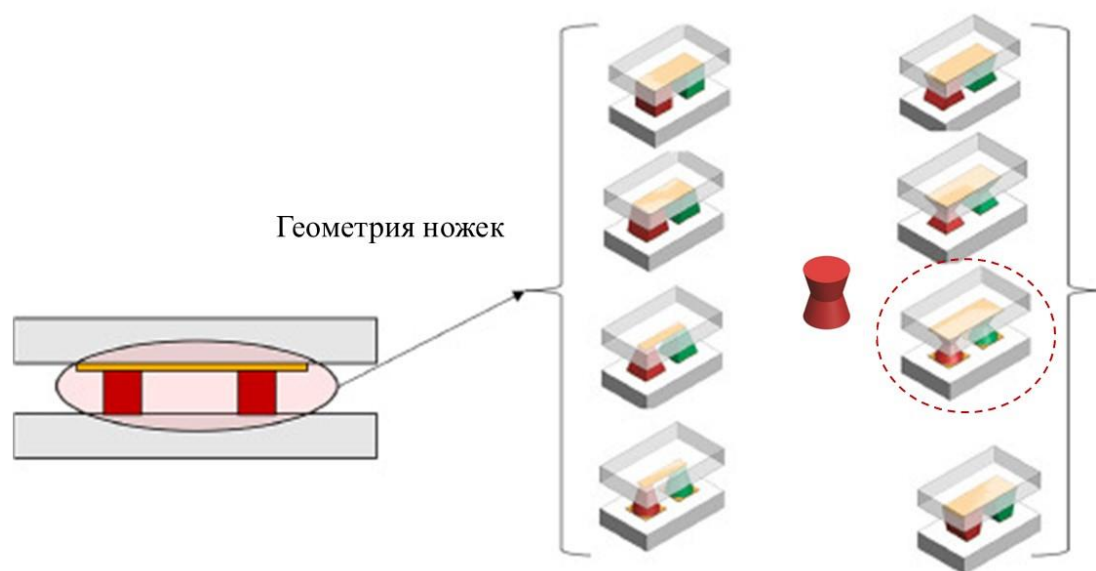


Рисунок 7 – Различные изученные геометрии для ножек [82]

Кроме того, с помощью моделирования изучены влияния формы ножки и исследовано, как контактные сопротивления и воздушные зоны влияют на производительность ТЭГ [83]. Для увеличения выходной мощности предлагается метод оптимизации, использующий алгоритм поиска восхождением к вершине. Большая точность модели (отклонение от трехмерной модели на $\sim 1,4\%$) и значимое влияние контактных сопротивлений на эффективность являются одними из основных выводов. Исследование предоставляет информацию для улучшения производительности и конструкции ТЭГ в будущих приложениях. В целом, даже несмотря на то,

что методы геометрического дополнения в ТЭГ имеют ограничения, они могут привести к значительному повышению производительности.

Конфигурации ребер на стенках ТЭГ увеличивают площадь поверхности для теплообмена, что повышает эффективность передачи тепла от источника тепла к термоэлектрическим материалам и увеличивает производительность термоэлектрических генераторов. В результате увеличивается выходное напряжение из-за большей разницы температур в ТЭГ. Ребра также способствуют рассеиванию избыточного тепла, контролируя тепловые потоки и предотвращая перегрев, что увеличивает долговечность и надежность ТЭГ.

В исследованиях [84,85] разработана модель, которая включает пластинчатые ребра, как показано на рисунке 8. Конечной целью является увеличение выходной мощности и эффективности термоэлектрических модулей для использования в низкотемпературной области отходящего тепла. Согласно исследованию, при 27 ребрах максимальная выходная мощность составила 0,411 Вт, а средняя эффективность преобразования составила 0,95 % при. Это привело к повышению эффективности на 45 % и выходной мощности на 105,5 % по сравнению с модулями без ребер.

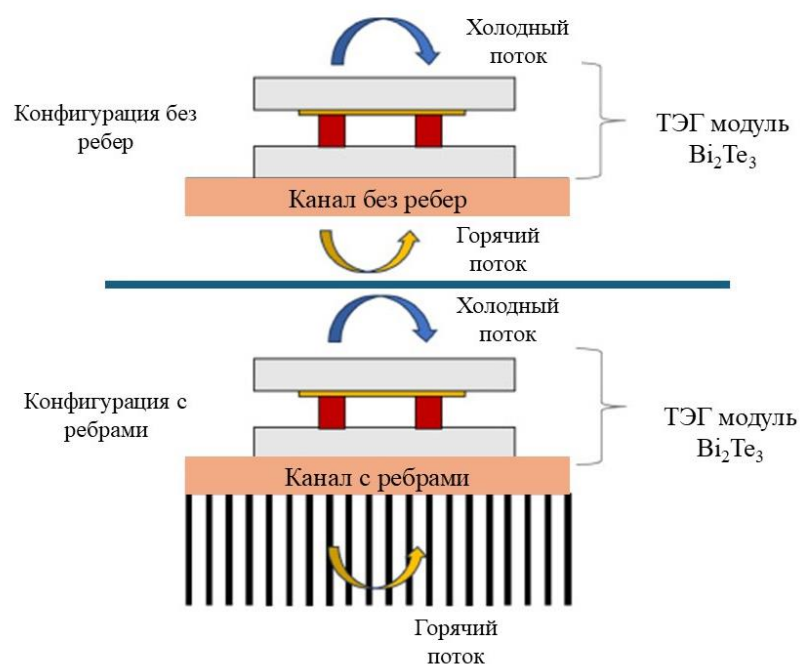


Рисунок 8 – Интеграционные ребра с модулями ТЭГ для улучшения теплопередачи [84,85]

1.6.2 Повышения zT материалов

Основная сложность достижения высокого zT термоэлектрических материалов состоит в оптимизации S , σ и κ , т.к. существует сильная корреляция концентрации носителей заряда n с

данными параметрами. Далее будут обсуждаться возможные пути повышения параметров термоэлектрической эффективности.

Для повышения σ легирование является эффективным способом. Поэтому практически универсальным и одним из самых простых с технологической точки зрения методов улучшения термоэлектрических свойств термоэлектрических материалов является легирование. Однако следует учитывать, что существует оптимальная концентрация свободных носителей заряда n для максимизации zT термоэлектрического материала. Это происходит потому, что κ включает в себя вклады как решетки κ_{lat} , так и свободных носителей заряда κ_e , где κ_e зависит от n ; σ является функцией n ; а S зависит от симметрии плотности состояний вокруг уровня Ферми (DOS), положение которого также зависит от n . В то время, как и σ , и κ увеличиваются с ростом n , при $\kappa \rightarrow \kappa_{lat}$ при низкой плотности носителей заряда S уменьшается с ростом n . Это уменьшение происходит потому, что только носители заряда вблизи уровня Ферми вносят вклад в коэффициент Зеебека. В частности, электроны выше уровня Ферми диффундируют к холодной стороне, в то время как те, что ниже, диффундируют к горячей стороне, что определяется разницей между распределениями Ферми при соответствующих температурах. При более высоких плотностях носителей заряда разница в числе состояний выше и ниже уровня Ферми в пределах нескольких $k_B T$ становится менее выраженной. Это приводит к электронным токам от горячего к холодному и от холодного к горячему с близкими величинами, которые имеют тенденцию компенсировать друг друга, что приводит к меньшему S . Хорошие термоэлектрические материалы обычно представляют собой слаболегированные полупроводники с n около $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, поскольку эта плотность обеспечивает наилучший компромисс между коэффициентами переноса. Следовательно, материалы для термоэлектрических применений обычно легируются для достижения плотности свободных носителей заряда вблизи данного значения.

Стоит более подробно остановиться на ключевой характеристике термоэлектрических материалов, точнее сказать, на стратегиях ее повышения, а именно – повышении абсолютного значения коэффициента Зеебека.

Коэффициент Зеебека можно записать в виде:

$$S = \frac{\pi^2 k_B}{3e} k_B T \left\{ \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad (32)$$

где k_B – постоянная Больцмана;

μ – подвижность носителей заряда;

n – концентрация носителей заряда.

Повышенный коэффициент Зеебека должен возникать из-за быстро меняющегося n или μ (или обоих) в небольшом интервале энергий, близком к уровню Ферми [86]. Резко меняющаяся подвижность носителей заряда μ может быть реализована путем введения механизмов рассеяния, которые имеют сильную зависимость от энергии [20,87]. Быстрые изменения плотности носителей заряда n как функции энергии более осуществимы путем модификации функции плотности состояний $g(E)$, поскольку $n(E) = f(E)g(E)$, где $f(E)$ – функция распределения Ферми, определенная при E_F .

В полупроводниковых термоэлектрических материалах, согласно теории энергетических зон Кейна, холловская концентрация носителей заряда может быть выражена как [19,88]:

$$n_H = \frac{1}{eR_H} = A^{-1} \frac{N_v (2m_b^* k_B T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_0^{3/2} \quad (33)$$

где N_v – степень вырождения;

A – Холл фактор;

F – интеграл функции Ферми.

Хотя коэффициент Зеебека имеет обратную зависимость от концентрации носителей заряда, увеличение n оказывает положительное влияние на вырождение энергетической зоны и увеличение эффективной массы [89].

Основной стратегией оптимизации концентрации носителей заряда является легирование, такое как модуляционное легирование, равномерное легирование и градиентное легирование

Например, было показано, что добротность легированного лантаном и йодом РbТе контролируется степенью легирования [90]. Высокая эффективность легирования позволяет точно управлять синтезом и структурой образцов с заданной концентрацией носителей заряда для изменения уровня Ферми. В дополнение к управлению энергией Ферми, легирование лантаном изменяет зону проводимости, что приводит к увеличению эффективной массовой плотности состояний, что подтверждается измерениями переноса, инфракрасного отражения и фотоэлектронной спектроскопии.

В случае однородного легирования концентрация носителей заряда, как правило, не зависит от температуры, поэтому наилучшие термоэлектрические характеристики не могут достигаться в широком диапазоне температур. Одним из способов решения этой проблемы является использование градиентного легирования. Путем интеграции двух или более различных сегментов распространенным методом компактирования этого градиентного материала является искровое плазменное спекание или горячее прессование слоев порошка. Каждый слой порошка имеет различную концентрацию носителей заряда [89,91].

Однако при длительном использовании начальный градиент концентрации носителей заряда в градиентном материале может уменьшиться или исчезнуть из-за эффекта гомогенизации, вызванного диффузией, тем самым снижая эффективность преобразования. Чтобы решить это ограничение, используется температурная зависимость растворимости определенных легирующих примесей [92]. Концентрация n контролируется только температурой, и ее градиент может быть создан в одном материале. Хорошо известным примером являются Cu, Ag и избыточный Pb. Они имеют малую растворимость в PbTe при комнатной температуре, но имеют высокую растворимость при высоких температурах [93].

Исследования показали, что оптимизация подвижности носителей заряда с помощью трехмерного модуляционного легирования (в основном в условиях низких температур) может эффективно увеличить значение zT некоторых термоэлектрических материалов [94,95]. Композитная структура, полученная методом модуляционного легирования, сочетает фазы с разной степенью легирования. Электронные свойства нелегированных участков включают низкую концентрацию носителей при их высокой подвижности. Для сильно легированных участков характерна высокая концентрация носителей в сочетании с пониженной подвижностью. Положение уровня Ферми служит индикатором: в нелегированном состоянии он локализован посередине запрещенной зоны, а при сильном легировании происходит его существенное смещение в зону проводимости (n -тип) или валентную зону (p -тип). При энергетическом дисбалансе между нелегированной и сильнолегированной фазами носители заряда в образце мигрируют из сильнолегированной области в нелегированную, и этот процесс увеличивает подвижность носителей заряда [96].

Эффект локального увеличения плотности состояний на коэффициент Зеебека дается выражением Мотта (уравнение 32) [97,98]. Когда полупроводники легированы или сильно легированы металлами, согласно теории Махана-Софо [99], при заданной концентрации носителей заряда высокая общая эффективная масса плотности состояний (m_d^*) определит высокий коэффициент Зеебека [100] (формулу которого можно переписать как (34)), а затем увеличит значение zT материала, т.к. происходит увеличение локальной плотности состояний в узком диапазоне энергий (вблизи уровня Ферми).

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m_d^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (34)$$

где m_d^* – эффективная масса плотности состояний;

h – постоянная Планка.

Поскольку значение zT прямо пропорционально проводимости, концентрация n не может быть слишком низкой. Большинство высокопроизводительных термоэлектрических материалов являются сильно легированными полупроводниками, а оптимальная концентрация носителей заряда n_{opt} изменяется в зависимости от $(m_d^*T)^{3/2}$. Следовательно, n_{opt} также может быть достигнуто путем изменения эффективной массы m_d^* . Согласно выражению $m_d^* = N_v^{2/3} m_b^*$, вырождение (N_v) и эффективная масса (m_b^*) играют решающую роль в модификации m_d^* . В большинстве случаев увеличение m_d^* обусловлено увеличением m_b^* , при этом увеличение эффективной массы m_b^* приведет к уменьшению подвижности носителей заряда μ и уменьшению проводимости материала, поскольку

$$\mu = \frac{e\langle\tau\rangle}{m_b^*}, \quad (35)$$

$$\sigma = e\mu n \quad (36)$$

Легирование или изменение симметрии приводят к изменению плотности состояний. Инженерия энергетических зон, состоящая в использовании вырождения энергетической зоны, увеличении резонансных состояний, гибридизации запрещенной зоны и легировании магнитоактивными атомами для генерации эффекта Кондо существенно изменяет эффективные массы [101].

Вырождение зон имеет большое значение в термоэлектрических материалах, поскольку это приводит к высоким значениям m_d^* (как показано на рисунке 9а), тем самым повышая коэффициент Зеебека и не оказывая негативного влияния на подвижность носителей заряда. N_v тесно связано с симметрией кристаллической структуры. Низкая симметрия имеет очень низкую k_L , однако термоэлектрические характеристики данных материалов, как правило, неудовлетворительны. Современные эффективные термоэлектрические материалы обычно имеют высокосимметричную кристаллическую структуру и связанную с симметрией многодолинную структуру носителей заряда [102].

Другим эффективным методом оптимизации N_v является сближение различных зон в зоне Бриллюэна в пределах $nk_B T$ энергии друг друга. Число долин в зоне проводимости и число пиков в валентной зоне увеличиваются, так что подвижность не зависит от N_v . Например, в работе [100] (рисунок 10) модифицируют N_v в соответствии с образованием твердого раствора $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, когда концентрация Sn близка к $x = 0,7$, края двух зон проводимости перекрываются, и реализуется сближение зон, как показано на рисунке 10а.

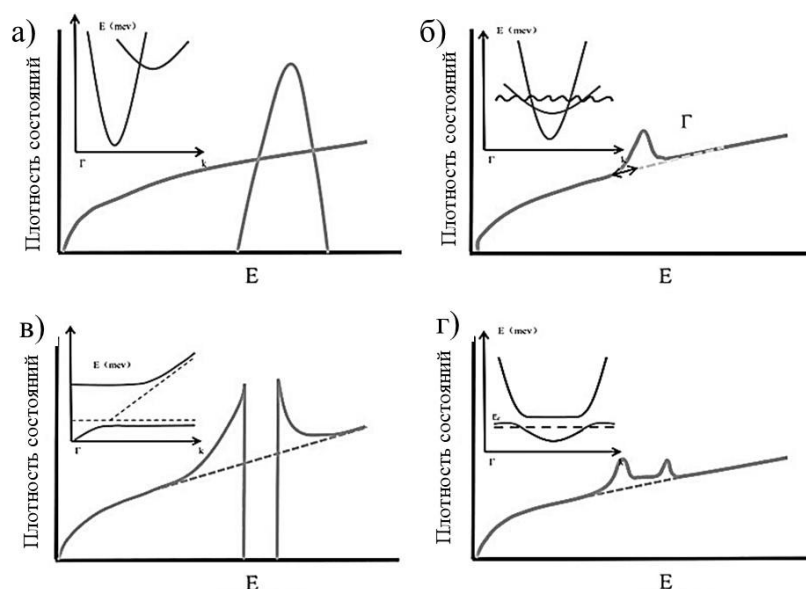


Рисунок 9 – Способы увеличения эффективной массы: (а) вырожденная энергетическая зона; (б) увеличение резонансного состояния; (в) гибридизация волновых функций в зоне; (г) легирование с генерацией эффекта Кондо

Из-за увеличения m_d^* коэффициент Зеебека достигает своего максимального значения (как показано на рисунке 10б), что приводит к высоким ТЭ характеристикам при 700 К ($zT = 1,3$). Доказано, что путем легирования можно сформировать зонную структуру с несколькими экстремальными значениями в верхней или нижней части валентной зоны, или сближение легкой и тяжелой зон может усилить вырождение зоны, что позволит получить лучшие термоэлектрические характеристики.

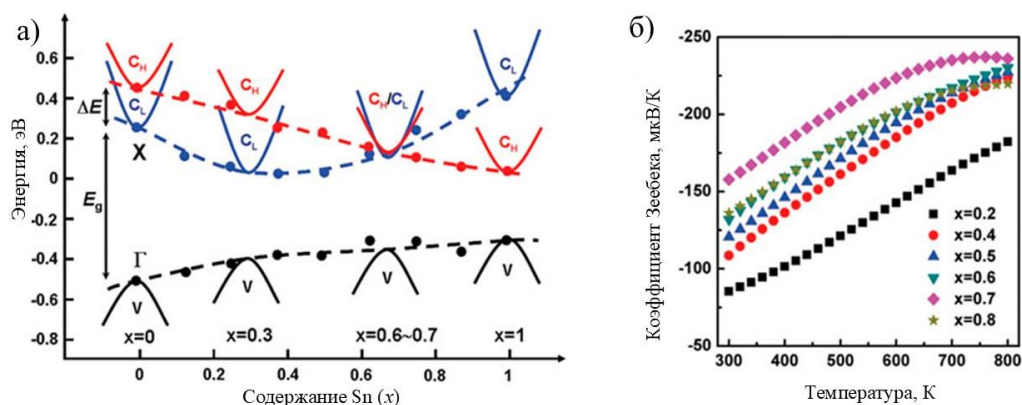


Рисунок 10 – Связь между содержанием олова в твердом растворе $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ и относительным положением весовой и светопропускающей полос и наивысшей валентной зоны (а); температурная зависимость коэффициента Зеебека твердого раствора $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ n -типа (б).

Графики взяты из работы [100]

Введение резонансного состояния может привести к искажению плотности состояний (как показано на рисунке 9б). Если энергия Ферми E_F падает вблизи центра резонансной полосы, плотность состояний соединения искажается, что приводит к значительному увеличению коэффициента Зеебека. Это в основном достигается путем легирования, обычно потому, что после введения резонансных примесных атомов в полную периодическую структуру тот же энергетический уровень и разные энергетические состояния накладываются так, что энергетическая зона легированной примеси опускается ниже края валентной зоны. Чем ниже резонансный уровень, тем больше искажение электронной плотности состояний, и коэффициент Зеебека будет расти [103]. Ранее использовали легирование PbTe с Ti и обнаружили, что электронная плотность состояний была увеличена вблизи уровня Ферми [104]. Позже [105] использовали атомы Na для замены вакансий и дефектов в PbTe, что еще раз доказало, что легирование может фактически увеличить эффективную массу плотности состояний и увеличить значение zT .

Еще одним подходом к увеличению эффективной массы плотности состояний служит формирование гибридной энергетической щели (рисунок 9в). Тем не менее, данный метод сопряжен со значительными ограничениями. Он вызывает аннигиляцию подвижности носителей заряда в определенном энергетическом диапазоне и возврат эффективной массы к нулевым значениям, что негативно сказывается на термоэлектрических свойствах. Вместе с тем, в непосредственной близости от гибридной щели наблюдается эффективный рост эффективной массы плотности состояний, способный улучшить термоэлектрические параметры материала. Однако гибридная энергетическая щель в ее окрестности может эффективно увеличить эффективную массу ее плотности состояний и улучшить термоэлектрические характеристики. Например, в работе [106] в PbTe *n*-типа ввели наноструктурный CdTe и провели легирование Sb, что увеличило эффективную массу плотности состояний за счет расширения запрещенной зоны и увеличило коэффициент Зеебека.

Эффект Кондо, возникающий в магнитнолегированных термоэлектриках, способен повышать электропроводность при близких значениях температур Кондо. Формируемое примесными атомами и соседними электронами протяженное облако Кондо положительно влияет на плотность электронных состояний, что демонстрируется на рисунке 9г. В исследовании [107] Cu₂S легированный железом достигает максимальный $zT \sim 1,2$ при 900 К, поскольку атомы Fe случайным образом распределены на подложке, образуя облако Кондо, что приводит к более высокой стабильности, чем Cu₂S. Однако эффект Кондо также снижает электропроводность материала, когда температуры Кондо материалов далеки или облако Кондо слишком велико. Поэтому данный эффект используют для определенных областей применения системы с определенной температурой. Однако текущая концепция создания термоэлектрических

материалов с эффектом Кондо все еще мало изучена и требует широкий спектр исследований для дальнейших перспектив.

Были проведены обширные исследования по увеличению абсолютных значений коэффициента Зеебека путем корректировки эффективной массы посредством проектирования энергетических зон, но увеличение эффективной массы также означает снижение подвижности носителей заряда. Некоторые ученые полагают, что уменьшение эффективной массы энергетических зон в некоторых системах может увеличить значение zT [108]. Поэтому вопрос о том, как сбалансировать соотношение между эффективной массой и подвижностью носителей заряда для достижения максимального значения zT , все еще требует дальнейшего исследования.

Легирование не только позволяет улучшить электронный транспорт, но и снизить теплопроводность, что также влечет за собой увеличение zT . Легирование снижает теплопроводность решетки за счет точечных дефектов, беспорядков и флуктуации массы входящих в решетку ионов. Однако наибольшего снижения теплопроводности достигают путем наноструктурирования материалов. Наноструктурирование является эффективной стратегией [109–111] для снижения теплопроводности решетки без влияния на коэффициент мощности. Также в некотором случае вторичные фазы, которые иногда выделяются при легировании, могут эффективно снижать теплопроводность [52]. Контролируя размер включений, сформированных в матрице, можно достичь значительного улучшения термоэлектрических свойств. В нанокompозитах теплопроводность решетки в значительной степени снижается по сравнению с матрицей из-за образования различных интерфейсов, а значительное увеличение коэффициента мощности также происходит из-за явлений фильтрации энергии и инжекции электронов [112].

Однако стоит учитывать, что неосновные носители заряда, которые могут образоваться при легировании или добавлении включений, отрицательно влияют на коэффициент Зеебека в термоэлектрических материалах. При высокой температуре концентрация неосновных носителей заряда может увеличиваться из-за тепловых возбуждений, уменьшать коэффициент Зеебека, нейтрализуя влияние основных носителей заряда, а также увеличивать κ_e в соответствии с законом Видемана-Франца, что приводит к уменьшению zT [4].

Другой термин, биполярная теплопроводность (κ_b) учитывается из-за генерации неосновных носителей заряда при высоких температурах, что дополнительно подавляет термоэлектрическую эффективность. Биполярную теплопроводность можно определить через величину запрещенной зоны (E_g) [113] в режиме собственной проводимости:

$$\kappa_b \propto \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \quad (37)$$

κ_b увеличивается с ростом температуры, что ограничивает zT при высоких температурах. С другой стороны, биполярная теплопроводность может быть подавлена путем увеличения ширины запрещенной зоны, в результате чего происходит уменьшение теплового возбуждения неосновных носителей заряда при высоких температурах.

Таким образом, расширение запрещенной зоны может одновременно способствовать увеличению коэффициента Зеебека (который медленно уменьшается при более высоких температурах) и снижению биполярной теплопроводности (подавляется при высоких температурах), что приводит к повышению zT . Это еще раз доказывает сильную взаимосвязь всех параметров термоэлектрической эффективности.

Биполярная часть возникает из-за разницы энергий между зонами, поэтому общая электронная теплопроводность определяется как:

$$\kappa_e = \kappa_{e,n} + \kappa_{e,p} + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} (S_n - S_p)^2 T \quad (38)$$

где индексы n и p относятся к электронам и дыркам соответственно.

Общая теплопроводность является результатом вклада носителей заряда и фононов, то есть является суммой электронной и решеточной теплопроводности. Электронная теплопроводность прямо пропорциональна электропроводности (закон Видемана-Франца) и часто меньше по величине по сравнению с решеточной теплопроводностью (κ_{lat}). Для детального понимания κ_{lat} и его роли в эффективности преобразования тепла в электричество стоит описать его происхождение. κ_{lat} выводится из уравнения Больцмана [114]:

$$\left(\frac{df}{dt} \right)_{sc} = \frac{df}{dt} + \frac{dk}{dt} \nabla_k f + \frac{dr}{dt} \nabla_r f \quad (39)$$

где r и k – положение и волновой вектор фононов,
 f – функция распределения Планка.

В приближении времени релаксации:

$$\left(\frac{df}{dt} \right)_{sc} = - \frac{f_p - f_{p,0}}{\tau} \quad (40)$$

τ – это комбинированное время релаксации, f_p – возмущенная функция распределения, $f_{p,0}$ – равновесная функция распределения.

В стационарных условиях и без учета дисперсии импульса фононов, то есть, когда $\frac{df_p}{dt} = 0$ и $\nabla_k f_p = 0$, получаем:

$$f_p = f_{p,0} - \mathbf{v} \tau \nabla_r f \quad (41)$$

где $\mathbf{v}$ – групповая скорость фононов.

Плотность теплового потока определяется выражением:

$$q_l = \sum_p \sum_k \bar{E}(k) f_p \mathbf{v}_x \quad (42)$$

где p – индекс фононных ветвей, k – волновой вектор, $\mathbf{v}_x$ – групповая скорость фононов в направлении x , а $\bar{E}$ – энергия колебаний решетки.

$$q_l = \sum_p \sum_k \bar{E}(k) \left[f_{p,0} - \mathbf{v}_x \tau \nabla_r f_p \right] \mathbf{v}_x \quad (43)$$

Используя плотность состояний фононов, выражение преобразуется:

$$q_l = \int \mathbf{v}_x \left[f_{p,0} - \mathbf{v}_x \tau \nabla_r f_p \right] \bar{E}(k) g_{ph} d\bar{E} \quad (44)$$

Интеграл, включающий $f_{p,0}$ исчезает и $\nabla_r f_p = \nabla_T f_p \nabla T$. Следовательно, q_l можно записать как:

$$q_l = \int \tau \mathbf{v}_x^2 \nabla_T f_p \nabla T \bar{E}(k) g_{ph} d\bar{E} = \nabla T \int \tau \mathbf{v}_x^2 \nabla_T f_p \bar{E}(k) g_{ph} d\bar{E} \quad (45)$$

Теперь теплопроводность решетки определяется как отношение плотности теплового тока к градиенту температуры:

$$\kappa_{lat} = \int \tau \mathbf{v}_x^2 \nabla_T f_p \bar{E}(k) g_{ph} d\bar{E} \quad (46)$$

Здесь, используя определение теплоемкости решетки $C_l = \frac{d}{dT} \left(\int f_p \bar{E}(k) g_{ph} d\bar{E} \right)$ в приведенном выше уравнении κ_{Lat} становится:

$$\kappa_{lat} = \tau v_x^2 C_l \quad (47)$$

Для изотропных и кубических систем $v_x^2 = \frac{1}{3} v^2$, поэтому:

$$\kappa_{lat} = \frac{1}{3} v^2 \tau C_l \quad (48)$$

Данное выражение определяет теплопроводность решетки с точки зрения удельной теплоемкости решетки, среднего времени релаксации и групповой скорости фононов.

Его также можно выразить через среднюю длину свободного пробега ($l = v\tau$) как:

$$\kappa_{lat} = \frac{1}{3} l v C_l \quad (49)$$

κ_{lat} определяется путем вычитания κ_e (полученной с помощью закона Видемана-Франца) из общей теплопроводности (полученной экспериментально). Также стоит отметить, что κ_{lat} можно использовать для вывода средней длины свободного пробега и групповой скорости фононов, а также κ_{lat} можно уменьшить, изменяя отдельные параметры, связанные со структурой материалов.

1.6.3 Стратегии повышения zT в скуттерудитах

Достижение высокого значения термоэлектрической эффективности осложнено из-за разной зависимости параметров фактора мощности от концентрации носителей заряда, из-за чего сложно оптимизировать σ и S одновременно. Более того, увеличение электропроводности приводит к увеличению значения электронной теплопроводности по закону Видемана-Франца (уравнение 19). Некоторые другие связанные величины, входящие в расчет этих взаимосвязанных параметров, также влияют на свойства материалов либо напрямую, либо косвенно. К ним относятся подвижность, эффективная масса, многодолинные зоны, время релаксации, приведенная энергия Ферми, фононные моды, параметр рассеяния и количество соседних атомов в данной структуре, которые необходимо учитывать при проектировании новых материалов для высокопроизводительных приложений. Поэтому основной задачей в повышении

zT термоэлектрических материалов было и остается достижение независимой оптимизации каждого параметра ТЭ эффективности.

В конце прошлого века была предложена концепция «фононного стекла-электронного кристалла» (ФСЭК), в которой принято, что термоэлектрический материал должен демонстрировать поведение фононной проводимости как в стекле, а электронной проводимости как в кристалле [9]. Эта концепция отражает стремление к независимой оптимизации тепло- и электрофизических параметров. Наполненные скуттерудиты, структура которых была показана на рисунке 3б, подчиняются данной концепции [115].

С точки зрения термоэлектричества оптимальными наполнителями пустот были бы нейтральные атомы с большими параметрами атомного смещения. Это обеспечило бы большое снижение теплопроводности решетки, но только минимальное возмущение свойств электронного транспорта; однако на практике до сих пор не удавалось удерживать инертные газы в октапорах скуттерудита. Как правило, слабая связь любого наполнителя с остальной частью структуры и из-за того, что орбитали Pn в ET_4Pn_{12} практически не подвержены влиянию ионов E , подвижность носителей заряда остается большой, и поэтому структура может сохранять свою кристаллическую структуру и хорошие электронные свойства. Преимущество заполненных скуттерудитов с лантаноидами, актиноидами, щелочными металлами или щелочноземельными элементами в качестве наполнителей заключается в том, что движения наполнителей резонируют с нормальными модами колебаний структуры, что приводит к снижению теплопроводности решетки [116].

Скуттерудиты на основе $CoSb_3$ являются одними из наиболее изученных скуттерудитов n -типа проводимости [11,117,118]. Когда Co замещается атомом Fe , его полупроводниковое поведение претерпевает переход от n -типа к p -типу, поскольку атом Fe имеет на один электрон меньше, чем атом Co . В то же время замещение Co атомами Fe изменяет зонную структуру, вводя дополнительную тяжелую валентную зону, в основном обусловленную $3d$ -орбиталью Fe , а пространственная локализация $3d$ -орбиталей, что влечет за собой увеличение эффективной массы в $(Fe,Co)Sb_3$ и снижение подвижности носителей заряда [119]. Данный эффект является причиной более низких ТЭ характеристик скуттерудитов p -типа, чем его аналог n -типа $CoSb_3$.

Увеличение zT скуттерудитов осуществляется двумя разными путями: снижение теплопроводности и увеличение электрофизических параметров. Снижение теплопроводности может быть достигнуто путем введения различных элементов в октапоры для усиления рассеяния фононов различных частот, чему посвящена работа [120]. Авторы получили образцы однозаполненного скуттерудита с Se и мультилегированные образцы для сравнения. Образцы с двойным заполнением показывают сниженный κ_{lat} во всем диапазоне температур по сравнению с исходными образцами с одиночным заполнением. Комбинации Ba и Se , Se и Nd и Se и Yb

приводят к снижению решеточной теплопроводности на 14 %, 23 % и 28 % соответственно по сравнению с однозаполненным скуттерудитом. Значение κ_{lat} для образца номинального состава $\text{Ce}_{0,4}\text{Yb}_{0,6}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ составляет всего ~ 1 Вт/м·К при комнатной температуре. Другая стратегия заключается в оптимизации электрических свойств путем модуляции структуры валентной зоны. Сообщается, что при замещении Fe в $(\text{Fe},\text{Co})\text{Sb}_3$ увеличивается плотность состояний вблизи уровня Ферми, что в конечном итоге повышает коэффициент мощности [121]. Также обнаружено, что пространственные флуктуации катионов могут способствовать вырождению валентной зоны и подавлять биполярную диффузию, что вносит большой вклад в высокую термоэлектрическую добротность в скуттерудитах *p*-типа проводимости [122].

В работе [123] выявили, что хотя регулирование соотношения Co/Fe действительно может привести к вырождению валентной зоны $(\text{Fe}, \text{Co})\text{Sb}_3$, оно также уменьшает ширину запрещенной зоны и усугубляет биполярную диффузию носителей заряда. Между тем, изменение соотношения Co/Fe также влияет на предел заполнения октапоров и, следовательно, концентрацию дырок, смещая уровень. Однако также выяснено, что при меньшем содержании Fe, избыточные атомы E в структуре $\text{ET}_4\text{Pn}_{12}$ осаждаются в качестве вторичной фазы и служат дополнительными источниками для рассеяния фононов для снижения теплопроводности решетки. Кроме того, постепенное увеличение соотношения Co/Fe изменяет фононный спектр и сдвигает весь спектр в область высоких частот, что приводит к снижению средней скорости звука и теплопроводности решетки. В целом, оптимизация характеристик термоэлектрического транспорта посредством регулирования соотношения Co/Fe затруднительна для скуттерудитов *p*-типа, необходимо выбрать особое соотношение Co/Fe для компромисса всех физических параметров. Также утверждается, что последующее дополнительное количество Sb может подавить образование анионных вакансий и привести к улучшению значения zT .

1.7 Механические свойства скуттерудитов

Для применения термоэлектрических материалов в модулях механические свойства так же важны, как и термоэлектрические свойства. Долгосрочное надежное устройство требует высоких модулей упругости, чтобы противостоять внешним изгибающим силам или вибрациям и т. д. без образования или распространения трещин. Поэтому упругие свойства играют важную роль в предоставлении ценной информации об механической стабильности твердого тела, а также о характеристиках связи между соседними атомными плоскостями, обычно анизотропном характере связи и структурной стабильности. Насколько известно, упругие свойства были описаны только для некоторых скуттерудитов, а именно, скорость звука для $\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ и $\text{Ce}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ [124], $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ [125]; Модули упругости для CoSb_3 , $\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ и

$\text{CeFe}_3\text{RuSb}_{12}$ [126,127]. Также были представлены данные моделирования для некоторых скуттерудитов [128]. Наиболее полная информация о различных механических свойствах скуттерудитов как *n*- так и *p*-типа сведены в работах [129,130]. Представленная информация механических свойств скуттерудитов охватывает тепловое расширение, твердость по Виккерсу, различные модули упругости и вязкость разрушения в зависимости от температуры, состава, плотности и уровня заполнения раттлерами. Механические свойства в целом улучшаются с увеличением относительной плотности. В то время как тепловое расширение скуттерудитов на основе Sb практически нечувствительно к элементам наполнителя и размеру зерна, замещение Fe/Co или Fe/Ni влияет на тепловое расширение: увеличение содержания раттлера усиливает тепловое расширение. Скуттерудиты *n*-типа на основе Co имеют более низкий коэффициент теплового расширения по сравнению со скуттерудитами *p*-типа. Данные о твердости по Виккерсу для различных групп скуттерудитов на основе Sb четко демонстрируют влияние химической природы каркаса и элементов-наполнителей. Скуттерудиты на основе $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ обладают более высокой твердостью относительно сплавов на основе $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$. Твердость увеличивается с увеличением плотности, поэтому наноструктурированные образцы, как правило, показывают более высокие значения твердости относительно микроструктурированных аналогов. Все упругие модули (E – модуль Юнга, G – модуль сдвига, B – модуль объемной упругости) и вязкость разрушения увеличиваются с относительной плотностью образца и уровнем заполнения. Данные по вязкости разрушения находятся в диапазоне от $1,5 \text{ МПа}^{1/2}$ до $2,8 \text{ МПа}^{1/2}$. Хотя данные по прочности на изгиб и прочности на сжатие термоэлектрических скуттерудитов имеют техническое значение, их мало. При комнатной температуре они показывают широкий разброс от примерно 25 до 125 МПа и в пределах примерно 400–700 МПа соответственно и, безусловно, заслуживают большего внимания в будущем [130].

1.8 Магнитные свойства скуттерудитов

Как уже упоминалось выше, пникогены образуют октаэдр с переходным элементом внутри, а пространства между октаэдрами заполнены редкоземельными элементами. Такие материалы демонстрируют большое разнообразие электронных свойств, где магнитное поведение определяется неспаренной $3d$ и $4f$ электронной конфигурацией переходных и редкоземельных элементов соответственно [131].

За исключением $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ и $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$, сверхпроводимость была зарегистрирована для других заполненных La скуттерудитов [132,133]. Следует также упомянуть несколько интересных особенностей, таких как немагнитное упорядочение и поведение Кондо в соединениях Pr ($\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ и $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$) [134], ферромагнетизм в соединениях Nd и Eu [135,136].

$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ – первый сверхпроводник с тяжелыми фермионами на основе Pr и первый среди семейства заполненных скуттерудитов [137].

В работе [138] показана обратная магнитная восприимчивость для заполненных Ce и La скуттерудитов (рисунок 11).

При низкой температуре наблюдается сильное нелинейное поведение. Однако выше 200 K выполняется закон Кюри-Вейсса, из которого можно вывести эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = 3,36 \mu_B$. Большое значение μ_{eff} было интерпретировано в локализованной ионной модели, предполагая три двухвалентных и один трехвалентный ион Fe, последний из которых находится в конфигурации d^5 со спином вниз с полной блокировкой орбитального момента кристаллическим полем.

В $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ магнитный момент Fe ($2,23 \mu_B$) не укладывается в локализованную модель, что указывает на коллективизированный d -магнетизм железа, связанный с зонной структурой. Условие Стонера ($U\rho_0 < 1$) для $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ исключает магнитное упорядочение, а восприимчивость Fe описывается моделью с кулоновской корреляцией (U) и плотностью состояний (ρ_0).

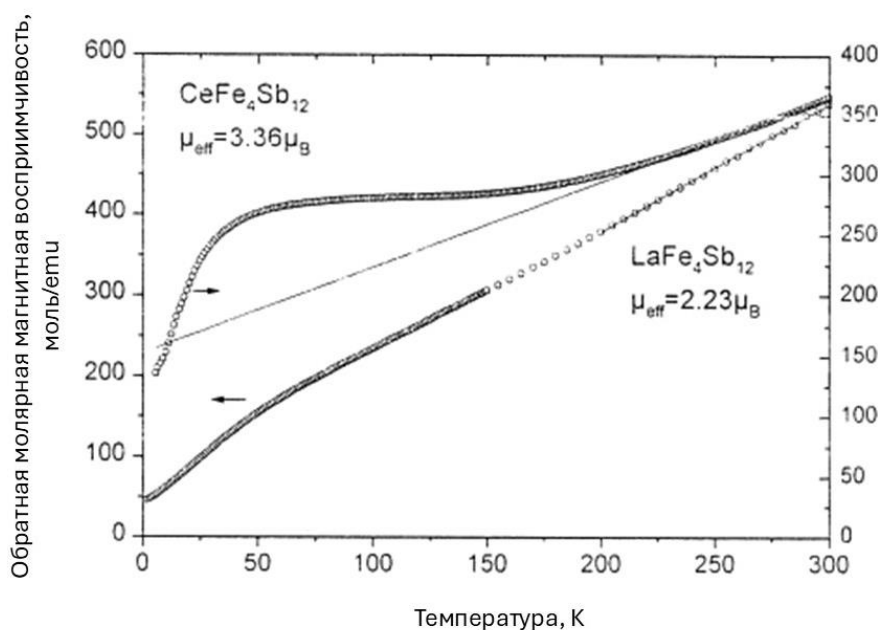


Рисунок 11 – Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ и $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ (поле $H = 0,5$ Тл) [138]

При низких температурах (< 50 K) в $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ наблюдаются отклонения от закона Кюри–Вейсса, что связывают с расщеплением уровней Ce^{3+} в кристаллическом поле. Однако оценка расщепления ($\Delta \approx 350$ K) противоречит экспериментальным данным, предполагая необходимость пересмотра моделей. Восприимчивость Ce^{3+} в кубическом поле зависит от заселения уровней Γ_7 и Γ_8 , но восстановление момента свободного иона при высоких температурах указывает на

недостаточность простых кристаллическо-полевых приближений. Таким образом, магнитные свойства скуттерудитов требуют учета как локализованных $4f$ -состояний редкоземельных элементов, так и коллективных d -электронных эффектов переходных металлов.

1.9 Методы синтеза скуттерудитов

В дополнение к улучшению свойств скуттерудитов посредством оптимизации донорного или акцепторного легирования, а также различным заполнением октаэдрических пор, данные материалы были получены с использованием некоторых методов синтеза для получения разнообразных микроструктур с независимым регулированием электронной и фононной составляющей, что приводит к высоким значениям zT ; следовательно, методы синтеза имеют решающее значение для получения высокоэффективных скуттерудитов.

Классификация методов на традиционные и альтернативные (рисунок 12) отражает эволюцию подходов.

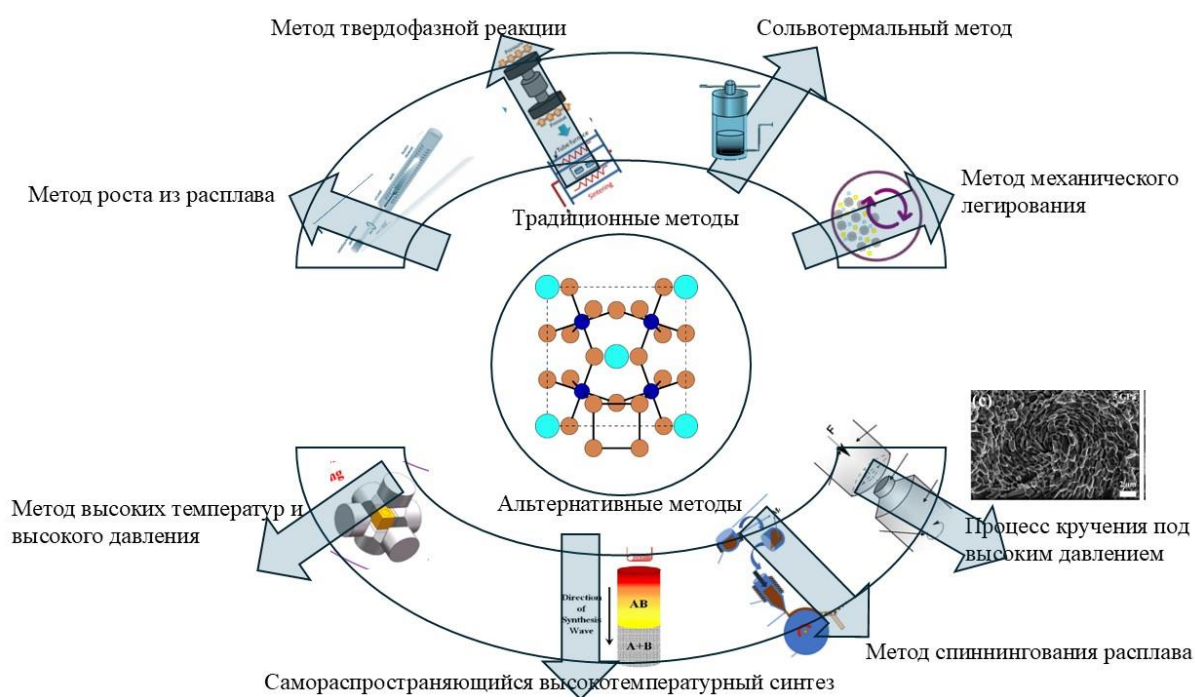


Рисунок 12 – Методики синтеза скуттерудитов

Традиционные технологии, такие как многостадийный длительный твердофазный синтез, требуют значительных временных и ресурсных затрат. В ответ на потребности промышленности развиваются альтернативные методы, например, механохимический синтез в шаровых мельницах или микроволновый нагрев, сокращающие процесс до десятков минут.

Эти методы не только минимизируют этапы постобработки, но и обеспечивают контроль морфологии, критичный для управления термоэлектрическими характеристиками. Таким образом, оптимизация синтеза становится ключом к созданию высокоэффективных материалов, сохраняя функциональность при сокращении энергозатрат.

1.9.1 Традиционные методы синтеза

1.9.1.1 Метод роста из расплава

Процесс роста скуттерудита осуществляется за счет движения межфазной границы «твердое тело-жидкость», что является направленным процессом затвердевания в контролируемых условиях. Качество продуктов синтеза трудно контролировать, поскольку во время роста образуется конечный твердый раствор. В экспериментах требуемые элементы загружаются в рассчитанных пропорциях для получения целевого материала после плавления.

В работе [139] получили монокристаллы фазы скуттерудита, используя технику плавления с вертикальным градиентным охлаждением. Прекурсоры помещались в кварцевую трубку в определенном соотношении в атмосфере вакуума, затем производилось расплавление с последующим охлаждением с определенной разницей температур, и, наконец, были получены монокристаллические соединения CoSb_3 и RhSb_3 .

Одной из первых работ считается также статья, опубликованная в 1997 г. [124] $R_{1-y}\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ ($R = \text{La, Ce, Nd, Sm, Eu, or Th}$; $0 < y < 1$; $0 < x < 4$) были синтезированы методом роста из расплавов. Авторы утверждают, что синтез осложняется перитектическим разложением твердой фазы при температурах от 1023 до 1123 К, тенденцией редкоземельного металла (R) лишь частично заполнять свое кристаллографическое положение, реакционной способностью редкоземельных металлов с большинством материалов тигля и высоким давлением паров сурьмы при оптимальных температурах реакции $\sim 1273 - 1373$ К. Были исследованы различные подходы к синтезу, которые включали предварительную реакцию двух или более компонентов например, дуговую плавку редкоземельных и переходных металлов вместе. После относительно обширного исследования различных методов синтеза был разработан подход к синтезу.

Несмотря на популярность традиционных методов в прошлом веке, в наше время также продолжают исследования свойств этих соединений, синтезированных методом роста из расплава.

В работе [140] особое внимание было уделено кинетике и термодинамике процесса синтеза. Показано, что во время затвердевания заполненных скуттерудитов происходит многовариантная и многостадийная перитектическая реакция, представляющая собой сложный

процесс, включающий переход в твердый раствор и последующее фазовое превращение, что дает достаточное объяснение большому расхождению конечных свойств в литературе. На основе расчетов DFT и экспериментов выявлено, что в процессе образования твердого раствора Yb и CoSb₃ существует большой энергетический барьер, который дополнительно увеличивается при введении других заполняющих атомов. Поэтому скорость реакции уменьшается, что приводит к более неоднородным микроструктурам. Увеличивая время отжига, удается получить образец номинального состава Yb_{0,3}Ca_{0,1}Al_{0,1}Ga_{0,1}In_{0,1}Co_{3,75}Fe_{0,25}Sb₁₂ высокой чистоты, который демонстрирует хорошую стабильность и воспроизводимость.

1.9.1.2 Сольвотермальный метод

Суть сольвотермального (или гидротермального) метода заключается в осуществлении химического превращения в жидкой фазе под давлением. Высокочистые исходные вещества в строго определенном соотношении смешивают с растворителем в автоклаве. Нагрев реактора генерирует внутри высокие температуру и давление, инициируя образование целевого соединения. Искусственное управление составом смеси и внешними параметрами обеспечивает следующие преимущества: i) облегчает контроль скорости реакции и модификацию формы/структуры продуктов; ii) способствует формированию высококристаллических продуктов, увеличению скорости реакции и ее протеканию при более низких температурах, упрощая получение низкотемпературных изомеров. Благодаря этим особенностям, метод широко используется для приготовления скуттерудитов. [117,141]. Одним из недостатков метода термической обработки растворителем является то, что выходы полученных целевых материалов, как правило, низкие, и для повышения выхода целевых продуктов необходима дальнейшая оптимизация условий.

В работе [110] описан механизм образования CoSb₃. Сообщается, что CoSb₂ действует как промежуточный продукт для образования CoSb₃, который образуется в результате реакции между CoSb₂ и Sb. Термодинамическая оценка системы Co–Sb, представленная в статье [142], показывает, что образование энергий Гиббса ($\Delta_f G_s$) для Co_{1/2}Sb_{1/2} (соответствующего CoSb), Co_{1/3}Sb_{2/3} (соответствующего CoSb₂) и Co_{1/4}Sb_{3/4} (соответствующего CoSb₃) в единице Дж·г⁻¹ атома составляет:

$$\Delta_f G_s(\text{Co}_{1/2}\text{Sb}_{2/2}) = -23055 - 5,925T + 0,73815T \ln T + 0,0339T^2 - 1,61025 \times 10^{-6}T^3 - 30111T^{-1} + 2,25 \times 10^{-21}T^7 \quad (50)$$

$$\Delta_f G_s(\text{Co}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}) = -25535 - 5,3T + 2,07785787T \ln T + 0,013091T^2 - 1,5696 \times 10^{-6}T^3 - 20142T^{-1} + 2 \times 10^{-21}T^7 \quad (51)$$

$$\Delta_f G_s(\text{Co}_{1/4}\text{Sb}_{3/4}) = -21890 - 6,7T + 3,744512T \ln T + 0,014T^2 - 2,09113187 \times 10^{-6}T^3 - 15000T^{-1} + 2 \times 10^{-21}T^7 \quad (52)$$

Все $\Delta_f G_s$ отрицательны для соединений скуттерудита при этих температурах, что указывает на то, что образование этих соединений термодинамически возможно. Движущая сила является наибольшей для образования CoSb при 563 К. Однако это не гарантирует, что CoSb должен быть образован первым во время реакции. Следует учитывать восстановление и диффузию соответствующего элемента, а также состав образца. Поскольку стандартный электродный потенциал φ^0 в водном растворе для SbO^+/Sb составляет 0,212 В, что намного выше, чем для Co^{2+}/Co (–0,28 В), ожидается, что восстановление ионов Sb в среде триэтиленгликоля будет намного легче, чем восстановление ионов Co. Разумно полагать, что большинство ионов Sb были восстановлены первыми с образованием частиц. Затем восстановление видов Co было выполнено посредством процесса гетерогенной нуклеации на частицах Sb. Восстановление может быть очень быстрым из-за сильного восстанавливающего эффекта NaBH_4 и завершается примерно за 20 мин при комнатной температуре. Следовательно, соединение CoSb_3 должно быть сначала образовано на богатом Sb интерфейсе между Sb и Co, а затем должна быстро образоваться смесь $\text{CoSb}_2/\text{CoSb}_3/\text{Sb}$ при относительно высокой температуре 563 К. Реакция между CoSb_2 и Sb с образованием CoSb_3 происходила непрерывно путем диффузии атомов Co из CoSb_2 в Sb или атомов Sb из фазы Sb в CoSb_2 через слой CoSb_3 для дальнейшего снижения энергии Гиббса системы, что приводило к непрерывному росту CoSb_3 . Благодаря большой положительной движущей силе для образования CoSb_3 в результате реакции между CoSb и Sb, любой CoSb, образованный в процессе синтеза, будет реагировать с Sb с образованием CoSb_3 . Эта реакция может быть очень быстрой, так что соединение CoSb не может быть обнаружено в полученном продукте. Более длительное время (12 ч) процесса синтеза при 563 К необходимо для получения однофазного скуттерудита CoSb_3 из-за меньшей движущей силы образования CoSb_3 в результате реакции между CoSb_2 и Sb и более сложной диффузии через барьер CoSb_3 по мере увеличения толщины этого слоя.

1.9.1.3 Метод твердофазной реакции

Метод твердофазной реакции, также называемый методом отжига расплава, является одним из традиционных методов получения скуттерудита [143–145]. В этом методе чистые мономеры или соединения взвешиваются, смешиваются, прессуются в форму, вакуумируются в соответствии с соотношением реакции, а затем подвергаются длительной твердофазной реакции при высоких температурах. Метод прост в эксплуатации, а температура легко контролируется.

Время приготовления материала длительное, а стоимость высокая. В исследовании [144] синтезировали однофазные соединения скуттерудита $(\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z)_{0,8}\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ ($z = 0,25; 0,75$ и $x = 0,5; 1,0$), используя методы закалки расплава, отжига, размолы и горячего прессования. Фазы $(\text{Ce},\text{Yb})\text{Sb}_{12}$ не образовались из-за частичного заполнения. Постоянные решетки уменьшались с увеличением содержания Ce и Co. Электропроводность показала отрицательную температурную зависимость, как в случае вырожденных полупроводников. Были получены положительные коэффициенты Холла и Зеебека, что указывает на проводимость p -типа. С увеличением количества заполнения Ce и замещения Co электропроводность уменьшалась из-за уменьшения концентрации носителей, а теплопроводность уменьшалась из-за уменьшения фононного рассеяния и электронной теплопроводности. В результате образец номинального состава $(\text{Ce}_{0,25}\text{Yb}_{0,75})_{0,8}\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ показал наибольшую добротность ($zT = 0,66$ при 823 К). Следует отметить, что термоэлектрические материалы, полученные методом твердотельной реакции, имеют компактную структуру, однородны по компонентам и стабильны по показателям, что делает его хорошим методом получения материалов скуттерудита, однако большим минусом является количество затрачиваемого времени и энергии на синтез.

1.9.1.4 Метод механического легирования

Метод механического легирования заключается в высокоэнергетическом размоле в планетарной шаровой мельнице частиц порошка, загруженных в определенном стехиометрическом соотношении для синтеза фазы. В мельнице происходит соударение и прессование частиц порошка, которые измельчаются в течение длительного времени, чтобы вызвать диффузию атомов между частицами порошка для получения наноразмерных легированных порошков [146]. Первоначально механохимический синтез был разработан для получения сплавов и оксидно-дисперсных металлических соединений [147]. Впоследствии этот процесс был применен к различным керамическим порошкам [148]. Высокоэнергетический помол при комнатной температуре, при котором происходит химическая реакция между сырьем за счет повышения однородности смеси, позволяет получить уменьшенный размер кристаллов и генерирует образование кристаллических дефектов. Синтез с помощью механохимической активации использует преимущества механохимического синтеза и обычного твердофазного реакционного процесса за счет применения высокоэнергетического измельчения в течение короткого времени для одних материалов, однако более длительного времени для получения скуттерудитов [149–151]. Таким образом, метод механического легирования и механохимического синтеза скуттерудитов является перспективным и нуждается в дальнейшей

оптимизации параметров для получения чистых материалов *p*- и *n*-типа проводимости за короткий срок.

1.9.2 Альтернативные методы синтеза

1.9.2.1 Метод спиннингования расплава

Спиннингование расплава – это метод, используемый для быстрого затвердевания жидкостей. Благодаря сверхвысокой скорости охлаждения в процессе спиннинга расплава можно получить наноструктурные материалы и даже аморфные фазы. Образование множественных дефектов в материалах в значительной степени отвечает за снижение теплопроводности решетки по сравнению с материалами, полученными традиционным методом [152,153]. Что еще более важно, время подготовки значительно сокращается при использовании метода спиннингования, поскольку атомы диффундируют на гораздо более короткие расстояния в наноразмерных материалах. Таким образом, метод спиннингования из расплава является отличным подходом для синтеза наноструктурированных скуттерудитов *n*- и *p*-типа, который к тому же позволяет сократить время на синтез. Несмотря на преимущества данного метода, все еще остается проблемой образование FeSb_2 в скуттерудитах *p*-типа [154].

1.9.2.2 Метод высоких температур и высокого давления

Метод высокой температуры и высокого давления является одним из эффективных методов получения высокоэффективных скуттерудитов [155–157]. Обычно экспериментальное сырье взвешивается в фиксированной пропорции, полностью измельчается в атмосфере Ar (чтобы предотвратить окисление материала), а затем помещается в сосуд для спекания при определенной температуре и давлении. Этот метод удобен для контроля внешних условий температуры и давления, при этом он может значительно сократить время эксперимента и имеет важное практическое значение в крупномасштабном производстве. Микроструктура материалов скуттерудита, полученных в определенных условиях высокой температуры и высокого давления, существенно изменяется, и появляются некоторые дефекты, которые могут значительно рассеивать фононы, в то время как транспорт носителей заряда не нарушается. Таким образом, ТЭ свойства полученных материалов могут быть значительно улучшены. Также время приготовления при высокой температуре и высоком давлении будет значительно сокращено по сравнению с обычным методом твердофазной реакции.

1.9.2.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез также называется технологией синтеза горения (СВС). Эта технология использует внешнюю энергию для инициирования химических реакций. Затем экзотермическая реакция используется для инициирования новых химических реакций [158]. Таким образом, химическая реакция распространится на весь реактор. В итоге может быть получен целевой продукт.

Материалы скуттерудита, легированные Te, $\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$, где $x = 0; 0,3; 0,4$ и $0,6$, были получены с помощью комбинации СВС и плазменно-активированного спекания (ПАС) [159]. Для инициирования этого процесса были подготовлены цилиндры из холоднопрессованной смеси чистых элементов. Полученные сплавы были измельчены и впоследствии консолидированы с использованием техники ПАС. Материалы, полученные после СВС и консолидации с помощью ПАС, соответствовали однофазным чистым скуттерудитам с высокой химической однородностью. Размер зерна в конечном материале был относительно высоким, поскольку он приблизительно соответствовал 2 – 5 мм, хотя нанопоры размером 20 – 100 нм были однородно распределены по границам зерен. Таким образом, образец с самой высокой степенью легирования, т. е. номинальный состав которого $\text{Co}_4\text{Sb}_{11,4}\text{Te}_{0,6}$, показал $zT \sim 0,98$ при 820 К, что обусловлено относительно высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью. Материал также имеет более высокое абсолютное значение коэффициента Зеебека, чем аналогичные образцы, изготовленные с использованием обычного пути плавления-заковки-отжига-ИПС. Считается, что нанопоры, которые образуются на границах зерен после обработки СВС-ПАС, могут действовать как энергетические фильтры, которые рассеивают электроны низкой энергии и тем самым повышают коэффициент Зеебека.

1.9.2.4 Процесс кручения под высоким давлением

Сверхтонкие зерна в субмикрометровом или нанометровом диапазоне могут быть получены посредством сильной пластической деформацией материалов, которая может быть вызвана кручением под высоким давлением. В то же время в материале будет создано большое количество дислокаций. Из-за значительных изменений в размере зерна и плотности дислокаций материалов становится возможным варьирование параметров термоэлектрической эффективности [160]. Данная технология позволяет получать образцы в больших количествах и, следовательно, может использоваться для промышленного производства скуттерудитов с высоким значением zT p - и n -типа. В работе [161] был синтезирован скуттерудит p -типа с использованием традиционного метода плавления. Самое высокое значение zT этого

скуттерудита p -типа достигает 1,3. После пластической деформации с помощью кручения, хотя удельное сопротивление материала увеличивается, оно компенсируется значительно сниженной теплопроводностью из-за дополнительного введения дефектов. Поэтому самое высокое значение zT этого образца увеличивается до 1,45 при 850 К.

Выводы по главе 1

Термоэлектрические генераторы (ТЭГ), преобразующие тепловую энергию в электрическую, обладают значительным потенциалом для применения в автономных энергосистемах, однако их широкое внедрение ограничено низкой эффективностью преобразования, напрямую зависящей от термоэлектрической добротности материала zT . Повышение zT остается ключевой задачей, осложненной взаимозависимостью электро- и теплофизических параметров материалов. В этом контексте скуттерудиты на основе $(\text{Co}, \text{Fe})\text{Sb}_3$ отличаются возможностью относительно независимой оптимизации свойств, что обуславливает их использование в радиоизотопных генераторах. Однако существующие методы синтеза скуттерудитов, включая традиционные (многостадийные отжиги, длительный размол) и альтернативные (индукционная плавка, СВС), не отвечают требованиям масштабируемости: они либо требуют недель на получение материала, либо обеспечивают малый выход продукта. Для коммерциализации ТЭГ критически необходимы технологии, сокращающие время и энергозатраты при сохранении качества материала. Перспективным направлением представляется механохимический синтез в рамках порошковой металлургии, позволяющий получать материалы за рекордно короткие сроки. Однако его успешное применение требует оптимизации параметров высокоэнергетического шарового размола для достижения однофазности и контроля микроструктуры. Таким образом, разработка масштабируемого синтеза скуттерудитов методом механохимического синтеза с акцентом на изучение взаимосвязи между условиями помола, фазовым составом и функциональными свойствами материала становится ключевым шагом для создания конкурентоспособных термоэлектрических устройств, что определяет актуальность исследований в данной области.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА И МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СКУТТЕРУДИТОВ Р-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ

Схематичное изображение маршрута синтеза и применяемых методик исследования приведено на рисунке 13.

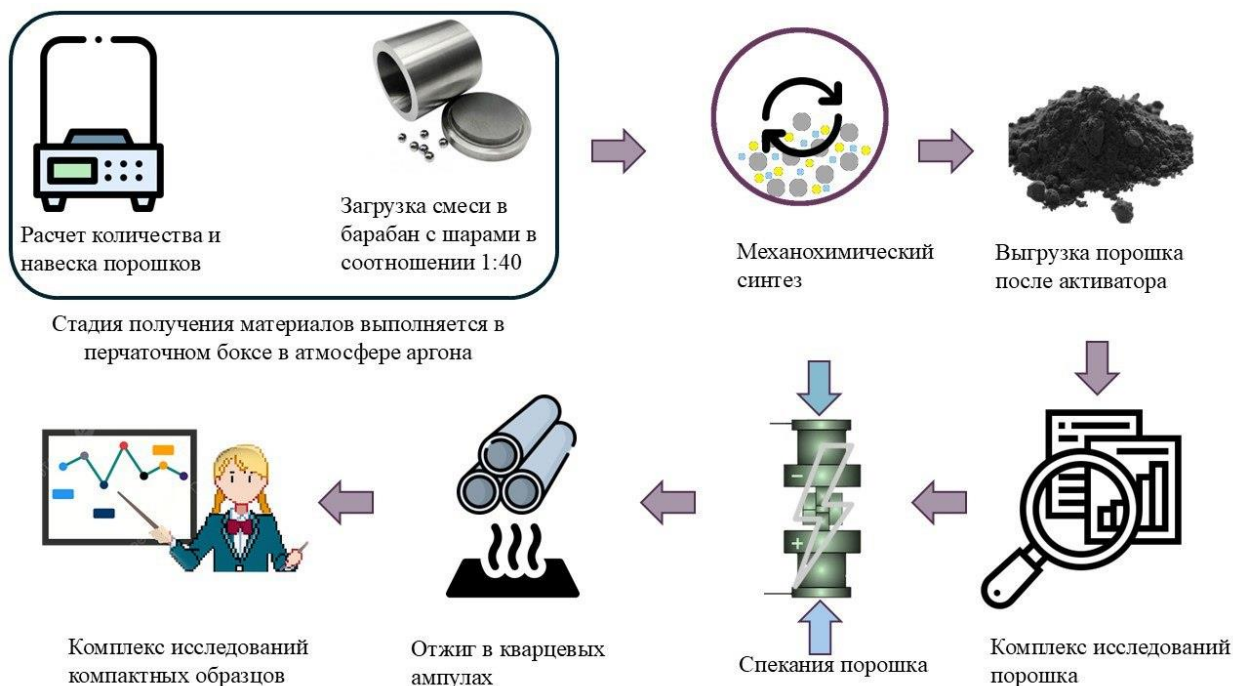


Рисунок 13 – Алгоритм получения и исследования скуттерудитов *p*-типа проводимости

2.1. Синтез твердых растворов однозаполненных скуттерудитов

На основании литературного обзора было установлено, что синтез скуттерудитов является длительным и усложнен низкими скоростями диффузионных процессов. Были предприняты попытки по синтезу методом механохимического синтеза, однако время помола все еще достаточно высокое. В связи с этим, требуется подбор оптимальных параметров синтеза для сокращения времени получения фазы, при этом важным параметром является снижение содержания вторичных фаз, образование которых неизбежно в том или ином количестве из-за нестабильности скуттерудитов *p*-типа.

2.1.1 Механохимический синтез однозаполненных скуттерудитов

В роли исходного сырья выступают элементарные порошки La (99,99 %), Fe (99,9 %), Co (99,9 %), Sb (99,9 %) для получения твердого раствора $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$. Порошки были навешены в перчаточном боксе в атмосфере аргона в расчете на 5 г конечной фазы.

Поскольку размол представляет собой процесс измельчения частиц, механохимические методы фактически являются нисходящими подходами, позволяющими получать материалы с довольно однородными свойствами. Как показано на верхней кривой рисунка 14, размер частиц размолотого материала уменьшается под действием механического воздействия, вызывающего сильную деформацию по мере увеличения времени измельчения [162].

Тем не менее, это не простой процесс, потому что измельчение связано с явлениями агрегации и агломерации (или «холодной сваркой», если измельчаемые материалы представляют собой металлы), которые могут увеличить размер измельченных частиц. Подход «сверху вниз» использовался для получения различных эффектов, которые можно сгруппировать следующим образом: 1) уменьшение размера частиц, 2) образование дефектов и 3) активацию или модификацию поверхности. Происходит сильная пластическая деформация, вызывающая напряжения и деформации. Это создает искажения кристаллической решетки и вводит много дефектов внутри частиц, тем самым увеличивая их поверхностную энергию и энергию решетки. Полученные материалы часто находятся в метастабильном состоянии, что обуславливает многие интересные свойства.

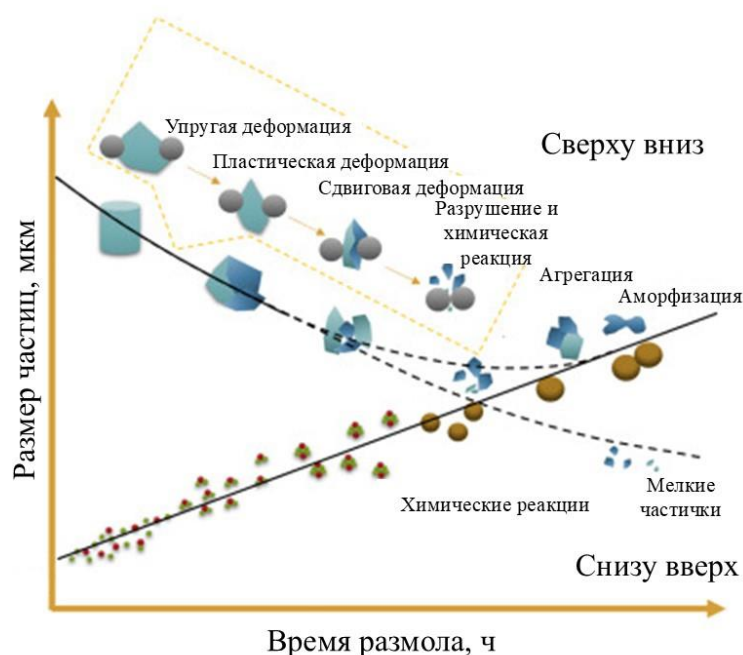


Рисунок 14 – Подходы «сверху вниз» и «снизу вверх» в механохимическом синтезе материалов

Однако чрезмерная затрата энергии на шаровую мельницу может вызвать разрушение структуры материалов. Поэтому оценка оптимального времени измельчения, скорости вращения и отношения массы шаров к массе размольных тел имеет решающее значение.

Подход «снизу вверх», показанный на нижней кривой рисунка 14, по существу, основан на механохимических реакциях между различными прекурсорами, которые генерируют нанопродукты. В отличие от подхода «сверху вниз», при подходе «снизу вверх» увеличение времени измельчения приводит к увеличению размера частиц продукта. Теоретически нет ограничений на тип материала, который может быть синтезирован высокоэнергетическим измельчением, процесс сильно зависит от реализуемости реакции в твердофазных условиях. Для оценки практической осуществимости необходимо принять во внимание два ключевых компонента механохимической методологии «снизу вверх»: 1) реакции, которые могут происходить между прекурсорами для получения продукта; и 2) условия измельчения, которые сильно влияют на вводимую энергию измельчения и, следовательно, на массоперенос между реагентами [163].

Окислительно-восстановительный потенциал между предшественниками будет влиять на кинетику реакции, а также на размер и форму конечных продуктов, что аналогично жидкофазному синтезу. Однако знание механизма восходящей механохимической реакции прекурсоров остается ограниченным и сложным. Выбирая подходящую стехиометрию исходных материалов, пути химических реакций и условия измельчения, можно использовать механохимические подходы для синтеза широкого спектра материалов.

Недостатком технологии механохимического синтеза является загрязнение продуктов реакции во время помола материалом барабанов и размольных тел. Недостаток можно свести к минимуму, если время интенсивной механоактивации достаточно мало, что возможно при использовании механокомпозитов в качестве прекурсоров для традиционных методов синтеза. Также можно изменить параметры помола, например, увеличить скорость для более интенсивной реакции в короткий срок, или уменьшить количество размольных тел. Таким образом, сохраняются все преимущества механохимического подхода, а ограничения могут быть значительно уменьшены.

Был выбран номинальный состав скуттерудита с La в качестве раттлера с целью получения номинального образца $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$, поскольку фаза $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ термодинамически нестабильна, как обсуждалось в Главе 1, а замещение железа кобальтом, согласно первопринципным расчетам (формула 53), увеличивает абсолютные значения энергии образования соединения, повышая его стабильность. При этом сохранение *p*-типа проводимости при $x < 3$ в формуле $\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$, а также содержание кобальта на уровне $x = 0,5$ позволит минимизировать негативное влияние на предельное заполнение позиций раттлерами [164],

поскольку с увеличением содержания кобальта уменьшаются параметры решетки, как было показано с помощью первопринципных расчетов (таблица 1) и экспериментальных результатов [165]. Увеличение доли внедрения La критически важно для снижения теплопроводности материала.

Энергия образования скуттерудитов рассчитана с использованием формулы (на примере соединения $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$):

$$E_{обр} = E_{общ}(\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}) - (2E_{общ}(\text{La})/4 + 7E_{общ}(\text{Fe})/2 + E_{общ}(\text{Co})/2 + 24E_{общ}(\text{Sb})/2), \quad (53)$$

где $E_{общ}(\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12})$ – полная энергия исходной ячейки, эВ;

$E_{общ}(\text{La})$ – полная энергия решетки лантана, эВ;

$E_{общ}(\text{Fe})$ – полная энергия решетки железа, эВ;

$E_{общ}(\text{Co})$ – полная энергия решетки кобальта, эВ;

$E_{общ}(\text{Sb})$ – полная энергия решетки сурьмы, эВ.

Таблица 1 – Параметры решетки и энергия образования соединений скуттерудита, полученные с помощью первопринципных расчетов

Состав	Параметр решетки a , Å	$E_{обр}$, эВ/атом
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$	9,191	-0,21
$\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$	9,184	-0,23
$\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$	9,173	-0,25

Механохимический синтез осуществлялся с помощью оборудования «Активатор 2S» (Activator Corporation, Россия). Лабораторная планетарная шаровая мельница «Активатор-2S» измельчает материалы в следующих режимах: сдвиговый, ударный, ударно-сдвиговый, вихревой. В два барабана мельницы объемом 250 мл каждый, возможна загрузка до 100 г порошка, при этом загрузка шаров возможна до 500 г. Планетарный диск развивает скорость вращения до 900 об/мин, скорость вращения барабанов может достигать 2800 об/мин. Первый этап оптимизации параметров синтеза проводился с заданным временем (помол производился 30 минут), с варьированием скорости помола, а также изменялось соотношение массы порошка к массе размольных тел. Данные количественного рентгенофазового анализа, полученные при съемке порошка после каждого синтеза приведены в таблице 1, а полученные дифрактограммы показаны на рисунке 15.

Таблица 2 – Результаты количественного рентгенофазового анализа в зависимости от выбранных параметров синтеза. Данные приведены в мас. %

Фаза	Скорость вращения, об/мин	694	500	347
	Соотношение $m_n:m_{ш}$			
CoSb ₃	1:40	100	84	69
FeSb ₂		-	5	5
Sb		-	6	17
La ₂ Sb		-	5	9
CoSb ₃	1:20	76	71	49
FeSb ₂		11	25	5
Sb		5		36
La		4		
La ₂ Sb		4	4	10
CoSb ₃	1:10	72	60	48
FeSb ₂		18	17	5
Sb		5	6	34
La			5	4
La ₂ Sb		5	12	9

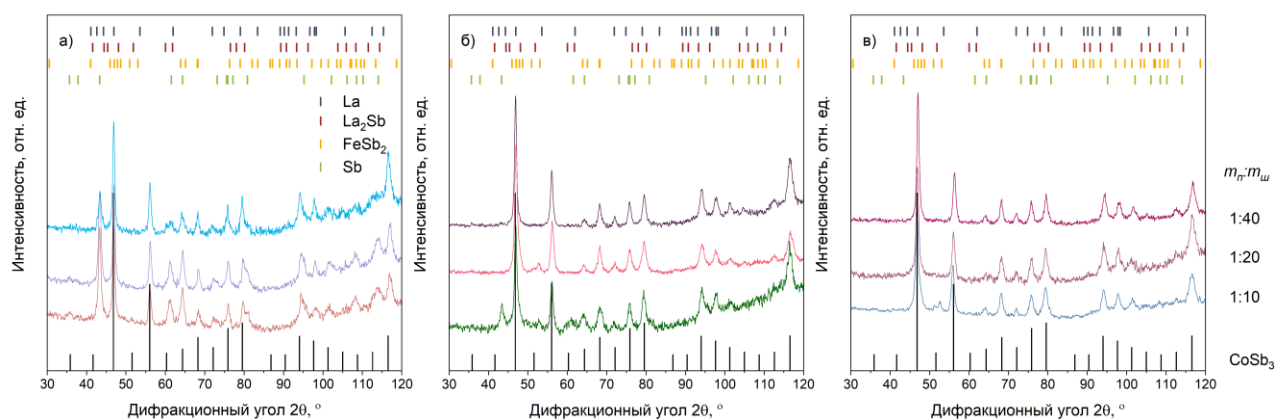


Рисунок 15 – Дифрактограммы порошков, полученных при различном соотношении массы порошка к массе шаров и скорости вращения барабанов а) 347 об/мин, б) 500 об/мин, в) 694 об/мин

На основании результатов проделанных экспериментов для синтеза материалов $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ были использованы следующие параметры в связи с получением 100 мас. %

скуттерудита: помол происходил в атмосфере аргона при скорости вращения планетарного диска 694 об/мин. Соотношение стехиометрической смеси порошков к массе размольных тел – 1:40. Для анализа влияния времени помола на фазовый состав синтез проводился в течение 15, 30, 60, 90 мин. Затем полученный порошок выгружался из барабанов без предварительных прокаливаний для дальнейшего анализа.

2.1.2 Искровое плазменное спекание однозаполненных скуттерудитов

Однофазный порошок, полученный в «Активатор 2s» (параметры: 694 об/мин, соотношение порошок/шары = 1:40, время помола 30 минут), прессовали в графитовой форме и консолидировали методом искрового плазменного спекания (ИПС) при разных температурах в установке Labox 650 (Sinter Land, Япония). Изначально был выбран режим, который использовался для успешного спекания скуттерудита $\text{InCo}_4\text{Sb}_{12}$ [166]: нагрев образца производился со скоростью 30 К/мин при одноосном давлении 50 МПа, затем при температуре 923 К образец выдерживался в течение 10 минут, после чего снималось давление и производилось свободное остывание. Однако было показано, что в случае скуттерудитов *p*-типа данные параметры приводят к декомпозиции. С целью отработки режима спекания однофазный порошок был консолидирован также при температуре 873 К, 823 К и 773 К, остальные параметры (скорость нагрева, время выдержки, давление) оставались неизменными. В случае спекаемого порошка при температуре 773 К пористость составила 20 % при неизменном фазовом составе относительно образца, спеченного при 823 К. Таким образом, образец, спеченный при температуре 773 К не будет обсуждаться в данном исследовании в связи с непригодностью для измерения ТЭ свойств.

ИПС – процесс спекания, отличающийся энергосберегающей и высокоскоростной консолидацией и имеющий низкое энергопотребление чем у традиционных методов спекания, таких как спекание без давления, спекание в горячем прессе и горячее изостатическое прессование. Внешний вид системы аналогичен обычному аппарату горячего прессования без внешнего нагревательного элемента. Результаты применения ИПС демонстрируют значительные преимущества: процесс способствует формированию эффекта структурной адаптации, минимизирует рост зерна, усиливает электромиграционные свойства материалов и создает выраженный эффект преимущественной ориентации микроструктуры. Эти особенности выделяют ИПС среди аналогов, обеспечивая не только экономию ресурсов, но и улучшение функциональных характеристик получаемых материалов [167].

2.2. Синтез твердых растворов двухзаполненных скуттерудитов

2.2.1 Механохимический синтез двухзаполненных скуттерудитов

В роли исходного сырья выступают элементарные порошки, Yb (99,99 %), Ce (99,99 %), Fe (99,9 %), Co (99,9 %), Sb (99,9 %) для получения твердого раствора $\text{Yb}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$. В качестве режима помола был использован ранее отработанный для синтеза однозаполненных скуттерудитов: скорость вращения – 694 об/мин, соотношение массы шаров к массе порошка – 1:40. Время так же варьировалось: 15, 30, 60 минут.

2.2.2 Реакционное искровое плазменное спекание

Изначально для синтеза объемных материалов двухзаполненных скуттерудитов был использован тот же маршрут – был использован однофазный порошок с последующим спеканием при отработанных параметрах искрового плазменного спекания: давление 50 МПа, скорость нагрева 30 К/мин, выдержка 10 минут при температуре 823 К. Однако было показано, что в данном случае происходит декомпозиция скуттерудита, что может быть связано с сильной активацией порошка при длительном помоле. В связи с этим было решено провести спекание порошков, полученных после синтеза в течение 15 и 30 минут (порошки содержат вторичные фазы $(\text{Fe},\text{Co})\text{Sb}_2$ и Sb по данным РФА). В данном случае происходит процесс так называемого реакционного искрового плазменного спекания, т.е. фаза скуттерудита продолжает синтезироваться во время компактирования материала и происходит твердофазное спекание.

Твердофазное спекание (ТФС) – это термическая обработка пористых сред (в том числе порошков), состоящих из твердых частиц, проводимая при температурах ниже точки плавления компонента с самой низкой температурой плавления. Процесс включает механизмы массопереноса, такие как диффузия и миграция границ зерен, что приводит к образованию межчастичных шеек и последующему уменьшению пористости.

Реакционные методы синтеза материалов включают различные подходы, которые используют химические реакции между исходными компонентами для получения нового целевого соединения. В общем случае экзотермические реакции могут протекать в двух различных режимах: относительно медленный режим внешне контролируемой реакции требует некоторой внешней энергии в течение всего процесса; самоподдерживающийся режим требует энергии только для инициирования реакции и сопровождается самоподдерживающимся процессом из-за энергии, выделяющейся во время экзотермического взаимодействия (режим самоподдерживающейся реакции).

Во время синтеза двухзаполненных скуттерудитов происходит реакционное искровое плазменное спекание (РИПС) в самоподдерживающемся режиме, поскольку у порошка имеется некоторая накопленная энергия после высокоэнергетического помола.

Дополнительное тепло, выделяющееся в ходе экзотермических реакций, приводит к повышению локальной температуры, тем самым увеличивая скорость массопереноса и консолидации. Неравномерность температурного поля внутри образца, нагреваемого импульсом электрического тока, может возникать из-за перегрева на межчастичных контактах. Если образец состоит из реакционноспособной порошковой смеси, этот перегрев может инициировать локальную химическую реакцию, как было недавно продемонстрировано с использованием методов экспериментального моделирования [168].

Более высокая энергия активации приводит к более высокой температуре на контактах частиц скуттерудита и может произойти декомпозиция фазы. Для уменьшения температуры процесса спекания на контактах, не меняя температурно-временной график процесса спекания и делая его ниже температуры плавления любого реагента, необходимо уменьшить эффективную энергию активации реакции. Такого эффекта можно добиться, регулируя микроструктуру исходных реактивных сред. Например, экспериментально показано, что предварительное формирование наноструктурированных реактивных композитных частиц может существенно снизить эффективную энергию активации реакции [169]. Таким образом, на примере системы двухзаполненных скуттерудитов будет проведено исследование фазового состава после спекания порошков, полученных различным временем помола, при этом температура спекания варьироваться не будет.

2.3 Отжиг скуттерудитов в трубчатой печи

Прессование, как метод формования, часто приводит к возникновению внутренних напряжений в материале из-за неравномерного охлаждения, пластической деформации и других факторов. Эти напряжения могут негативно влиять на свойства материала, такие как прочность, хрупкость, усталостная долговечность и даже его геометрическую стабильность. Релаксационный отжиг предназначен для минимизации или полного снятия этих остаточных напряжений. С этой целью образцы были помещены в кварцевые ампулы в атмосфере аргона для дальнейшего отжига в трубчатой печи. Отжиг происходил при температуре 723 и 773 К для однозаполненных и двухзаполненных, соответственно, в течение 4 часов, скорость нагрева – 5 К/мин, остывание свободное.

2.4 Анализ стабильности

Для доказательства стабильности полученных консолидированных скуттерудитов, был проведен совмещенный термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) (прибор SDT-Q600, TA Instruments, USA). Ранее было показано, что в интервале температур от 680 до 950 К в газоатомизированном порошке CoSb, CoSb₂ и Sb [170] происходит экзотермическая реакция с образованием скуттерудита. Затем наблюдается пик с поглощением тепла, соответствующий плавлению сурьмы. Локальный перегрев в нашем случае, вызванный дополнительным теплом в ходе экзотермической реакции [171], приводит к разложению скуттерудита за счет испарения сурьмы с образованием фазы FeSb₂ [172]. В консолидированных образцах не наблюдается реакций с поглощением или выделением тепла, а также масса сохраняется при нагреве. Графики, приведенные на рисунке 16, доказывают, что полученные образцы стабильны во всем диапазоне измеряемых температур.

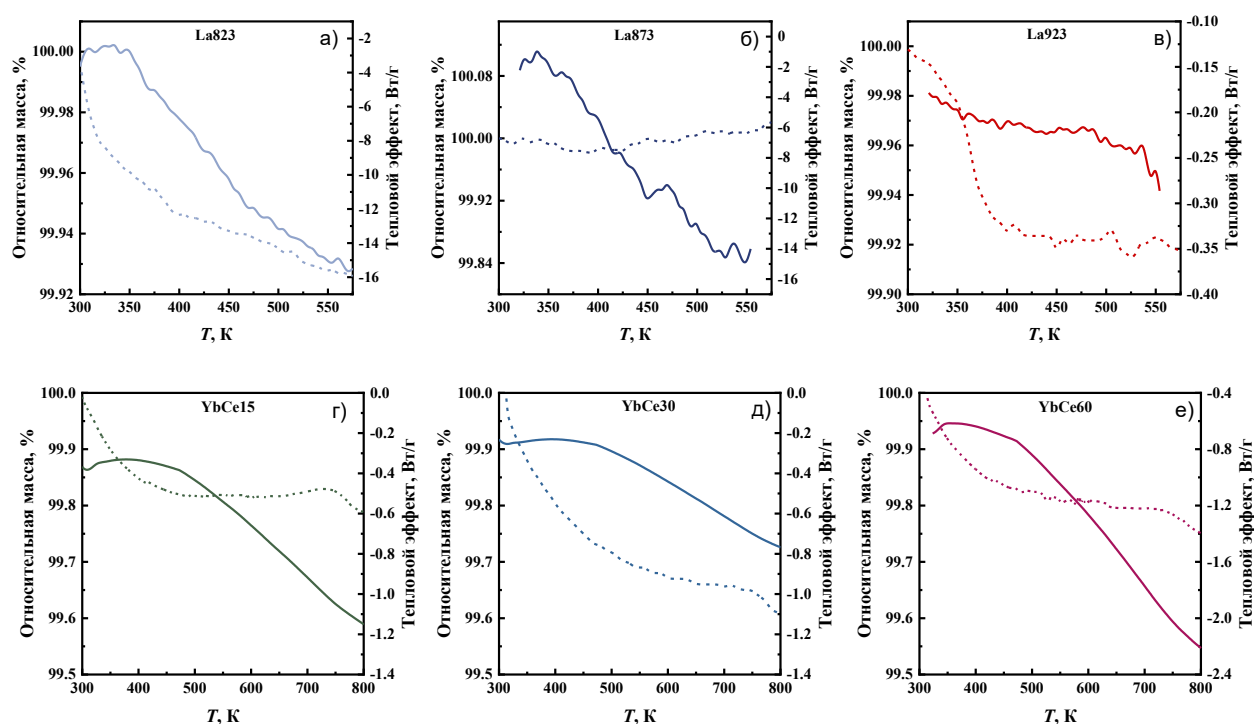


Рисунок 16 – Результаты термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии для серии объемных однозаполненных скуттерудитов (а) – (в) и двухзаполненных скуттерудитов (г) – (е). Здесь La823, La873, La923 – образцы номинального состава LaFe_{3,5}Co_{0,5}Sb₁₂, полученные спеканием порошка после 30 минут помола при температуре 823, 873 и 923 К, (а) – (в), соответственно. YbCe15, YbCe30, YbCe60 – образцы номинального состава Yb_{0,75}Ce_{0,25}Fe_{3,5}Co_{0,5}Sb₁₂, полученные при температуре спекания 823 К из порошков после 15, 30 и 60 минут помола, (г) – (е), соответственно

2.5 Структурный и элементный анализ

2.5.1 Анализ порошка скуттерудитов

Анализ распределения частиц по размерам проводился с помощью анализатора Bettersizer ST (Bettersize Instruments Ltd, Китай), измеряющего частицы размером от 100 нм до 1 мм. Метод основан на лазерной дифракции: монохроматический когерентный свет лазера взаимодействует с частицами, и по характеру дифракции определяется их размер. Более крупные частицы рассеивают свет преимущественно в прямом направлении, в то время как для частиц меньше 100 нм рассеяние практически изотропно. Расчет распределения размеров основан на теории Фраунгофера, применяемой к полученным спектрам рассеяния [173].

Размер частиц порошка также был изучен посредством анализа изображений, полученных на сканирующем электронном микроскопе Vega 3 SB, (Tescan, Чехия). Распределение частиц по размеру было построено с использованием данных программного обеспечения ImageJ.

Фазовый состав порошков определен методом порошковой рентгеновской дифракции (Дифрей-401, Россия) с использованием излучения $\text{Cr K}\alpha$, дифрактометр производит съемку при напряжении 25 кВ и силе тока 40 мА, реализует геометрию фокусировки Брэгга-Брентано. Уточнение Ритвельда профилей дифрактограмм, а также расчет параметров решетки и размера кристаллитов были выполнены с использованием программного обеспечения Match! и FullProf.

2.5.2 Анализ поверхности и изломов

Поверхность объемных образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (Vega 3 SB, Tescan, Чехия), а фактический химический состав фазы скуттерудита анализировался методом дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) (Oxford Instruments, Великобритания).

Для детального изучения полученных образцов был выбран подход анализа изображений, полученных в режиме регистрации вторичных и обратно отраженных электронов. Снимки, полученные в режиме вторичных электронов, предоставляют подробную топографическую информацию, в то время как снимки, полученные в обратно отраженных электронах, обеспечивают композиционный (фазовый) контраст. Такое сочетание дает полное понимание как морфологии образца, так и состава поверхности.

Вторичные электроны (низкоэнергетические электроны < 50 эВ), которые испускаются поверхностью образца при бомбардировке первичным электронным пучком, обладают высокой поверхностной чувствительностью. Анализ поверхности излома с помощью вторичных

электронов обеспечивает получение изображений поверхностных особенностей, позволяет выявить текстуру, размер зерна и другие дефекты поверхности, также позволяет проанализировать характер излома (хрупкий или вязкий).

Для изучения фазового состава был использован режим обратнорассеянных электронов, интенсивность которых сильно зависит от атомного номера составляющих элементов. Данный режим необходим для изучения образования вторичных фаз в многокомпонентном материале. С помощью обратно отраженных электронов было получено элементное картирование (создание композиционных карт для визуализации распределения элементов по поверхности).

2.6. Методики исследования термоэлектрических свойств скуттерудитов

2.6.1 Измерение электрофизических параметров

Измерения коэффициента Зеебека и электрического сопротивления проводились дифференциальным и четырехзондовым методами соответственно на оборудовании ООО «Криотел», в атмосфере гелия. Предварительно для измерений образцы после спекания были разрезаны на бруски с примерными параметрами ширины, высоты и длины $2 \times 1 \times 10 \text{ мм}^3$. Диапазон измерений: 100 – 473 К для однозаполненных скуттерудитов, и 300 – 773 К для серии двухзаполненных скуттерудитов, при прохождении тока $I = 30 \text{ мА}$. Ошибка измерений коэффициента Зеебека и удельного электрического сопротивления составила 5 %.

2.6.2 Измерение теплопроводности

Теплопроводность измеряли методом стационарного теплового потока на установке «ВУП-4». Метод стационарного теплового потока используется для измерения теплопроводности материалов путем создания постоянного температурного градиента в образце и измерения возникающего теплового потока.

Теплопроводность (κ) можно получить из закона Фурье:

$$Q = \kappa A \frac{\Delta T}{L} \quad (54)$$

где Q – тепловой поток;
 A – площадь поперечного сечения,
 ΔT – разность температур,
 L – толщина образца.

Стационарный режим достигается, когда температура во всех точках системы перестает меняться со временем, т.е. входящий и исходящий тепловой потоки равны.

Образец скуттерудита с размерами $2 \times 1 \times 10 \text{ мм}^3$ и эталонный образец (кварцевое стекло) помещали между двумя пластинами с контролируемой температурой. Тепловой поток через образец измеряется с помощью датчика теплового потока, который устанавливается на поверхности образца. Датчик преобразует разность температур в электрический сигнал. Сравнение теплового потока через образец и эталон позволяет рассчитать теплопроводность материала после стабилизации системы по формуле:

$$\kappa = \frac{Q_{\text{образец}} \cdot L}{A \Delta T} \quad (55)$$

где $Q_{\text{образец}}$ определяется как:

$$Q_{\text{образец}} = S \cdot U_{\text{образец}} \quad (56)$$

где S – калибровочный коэффициент датчика, зависящий от теплового потока эталона.

Погрешность измерения теплопроводности данным методом составляет 10 %.

2.6.3 Измерение концентрации носителей заряда и подвижности

Образец закрепляется на 4-контактном держателе и помещается в постоянное магнитное поле электромагнита, подключенного к источнику напряжения АКИП-1134-150-10. На поверхности образца формируются четыре контакта в геометрии Ван-Дер-Пау. Через образец пропускается электрический ток и измеряется напряжение источником/измерителем Keithley 2401. Магнитное поле контролируется датчиком Холла, изготовленным из тонкой эпитаксиальной пленки InAs. Датчик подключен к системе сбора данных L-Card E14-140MD. В эксперименте имеется возможность осуществлять развертку по магнитному полю в максимальном диапазоне $\pm 2,7 \text{ Тл}$ (в зазоре 1,5 см между полюсами). В режиме реального времени происходит запись магнитолевой зависимости напряжения (сопротивления) Холла образца. Дополнительно имеется возможность регистрации вольт-амперных характеристик образцов. Установка, принципиальная схема которой показана на рисунке 17, автоматизирована и управляется с ПК при помощи программного обеспечения, реализованного в среде программирования LabVIEW.

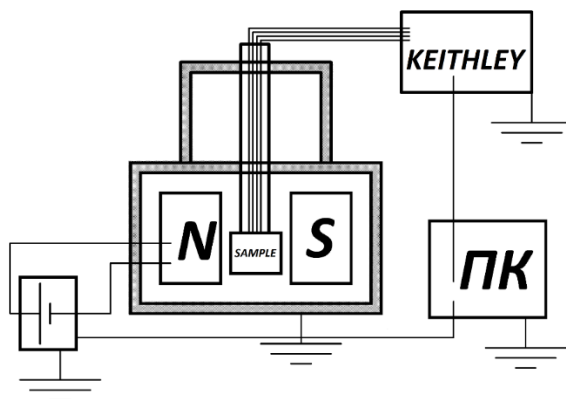


Рисунок 17 – Схема измерительной установки

2.7 Методика первопринципных расчетов

Расчет из первых принципов был выполнен в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием программного обеспечения Quantum Espresso [174] в приближении градиентной поправки (GGA) с обменно-корреляционным функционалом Perdue–Burke–Ernzerhof (PBE) [175] и учете спиновой поляризации. Метод самосогласованного поля (SCF) позволяет решать уравнения Кона–Шэма, связывая микроскопическую структуру системы с ее электронными свойствами. Это итерационный процесс, направленный на определение электронной плотности системы и соответствующего эффективного потенциала. Уравнение Кона–Шэма записывается как:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ион}}(\mathbf{r}) + V_X[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{OK}}[\rho(\mathbf{r})]\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (57)$$

где $\psi_i(\mathbf{r})$ – волновые функции Кона–Шэма;

ε_i – соответствующие энергии;

$V_{\text{ион}}$ – внешний ядерный потенциал;

V_X – потенциал Хартри;

$\rho(\mathbf{r})$ – электронная плотность;

V_{OK} – обменно-корреляционный (ОК) потенциал, где $V_{\text{OK}} = V_O[\rho(\mathbf{r})] + V_K[\rho(\mathbf{r})]$.

Алгоритм самосогласованного поля следующий. Задается начальная электронная плотность $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$ (например, суперпозиция атомных плотностей или результаты потенциала Хартри). Далее производится расчет эффективного потенциала. На каждой итерации k вычисляется кулоновский потенциал $V_X^{(k)}$ через уравнение Пуассона:

$$V_X^{(k)}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho^{(k)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (58)$$

Далее добавляется обменно-корреляционный потенциал $V_{OK}(k)$, зависящий от выбранного приближения (в данном случае GGA). Затем решаются уравнения Кона-Шэма с обновленными $V_{ион}$, V_X и V_{OK} , чтобы найти новые волновые функции $\psi_i(k)$ и энергии $\varepsilon_i(k)$. Теперь новая электронная плотность вычисляется как:

$$\rho^{(k+1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \left| \psi_i^{(k)}(\mathbf{r}) \right|^2 \quad (59)$$

Вычисляется разность между $\rho^{(k+1)}$ и $\rho^{(k)}$. Если разность меньше заданного порога (в данном случае 10^{-10} Р.), процесс завершается. Иначе – возврат к шагу вычисления $V_{ион}$, V_X и V_{OK} .

Оптимизация геометрии кристаллической ячейки проводилась с количеством k -точек $10 \times 10 \times 10$ с помощью автоматической генерации сетки Monkhorst-Pack [176] со значениями энергий обрезания плоских волн и плотностью энергии заряда 80 и 800 Р. соответственно. Были рассчитаны структуры состава $\text{La}_2\text{Fe}_8\text{Sb}_{24}$ и $\text{La}_2\text{Fe}_7\text{Co}_1\text{Sb}_{24}$, где позиции замещения атомов железа кобальтом определялись на основе значений полной энергии для разных конфигураций ячеек. Расчет плотности состояний проводился с более плотной сеткой из k -точек $12 \times 12 \times 12$ с использованием метода интегрирования тетраэдра. Электронная структура определялась вдоль направления $\Gamma\text{--H--N--}\Gamma\text{--P--H--N}$ высоко-симметричных точек в зоне Бриллюэна. Псевдопотенциалы были адаптированы из базы данных pslibrary [177], с последующим тестированием.

Учет специфики редкоземельного компонента (La) в системе $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ требует применения полнопотенциальных вычислительных методик на завершающем этапе моделирования. В рамках настоящего исследования первоначальный анализ электронной структуры и базовых свойств был выполнен с использованием метода псевдопотенциала, реализованного в пакете Quantum Espresso, что позволило получить предварительную оценку. Однако для корректного описания высоколокализованных f -электронных состояний лантана, критически важных в данном контексте, метод псевдопотенциала обладает известными ограничениями. Поэтому для обеспечения адекватного моделирования тонких особенностей электронного спектра вблизи уровня Ферми следует применять полнопотенциальный подход, реализованный в коде WIEN2k. Учитывая отсутствие в литературе вычислительных исследований данных номинальных составов скуттерудитов, в настоящей работе важным

является анализ влияния эффекта замещения Fe/Co и присутствия редкоземельного элемента на их электронные характеристики.

Электронно-транспортные свойства рассчитывались с помощью пакета программ Boltztrap2 в приближении постоянного времени релаксации [178], а также в рамках модели одной параболической зоны (SPB) с учетом рассеяния на акустических фононах. При проведении численного моделирования применяется интеграл Ферми, представленный в следующей форме:

$$F_j(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{x^j dx}{1 + \exp(x - \eta)} = \int_0^{\infty} \frac{x^j dx}{1 + \exp\left(x - \frac{E_v - E_F}{k_B T}\right)} \quad (60)$$

где η – приведенный химический потенциал для полупроводника p -типа проводимости;

E_v – потолок валентной зоны, эВ;

E_F – уровень Ферми, эВ.

Коэффициент Зеебека рассчитывается с использованием модели с одной параболической зоной:

$$S_{SPB}(\eta) = \frac{k_B}{e} \cdot \left[\frac{\frac{5}{2} + r}{\frac{3}{2} + r} \cdot \frac{F_{\frac{3}{2}+r}(\eta)}{F_{\frac{1}{2}+r}(\eta)} - \eta \right], \quad (61)$$

Число Лоренца в рамках модели с одной параболической зоной можно найти, используя выражение:

$$L(\eta) = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \cdot \left[\frac{\left(r + \frac{7}{2} \right) \cdot F_{r+\frac{5}{2}}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2} \right) \cdot F_{r+\frac{1}{2}}(\eta)} - \left(\frac{\left(r + \frac{5}{2} \right) \cdot F_{r+\frac{3}{2}}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2} \right) \cdot F_{r+\frac{1}{2}}(\eta)} \right)^2 \right], \quad (62)$$

В данной работе для расчета L использовано выражение [126]:

$$L(T) = 1,5 + e^{-\frac{|S(T)|}{116}}, \quad (63)$$

Холл фактор в этом же приближении выражается формулой:

$$A_{(SPB)} = \frac{1,5 \cdot F_{r+1}(\eta) \cdot F_r(\eta)}{2 \cdot F_{r+\frac{1}{2}}^2(\eta)}, \quad (64)$$

Подвижность носителей заряда пропорциональна взвешенной подвижности согласно выражению:

$$\mu = \mu_w \left(\frac{m_d^*}{m_e} \right)^{-3/2}, \quad (65)$$

где m_d^* – эффективная масса плотности состояний, выражаемая формулой:

$$m_{d(SP)}^*(\eta) = \frac{h^2}{2 \cdot k_B \cdot T} \cdot \left(\frac{n \cdot A_{(SP)}(\eta)}{4 \cdot \pi \cdot F_{r+1}(\eta)} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (66)$$

Время релаксации рассчитывается по формуле:

$$\tau = \frac{\mu_h \cdot 2 \cdot F\left(-0,5 + \frac{1}{2}\eta\right) m_e \cdot m_d^*}{F(-0,5\eta) e} \quad (67)$$

Деформационный потенциал количественно описывает взаимодействие носителей заряда с акустическими фононами через деформацию кристаллической решетки:

$$E_{def} = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{e \cdot \pi \cdot \hbar^4 \cdot d \cdot v_l^2 \cdot \frac{\left(\frac{3}{2} + 2r\right) F\left(\frac{1}{2} + 2r, \eta\right)}{\left(\frac{3}{2} + r\right) F\left(\frac{1}{2} + r, \eta\right)}}{\sqrt{2} (k_B T)^{3/2} (m_e m_d^*)^{5/2} \mu_h}} \quad (68)$$

где v_l – продольная скорость фононов

d – плотность материала.

Деформационный потенциал и время релаксации необходимы для перехода от идеализированной электронной структуры (DFT) к реалистичному описанию транспортных свойств в Boltztrap2. Они связывают микроскопические взаимодействия носителей с макроскопическими характеристиками.

Для оценки температурной зависимости взвешенной подвижности можно воспользоваться выражением Снайтера [181]:

$$\mu_w = \frac{3 \cdot h \cdot \sigma}{8 \cdot \pi \cdot e \cdot (2m_e \cdot k_B \cdot T)^{3/2}} \cdot \frac{\exp\left[\left(\frac{|S|}{k_B/e}\right) - 2\right]}{1 + \exp\left[-5 \cdot \left(\frac{|S|}{k_B/e}\right) - 1\right]} + \frac{3/\pi^2 \cdot (|S|/k_B/e)}{1 + \exp\left[5 \cdot \left(\frac{|S|}{k_B/e}\right) - 1\right]}, \quad (69)$$

где σ – электропроводность, полученная экспериментальными измерениями, См/см;

S – коэффициент Зеебека, полученный экспериментальными измерениями, мкВ/К.

Эффективная масса может быть рассчитана, используя значения коэффициента Зеебека, по формуле, предложенной в работе [180]:

$$m_s^* = \frac{h^2}{2 \cdot k_B \cdot T} \cdot \left(\frac{3 \cdot n}{16 \cdot \sqrt{\pi}}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{\left(\exp\left[\frac{|S|}{k_B/e} - 2\right] - 0,17\right)^{\frac{2}{3}}}{1 + \exp\left[-5 \cdot \frac{|S|}{k_B/e} - \frac{k_B/e}{|S|}\right]} + \frac{\frac{3}{\pi^2} \cdot \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{|S|}{k_B/e}}{1 + \exp\left[5 \cdot \frac{|S|}{k_B/e} - \frac{k_B/e}{|S|}\right]} \right), \quad (70)$$

Т. к. транспортная функция распределения зависит от дисперсионных соотношений $E(k)$, нужно получить эти соотношения из расчетов зонной структуры, чтобы затем рассчитать электронно-транспортные свойства (электропроводность, параметры термоэлектрической эффективности) Основное выражение для транспортной функции в рамках полуклассической теории Больцмана, используемые в расчетах, приведены в Главе 1, раздел 1.1.

Плотность электрического тока ($\mathbf{j}_e$) и теплового потока ($\mathbf{j}_Q$) выражаются через градиенты электрического потенциала и температуры с использованием кинетических коэффициентов Онсагера (уравнение 13 глава 1, раздел 1.1).

Термоэлектрические свойства в общем виде приведены в главе 1, раздел 1.1.

Эффективная масса дырок определяется через вторую производную дисперсионного соотношения и для изотропного параболического случая:

$$m_b^* = \frac{\hbar^2}{m_e} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}, \quad (71)$$

Для расчета усредненного коэффициента Зеебека применялась двухтоковая модель [182,183], учитывающая разделение электронных состояний на спиновые каналы («вверх» и «вниз»). Модель описывается следующими соотношениями:

$$S_{cp} = \frac{\sum_{i=\uparrow,\downarrow} (S_i \cdot \sigma_i)}{\sum_{i=\uparrow,\downarrow} (\sigma_i)} = \frac{S(\uparrow) \cdot \sigma(\uparrow) + S(\downarrow) \cdot \sigma(\downarrow)}{\sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow)} = \frac{\sigma_{общ} (S(\uparrow) + S(\downarrow))}{\sigma_{общ}}, \quad (72)$$

где $\sigma\uparrow, \sigma\downarrow$ – электропроводность в каналах со спином «вверх» и «вниз» соответственно;
 $S\uparrow, S\downarrow$ – коэффициенты Зеебека для соответствующих спиновых каналов.

Модель позволяет количественно оценить вклад спиновой поляризации в термоэлектрические свойства материала.

2.8 Методика исследования механических свойств

Испытания на статическое сжатие проведены в соответствии с ГОСТ 25.503-97 с использованием брусков, соотношение ширины, высоты и длины составляли 1:1:3 (п. 4.1 ГОСТа) на универсальной машине Instron 5966 (Illinois Tool Works Inc., USA) при комнатной температуре.

Параметры микротвердости были получены с помощью микротвердомера Tukon 1102 (BUENGLER, Switzerland). Данное измерение регламентировано и контролируется ГОСТ 2999-75. Механизм измерения микротвердости заключается в следующем: получение показателей микротвердости осуществляется при вдавливании в поверхность исследуемого образца алмазной пирамидки при определенной нагрузке P в течение конкретного времени выдержки (в данном случае 10 с). При измерении микротвердости на хрупких образцах необходимо в большей степени соблюдать постоянство условий испытаний: точно выдерживать время нагружения, время выдержки под нагрузкой и интервал времени после снятия нагрузки; тогда можно оценивать хрупкость и микротвердость. Образование трещин и их рост продолжается еще некоторое время после снятия нагрузки, поэтому оценку микротвердости следует проводить через 10 - 15 с после нанесения отпечатка.

Расчет микротвердости осуществляется по формуле:

$$HV = 1,8544 \cdot P/d^2, \quad (73)$$

где HV – параметры микротвердости, Н/мм²;

P – прилагаемая нагрузка при вдавливании алмазной пирамидки, Н;

d – среднее арифметическое параметров длины обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Сопротивление разрушению по Виккерсу K_c оценивалось по соотношению [130,184]:

$$K_{1C} = 0,016(E / HV)^{1/2} F / c^{3/2}, \quad (74)$$

где E – модуль Юнга;
 HV – микротвердость;
 F – нагрузка на индентор;
 c – длина радиальной трещины.

Для каждого образца результаты представляют собой среднее значение, полученное в ходе десяти и более испытаний на вдавливание.

2.9 Исследование магнитных свойств скуттерудитов

Магнитные измерения проводились с помощью вибрационного магнитометра (7410 VSM; Lake Shore, США).

Прибор предназначен для измерения магнитных свойств материалов, таких как намагниченность, коэрцитивная сила, магнитная восприимчивость и гистерезисные петли. Образец помещается в однородное магнитное поле, создаваемое электромагнитом или сверхпроводящим магнитом.

Образцы были измерены в поле с индукцией 2 Тл. Образцы закрепляются на пьезоэлектрическом вибраторе, который совершает гармонические колебания с фиксированной частотой и амплитудой. Вибрация обеспечивает периодическое изменение магнитного потока вокруг образца. Переменный магнитный поток индуцирует ЭДС в парных детектирующих катушках, расположенных симметрично относительно образца. Сигнал катушек пропорционален магнитному моменту образца и скорости его движения. Для подавления шумов используется фазочувствительный детектор, синхронизированный с частотой вибрации. Амплитуда и фаза сигнала преобразуются в значение магнитного момента (m) по формуле:

$$m = \frac{V_{amp}}{k \cdot \omega} \quad (75)$$

где V_{amp} – амплитуда напряжения с катушек,
 k – калибровочный коэффициент, зависящий от геометрии катушек,
 ω – угловая частота вибрации.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОДНОЗАПОЛНЕННЫХ СКУТТЕРУДИТОВ

3.1 Поиск параметров механохимического синтеза

Несмотря на то, что скуттерудиты зарекомендовали себя как наиболее высокоэффективные материалы в области среднетемпературного диапазона (400 – 900 К) [185], основной проблемой все еще являются методы получения скуттерудитов, которые включают в себя длительные высокотемпературные отжиги в кварцевых ампулах с последующим размолотом слитков и спеканием (см. Глава 1). Работа по сокращению времени синтеза активно ведется и за последние десятилетия опубликованы статьи, в которых фаза скуттерудита была получена за 40 ч [186], 20 ч [187] или 10 ч [186], 6 ч [188], однако порошки все еще содержали вторичные фазы. В данной работе эмпирически было определено, что для получения однофазного порошка за 30 минут следует использовать следующие параметры: скорость помола 694 об/мин, соотношения массы порошка к массе шаров как 1:40 (5 г порошка и 200 г шаров), атмосфера аргона. При увеличении или уменьшении времени помола наблюдали вторичные фазы (рисунок 18).

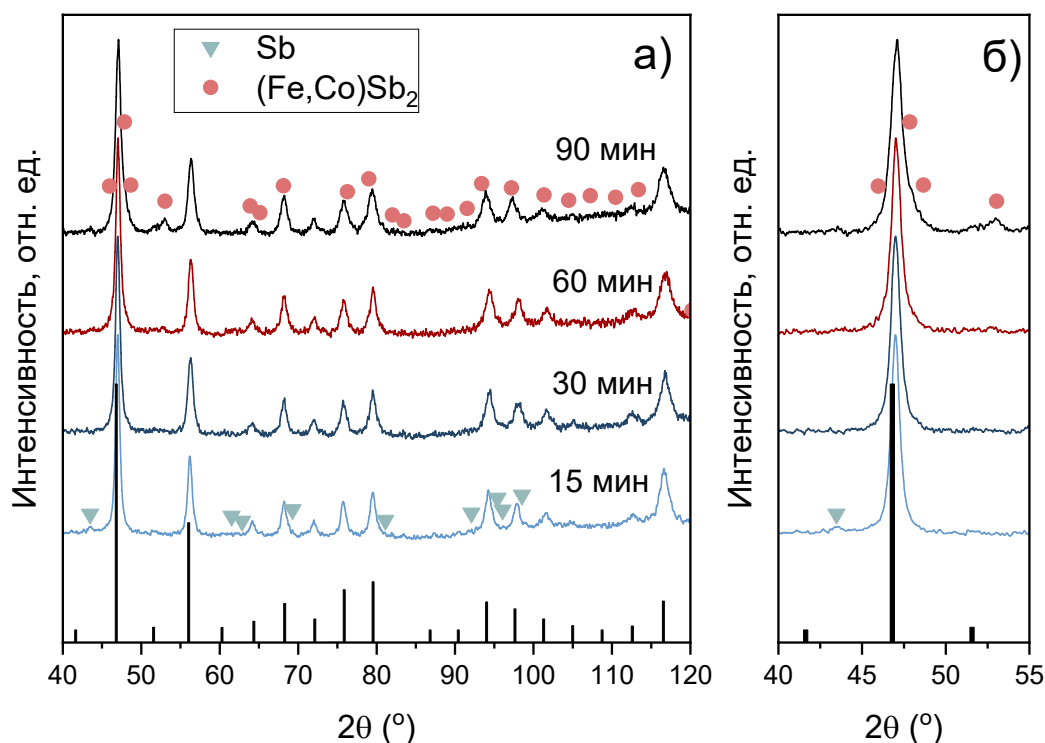


Рисунок 18 – Результаты рентгенофазового анализа порошков однозаполненных скуттерудитов после различного времени помола: (а) дифрактограмма, полученная с углов 2θ , (б) дифрактограмма синтезированных порошков в диапазоне углов $2\theta = 40-55^\circ$

В случае 15-минутного помола наблюдалось 5 мас. % Sb, что может быть следствием неполной реакции прекурсоров. При увеличении времени помола до 60 минут обнаружено присутствие Sb в количестве 5 мас. %, а также $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$ в количестве 10 мас. %, что следует связывать с намолом частиц стали со стенок барабанов и шаров. Таким образом, из-за избытка железа равновесие реакции $\text{FeSb}_2 + \text{Sb} \leftrightarrow (\text{Fe,Co})\text{Sb}_3$ смещается в сторону образования $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$. При увеличении времени помола до 90 минут содержание $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$ растет (Таблица 3). Заполнение пустот атомами лантаноидов может в некоторой степени компенсировать этот дефицит электронов в фазе FeSb_3 , принося дополнительные электроны в систему [38]. Фактически, даже заполненный $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ скуттерудит с максимальным содержанием La, где две октапоры заняты в элементарной ячейке, по-прежнему имеет дефицит одного электрона, учитывая трехвалентность La, наличие мельчайших примесей, таких как FeSb_2 и Sb, неизбежно из-за фактора валентности.

Таблица 3 – Характеристика порошков после механохимического помола

Код образца	Время помола порошка, мин	Фаза (РФА)	Содержание фаз, мас. %	Параметр кристаллической решетки скуттерудита, Å
La15	15	CoSb_3	95	9,127
		Sb	5	
La30	30	CoSb_3	100	9,129
La60	60	CoSb_3	95	9,125
		FeSb_2	5	
		Sb	следы	
La90	90	CoSb_3	85	9,122
		FeSb_2	15	
		Sb	следы	

По результатам динамического рассеяния света было проведено исследование распределения частиц по размеру в порошке после помола. Анализ показал, что частицы охватывают широкий интервал значений, площадь удельной поверхности порошка увеличивается в ряду 15-30-60 минут помола, средний линейный диаметр частиц уменьшается с увеличением времени помола (рисунок 19).

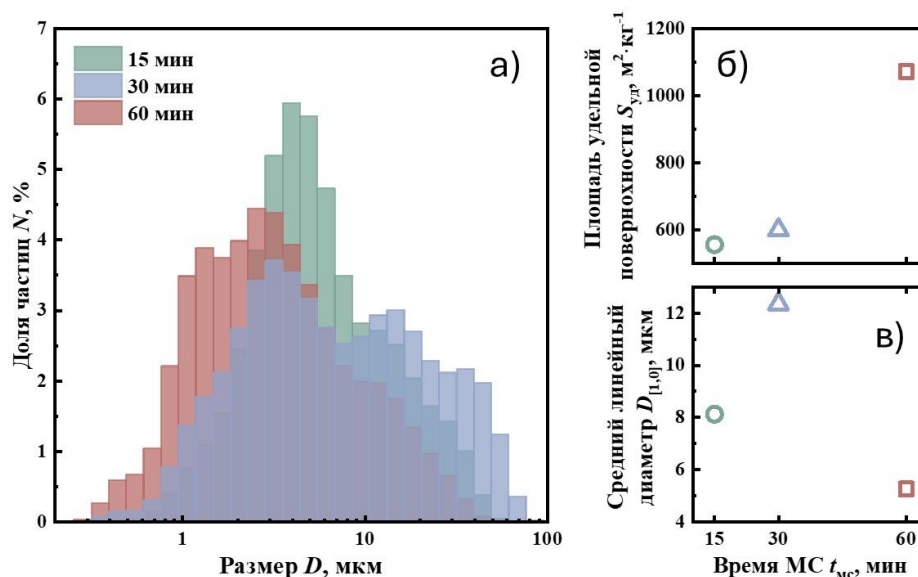


Рисунок 19 – Результаты динамического рассеяния света: (а) распределение частиц по размеру, (б) площадь удельной поверхности порошка, (в) средний линейный диаметр в зависимости от времени помола

Методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 20) было показано, что частицы представляют собой агломераты около 10 μm и эти агломераты состоят из частиц меньшего размера: наибольшая доля частиц в агломерате (около 34 %) для порошка после 60 минут помола приходится на интервал 0,82 – 1,51 μm , для порошка после 30 минут помола 0,90 – 1,48 μm (около 29 %), для порошка после 15 минут помола – 0,74 – 1,42 μm .

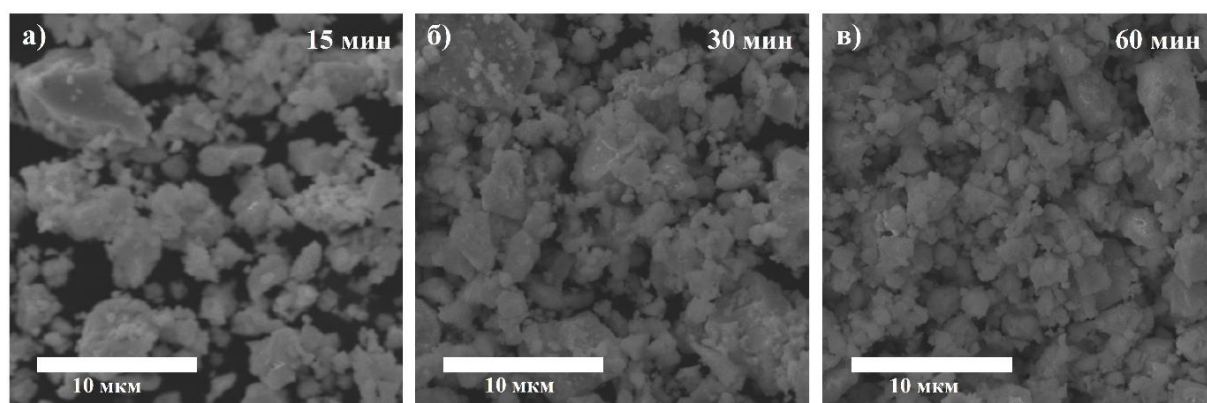


Рисунок 20 – СЭМ-микрофотографии порошков: (а) La15, (б) La30 (в) La60

Замечено, что параметры кристаллической решетки фазы скуттерудита увеличены относительно некоторых работ с похожими составами, что позволяет делать вывод о высокой степени внедрения лантана в поры скуттерудита [187]. В противоположность этому, для фазы FeSb_2 зафиксировано снижение параметров решетки ($a = 5,906 \text{ \AA}$, $b = 6,528 \text{ \AA}$, $c = 3,186 \text{ \AA}$)

относительно известных литературных данных [189,190], что объясняется формированием твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sb}_2$. Данный эффект связан с меньшим ионным радиусом кобальта по сравнению с железом, что приводит к уплотнению кристаллической структуры при замещении атомов железа атомами кобальта. Данный эффект показан для системы $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$, в которой при увеличении содержания кобальта по результатам DFT расчетов происходило уменьшение параметров кристаллической решетки (таблица 1).

3.2 Подбор параметров консолидации порошков однозаполненных скуттерудитов

Порошок La30 спекался методом ИПС при 923 К, поскольку для скуттерудитов *n*-типа проводимости была успешно проведена консолидация при этой температуре [166]. Плотность полученного образца – 7,45 г/см³, что составляет 94 % от теоретической плотности скуттерудита. На рисунке 21 представлены результаты рентгеновского анализа.

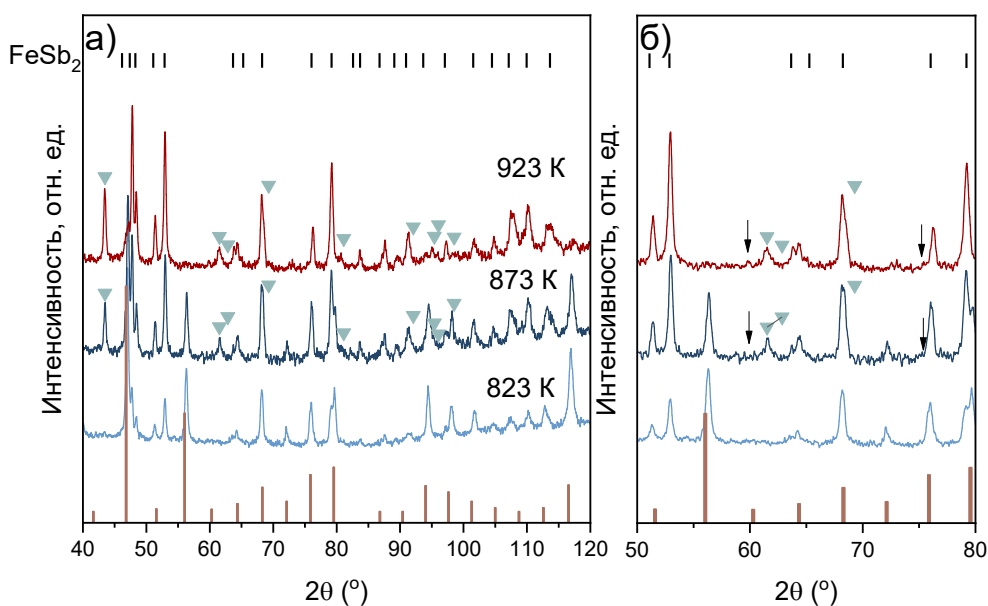


Рисунок 21 – Дифрактограммы спеченного порошка после 30 минут помола при различных температурах спекания (а) результаты в диапазоне углов 40°-120°, (б) диапазон углов 50°-80°, стрелкой показаны пики для фазы LaSb

После спекания наблюдается декомпозиция скуттерудита на фазы $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$ и Sb, а также видны следовые значения фазы LaSb (рисунок 21б). В работе [187] было показано, что при температуре спекания 923 К удалось избежать выделения вторичных фаз путем завышения содержания лантана, данные ДТА указывают на температуру разложения 1033 К. В работах [191] и [172] подробно изучалось влияние параметров спекания на термоэлектрические свойства

скуттерудитов. Было показано, что с понижением температуры спекания удастся избежать выделения нежелательных вторичных фаз и тем самым увеличить эффективность. Температура перитектического разложения для скуттерудитов $E_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ находится в диапазоне 873-1123 К в зависимости от фактического состава и имеет тенденцию к снижению с ростом содержания кобальта [192].

Действительно, в данном исследовании с понижением температуры спекания, количество вторичных фаз уменьшается, как показано на рисунке 21б, а также количественное соотношение фаз приведено в таблице 4. Однако при температуре спекания 773 К не удастся получить плотный образец, в то время как фазовый состав не отличается от образца, полученного при 823 К. Относительная плотность составляет 80 %, что также наблюдалось в некоторых работах с понижением температуры спекания [145,193].

Таблица 4 – Фазовый состав объемных образцов номинального состава $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$

Код образца	Температура спекания, К	Фаза (РФА)	Содержание фаз, мас. %	Относительная плотность, %	Параметры кристаллической решетки скуттерудита
La923	923	CoSb_3	6	93,9	9,112
		FeSb_2	76		
		Sb	13		
		LaSb	5		
La873	873	CoSb_3	31	94,8	9,121
		FeSb_2	53		
		Sb	11		
		LaSb	5		
La823	823	CoSb_3	72	97,6	9,122
		FeSb_2	23		
		Sb	5		

Снимки СЭМ, сделанные на шлифованных поверхностях образцов после спекания при разных температурах, приведены на рисунке 22а-в. В образце после спекания при 923 К матрицей является фаза $(\text{Fe}, \text{Co})\text{Sb}_2$, в которой находятся включения фазы скуттерудита размером около 5 мкм со средним составом по результатам энергодисперсионной спектроскопии $\text{La}_{0,78}\text{Fe}_{3,83}\text{Co}_{0,50}\text{Sb}_{11,88}$. Примечательно, что из-за небольшого количества образования фазы

скуттерудита, в системе La-Fe-Sb после спекания порошка, помимо наблюдаемых фаз FeSb_2 , Sb и $\text{La}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$, могли образоваться фазы, содержащие La, которые не видны на результатах XRD, например, LaSb . Пики этого соединения могут маскироваться из-за перекрытия с интенсивными пиками других фаз или низкой концентрации (ниже предела обнаружения XRD). В работе изучался изотермический разрез тройной диаграммы La-Fe-Sb и в одной из областей показано существование соединения LaFe_2Sb_2 со структурным типом Ga_2S_3 (пространственная группа Cc). Вполне вероятно, что в образцах данной работы эта фаза присутствует в виде мелкодисперсных частиц или тонких пластинок, поэтому не удастся идентифицировать эту фазу с помощью метода РФА, то есть на дифрактограммах сигналы маскируются интенсивными рефлексами доминирующих фаз. ЭДС-анализ показывает наличие лантана в разных областях, однако не хватает разрешения для идентификации этой фазы.

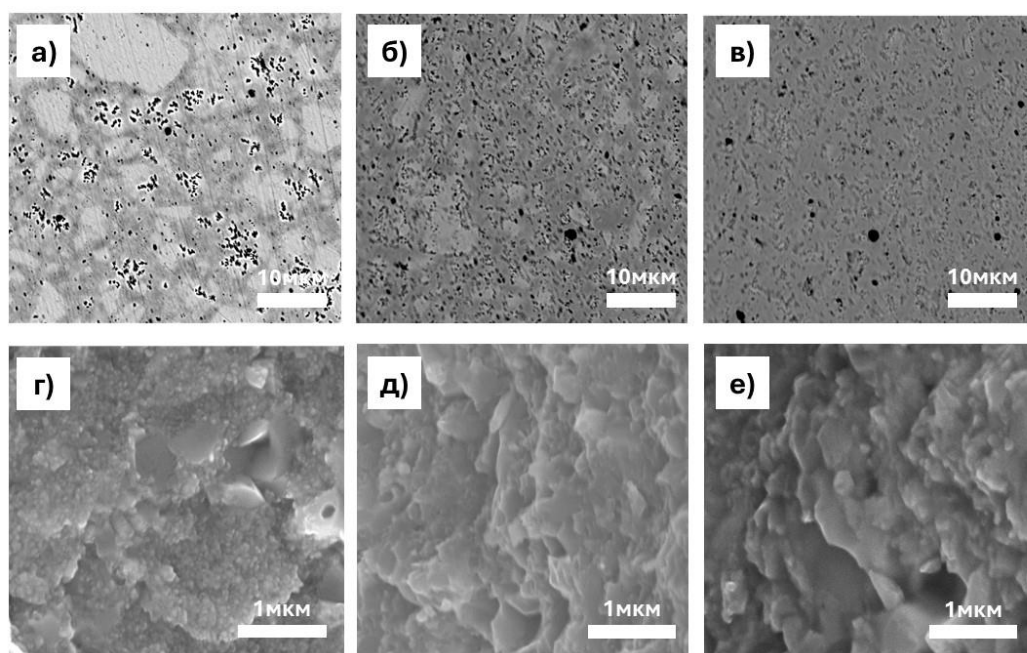


Рисунок 22 – Шлифы спеченных образцов: (а) при 823 К, (б) 873 К, (в) 923 К; изломы образцов, спеченных (г) при 823 К, (д) 873 К, (е) 923 К

После спекания при 873 К увеличивается количество включений скуттерудита со средним составом $\text{La}_{0,88}\text{Fe}_{4,15}\text{Co}_{0,57}\text{Sb}_{11,45}$, а также наблюдаются крупные агломераты среднего состава $\text{Fe}_{0,94}\text{Sb}_{2,06}$. Что касается третьего образца, консолидированного при 823 К, матрицей является фаза скуттерудита, средний состав которой $\text{La}_{0,90}\text{Fe}_{3,56}\text{Co}_{0,52}\text{Sb}_{12,02}$. Тенденция к образованию примесных фаз также отмечена в работе [191]. Однако в данном исследовании примечательно, что на снимках не было найдено оксидных фаз La и Sb, как и свободной Sb. Возможно, сурьма мелкодисперсна и распределена по всей исследуемой площади в виде нанометровых включений.

Также отсутствие соединений с лантаном в данном образце приводит к выводу о высокой степени внедрения раттлера в октаэдрические поры решетки.

Снимки СЭМ, сделанные на свежих поверхностях излома образцов после спекания при разных температурах (рисунок 22г-е), показывают различия в микроструктуре. Кристаллиты имеют случайную форму с размерами до 1 мкм во всех случаях. Разрушение скуттерудитов носит транскристаллитный характер, что приводит к образованию неровной, фрагментированной поверхности образца, где визуально трудно идентифицировать исходные границы зерен и определить их истинный размер.

3.3 Исследование термоэлектрических свойств однозаполненных скуттерудитов

3.3.1 Электрофизические параметры однозаполненных скуттерудитов

Температура спекания оказывает значительное влияние на коэффициент Зеебека, температурные зависимости которого приведены на рисунке 23. Со снижением температуры спекания порошка коэффициент Зеебека увеличивается, что, на первый взгляд, можно связать с уменьшением выделения вторичных фаз. В работе [193] было изучено влияние второй фазы на термоэлектрические свойства Yb-заполненного скуттерудита. Показано, что для композита $\text{Yb}_{0,6}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}/0,2\text{FeSb}_2$ значения S ниже на всем измеренном диапазоне температур по сравнению с $\text{Yb}_{0,6}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$, однако в композите $\text{Yb}_{0,6}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}/0,1\text{FeSb}_2$ S может увеличиться. Авторы утверждают, что увеличенная эффективная масса, индуцированная наночастицами FeSb_2 , является движущей силой для повышения коэффициента Зеебека.

Электропроводность образцов, напротив, увеличивается с повышением температуры спекания, что, вероятно, связано с ростом размера зерен (рисунок 23б). Различие между распределением дырок на многочисленных границах зерен в La823 и дырок внутри зерен приводит к возникновению дополнительного потенциального барьера на границе раздела, что может вызвать дополнительное рассеяние носителей заряда и снижение их подвижности (рисунок 23г) [194]. Потенциальный барьер, образованный разным распределением носителей заряда в кристалле и на границе зерна, может рассеивать низкоэнергетические носители, что приводит к эффекту фильтрации энергии, увеличивающему среднюю энергию носителей заряда и коэффициент Зеебека. С другой стороны, в работе [195] показано, что при высоком содержании FeSb_2 происходит повышение электропроводности и снижение коэффициента Зеебека в образце $\text{Nd}_{0,9}\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{11,2}$, что также согласуется с тенденцией, наблюдаемой в данной работе, и с ранее полученными результатами для подобных составов скуттерудитов [193,196]. Также в статье [197]

в тройной системе Co–Fe–Sb выделяющаяся вторая фаза $\text{Fe}_{0,73}\text{Co}_{0,27}\text{Sb}_2$ способствовала уменьшению удельного электрического сопротивления.

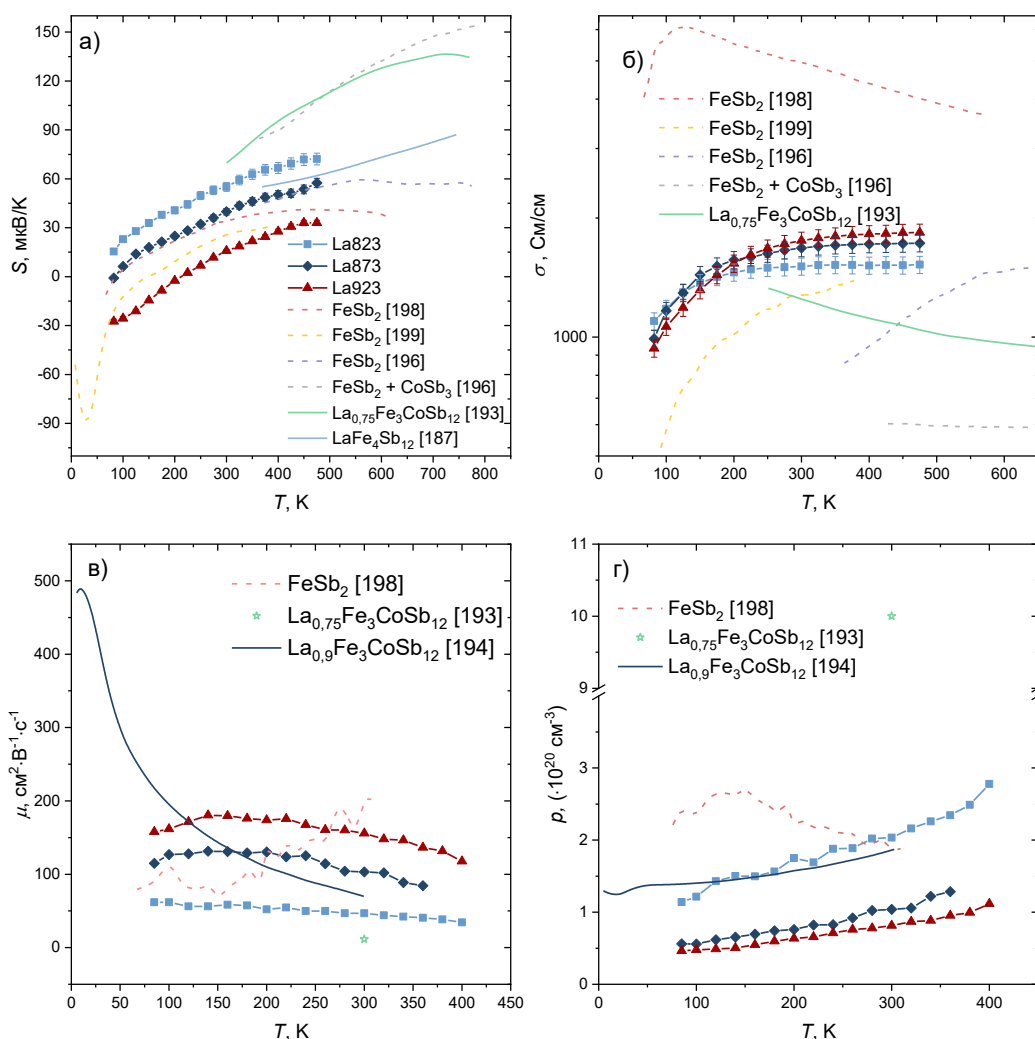


Рисунок 23 – Температурные зависимости (а) коэффициента Зеебека, (б) электропроводности, (в) концентрации носителей заряда, (г) подвижности носителей заряда полученных образцов в сравнении с литературными данными [198] – FeSb_2 , [199] – FeSb_2 , [196] – FeSb_2 , [196] – $\text{FeSb}_2 + \text{CoSb}_3$, [193] – $\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$, [187] – $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$, [194] – $\text{La}_{0,9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$

Концентрация носителей заряда при комнатной температуре для ненаполненного CoSb_3 составляет около 10^{17} см^{-3} при подвижности $270 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [200], $5,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при подвижности $310 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [201]. В данной работе для La823 получена концентрация $p = 2,03 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что хорошо согласуется со значениями для $\text{La}_{0,9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ [194] (рисунок 23г), но существенно ниже максимальных значений, зарегистрированных в литературе (до $2,0 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [193]). Для чистого FeSb_2 при комнатной температуре характерны концентрация носителей заряда $\sim 1,9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и

подвижность $\sim 210 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [198]. В настоящем исследовании подвижность для La823 составила $46,7 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что ниже, чем у FeSb₂, но значительно превышает значения для аналогов из работы [193] (для La_{0,75}Fe₃CoSb₁₂ $\mu = 2,07\text{--}11,48 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и в два раза ниже результатов в [194] (La_{0,9}Fe₃CoSb₁₂ $\mu \sim 70 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Стоит отметить, что у образца La923, где наибольшую массовую долю составляет фаза (Fe,Co)Sb₂, значения подвижности и концентрации носителей заряда ($p = 0,81 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $\mu = 55,8 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) ближе к полученным данным в [198], разница может быть объяснена наличием вторичных фаз и различиями в микроструктуре. Во всех случаях подвижности уменьшались с повышением температуры, что говорит о том, что рассеяние носителей заряда доминирует на тепловых колебаниях решетки [202].

На рисунке 24 представлено сопоставление экспериментальных и расчетных значений электрофизических параметров однозаполненных скуттерудитов, полученных в рамках двухтоковой модели с учетом спиновой поляризации. Стоит отметить, что двухтоковая модель справедлива только вдали от температуры Кюри, так как процессы спин-флипа полностью нивелируют спин-зависимый транспорт. Расчеты, выполненные по формуле (72), опирались на экспериментально определенные температурные зависимости концентрации и подвижности носителей заряда. Расчет был проведен в приближении постоянного времени релаксации с использованием программного пакета Boltztrap2, в котором не учитываются все механизмы рассеяния носителей заряда. Вследствие этого параметры, такие как электропроводность и электронная теплопроводность, не отражают абсолютные значения для материала, однако позволяют качественно оценить температурные тренды.

Для проведения такой оценки было использовано значение времени релаксации, рассчитанное по формуле (67) с учетом рассеяния на акустических фононах. Поскольку доминирующим механизмом рассеяния в рассматриваемом температурном диапазоне является именно рассеяние на акустических фононах, принятое значение времени релаксации составляет порядка $\tau \sim 10^{-14} \text{ с}$. Это значение было использовано для сопоставления температурных зависимостей экспериментальных и расчетных электрофизических характеристик. Несмотря на допущенные упрощения, расчетные зависимости демонстрируют близость к экспериментальным данным, в особенности при анализе коэффициента Зеебека, который в рамках Boltztrap2 не зависит от величины времени релаксации.

Тем не менее, наблюдаемые расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями электропроводности обусловлены присутствием вторичных фаз, таких как (Fe,Co)Sb₂ и Sb, формирующих дополнительные межфазные границы в матрице материала. Модель не учитывает рассеяние носителей заряда на этих границах, а также возможную рекомбинацию на гетеропереходах, что приводит к завышению расчетных значений электропроводности. В то же время хорошее совпадение экспериментальных и расчетных

значений коэффициента Зеебека объясняется преобладающим вкладом гибридизации $3d$ -орбиталей Fe и $5p$ -орбиталей Sb в формирование зонной структуры, что нивелирует влияние вторичных фаз на данный параметр.

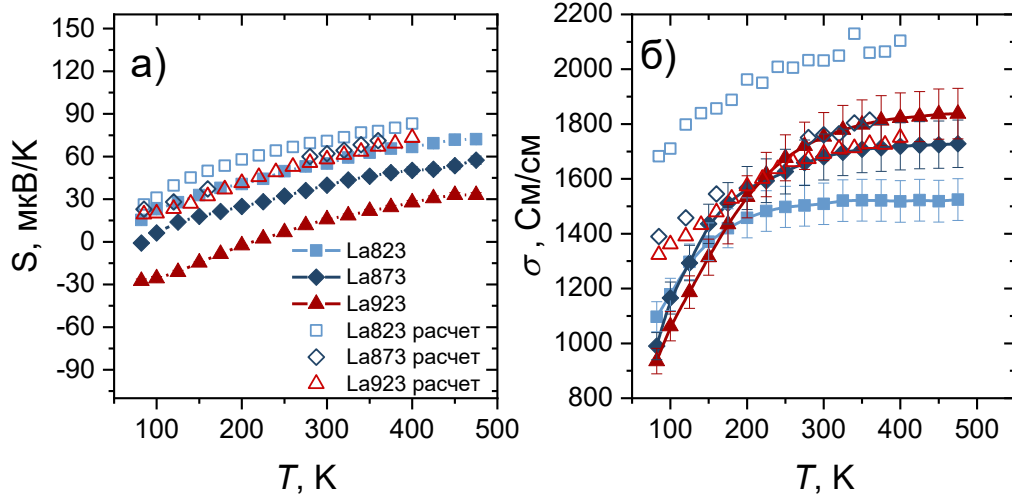


Рисунок 24 – Температурные зависимости (а) коэффициента Зеебека, (б) электропроводности в сравнении с рассчитанными данными. Время релаксации: $\tau \sim 10^{-14}$

Как показано на рисунке 25, образец, синтезированный при 823 К, демонстрирует фактор мощности $PF = 7,94 \text{ мВт}/(\text{см} \cdot \text{К}^2)$ при температуре 473 К. Это значение хорошо коррелирует с опубликованными результатами для материалов схожего состава [193,194].

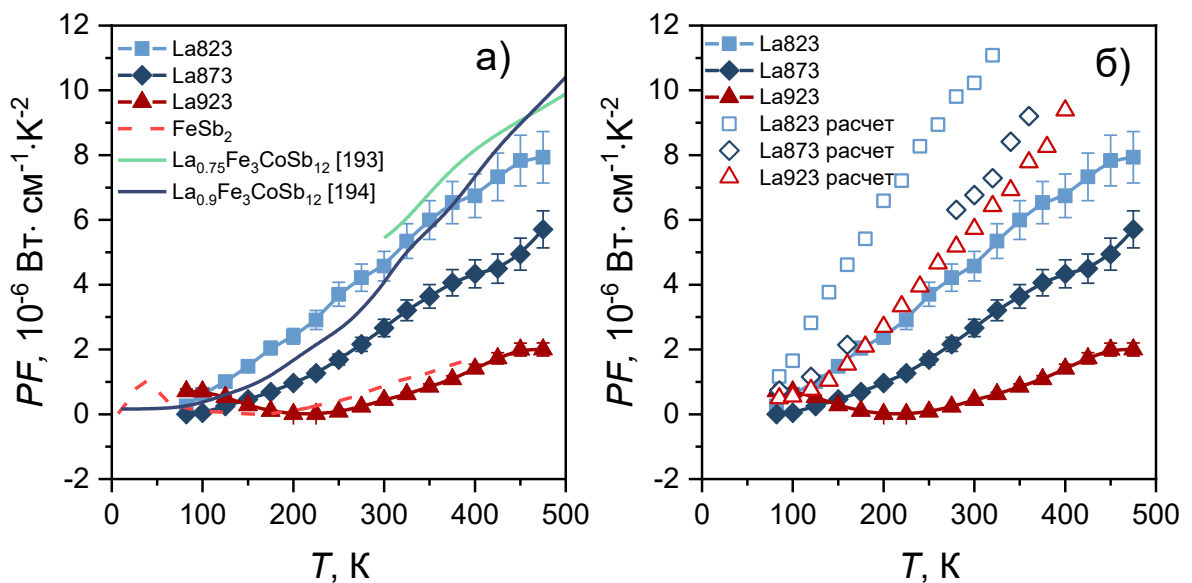


Рисунок 25 – Фактор мощности полученных образцов (а) в сравнении с литературными данными, (б) в сравнении с расчетными значениями

Максимальный фактор мощности $PF \sim 2$ мкВт/(см·К²) зафиксирован для образца La923 при 450 К. Полученное значение близко к характеристикам марказита FeSb₂ ($PF \sim 1,6$ мкВт/(см·К²) при 385 К [198]), что обусловлено доминированием фазы твердого раствора (Fe,Co)Sb₂ в структуре La923.

Синергетический эффект изменения электронного транспорта, выявленный в сравнении с предыдущими работами, связан с модификацией электронной структуры материала. Для анализа причин изменения термоэлектрических свойств проведены первопринципные расчеты зонной структуры и плотности электронных состояний (DOS) исследуемого состава (рисунки 26 и 27). Наличие спиновой поляризации, обусловленной магнитным моментом атомов железа, проявляется в сдвиге зон со спином вниз относительно уровня Ферми – поведение, характерное для полуметаллов. Ширина запрещенной зоны, рассчитанная как разница между минимумом зоны проводимости (спин вверх) и максимумом валентной зоны (спин вниз), составила $\sim 0,5$ эВ. Для случая без спиновой поляризации ширина щели увеличивается до $\sim 0,7$ эВ. Показано, что значения эффективной массы уменьшаются с увеличением содержания кобальта и для $x = 0, 0,5, 1$ соответственно равны $4 m^*_b/m_e$, $3,6 m^*_b/m_e$, $2,9 m^*_b/m_e$.

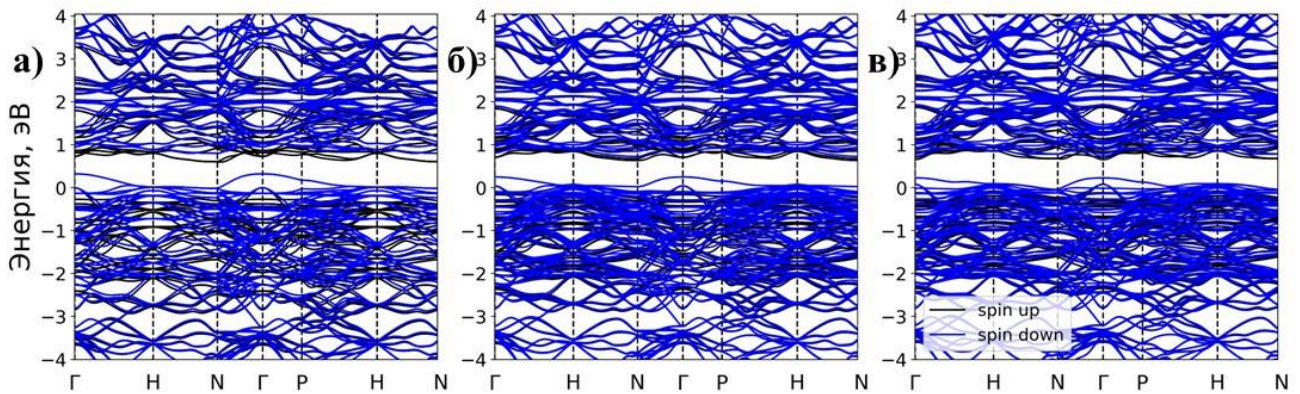


Рисунок 26 – Зонная структура: (а) LaFe₄Sb₁₂ (б) LaFe_{3,5}Co_{0,5}Sb₁₂ (в) LaFe₃CoSb₁₂, уровень Ферми нормирован на потолок валентной зоны

Наибольший вклад в DOS вблизи уровня Ферми в системе LaFe_{4-x}Co_xSb₁₂ вносят 3d-орбитали железа (спин вниз) и 5p-орбитали сурьмы (спин вниз). Основная зона проводимости формируется 5p-орбиталями Sb. Легирование лантаном в сочетании с частичным замещением железа кобальтом вызывает существенную модификацию электронной структуры, проявляющуюся в смещении краев энергетических зон и их перекрытии через запрещенную зону, что приводит к эффективному уменьшению ее ширины. В LaFe_{4-x}Co_xSb₁₂ уровень Ферми расположен вблизи двух зон: 3d-t_{2g} орбиталей железа и верхней p-подобной валентной зоны. При

этом зона проводимости преимущественно состоит из $3d$ -орбиталей Fe (спин вверх), а валентная зона – из $3d$ -орбиталей Fe/Co и $5p$ -орбиталей Sb.

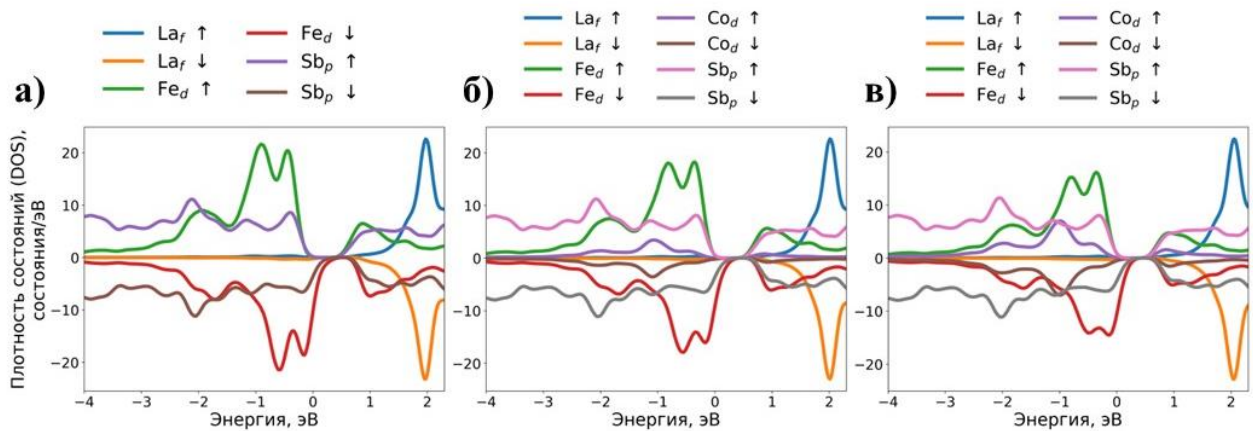


Рисунок 27 – Плотность состояний, проекции орбиталей для (а) $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ (б) $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ (в) $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$

Расчеты подтверждают, что высокий коэффициент Зеебека при комнатной температуре обусловлен гибридизацией $3d$ -состояний Fe с $5p$ -состояниями Sb. В случае $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ вклад состояний La отсутствует, что подчеркивает ключевую роль железа и сурьмы. Учитывая, что данные системы относятся к сильно коррелированным фермионным из-за $3d$ -состояний Fe, стандартные *ab initio* методы позволяют прогнозировать термоэлектрические свойства материалов при высоких температурах. Таким образом, модификация состава за счет редкоземельных элементов и переходных металлов открывает пути для оптимизации электронной структуры и повышения эффективности термоэлектриков.

Несмотря на обширные исследования транспортных свойств скуттерудитов, экспериментальные зависимости, полученные в данной работе, являются противоречивыми в рамках известных результатов. Это может быть связано с комплексным влиянием вторичной фазы $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$ в случае La_{823} и наоборот, в случае La_{873} и La_{923} вторичной фазы скуттерудита, формирующими гетеропереходы с основной матрицей. Выравнивание зон на этом интерфейсе влияет на транспорт носителей заряда и может создавать встроенные электрические поля, что приводит к новым электронным свойствам. Помимо этого, присутствие вторичных фаз может привести к изменениям концентрации носителей заряда, их эффективной массы и ширины запрещенной зоны, в итоге влияя на коэффициент Зеебека. Даже присутствие неоднородностей внутри матрицы, выраженное в разной концентрации легирующей добавки, приводит к существенным изменениям электронного транспорта [203]. Точный эффект зависит от доли вторичных фаз, их распределения и конкретного состава матрицы.

В образцах La873, La923 несмотря на то, что матрицей по факту является фаза $(\text{Fe},\text{Co})\text{Sb}_2$, концентрация носителей заряда ниже, чем у FeSb_2 [198]. Если вторичная фаза является сильно легированным полупроводником, как в данном случае скуттерудит, она может инжектировать или высвободить основные и неосновные носители заряда в FeSb_2 , тем самым изменяя их общую концентрацию. Это изменение будет зависеть от типа проводимости обеих фаз и высоты потенциального барьера на гетеропереходе.

Образование непрерывной сети вторичной фазы может также создавать дополнительные пути для рекомбинации носителей заряда, снижая их концентрацию, поэтому в образце La823 концентрация носителей заряда снижена относительно $\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ в 5 раз [193] при $T = 300 \text{ K}$, где не идентифицировали вторичные фазы. Граница раздела в гетеропереходе представляет собой дефектную область, где происходит рассеяние носителей заряда. Это рассеяние влияет на подвижность носителей заряда и может снизить коэффициент Зеебека.

3.3.2 Теплофизические параметры однозаполненных скуттерудитов

Теплопроводность всей серии образцов, представленная на рисунке 28, монотонно растет с повышением температуры. Наиболее существенное различие в κ образцов наблюдается вблизи комнатной температуры, где вклад рассеяния фононов на границах зерен заметно больше по сравнению с фонон-фононным рассеянием, которое играет основную роль при высоких температурах. Образец, синтезированный при 823 K, демонстрирует сниженную κ на всем температурном диапазоне. Это объясняется увеличением электронной составляющей теплопроводности (κ_e) в ряду La823–La873–La923, меньшим размером зерен (усиление рассеяния на границах), высокой долей заполнения октаэдрических пор атомами-«раттлерами», рассеивающими низкочастотные фононы.

Для определения решеточной составляющей теплопроводности (κ_{lat}) вычитали электронный вклад, определенный по закону Видемана-Франца. Уменьшение решеточной теплопроводности с ростом температуры является следствием увеличения вероятности столкновения фононов, участвующих в явлении переноса тепла, приводя к процессам переброса. Чтобы проанализировать преобладающий механизм рассеяния фононов, был построен график зависимости $\kappa_{\text{lat}}(T) \propto T^{-x}$ в двойном логарифмическом масштабе. Из рисунка 28б видно, что экспериментальные результаты для образца, полученного при 823 K лучше описываются зависимостью с $x=0,5$, которая соответствует механизму рассеяния на точечных дефектах. В данной работе доминирование этого механизма может являться следствием вакансий, образующихся во время механохимического синтеза и наличием раттлера, рассеивающего фононы с низкой частотой. Для двух других образцов наблюдается зависимость близкая к T^{-1} ,

преобладает рассеяние на границах зерен, усиленное наличием вторичных фаз [204]. Эти фазы создают дополнительные интерфейсы, действующие как эффективные центры рассеяния.

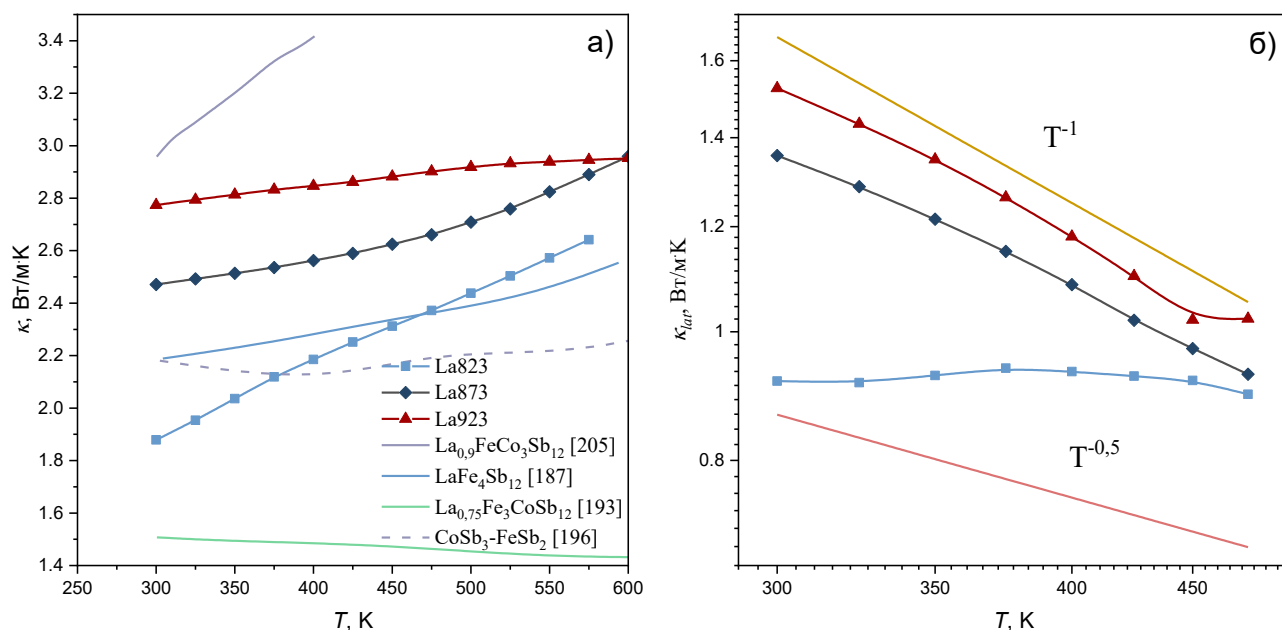


Рисунок 28 – Температурные зависимости (а) общей теплопроводности в сравнении с литературными данными для [205] – $\text{La}_{0.9}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$, [196] – $\text{FeSb}_2+\text{CoSb}_3$, [193] – $\text{La}_{0.75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$, [187] – $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$, (б) решеточной составляющей теплопроводности полученных материалов

3.3.3 Термоэлектрическая эффективность однозаполненных скуттерудитов

На основании всех измеренных транспортных свойств, была посчитана температурная зависимость параметра zT по формуле (25) (рисунок 29).

В целом оптимизация ТЭ свойств скуттерудита p -типа в отличие от n -типа осложнена из-за относительно низкого коэффициента Зеебека, связанного с более высокой концентрацией носителей заряда и большим количеством богатых железом примесных фаз, вызванных присущей скуттерудиту FeSb_3 структурной нестабильностью. Это также объясняет более слабые транспортные свойства скуттерудитов p -типа по сравнению со скуттерудитами n -типа. Значения zT уступают некоторым литературным данным, так как содержание скуттерудита в конечном образце все еще около 80 мас. %. Однако в этих работах использовался традиционный метод получения, или же длительный помол в шаровой мельнице в течение 40 часов.

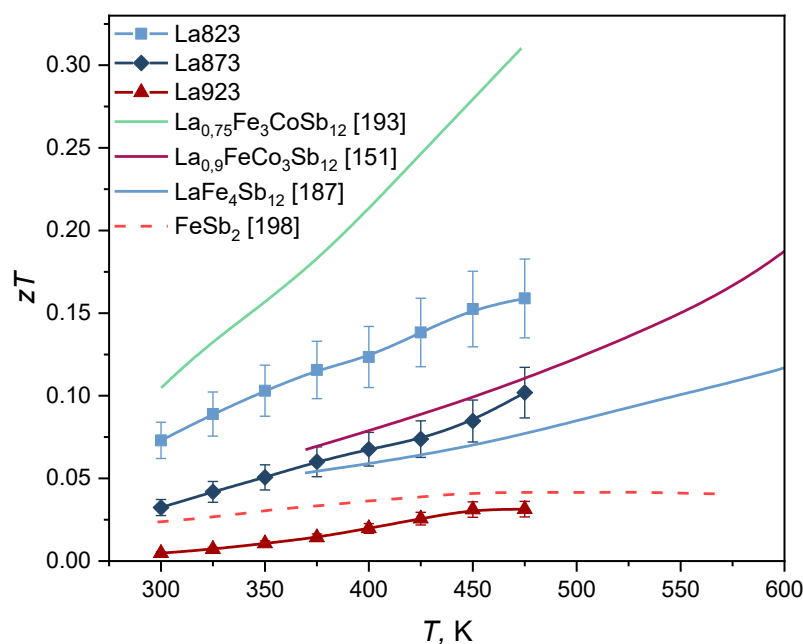


Рисунок 29 – Температурная зависимость термоэлектрической эффективности полученных материалов в сравнении с литературными данными [151] – $\text{La}_{0.9}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$, [198] – FeSb_2 , [193] – $\text{La}_{0.75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$, [187] – $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$,

3.4 Механические свойства однозаполненных скуттерудитов

Несмотря на обширные исследования магнитных, электро- и теплофизических свойств [206,207], мало внимания уделяется механическим свойствам скуттерудитов [130,208], однако данные параметры напрямую могут зависеть как от метода получения, так и от состава материалов. Механическая прочность может быть столь же важна для достижения высокой эффективности устройства, как и термоэлектрическая эффективность материала, поскольку трещины и многочисленные поры могут привести к высокому сопротивлению модуля и выходу из строя устройства, работающего на этих материалах.

Механические характеристики скуттерудитов *p*-типа зависят также от количества часто присутствующих вторичных фаз FeSb_2 и Sb и их дисперсности. В некоторых случаях в матрицу скуттерудита намеренно внедряют нановключения для создания прочных композитов. Показано, что наночастицы создают механически связанные интерфейсы, которые отклоняют распространение трещин и таким образом повышают сопротивление росту трещин, а также позволяют увеличивать прочность на сжатие скуттерудитов [12]. А в случае добавки углеродных нанотрубок, образовались плоскости скольжения внутри пористых структур, которые, напротив, благоприятно влияли на распространение трещин [209].

Хорошо известно, что также существует зависимость твердости от плотности сплава [129]. Поскольку плотности и микроструктура исследованных скуттерудитов изменяются с добавлением наночастиц [12], с методом получения консолидированных порошков и их состава [130], [210], не так-то просто сравнить значения твердости и механических характеристик в целом.

Различные исследователи показывали множество методов синтеза, добавки наноструктур и количества этих добавок в своих исследования в основном для скуттерудитов n-типа [12], что касается p-типа, данные очень немногочисленные, что определяет актуальность данного исследования. Например, в обзорной статье [130] приведены значения объемного модуля (B) при низких температурах измеренные эхо-импульсным методом, для таких соединений как: $\text{NdFe}_4\text{P}_{12}$ ($B = 193,5$ ГПа), $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ ($B = 131,2$). В то время как значения для скуттерудитов на основе сурьмы и железа B не определялись данным методом. Для $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ методом расчета в рамках приближения локальной плотности определен объемный модуль, равный 101 ГПа, а для CoSb_3 объемный модуль равен 105 ГПа, при комнатной температуре во время испытаний 4-точечным изгибом получен объемный модуль для CoSb_3 равный 92 ГПа. В данной работе значения объемного модуля для $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ получены при низкой температуре из DFT расчетов составили и 171 ГПа, 173 ГПа, 175 ГПа для составов $x=0$, $x=0,5$, $x=1$ соответственно.

3.4.1 Испытание на сжатие однозаполненных скуттерудитов

Кривые напряжения-деформации для однозаполненных скуттерудитов, приведены на рисунке 30. Образец, полученный спеканием при 823 К, демонстрировал линейное поведение до тех пор, пока не произошло разрушение, вид кривой подобен, например, составу $\text{Dy}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [211].

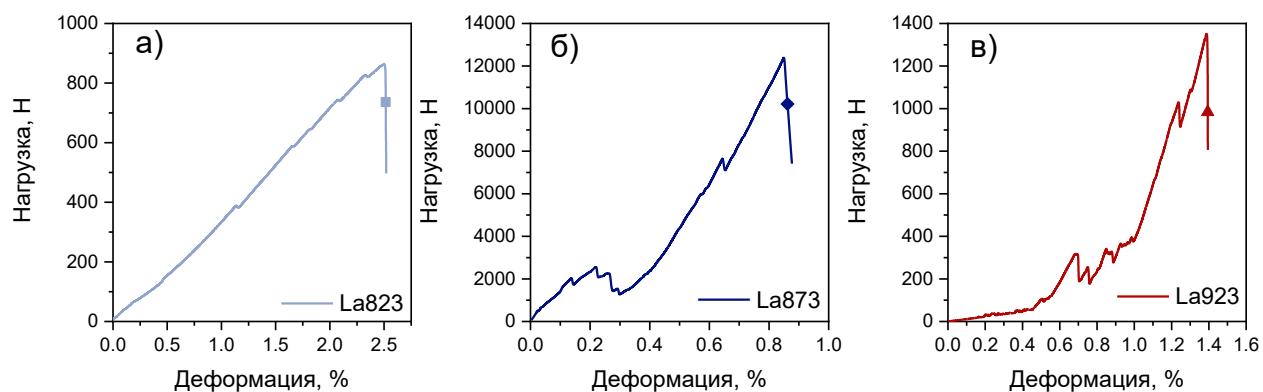


Рисунок 30 – Диаграмма сжатия однозаполненных скуттерудитов: а) образец La823, б) образец La873, в) образец La923

В образцах La873 и La923 после начального линейного участка кривая нагрузка-смещение характеризовалась скачками. Такой вид кривой, вероятно, объясняется возникновением пор между неравномерно распределенными вторичными фазами и матрицей: происходит прогрессирующее разрушения твердой фазы путем разрушения твердых стенок между порами и включениями. Падение нагрузки может быть связано с распространением небольших трещин в керамике за счет изгиба стенок зерен материала [212,213], в ходе испытаний отмечено отслоение по краям образца.

В испытаниях на сжатие в исследованных составах не происходит пластической деформации, что согласуется с результатами, показывающими хрупкое и керамоподобное поведение скуттерудитов [214]. Образцы La823, La873, La923 показали напряжение разрушения при сжатии 809, 249, 301 МПа, соответственно. Что касается образца La823, было показано наибольшее σ_c (Таблица 5), близкое к значению для незаполненного скуттердита CoSb_3 [130], а также для чистого состава без нанотрубок $\text{Ce}_{0,14}\text{La}_{0,06}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Sb}_{12}$, где $\sigma_c = 630$ МПа. В случае образцов La873 и La923 очевидно резкое снижение σ_c , что ниже значения 420 МПа для $\text{Mm}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ [129] и 450 МПа для $\text{DDyFe}_3\text{CoSb}_{12}$ [215], но близко к значениям для состава $\text{Ce}_{0,14}\text{La}_{0,06}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Sb}_{12}$, в котором присутствуют углеродные нанотрубки [209], а также для Селегированных скуттерудитов, показанных в работе [216], где значение $\sigma_c = 180$ МПа. Низкая прочность при сжатии этих образцов может быть связана с большим числом включений $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$ и Sb , создающих внутренние напряжения, а также слабым межфазным взаимодействием, снижающим общую прочность.

Таблица 5 – Относительная плотность и механические свойства объемных однозаполненных скуттерудитов

Код образца	Отн. плотность, %	σ_c , МПа	HV _{0,1}	K_{IC} , МПа ^{1/2}
La823	97,6	809	442	1,38
La873	94,8	249	374	-
La923	93,9	301	316	-

3.4.2 Измерение микротвердости однозаполненных скуттерудитов

На рисунке 31 представлена микротвердость полученных образцов в сравнении с литературными аналогами. Как и ожидалось, более плотные образцы показывают повышенные значения микротвердости, наибольшую микротвердость показал образец La823, равную 442 HV (Таблица 5). Наименьшую микротвердость показал образец La923, равную 316 HV. В литературе наблюдалось низкое значение для состава $\text{DD}_{0,25}\text{Fe}_{2,5}\text{Ni}_{1,5}\text{Sb}_{12}$, который показал микротвердость

206 HV при относительной плотности 88 %. Существует общая тенденция замещенных твердых растворов скуттерудитов: микротвердость демонстрирует линейную зависимость от плотности, модуля Юнга и модуля сдвига [129]. Причиной более высоких значений HV для образца La823 может быть также меньший размер зерна относительно двух других образцов. Измельченные частицы во время механохимического синтеза уплотняются методом ИПС при высоких скоростях нагрева и малом времени выдержки при пониженной температуре, что позволяет получить мелкозернистую структуру.

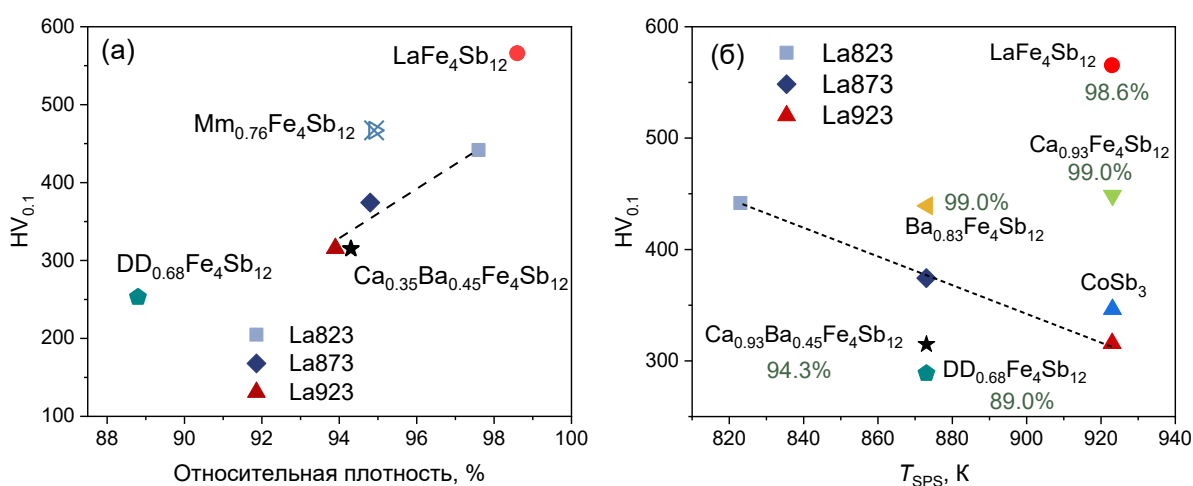


Рисунок 31 – Микротвердость полученных образцов (объединены пунктирной линией) в сравнении с данными из работы [130]: (а) зависимость микротвердости от плотности образцов, (б) зависимость микротвердости от температуры спекания

Методика измерения микротвердости также использовалась для определения вязкости разрушения в образце La823 при индентировании. Параметр K_{IC} оценивался по длине трещины после нанесения отпечатка с использованием модели [217], которая задается уравнением (74) (см. Глава 2). Значение вязкости разрушения при вдавливании для образца La823 $K_{IC} = 1,38 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, что выше некоторых значений из литературы [130]. Как правило, это повышение тесно связано с эффектом закрепления включений (Fe,Co)Sb₂ и Sb, что создает механически сцепленные интерфейсы между вторичными фазами и матрицей, то есть включения выступают в роли армирующих агентов [208]. В результате эти фазы повышают сопротивление росту трещины, и трещина может прогнуться, когда кончик трещины воздействует на включение. Поэтому наличие небольшого количества вторичных фаз в некоторой степени эффективно для улучшения механических характеристик. Включения второй фазы могут отклонять и ветвить трещины (увеличивая путь разрушения), а также вызывать перераспределение напряжений, замедляя рост трещин. В случае двух других образцов не наблюдается трещин при воздействии с такой

нагрузкой. Корреляция между возникновением трещин при измерении микротвердости и значением прочности при сжатии в данном случае может быть объяснена различиями в механизмах разрушения и микроструктуре этих образцов.

Таким образом, высокая прочность при сжатии у La823 обусловлена сниженной концентрацией дефектов и включений, что позволяет материалу равномерно распределять нагрузку, в отличие от La873 и La923. В первом случае трещины легче распространяются по зеренным границам или сквозь зерна. Во втором случае образцы, несмотря на низкую прочность, демонстрируют повышенную трещиностойкость: включения останавливают рост трещин, но это не компенсирует общее снижение прочности.

3.5 Магнитные свойства однозаполненных скуттерудитов

Расчеты в рамках теории функционала плотности подтверждают, что магнетизм соединения $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ в значительной степени обусловлен вкладом $3d$ -электронов железа, которые участвуют в сильных спиновых флуктуациях, стабилизируемых гибридизацией с $5p$ -орбиталями сурьмы. Эта гибридизация формирует узкую $3d$ -полосу Fe, способствующую ферромагнитному упорядочиванию через механизм двойного обмена, где коллективное движение электронов между ионами Fe и Sb поддерживает спиновую когерентность. Однако при замещении Fe на Co электронная структура системы претерпевает существенные изменения. Кобальт, обладающий электронной конфигурацией $3d^7$ (в отличие от $3d^6$ у Fe), вносит дополнительный электрон в $3d$ -оболочку, что снижает число неспаренных электронов с четырех для высокоспинового Fe^{2+} состояния до трех для Co^{2+} в октаэдрическом кристаллическом поле. Это приводит к снижению степени спиновой поляризации и ослаблению обменных корреляций между носителями. Кроме того, более высокая электроотрицательность Co (1,88 против 1,83 у Fe) усиливает перераспределение электронной плотности в решетке, что проявляется в изменении характера гибридизации с $5p$ -орбиталями Sb. Анализ функции локализации электронов (ELF) (рисунок 32) показывает, что связь Co-Sb обладает более выраженным ковалентным характером по сравнению с Fe-Sb, что приводит к делокализации $3d$ -электронов Co и ослаблению их магнитных моментов.

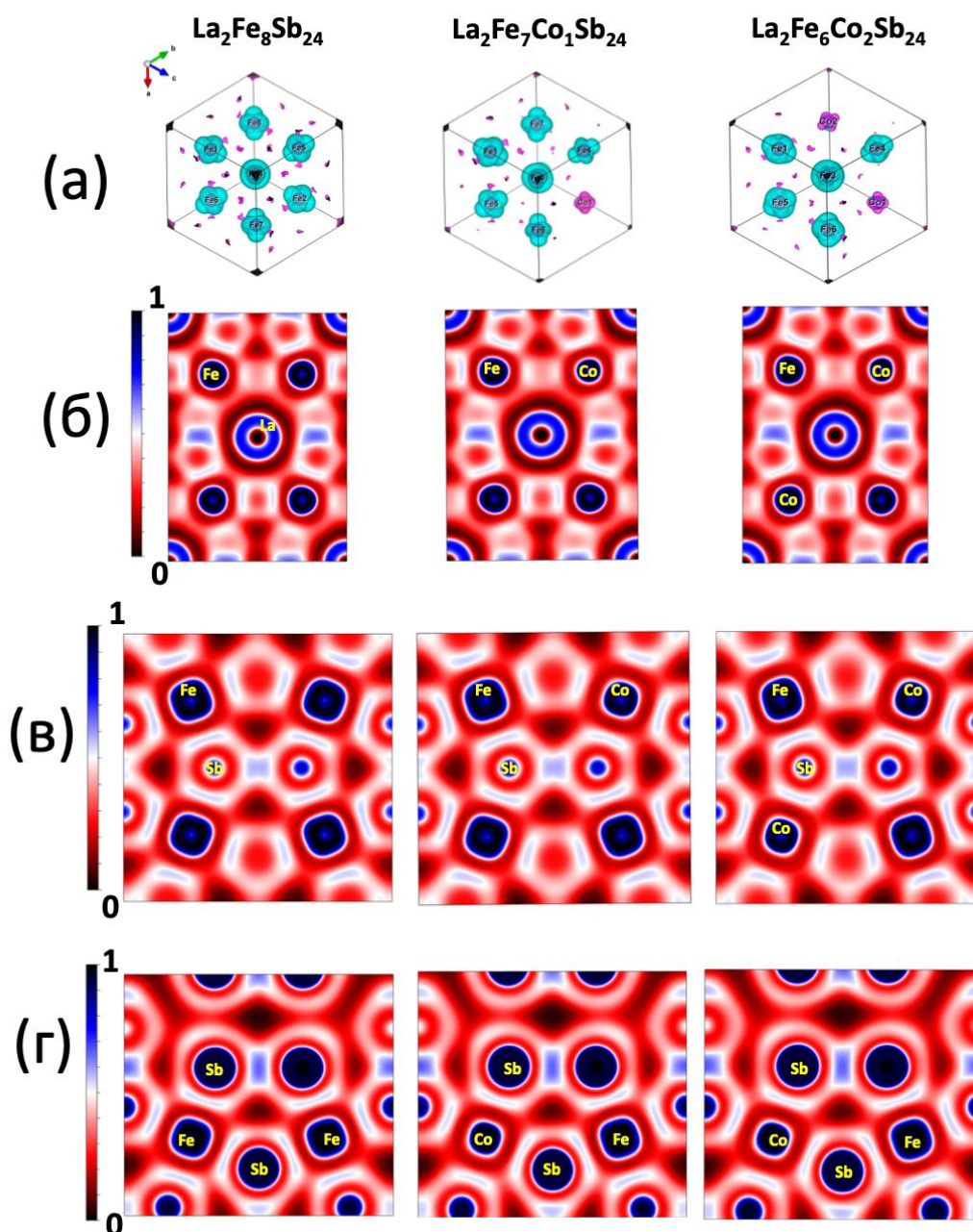


Рисунок 32 – (а) Спиновая-зарядовая плотность ($0.001\ \text{эВ}/\text{\AA}^3$) магнитной подрешетки, Функции локализации электронов (отн.ед.), (б) плоскость $(-1\ 1\ 0)$ и (в) плоскость $(0\ 1\ 0)$ (г) плоскость $(1/2\ 1\ 0)$ для $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$, $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ соответственно

Прогрессирующее снижение намагнитченности при замещении Fe на Co с $2,33\ \mu\text{B}/\text{решетка}$ для $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ до $1,46\ \mu\text{B}/\text{решетка}$ для $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ и $1,32\ \mu\text{B}/\text{решетка}$ для $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ объясняется комбинацией факторов. Во-первых, Co, характеризующийся меньшим собственным магнитным моментом ($\sim 1\ \mu\text{B}$) по сравнению с железом ($\sim 2-3\ \mu\text{B}$), нарушает сверхобменные взаимодействия Fe-Sb-Fe, играющие ключевую роль в установлении ферромагнитного порядка. Во-вторых, дополнительный электрон в $3d$ -оболочке Co заполняет разрыхляющее состояния, снижая обменное расщепление и спиновую асимметрию в зоне Ферми, что подтверждается

проекциями плотности состояний (PDOS – рисунок 27). В-третьих, различия в атомных радиусах Fe (126 пм) и Co (125 пм) вызывают искажения локального окружения в решетке, что модифицирует кристаллическое поле и подавляет спиновые флуктуации. Эти структурные изменения также влияют на жесткость решетки: расчеты модулей упругости указывают на увеличение жесткости при легировании Co, что может косвенно влиять на магнитострикционные эффекты и динамику спинов.

Важным аспектом является изменение спиновой асимметрии $3d$ -орбиталей при замещении Co. Сравнение PDOS до и после легирования демонстрирует уменьшение разницы в заполнении спиновых подзон Fe $3d$, особенно вблизи уровня Ферми, что указывает на подавление спиново-поляризованных каналов. Это согласуется с гипотезой о том, что Co может индуцировать переход части $3d$ электронов в низкоспиновые или немагнитные состояния. Важную роль играет усиление гибридизации $3d(\text{Co})$ - $5p(\text{Sb})$ орбиталей при легировании: более высокая электроотрицательность кобальта способствует перераспределению электронной плотности от сурьмы, что приводит к заполнению неосновных спиновых состояний железа и последующему уменьшению их магнитного момента. Таким образом, подавление магнетизма в Co-содержащих фазах является результатом синергии электронных, структурных и обменных эффектов [40,202,218].

На рисунке 33 представлены петли гистерезиса однозаполненных скуттерудитов, полученных при различной температуре спекания. Для всех образцов сохраняются низкие значения коэрцитивной силы и коэффициента прямоугольности петли, что свидетельствует о том, что исследуемые материалы являются магнитомягкими.

Образцы скуттерудитов La823, La873 и La923, синтезированные при температурах спекания 823, 873 и 923 К соответственно, различаются фазовым составом. С ростом температуры наблюдается увеличение содержания фазы FeSb_2 и свободной сурьмы (Sb). Это приводит к снижению намагниченности насыщения и увеличению коэрцитивной силы. Указанные изменения связаны с возрастанием доли вторичных фаз в матрице скуттерудита. Фаза FeSb_2 , являясь узкозонным полупроводником с сильными электронными корреляциями, формирует дополнительные состояния в запрещенной зоне основного соединения $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ [219]. Это нарушает гибридизацию Fe $3d$ -Sb $5p$, критическую для ферромагнитного упорядочения, и снижает спиновую поляризацию на уровне Ферми из-за локализации электронов на границах раздела. Избыточная сурьма образует металлические кластеры, экранирующие магнитные моменты железа за счет электронов проводимости, а также индуцирует дефекты решетки (вакансии, межузельные атомы), нарушающие пути сверхобменного взаимодействия Fe-Sb-Fe [220]. Границы раздела $\text{FeSb}_2/\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ действуют как центры задержки движения доменных границ, что повышает коэрцитивную силу,

но снижает остаточную намагниченность из-за разрыва ферромагнитной когерентности. Таким образом, температурно-зависимое формирование вторичных фаз FeSb_2 и Sb играет ключевую роль в модификации магнитных свойств однозаполненных скуттерудитов.

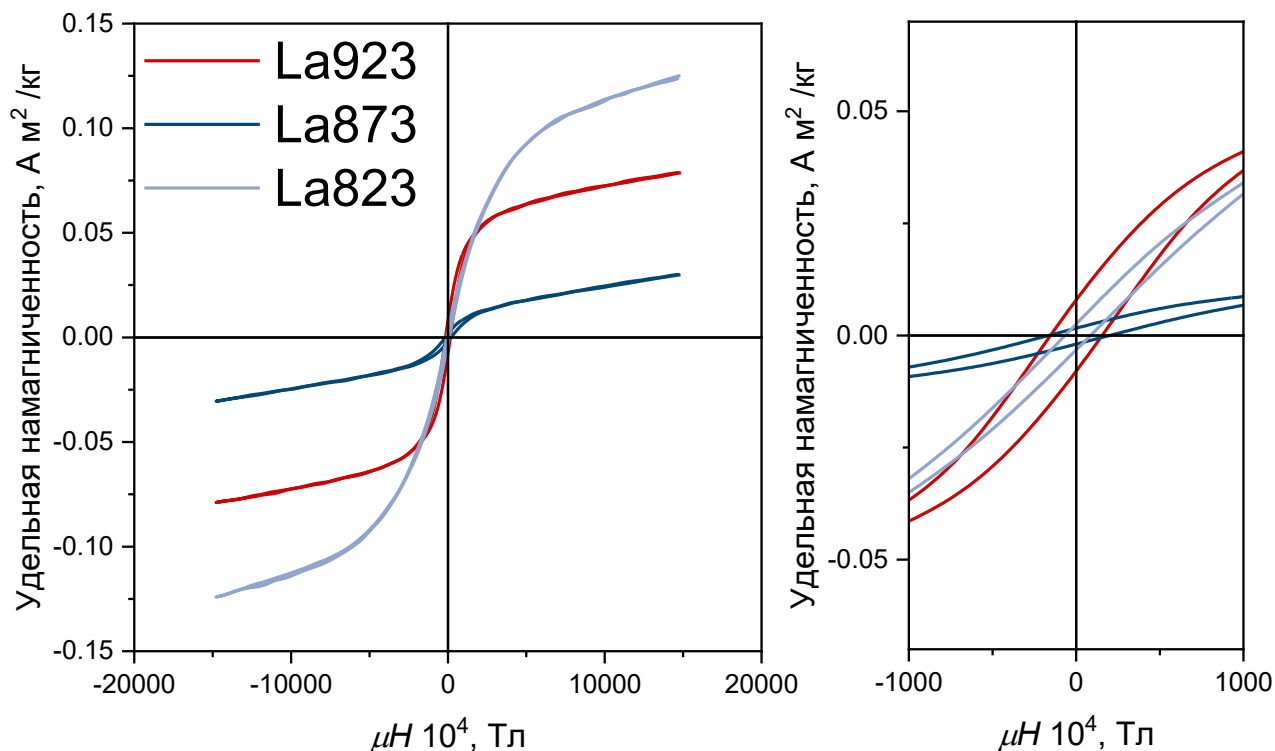


Рисунок 33 – Зависимость намагниченности однозаполненных скуттерудитов номинального состава $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ от приложенного магнитного поля

Выводы по главе 3

Анализ влияния вторичных фаз на транспортные свойства однозаполненных скуттерудитов показывает, что их воздействие формируется за счет сложного взаимодействия нескольких механизмов. Одним из ключевых факторов является образование гетеропереходов между вторичной фазой, такой как $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$, и матрицей скуттерудита. На границе раздела этих фаз происходит изменение зонной структуры, что приводит к формированию встроенных электрических полей. Эти поля могут как усиливать, так и подавлять перенос носителей заряда, в зависимости от высоты возникающего потенциального барьера. Кроме того, модификация эффективной массы носителей заряда и ширины запрещенной зоны на интерфейсе косвенно влияет на коэффициент Зеебека, создавая дополнительные сложности в прогнозировании термоэлектрических свойств.

Важную роль играет и влияние вторичной фазы на концентрацию носителей заряда. В экспериментальных образцах La873 и La923 наблюдается снижение концентрации носителей заряда. Это можно объяснить процессами рекомбинации на границах раздела фаз, особенно в случаях, когда вторичная фаза образует непрерывную сеть, как в образце La923.

Подвижность носителей заряда также существенно зависит от присутствия вторичных фаз. Рассеяние на дефектах, возникающих в области гетеропереходов, снижает их подвижность, что негативно сказывается на электропроводности. В некоторых случаях неселективное рассеяние, например, на заряженных дефектах, может подавлять и коэффициент Зеебека. Эти эффекты усугубляются локальными неоднородностями в распределении легирующих добавок, которые создают дополнительные области рассеяния и случайные электрические поля, увеличивая разброс экспериментальных данных.

Теоретически потенциальные барьеры на гетеропереходах способны селективно пропускать носители с высокой энергией, что могло бы повысить коэффициент Зеебека за счет эффекта энергетического фильтрации. Однако в исследуемых образцах этот механизм, вероятно, маскируется доминирующим влиянием рекомбинации носителей и снижения их подвижности.

Сложность интерпретации экспериментальных данных обусловлена конкуренцией разнонаправленных эффектов, таких как легирование против рекомбинации или подвижность носителей против энергетического фильтрации. Дополнительную информацию для описания полученных эффектов могут дать измерения зонной структуры на гетеропереходах с помощью фотоэлектронной спектроскопии. Только комплексный подход позволит разделить вклад отдельных механизмов и оптимизировать транспортные свойства скуттерудитов.

Механические свойства скуттерудитов *p*-типа также критически зависят от содержания вторичных фаз, а также от плотности и распределения включений, которые могут усиливать сопротивление росту трещин. Образец La823, синтезированный при 823 К, показал максимальную прочность при сжатии (809 МПа) и микротвердость (442 HV), что обусловлено высокой относительной плотностью (97,6 %) и мелкозернистой структурой. Снижение прочности у образцов La873 и La923 (249 и 301 МПа соответственно) связано с увеличением доли вторичных фаз, создающих внутренние напряжения и ослабляющих межфазное взаимодействие, что подтверждается анализом кривых напряжения-деформации с характерными скачками, вызванными разрушением пористых структур. Влияние микроструктуры на механические свойства также проявляется в линейной зависимости микротвердости от плотности, а также в повышении вязкости разрушения за счет армирующего эффекта включений, отклоняющих трещины.

Магнитные свойства однозаполненных скуттерудитов $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ определяются электронной структурой и гибридизацией $3d$ -орбиталей Fe/Co с $5p$ -орбиталями Sb. Замещение Fe на Co приводит к снижению намагниченности насыщения (с 2,33 до 1,32 μ_B /решетка) из-за уменьшения числа неспаренных электронов, подавления спиновых флуктуаций и усиления ковалентного характера связей Co-Sb. Рост температуры спекания увеличивает долю вторичных фаз FeSb_2 и Sb, что нарушает ферромагнитную когерентность за счет локализации электронов и экранирования магнитных моментов, снижая как намагниченность насыщения, так и коэрцитивную силу. Петли гистерезиса подтверждают магнитомягкий характер материалов с низкой прямоугольностью, что коррелирует с преобладанием парамагнитных взаимодействий в матрице и влиянием немагнитных включений.

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ, ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДВУХЗАПОЛНЕННЫХ СКУТТЕРУДИТОВ

4.1 Влияние параметров механохимического синтеза на фазовый состав

На основании отработанной методики синтеза однозаполненных скуттерудитов, показанных в Главе 3, полученные параметры были применены для синтеза двухзаполненных скуттерудитов.

По результатам рентгеновской дифракции (Рисунок 34а) показано, что порошки с наибольшим количеством основной фазы скуттерудита (95 мас.%) могут быть получены после 60-минутного процесса измельчения в шаровой мельнице, что на 30 минут дольше относительно предыдущей серии.

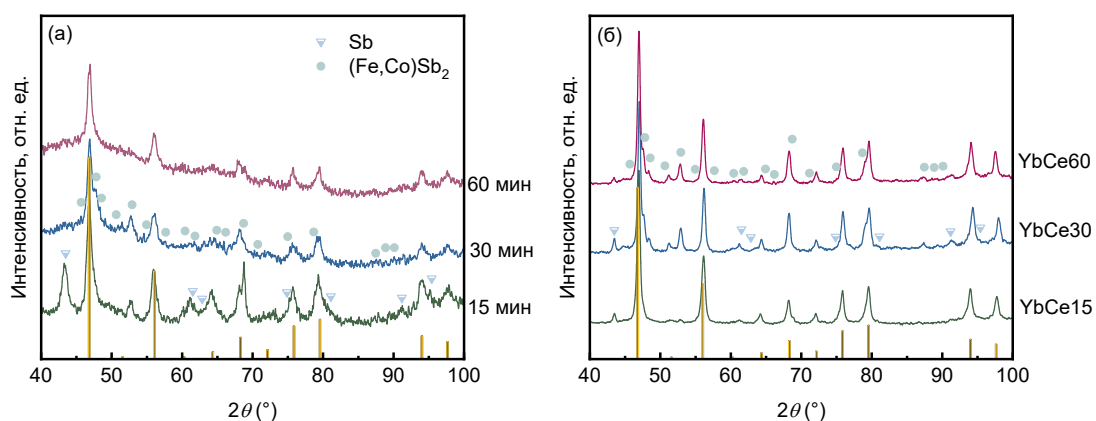


Рисунок 34 – Рентгеновские дифрактограммы при комнатной температуре порошков $\text{Yb}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ (а) после механохимического синтеза, проведенного в течение различного времени помола, (б) соответствующих образцов, спеченных из этих порошков методом ИПС. В кодах образцов цифры соответствуют различному времени помола в минутах

Порошки после 15 и 30 мин помола содержат вторичные фазы Sb и $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$, причиной может быть недостаточное время синтеза, то есть видны промежуточные фазы, а порошок после 90 мин помола (данные РФА приведены на рисунке 34а) содержит вторичные фазы из-за повышенного содержания железа, которое поступает в систему из чаш и шаров, смещая равновесие в сторону образования Sb и $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$, наличие которых характерно для скуттерудитов *p*-типа [187]. Таким образом, оптимальное время помола для получения фазы двухзаполненного скуттерудита принято равным 60 мин. Хотя в литературе отмечается сложность диффузионных процессов в двухзаполненных скуттерудитах *p*-типа, синтез в шаровой

мельнице может сократить расстояние, которое необходимо преодолеть атомам наполнителя, чтобы занять позиции в октапорах [221] и, таким образом, за счет измельчения реакция происходит быстрее [188], что позволяет стабилизировать фазу скуттерудита.

По результатам динамического рассеяния света было проведено исследование распределения частиц по размеру в порошке двухзаполненных скуттерудитов после помола. Частицы, как и в случае однозаполненных скуттерудитов, охватывают широкий интервал значений, площадь удельной поверхности порошка увеличивается в ряду 15-30-60 минут помола, средний линейный диаметр частиц уменьшается с увеличением времени помола (рисунок 35).

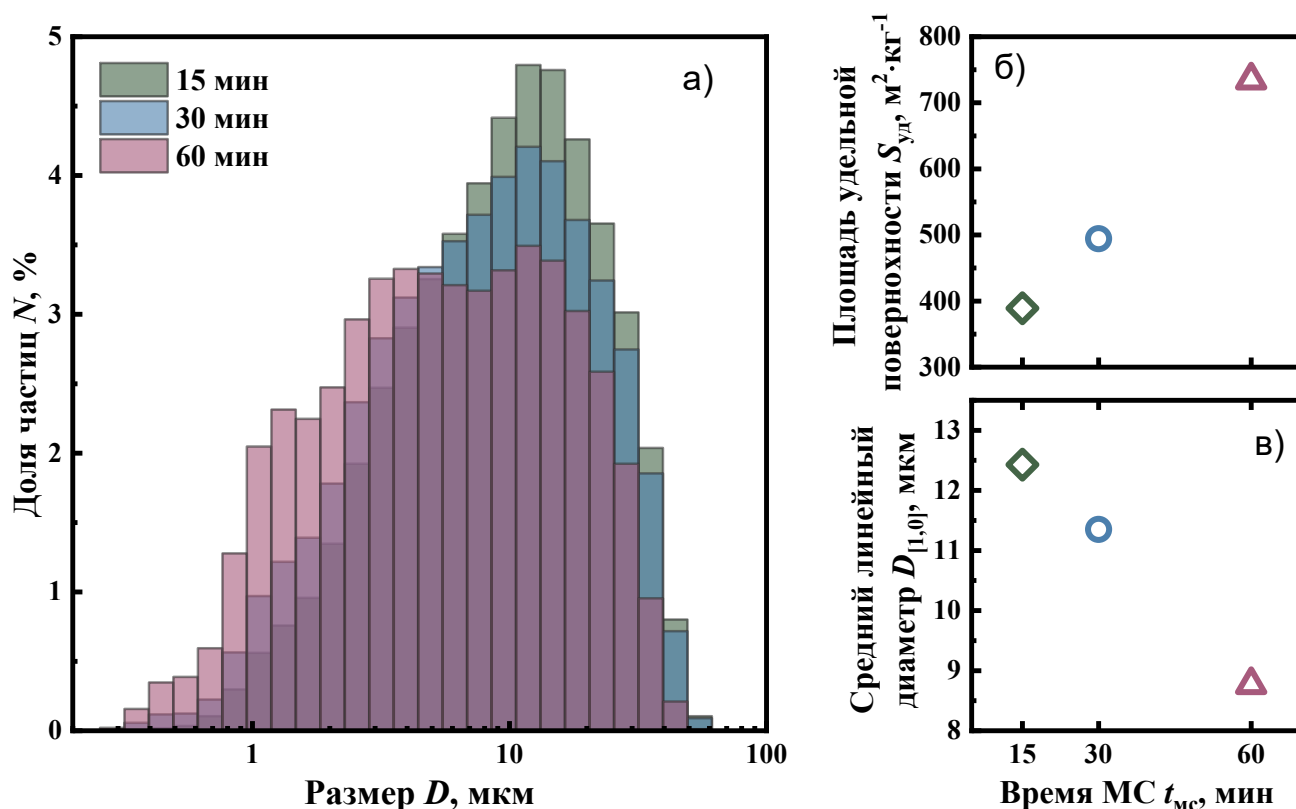


Рисунок 35 – Результаты динамического рассеяния света: (а) распределение частиц по размеру, (б) площадь удельной поверхности порошка, (в) средний линейный диаметр в зависимости от времени помола двухзаполненных скуттерудитов

Метод сканирующей электронной микроскопии (снимки порошка приведены на рисунке 36) позволил выявить, что частицы также образуют агломераты размером приблизительно 10 мкм, состоящие из более мелких фракций. Анализ распределения частиц показал, что для порошка после 60 минут помола, основная доля (около 35 %) частиц соответствует размерному диапазону 0,75 – 1,45 мкм. В случае 30-минутного помола доминирующая фракция (30 %) сосредоточена в пределах 0,70 – 1,35 мкм, тогда как при 15-минутной обработке преобладают

частицы размером 0,85 – 1,40 мкм (25 %). Полученные результаты демонстрируют нелинейную корреляцию между длительностью механической обработки и уменьшением среднего размера частиц в составе агломератов, что может быть связано с процессом сплавления частиц.

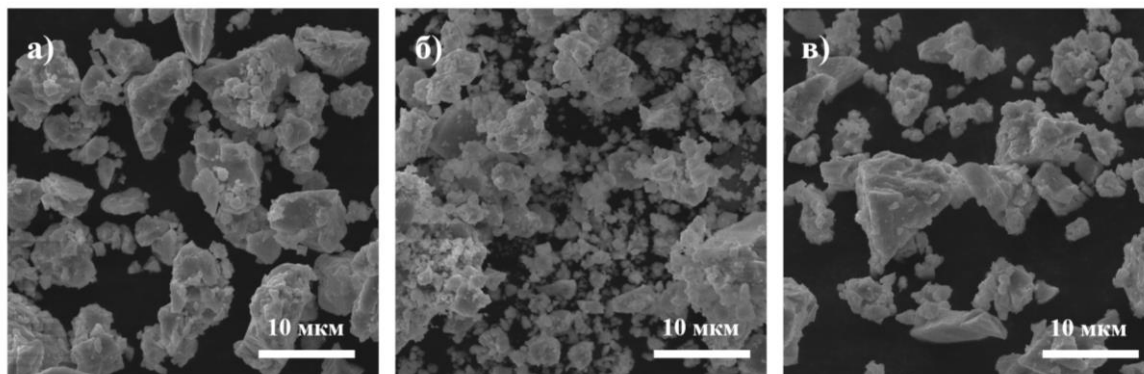


Рисунок 36 – СЭМ-микрофотографии порошков: (а) YbCe15, (б) YbCe30 (в) YbCe60

4.2 Реакционное искровое плазменное спекание

Во время ИПС порошка скуттерудита после 60 мин МС (образец YbCe60) происходит частичный распад на вторичные термодинамически устойчивые фазы (Fe,Co)Sb₂ и Sb (Рисунок 346) [222]. Фазовый состав после отжига не изменяется, поэтому для всех объемных образцов приведены дифрактограммы после ИПС и отжига. Напротив, в образцах YbCe15 и YbCe30, спеченных из порошков после 15 и 30 мин помола соответственно, содержание вторичных фаз уменьшается (таблица 6). Известно, что порошки после механохимического синтеза находятся в активированном состоянии, так как для достижения механохимического эффекта необходимо получать частицы микронных и субмикронных размеров, в которых накапливаются различные типы дефектов [162]. При этом наблюдается непрерывное в ходе спекания фазообразование, а именно процесс реакционного искрового плазменного спекания (РИПС) [171,223,224]. По данным рентгеноструктурного анализа, в объемном образце YbCe15 в качестве вторичных фаз содержится 9 мас. % Sb и 6 мас. % (Fe, Co)Sb₂, тогда как в порошке их количество составило 38 мас. % Sb и 24 мас. % (Fe, Co)Sb₂. В данной работе представлены результаты после спекания при 823 К и выдержке в течение 10 минут, однако следует отметить, что данные параметры были выбраны как оптимальные на основании экспериментальных результатов. Например, показано, что при большем времени выдержки объемный материал из того же порошка содержит больше вторичных фаз. При повышении температуры спекания до 873 К наблюдается увеличение содержания вторичных фаз. При снижении температуры спекания до 773 К получить плотный образец не удастся.

Таблица 6 – Характеристики полученных образцов: идентификатор образца, плотность, оцененная с использованием метода гидростатического взвешивания, относительная плотность, фактический состав спеченных образцов, полученный с помощью энергодисперсионной спектроскопией, содержание основной фазы в порошке и спеченном образце, оцененное с помощью уточнения по методу Ритвельда

Код образца	Отн. плотность, %	Фактический состав	Содержание скуттерудита в порошке, мас. %	Содержание скуттерудита в объемном образце, мас. %
YbCe15	96,2	$\text{Yb}_{0,77}\text{Ce}_{0,29}\text{Fe}_{3,37}\text{Co}_{0,46}\text{Sb}_{12,11}$	38	85
YbCe30	95,9	$\text{Yb}_{0,77}\text{Ce}_{0,26}\text{Fe}_{3,37}\text{Co}_{0,46}\text{Sb}_{12,11}$	45	60
YbCe60	96,6	$\text{Yb}_{0,62}\text{Ce}_{0,20}\text{Fe}_{3,43}\text{Co}_{0,42}\text{Sb}_{12,33}$	95	50

Для всех объемных образцов относительная плотность составила около 96 % независимо от фазового состава и времени измельчения в шаровой мельнице.

Согласно СЭМ-снимкам спеченных материалов подтверждено наличие областей с $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$ и Sb (рисунок 37а-в).

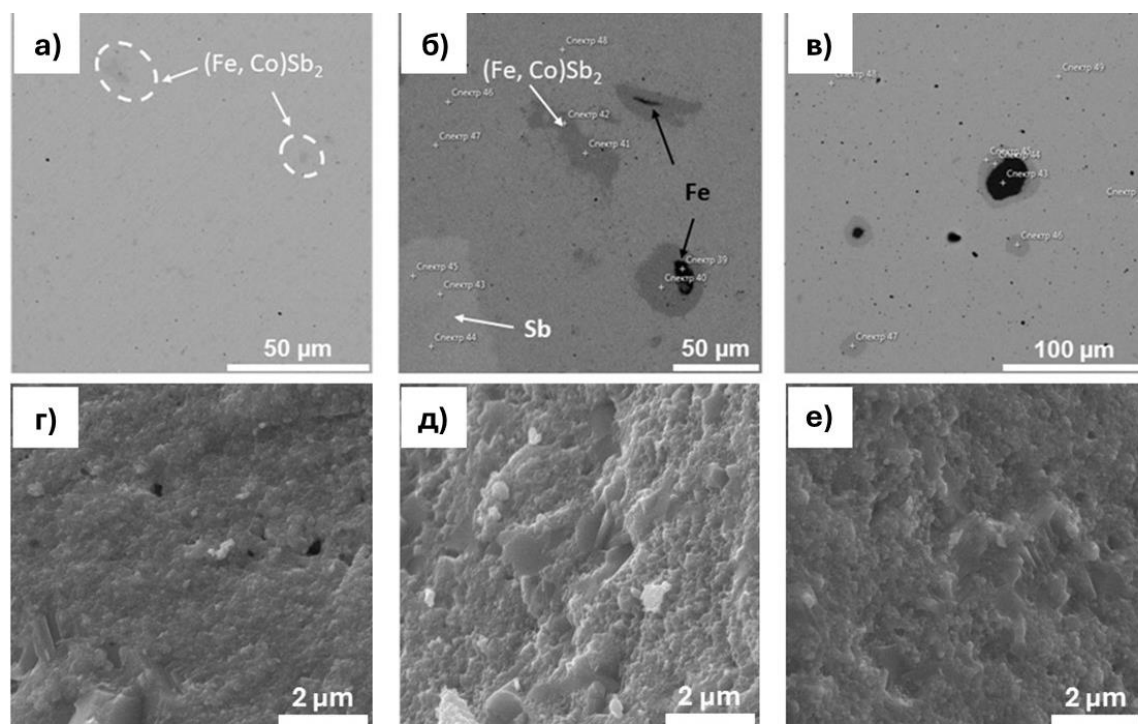


Рисунок 37 – СЭМ-изображения шлифов объемных образцов (а) YbCe15, (б) YbCe30, (в) YbCe60 и СЭМ-изображения поверхностей изломов (г) YbCe15, (д) YbCe30, (е) YbCe60

Образец YbCe15 (рисунок 37а) показывает небольшие области с включениями Sb и (Fe,Co)Sb₂. Образец YbCe30 (рисунок 37б) имеет повышенное содержание вторичных фаз по сравнению с YbCe15, причем распределение по объему неравномерное, а частицы довольно крупные. Также имеются области с чистым железом, вокруг которых располагается (Fe,Co)Sb₂. В образце YbCe60 количество областей с железом увеличивается (рисунок 37в). Примечательно, что в случаях YbCe30 и YbCe60 фаза (Fe,Co)Sb₂ располагается вокруг области с железом.

4.3 Исследование термоэлектрических свойств двухзаполненных скуттердитов

4.3.1 Электрофизические параметры двухзаполненных скуттердитов

Все образцы демонстрируют металлическое поведение электропроводности, свойственное вырожденным полупроводникам, абсолютные значения коэффициента Зеебека заметно ниже для образцов YbCe30 и YbCe60 (рисунок 38а). В то же время электропроводность (рисунок 38б) этих образцов ниже, что может быть связано с повышенным содержанием вторичной фазы (Fe,Co)Sb₂. Образец YbCe15 содержит всего 6 мас.% (Fe,Co)Sb₂, но высокое содержание (на уровне 9 мас.%) Sb по сравнению с YbCe30 и YbCe60, где содержание Sb меньше, чем (Fe,Co)Sb₂ (на уровне 5 мас. %).

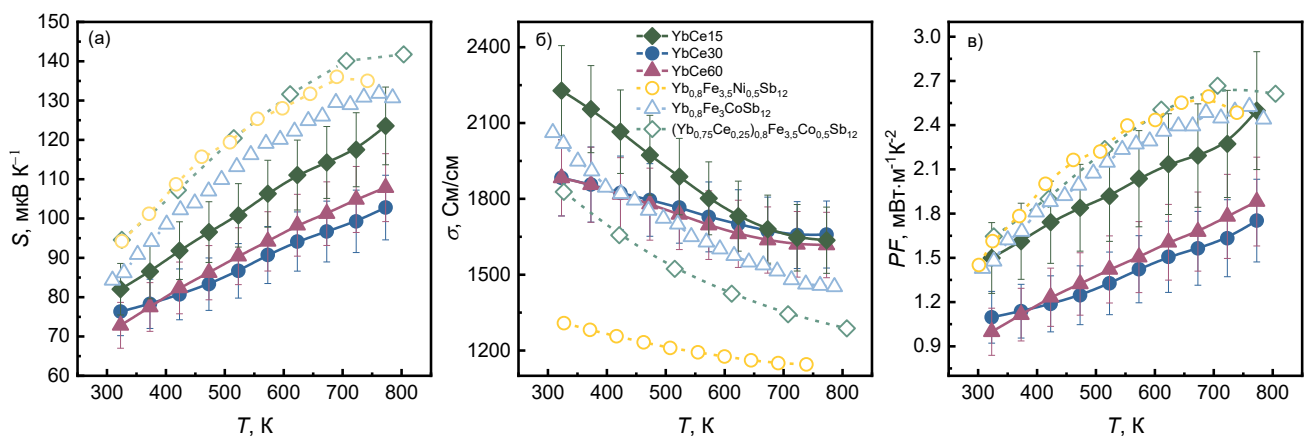


Рисунок 38 – Температурная зависимость коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б) и фактора мощности (в) для образцов номинального состава Yb_{0,75}Ce_{0,25}Fe_{3,5}Co_{0,5}Sb₁₂. Для сравнения приведены литературные данные для Yb_{0,8}Fe_{3,5}Ni_{0,5}Sb₁₂ [225], Yb_{0,8}Fe₃CoSb₁₂ [143] и (Yb_{0,75}Ce_{0,25})_{0,8}Fe₃CoSb₁₂ [144]

Ранее было показано, что Sb может оказывать положительное влияние на электропроводность скуттерудитов [172]. При высоких температурах значения электропроводности для всех образцов практически равны, рассеяние носителей заряда происходит в результате колебаний решетки, согласно закону Блоха-Грюнайзена [161]. Соответственно, фактор мощности PF исследованных образцов YbCe_{30} и YbCe_{60} (рисунок 38в) ниже приведенных в литературе PF для образцов близкого состава $\text{Yb}_{0,8}\text{Fe}_{3,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ [225], $\text{Yb}_{0,8}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ [143] и $(\text{Yb}_{0,75}\text{Ce}_{0,25})_{0,8}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ [144]. Однако, что касается образца YbCe_{15} , то значения близки к литературным данным, что является следствием высоких значений коэффициента Зеебека.

4.3.2 Теплофизические параметры двухзаполненных скуттерудитов

Общая теплопроводность полученных образцов (рисунок 39а) увеличивается с ростом температуры.

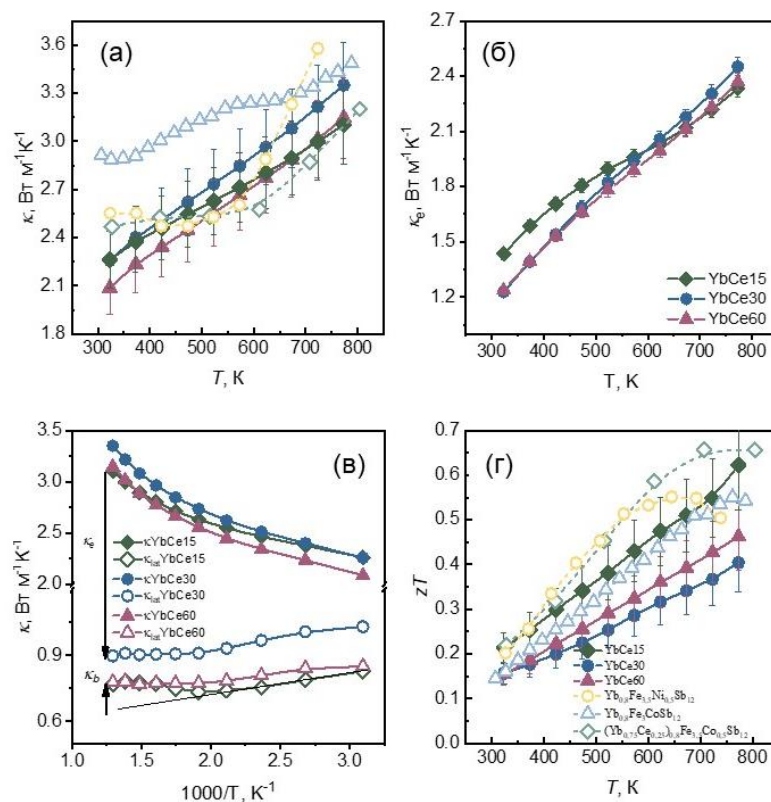


Рисунок 39 – Температурная зависимость (а) общей теплопроводности, (б) электронной теплопроводности, (в) решеточной теплопроводности как функции обратной температуры, (г) добротности скуттерудитов номинального состава $\text{Yb}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$. Для сравнения приведены литературные данные [143,144,225] для образцов с подобным составом. Сплошная линия соответствует решеточной теплопроводности в диапазоне температур от 323 до 473 K

При более высоких температурах концентрация неосновных носителей заряда (электронов) будет увеличиваться из-за теплового возбуждения, и они будут способствовать переносу тепла путем рекомбинации с основными носителями заряда (дырками) [225]. Эффект биполярной теплопроводности присущ скуттерудитам *p*-типа из-за малой ширины запрещенной зоны. Температурные зависимости электронной и фононной составляющих теплопроводности приведены на рисунке 39б,в. Электронная теплопроводность рассчитывалась по формуле Видемана-Франца (19). Для анализа температурной зависимости числа Лоренца использовалось выражение (63). Решеточная теплопроводность (κ_{lat}) найдена вычитанием электронной составляющей теплопроводности из общей теплопроводности. Вследствие увеличения электронной составляющей теплопроводности общая теплопроводность увеличивается во всем измеренном диапазоне температур. Однако при температурах выше 473 К наблюдается также вклад биполярной теплопроводности.

4.3.3 Термоэлектрическая эффективность двухзаполненных скуттерудитов

В целом, наибольшее значение $zT = 0,62$ при $T = 773$ К показал образец YbCe15 (рисунок 39г). В этом образце наблюдается наименьшее содержание вторичных фаз, что в основном влияет на значения коэффициента Зеебека и электропроводности. Ранее было показано, что в диапазоне температур от 680 до 950 К происходит экзотермическая реакция с образованием скуттерудита в газоатомизированном порошке CoSb, CoSb₂ и Sb [170]. Затем наблюдается пик с поглощением тепла, соответствующий плавлению сурьмы. Локальный перегрев в нашем случае, вызванный дополнительным теплом в ходе экзотермической реакции [171], приводит к разложению скуттерудита за счет испарения сурьмы с образованием фазы FeSb₂ [172].

Причиной образования вторичных фаз в случае образцов YbCe30 и YbCe60 может быть совокупность двух эффектов: 1) с увеличением времени механохимического синтеза увеличивается накопленная энергия, что добавляет тепла в систему при спекании, происходит перегрев и разложение; 2) в случае YbCe15 сурьма, присутствующая в большем количестве в виде мелкодисперсного порошка, при локальном перегреве плавится, возникает эндотермический эффект и замедляется разложение основной фазы.

Образец YbCe15 имеет сопоставимые значения zT с ранее полученными похожими составами [143,144,225], однако время, затраченное на синтез материала, сокращается примерно до 10 часов с учетом всех стадий приготовления.

Для наглядности различий свойств, некоторые данные были объединены в таблицу 7.

Таблица 7 – Термоэлектрические характеристики синтезированных образцов при 323 К

Код образца	S , мкВ/К	σ , См·см ⁻¹	κ , Вт/(м·К)	p , 10 ²⁰ см ⁻³	μ , см ² /(В·с)	zT
YbCe15	82,02	2228,25	2,26	8,5	13,7	0,21
YbCe30	76,32	1883,17	2,26	10,2	10,1	0,16
YbCe60	72,84	1882,72	2,09	3,3	29,4	0,15

4.4 Механические свойства двухзаполненных скуттерудитов

4.4.1 Испытание на сжатие двухзаполненных скуттерудитов

Кривые напряжения-деформации для двухзаполненных скуттерудитов, приведены на рисунке 40.

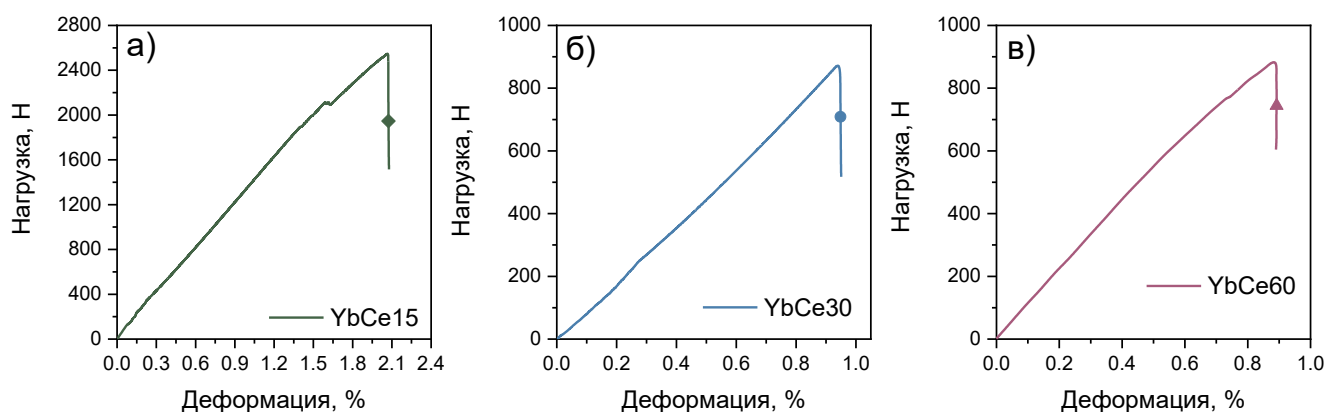


Рисунок 40 – Диаграмма сжатия двухзаполненных скуттерудитов: а) образец YbCe15, б) образец YbCe30, в) образец YbCe60

Образцы, аналогично предыдущему однозаполненному скуттерудиту La823, демонстрировали керамоподобное поведение, характеризующееся хрупким разрушением. В отличие от предыдущей серии, повышение содержания вторичных фаз не вызывает скачки на диаграмме деформации, что может быть связано с большим размером включений (около 50 мкм).

YbCe15, YbCe30, YbCe60 показали напряжение разрушения при сжатии 552, 206, 211 МПа, соответственно. Что касается образца YbCe15, было показано наиболее высокое значение σ_c (Таблица 8) среди двухзаполненных скуттерудитов в данной работе, выше значений для состава $\text{Mm}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ ($\sigma_c = 420$ МПа) [130], однако ниже значения для $\text{Mm}_{0,78}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ ($\sigma_c = 620$ МПа) из другой работы, приведенной так же для сравнения в обзоре [130]. Снижение напряжения при сжатии различных материалов со вторичными фазами – сложное явление, обусловленное

несколькими факторами, зависящими от структуры и свойств самого композита. Сдвиговые напряжения на границе раздела $(\text{Fe, Co})\text{Sb}_2$ – матрица скуттерудита могут вызывать отслоение частей композита. Это снижает эффективную площадь поперечного сечения, способную выдерживать нагрузку. Отслоение часто инициируется микротрещинами. Снижение адгезии между $(\text{Fe, Co})\text{Sb}_2$ – матрица скуттерудита уменьшает эффективность передачи нагрузки и способствует развитию других микромеханизмов разрушения.

Таблица 8 – Относительная плотность и механические свойства объемных двухзаполненных скуттерудитов

Код образца	Отн. плотность, %	σ_c , МПа	HV _{0,1}	K_{IC} , МПа м ^{1/2}
YbCe15	96,2	552	500	1,81
YbCe30	95,9	206	517	1,92
YbCe60	96,6	211	549	2,10

4.4.2 Измерение микротвердости двухзаполненных скуттерудитов

На рисунке 41 представлена микротвердость полученных образцов в сравнении со значениями из литературы для скуттерудитов, содержащих Yb в качестве раттлера. Наибольшую микротвердость показал образец YbCe60, равную 549 HV (Таблица 8). Наименьшую микротвердость показал образец YbCe15, равную 500 HV.

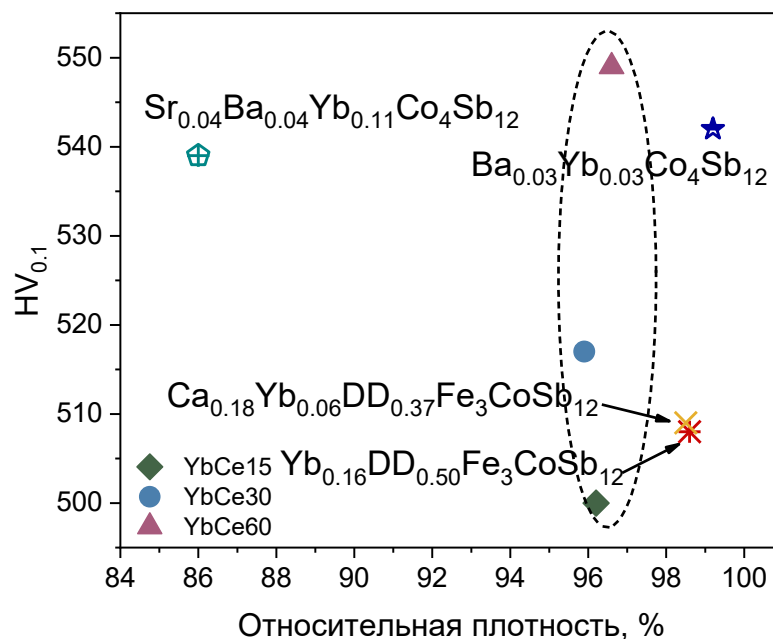


Рисунок 41 – Микротвердость полученных образцов (объединены пунктирной линией) в сравнении с данными из работы [130] в зависимости от плотности образцов

Замечено, что в литературных источниках образцы, легированные так же, как в данной серии иттербием, могут показывать более высокие значения H_V относительно $YbCe_{15}$, где количество скуттерудитной фазы наибольшее. H_V зависит от химической природы и стабильности структуры каркаса: более стабильные скуттерудиты на основе $CoSb_3$, как правило, демонстрируют более высокий H_V , чем скуттерудиты на основе $FeSb_3$.

Что касается сравнения с предыдущей серией, показанной в главе 3, стоит отметить, что значения H_V увеличены, причиной чего является большее искажение решетки из-за различных легирующих добавок. $YbCe_{60}$ показывает более высокие значения H_V в связи с наличием вторичных фаз, которые так же, как и в однозаполненных скуттерудитах формируют механически прочные интерфейсы между вторичными фазами и матрицей. Этот эффект наблюдается в увеличении сопротивления росту трещин (следовательно, и K_{IC} , значения приведены в Таблице 8) от образца $YbCe_{15}$ к образцу $YbCe_{60}$, что приводит к существенному увеличению энергоемкости разрушения.

4.5 Магнитные свойства двухзаполненных скуттерудитов

В литературе расчеты зонной структуры $YbFe_4Sb_{12}$ подтверждают, что $4f$ -орбитали Yb находятся значительно ниже уровня Ферми, исключая их вклад в магнетизм. Материал демонстрирует парамагнитное поведение, обусловленное электронами $Fe\ 3d$, а Yb действует как немагнитный наполнитель, создавая эффективный парамагнитный момент $\sim 3,19$ μ_B /ф. ед. [226,227]. Частичное замещение Yb на Ce и Fe на Co может привести к появлению магнитного упорядочения, но конкретный тип зависит от точных концентраций Ce и Co , а также условий синтеза [228]. На рисунке 42 показаны петли гистерезиса двухзаполненных скуттерудитов, спеченных при температуре 823 К из порошков после различного времени помола.

Короткое время помола (15 минут) минимизирует содержание примесей, в то время как легирование Ce , обладающим магнитным моментом, способствует сложному магнитному упорядочению. В $YbCe_{30}$ и $YbCe_{60}$, где доля скуттерудита снижается до 60 мас.% и 50 мас.%, а содержание вторичных фаз $FeSb_2$ и Sb увеличивается, наблюдается рост влияния ферромагнитных примесей, особенно Fe из-за помола стальных частиц при длительном помоле (30 и 60 минут). Это приводит к увеличению коэрцитивной силы (H_c), а также к возрастанию остаточной намагниченности (M_r).

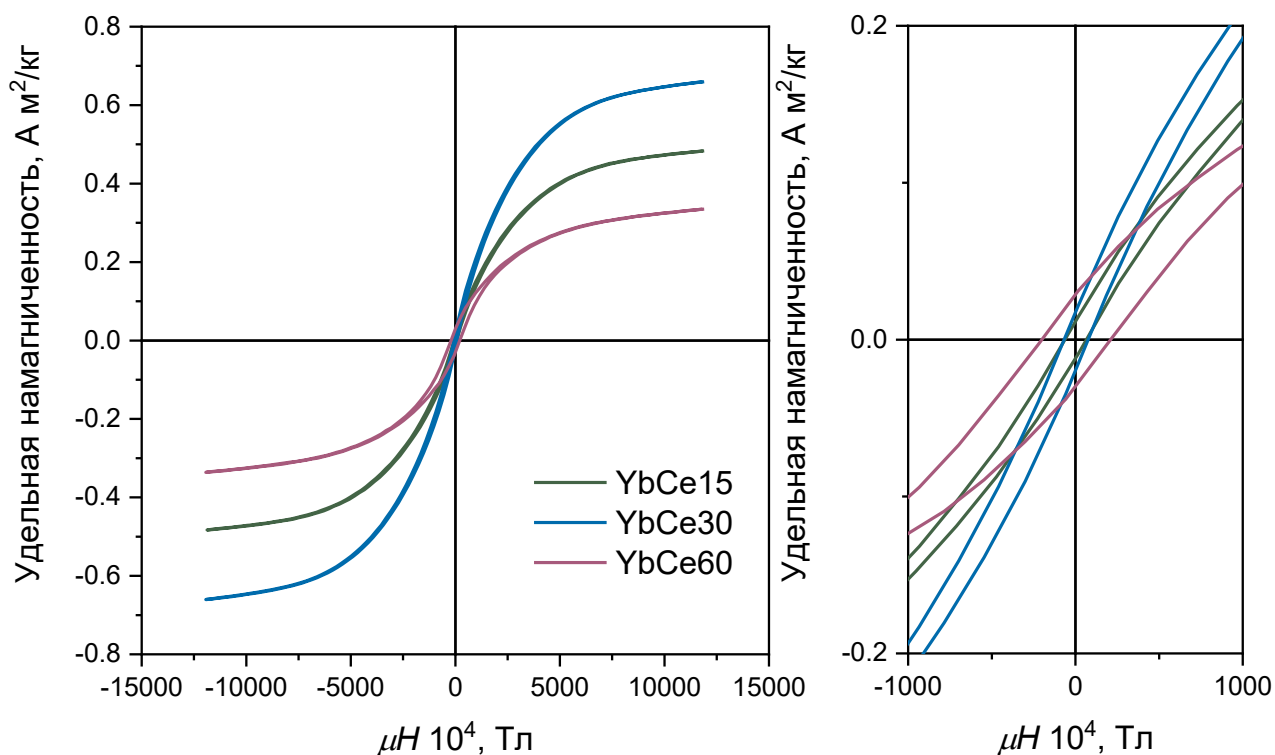


Рисунок 42 – Зависимость удельной намагниченности от приложенного поля серии скуттерудитов номинального состава $\text{Yb}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$

Выводы по главе 4

Оптимизация механохимического синтеза позволила установить, что 60-минутный помол обеспечивает максимальное содержание фазы двухзаполненного скуттерудита (95 мас. %), тогда как снижение времени приводит к формированию вторичных фаз Sb и $(\text{Fe},\text{Co})\text{Sb}_2$, связанных с недостаточной энергией. Реакционное искровое плазменное спекание (РИПС) при 823 К обеспечило получение плотных образцов (относительная плотность $\sim 96\%$), в случае спекания порошка после 60 минут помола сопровождалось частичным разложением скуттерудита на термодинамически устойчивые фазы, что особенно выражено при увеличении времени выдержки.

С точки зрения термоэлектрических свойств, наилучшие показатели продемонстрировал образец YbCe15 , для которого характерно высокое значение коэффициента Зеебека ($S \sim 82$ мкВ/К), высокая электропроводность ($\sigma \sim 2228$ См/см) при комнатной температуре, и, как следствие, наибольший фактор мощности. Это связано с меньшим содержанием вторичных фаз, особенно фазы $(\text{Fe},\text{Co})\text{Sb}_2$, негативно влияющей на перенос заряда. Наличие Sb в составе, напротив, могло способствовать улучшению электропроводности. Общая теплопроводность у всех образцов растет с температурой за счет увеличения вклада электронной составляющей и

биполярной составляющей теплопроводности, что характерно для *p*-типа скуттерудитов. Наибольшее значение термоэлектрической добротности $zT = 0,62$ при $T = 773$ К показал также образец YbCe_{15} . Его показатели сопоставимы с результатами, приведенными в литературе, несмотря на значительно более короткое время синтеза (около 10 часов на все стадии). Это подтверждает эффективность подхода, сочетающего механохимический синтез с РИПС. У образцов YbCe_{30} и YbCe_{60} отмечено ухудшение термоэлектрических характеристик, что объясняется увеличением содержания вторичных фаз.

Механические свойства двухзаполненных скуттерудитов также коррелируют с микроструктурой: YbCe_{15} продемонстрировал максимальную прочность при сжатии (552 МПа), связанную с низким содержанием вторичных фаз, в то время как YbCe_{60} , несмотря на снижение прочности, показал увеличение микротвердости (549 НВ) и вязкости разрушения ($K_{IC} = 2,10 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) за счет армирующего эффекта вторичных фаз, отклоняющих трещины.

Магнитные свойства материалов определяются парамагнитным вкладом ионов Ce^{3+} и Yb^{3+} , а также ферромагнитными примесями железа, возникающими при длительном помоле. Рост времени обработки увеличил коэрцитивную силу (H_c).

Полученные результаты подтверждают, что регулирование параметров синтеза (время помола, температура спекания) и контроль фазового состава позволяют целенаправленно модифицировать функциональные свойства скуттерудитов. Однако для достижения стабильности при высоких температурах требуются дальнейшие исследования, направленные на подавление вторичных фаз и оптимизацию межфазных взаимодействий.

Заключение

Ключевые результаты данной работы можно сформулировать следующим образом:

– Метод механохимического синтеза позволил получить порошки заполненных скуттерудитов состава $LnFe_{3,5}Co_{0,5}Sb_{12}$ ($Ln = La, Ce, Yb$) с содержанием основной фазы свыше 95 мас.% посредством оптимизации параметров помола. При этом выявлена существенная зависимость термической стабильности и оптимальных параметров последующих стадий синтеза от типа лантаноида, проявляющаяся в склонности всех составов к частичной декомпозиции основной фазы скуттерудита на $(Fe,Co)Sb_2$ и Sb при спекании. В частности, для синтеза компактных образцов разработаны индивидуальные стратегии консолидации, учитывающие различное поведение систем: для La-содержащего соединения оптимизация параметров ИПС исходного однофазного порошка обеспечила долю целевой фазы 80 мас.%, в то время как для Ce- и Yb-содержащих соединений максимальное содержание фазы скуттерудита, равное 85 мас.% в компактном состоянии, достигнуто при РИПС многофазного активированного порошка, тогда как стандартное ИПС приводило к значительной декомпозиции.

– Термоэлектрическая эффективность полученных составов близка к литературным аналогам, полученным длительными способами, однако в обеих сериях наблюдаются повышенные значения электропроводности и сниженные значения коэффициента Зеебека относительно литературных аналогов: наличие Sb и $(Fe,Co)Sb_2$ увеличивает электропроводность, однако негативно влияет на коэффициент Зеебека. Теплопроводность скуттерудитов растет с увеличением температуры, что связано с ростом электронной составляющей теплопроводности и/или с биполярным эффектом.

– Спиновая поляризация атомов железа формирует полуметаллическое поведение с шириной запрещенной зоны $\sim 0,5$ эВ, увеличивающейся до $\sim 0,7$ эВ без учета спиновых эффектов. Уменьшение эффективной массы носителей заряда с ростом содержания Co коррелирует с гибридизацией d -орбиталей Fe и p -орбиталей Sb , обуславливающей высокий коэффициент Зеебека. Однако экспериментальные данные демонстрируют противоречия, вызванные влиянием вторичных фаз $(Fe,Co)Sb_2$, формирующих гетеропереходы с основной матрицей. Эти фазы изменяют концентрацию носителей, эффективную массу, ширину запрещенной зоны и подвижность за счет рассеяния на границах раздела, а также инъекции/рекомбинации носителей, что снижает коэффициент Зеебека.

– Образцы с наибольшим содержанием скуттерудитов обладают повышенными механическими характеристиками относительно литературных аналогов и показывают керамоподобное поведение в испытаниях на сжатие.

Список литературы

1. G. J. Snyder, A. H. Snyder. Figure of merit ZT of a thermoelectric device defined from materials properties // *Energy & Environmental Science*. – 2017. – V. 10. – № 11. – P. 2280-2283.
2. J. Zhou et al. Mobility enhancement in heavily doped semiconductors via electron cloaking // *Nature Communications*. – 2022. – V. 13. – № 1. – P. 2482.
3. T. Hori, J. Shiomi. Tuning phonon transport spectrum for better thermoelectric materials // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2019. – V. 20. – № 1. – P. 10.
4. A. Bugalia, V. Gupta, N. Thakur. Strategies to enhance the performance of thermoelectric materials: A review // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. – 2023. – V. 15. – № 3. – P. 032704.
5. A. A. Olvera et al. Partial indium solubility induces chemical stability and colossal thermoelectric figure of merit in Cu₂Se // *Energy and Environmental Science*. – 2017. – V. 10. – № 7. – P. 1668.
6. B. Srinivasan et al. Realizing a stable high thermoelectric zT ~ 2 over a broad temperature range in Ge_{1-x-y}Ga_xSb_yTe via band engineering and hybrid flash-SPS processing // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2019. – V. 6. – № 1. – P. 63.
7. C.-C. Kang et al. Non-equilibrium processing leads to record high thermoelectric figure of merit in PbTe–SrTe // *Nature Protocols*. – 2016. – V. 11. – № 8. – P. 1508.
8. B. Cai et al. Enhanced thermoelectric performance of Na-doped PbTe synthesized under high pressure // *Science China Materials*. – 2018. – V. 61. – № 9. – P. 1218.
9. G. S. Nolas, G. A. Slack, S. B. Schujman. Chapter 6 Semiconductor clathrates: A phonon glass electron crystal material with potential for thermoelectric applications. – 2001. – V. 69. – P. 255-300.
10. S. Ghosh et al. Enhanced Thermoelectric Properties of In-Filled Co₄Sb₁₂ with InSb Nano-inclusions // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – V. 3. – № 1. – P. 635.
11. M. Benyahia et al. High thermoelectric figure of merit in mesostructured In_{0.25}Co₄Sb₁₂ n-type skutterudite // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 735. – P. 1096.
12. G. Rogl, P. Rogl. How nanoparticles can change the figure of merit, ZT, and mechanical properties of skutterudites // *Materials Today Physics*. – 2017. – V. 3. – P. 48.
13. Y. Ge, Z. Liu, H. Sun, W. Liu Optimal design of a segmented thermoelectric generator based on three-dimensional numerical simulation and multi-objective genetic algorithm // *Energy*. – 2018. – V. 147. – P. 1060.
14. Shu G. et al. Configuration optimization of the segmented modules in an exhaust-based thermoelectric generator for engine waste heat recovery // *Energy*. – 2018. – V. 160. – P. 612.

15. X. Su et al. Structure and Transport Properties of Double-Doped $\text{CoSb}_{2.75}\text{Ge}_{0.25-x}\text{Te}_x$ ($x = 0.125\text{--}0.20$) with in Situ Nanostructure // Chemistry of Materials. – 2011. – V. 23. – № 11. – P. 2948.
16. C. Zhao, M. Wang, Z. Liu. Research Progress on Preparation Methods of Skutterudites // Inorganics. – 2022. – V. 10. – № 8. – P. 106.
17. T. J. Seebeck. Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz // Annalen der Physik. – 1826. – V. 82. – № 3. – P. 253.
18. F. Laghzal et al. Comprehensive overview on thermoelectricity –Materials, applications and recent advances // Materials Science and Engineering: B. – 2024. – Vol. 307. – P. 117512.
19. A. F. Ioffe et al. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling // Physics Today. – 1959. – V. 12. – № 5. – C. 42.
20. Böer K. W., Pohl U. W. Semiconductor physics // Springer International Publishing. Berlin, Germany. – 2018. – 1299 p.
21. A. Haug. Theoretical Solid-State Physics: International Series of Monographs in the Science of the Solid State. – Pergamon Press. – 1972. – V. 1. – 370 p.
22. B. C. Taylor, O. Madelung. Introduction to Solid-State Theory: Springer Series in Solid-State Sciences. – Springer Berlin Heidelberg. – 2012. – V. 1. – 491 p.
23. J. P. McKelvey. Solid State and Semiconductor Physics: A Harper international edition. – Harper & Row. – 1966. – V. 12. – 512 p.
24. M. A. Zoui et al. A Review on Thermoelectric Generators: Progress and Applications // Energies. – 2020. – V. 13. – № 14. – P. 3606.
25. J. Yan et al. Review of Micro Thermoelectric Generator // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2018. – V. 27. – № 1. – P. 1.
26. R. He, G. Schierning, K. Nielsch. Thermoelectric Devices: A Review of Devices, Architectures, and Contact Optimization // Advanced Materials Technologies. – 2018. – V. 3. – № 4. – P. 1700256.
27. D. Champier. Thermoelectric generators: A review of applications // Energy Conversion and Management. – 2017. – V. 140. – P. 167.
28. J. He, T. M. Tritt. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward // Science. – 2017. – V. 357. – № 6358. – P. eaak9997.
29. J. He, K. Li, L. Jia et al. Advances in the applications of thermoelectric generators // Applied Thermal Engineering. – 2024. – V. 236. – P. 121813
30. Y. Lan et al. Enhancement of Thermoelectric Figure-of-Merit by a Bulk Nanostructuring Approach // Advanced Functional Materials. – 2010. – V. 20. – № 3. – P. 357.
31. M.-K. Han et al. Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 : CuI and the Effect of Its Doping with Pb Atoms // Materials. – 2017. – V. 10. – № 11. – P. 1235.

32. K. Biswas, J. He, I. D. Blum et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures // *Nature*. – 2012. – V. 489. – № 7416. – P. 414-418.
33. R. J. Quinn, J.-W. G. Bos. Advances in half-Heusler alloys for thermoelectric power generation // *Materials Advances*. – 2021. – V. 2. – № 19. – P. 6246-6266.
34. S. Tavares, K. Yang, M. A. Meyers. Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects // *Progress in Materials Science*. – 2023. – V. 132. – P. 101017.
35. T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin. Simple rules for the understanding of Heusler compounds // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2011. – V. 39. – № 1. – P. 1-50.
36. F. Gascoin et al. Zintl Phases as Thermoelectric Materials: Tuned Transport Properties of the Compounds $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ // *Advanced Functional Materials*. – 2005. – V. 15. – № 11. – P. 1860.
37. J. Shuai et al. Recent progress and future challenges on thermoelectric Zintl materials // *Materials Today Physics*. – 2017. – V. 1. – P. 74.
38. H. Luo, J. W. Krizan, L. Muechler et al. A large family of filled skutterudites stabilized by electron count // *Nature Communications*. – 2015. – V. 6. – P. 6488.
39. V. Pardo, J. C. Smith, W. E. Pickett. Linear bands, zero-momentum Weyl semimetal, and topological transition in skutterudite-structure pnictides // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85. – № 21. – P. 214531.
40. D. J. Singh, W. E. Pickett. Skutterudite antimonides: Quasilinear bands and unusual transport // *Physical Review B*. – 1994. – V. 50. – № 15. – P. 11235.
41. M. Ziman. Principles of the Theory of Solids. – Cambridge university press. – 1979. – 435 p.
42. D. Singh, I. Mazin. Calculated thermoelectric properties of La-filled skutterudites // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 1997. – V. 56. – № 4. – P. R1650.
43. Q. Zhang et al. Ab-initio thermodynamic calculations of Mg_2BIV ($\text{BIV} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) solid solutions // *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. – 2008. – V. 2. – № 2. – P. 56.
44. A. T. Burkov, A. I. Fedotov, S. V. Novikov. Methods and Apparatus for Measuring Thermopower and Electrical Conductivity of Thermoelectric Materials at High Temperatures // *Thermoelectrics for Power Generation - A Look at Trends in the Technology*. – 2016.
45. W. Liu et al. Eco-friendly high-performance silicide thermoelectric materials // *National Science Review*. – 2017. – V. 4. – № 4. – P. 611.
46. J.-A. Dolyniuk et al. Clathrate thermoelectrics // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2016. – V. 108. – P. 1.
47. S. Bernik. Oxide thermoelectric materials: Compositional, structural, microstructural, and processing challenges to realize their potential // *Thermoelectric Energy Conversion*. – Elsevier, 2021. – P. 269.

48. Y. Liu et al. Oxide Materials for Thermoelectric Conversion // *Molecules*. – 2023. – V. 28. – № 15. – P. 5894.
49. J. W. Fergus. Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – V. 32. – № 3. – P. 525.
50. J. G. Reynolds, C. L. Reynolds. Progress in ZnO Acceptor Doping: What Is the Best Strategy? // *Advances in Condensed Matter Physics*. – 2014. – V. 2014. – P. 1.
51. Y. Yin, B. Tudu, A. Tiwari. Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules // *Vacuum*. – 2017. – V. 146. – P. 356.
52. I. Serhiienko et al. Microstructure and thermoelectric properties of pristine and Al-doped ZnO ceramics fabricated by cost-effective and eco-friendly wet chemistry methods // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – V. 976. – P. 173106.
53. I. Serhiienko et al. Record-High Thermoelectric Performance in Al-Doped ZnO via Anderson Localization of Band Edge States // *Advanced Science*. – 2024. – P. 2309291.
54. M. Ohtaki, K. Araki, K. Yamamoto. High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics // *Journal of Electronic Materials*. – 2009. – V. 38. – № 7. – P. 1234.
55. S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, K. Koumoto. High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- or Nb-doped SrTiO₃ single crystals // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 97. – № 3. – P. 034106.
56. J. Wang et al. Record high thermoelectric performance in bulk SrTiO₃ via nano-scale modulation doping // *Nano Energy*. – 2017. – V. 35. – P. 387.
57. Z. Yermekova et al. Microstructure and thermoelectric properties of porous CaMnO₃/CaMn₂O₄ composite prepared by spray solution combustion synthesis // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2024. – V. 44. – № 11. – P. 6449.
58. H. Wang et al. Recent development of n-type perovskite thermoelectrics // *Journal of Materiomics*. – 2016. – V. 2. – № 3. – P. 225.
59. R. Löhnert, J. Töpfer. Enhancing the thermoelectric properties of CaMnO_{3-δ} via optimal substituent selection // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2022. – V. 315. – P. 123625.
60. L. Bocher et al. CaMn_{1-x}Nb_xO₃ ($x \leq 0.08$) Perovskite-Type Phases As Promising New High-Temperature n-Type Thermoelectric Materials // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – V. 47. – № 18. – P. 8077.
61. R. Kabir et al. Thermoelectric properties of Yb and Nb co-doped CaMnO₃: Thermoelectric properties of Yb and Nb codoped CaMnO₃ // *physica status solidi (a)*. – 2014. – V. 211. – № 5. – P. 1200.

62. X. Song et al. Grain Boundary Phase Segregation for Dramatic Improvement of the Thermoelectric Performance of Oxide Ceramics // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – V. 10. – № 45. – P. 39018.
63. N. Wu, T. C. Holgate, N. Van Nong et al. High temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ by auto-combustion synthesis and spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – V. 34. – № 4. – P. 925.
64. S. Roslyakov et al. One-step spray solution combustion synthesis of nanostructured spherical $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$: The fuel effect // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2024. – V. 39. – P. 101292.
65. H. Fukutomi et al. Texture development of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric oxide by high temperature plastic deformation and its contribution to the improvement in electric conductivity // *Materials Science and Engineering: A*. – 2009. – V. 527. – № 1-2. – P. 61.
66. S. Chen et al. Effect of precursor calcination temperature on the microstructure and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2012. – V. 64. – № 3. – P. 627.
67. N. Van Nong et al. Enhancement of the Thermoelectric Performance of p-Type Layered Oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ Through Heavy Doping and Metallic Nanoinclusions // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23. – № 21. – P. 2484.
68. Y. Liu et al. Manipulation of charge carrier concentration and phonon scattering via spin-entropy and size effects: Investigation of thermoelectric transport properties in La-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 801. – P. 60.
69. S. Saini et al. Terbium Ion Doping in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$: A Step towards High-Performance Thermoelectric Materials // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – № 1. – P. 44621.
70. T. C. Holgate et al. Increasing the Efficiency of the Multi-mission Radioisotope Thermoelectric Generator // *Journal of Electronic Materials*. – 2015. – V. 44. – № 6. – P. 1814.
71. Cataldo R. L., Bennett G. L. US space radioisotope power systems and applications: Past, present and future // *Radioisotopes-Applications in Physical Sciences*. – 2011. – P. 473-496.
72. R. M. Ambrosi et al. European Radioisotope Thermoelectric Generators (RTGs) and Radioisotope Heater Units (RHUs) for Space Science and Exploration // *Space Science Reviews*. – 2019. – V. 215. – № 8. – P. 55.
73. H. J. Goldsmid, A. R. Sheard, D. A. Wright. The performance of bismuth telluride thermojunctions // *British Journal of Applied Physics*. – 1958. – V. 9. – № 9. – P. 365.
74. A. H. Elarusi et al. Theoretical Approach to Predict the Performance of Thermoelectric Generator Modules // *Journal of Electronic Materials*. – 2017. – V. 46. – № 2. – P. 872.
75. Y. Zhang et al. Defect-Engineering-Stabilized AgSbTe_2 with High Thermoelectric Performance // *Advanced Materials*. – 2023. – V. 35. – № 11. – P. 2208994.

76. Y. Zhang et al. Surfactant-Free Synthesis of Bi_2Te_3 -Te Micro-Nano Heterostructure with Enhanced Thermoelectric Figure of Merit // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5. – № 4. – P. 3158.
77. G. J. Snyder. Application of the compatibility factor to the design of segmented and cascaded thermoelectric generators // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 84. – № 13. – P. 2436.
78. L. Zhang et al. Design of cascaded oxide thermoelectric generator // *Materials Transactions*. – 2008. – V. 49. – № 7. – P. 1675.
79. F. Zhang et al. Global sensitivity analysis and optimization of a multistage thermoelectric generator based on failure probability // *Energy Reports*. – 2023. – V. 10. – P. 4629.
80. K. Cheng et al. Performance comparison of single- and multi-stage onboard thermoelectric generators and stage number optimization at a large temperature difference // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – V. 141. – P. 456.
81. T. Yin et al. Multi-parameter optimization and uncertainty analysis of multi-stage thermoelectric generator with temperature-dependent materials // *Energy Reports*. – 2021. – V. 7. – P. 7212.
82. H. Liu et al. Investigation of the impact of the thermoelectric geometry on the cooling performance and thermal – mechanic characteristics in a thermoelectric cooler // *Energy*. – 2023. – V. 267. – P. 126471.
83. H. He et al. Comprehensive modeling for geometric optimization of a thermoelectric generator module // *Energy Conversion and Management*. – 2019. – V. 183. – P. 645.
84. W.-H. Chen et al. Performance evaluation and improvement of thermoelectric generators (TEG): Fin installation and compromise optimization // *Energy Conversion and Management*. – 2021. – V. 250. – P. 114858.
85. W.-H. Chen et al. Power generation of thermoelectric generator with plate fins for recovering low-temperature waste heat // *Applied Energy*. – 2022. – V. 306. – P. 118012.
86. P. Sun et al. Large Seebeck effect by charge-mobility engineering // *Nature Communications*. – 2015. – V. 6. – № 1. – P. 7475.
87. S. Wang et al. On Intensifying Carrier Impurity Scattering to Enhance Thermoelectric Performance in Cr-Doped $\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – V. 25. – № 42. – P. 6660.
88. M. Cutler, J. F. Leavy, R. L. Fitzpatrick. Electronic Transport in Semimetallic Cerium Sulfide // *Physical Review*. – 1964. – V. 133. – № 4A. – P. A1143.
89. Z. Dashevsky et al. Thermoelectric efficiency in graded indium-doped PbTe crystals // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V. 92. – № 3. – P. 1425.
90. Y. Pei et al. Optimum Carrier Concentration in n-Type PbTe Thermoelectrics // *Advanced Energy Materials*. – 2014. – V. 4. – № 13. – P. 1400486.

91. F. Selimefendigil, D. Okulu, H. Mamur. Numerical analysis for performance enhancement of thermoelectric generator modules by using CNT–water and hybrid Ag/MgO–water nanofluids // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2021. – V. 143. – № 2. – P. 1611.
92. S. A. Yamini et al. Rational design of p-type thermoelectric PbTe: temperature dependent sodium solubility // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1. – № 31. – P. 8725.
93. K. Bergum, T. Ikeda, G. J. Snyder. Solubility and microstructure in the pseudo-binary PbTe–Ag₂Te system // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – V. 184. – № 9. – P. 2543.
94. M. Zebarjadi et al. Power Factor Enhancement by Modulation Doping in Bulk Nanocomposites // *Nano Letters*. – 2011. – V. 11. – № 6. – P. 2225.
95. M. Koirala et al. Thermoelectric property enhancement by Cu nanoparticles in nanostructured FeSb₂ // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V. 102. – № 21. – P. 213111.
96. K. Valset et al. Thermoelectric properties of Cu doped ZnSb containing Zn₃P₂ particles // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – V. 111. – № 2. – P. 023703.
97. M. Cutler, N. F. Mott. Observation of Anderson Localization in an Electron Gas // *Physical Review*. – 1969. – V. 181. – № 3. – P. 1336.
98. N. Narendra et al. Doping induced enhanced density of states in bismuth telluride // *Applied Physics Letters*. – 2017. – V. 111. – № 23. – P. 232101.
99. G. D. Mahan, J. O. Sofo. The best thermoelectric. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1996. – V. 93. – № 15. – P. 7436.
100. X. Su et al. Multi-Scale Microstructural Thermoelectric Materials: Transport Behavior, Non-Equilibrium Preparation, and Applications // *Advanced Materials*. – 2017. – V. 29. – № 20. – P. 1602013.
101. A. Suwardi et al. Inertial effective mass as an effective descriptor for thermoelectrics via data-driven evaluation // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7. – № 41. – P. 23762.
102. J. Zhang et al. High-Performance Pseudocubic Thermoelectric Materials from Non-cubic Chalcopyrite Compounds // *Advanced Materials*. – 2014. – V. 26. – № 23. – P. 3848.
103. M. Dutta, T. Ghosh, K. Biswas. Electronic structure modulation strategies in high-performance thermoelectrics // *APL Materials*. – 2020. – V. 8. – № 4. – P. 040910.
104. J. P. Heremans et al. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States // *Science*. – 2008. – V. 321. – № 5888. – P. 554.
105. G. Tan et al. Non-equilibrium processing leads to record high thermoelectric figure of merit in PbTe–SrTe // *Nature communications*. – 2016. – V. 7. – № 1. – P. 12167.
106. G. Tan et al. Enhanced Density-of-States Effective Mass and Strained Endotaxial Nanostructures in Sb-Doped Pb_{0.97}Cd_{0.03}Te Thermoelectric Alloys // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – V. 11. – № 9. – P. 9197.

107. P. Qiu et al. Sulfide bornite thermoelectric material: a natural mineral with ultralow thermal conductivity // *Energy & Environmental Science*. – 2014. – V. 7. – № 12. – P. 4000.
108. Y. Pei, H. Wang, G. J. Snyder. Band Engineering of Thermoelectric Materials // *Advanced Materials*. – 2012. – V. 24. – № 46. – P. 6125.
109. B. Xu et al. Highly Porous Thermoelectric Nanocomposites with Low Thermal Conductivity and High Figure of Merit from Large-Scale Solution-Synthesized $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ Hollow Nanostructures // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – V. 56. – № 13. – P. 3546.
110. J. L. Mi et al. Nanostructuring and thermoelectric properties of bulk skutterudite compound CoSb_3 // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – V. 101. – № 5. – P. 054314.
111. D. Sivaprahasam et al. Thermal conductivity of nanostructured $\text{Fe}_{0.04}\text{Co}_{0.96}\text{Sb}_3$ skutterudite // *Materials Letters*. – 2019. – V. 252. – P. 231.
112. K. H. Lim et al. Critical role of nanoinclusions in silver selenide nanocomposites as a promising room temperature thermoelectric material // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – V. 7. – № 9. – P. 2646.
113. J.-H. Bahk, A. Shakouri. Enhancing the thermoelectric figure of merit through the reduction of bipolar thermal conductivity with heterostructure barriers // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 105. – № 5. – P. 052106.
114. P. Pichanusakorn, P. Bandaru. Nanostructured thermoelectrics // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2010. – V. 67. – № 2-4. – P. 19.
115. G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt. Skutterudites: a phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications // *Annual Review of Materials Science*. – 1999. – V. 29. – P. 89.
116. D.M. Rowe (Ed.). *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (1st ed.). CRC Press. – 2006. – 1008 p.
117. Y. Li et al. A comparative study on the thermoelectric properties of CoSb_3 prepared by hydrothermal and solvothermal route // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 772. – P. 770.
118. V. V. Khovaylo et al. Rapid preparation of $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ with a record-breaking $\text{ZT} = 1.5$: the role of the In overfilling fraction limit and Sb overstoichiometry // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5. – № 7. – P. 3541.
119. Y. Tang et al. Convergence of multi-valley bands as the electronic origin of high thermoelectric performance in CoSb_3 skutterudites // *Nature Materials*. – 2015. – V. 14. – № 12. – P. 1223.
120. R. Liu et al. P-type skutterudites $\text{R}_x\text{M}_y\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ (R, M = Ba, Ce, Nd, and Yb): Effectiveness of double-filling for the lattice thermal conductivity reduction // *Intermetallics*. – 2011. – V. 19. – № 11. – P. 1747.

121. D. R. Thompson et al. Rare-earth free p-type filled skutterudites: Mechanisms for low thermal conductivity and effects of Fe/Co ratio on the band structure and charge transport // *Acta Materialia*. – 2015. – V. 92. – P. 152.
122. W. Ren et al. Simultaneous blocking of minority carrier and high energy phonon in p-type skutterudites // *Nano Energy*. – 2018. – V. 46. – P. 249.
123. X. Cao et al. Enhanced thermoelectric properties of Mm-filled p-type (Fe, Co)Sb₃ skutterudites via Co/Fe ratio regulation and extra Sb compensation // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – V. 972. – P. 172815.
124. B. C. Sales et al. Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses // *Physical Review B*. – 1997. – V. 56. – № 23. – P. 15081.
125. C. Recknagel et al. Application of spark plasma sintering to the fabrication of binary and ternary skutterudites // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2007. – V. 8. – № 5. – P. 357.
126. V. Ravi et al. Mechanical Properties of Thermoelectric Skutterudites // *AIP Conference Proceedings*. – 2008. – V. 969. – № 1. – P. 656.
127. V. Keppens et al. Localized vibrational modes in metallic solids // *Nature*. – 1998. – V. 395. – № 6705. – P. 876.
128. R. Khenata et al. First-principles calculations of the elastic, electronic, and optical properties of the filled skutterudites CeFe₄P₁₂ and ThFe₄P₁₂ // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75. – № 19. – P. 195131.
129. L. Zhang et al. Mechanical properties of filled antimonide skutterudites // *Materials Science and Engineering: B*. – 2010. – V. 170. – № 1-3. – P. 26.
130. G. Rogl, P. Rogl. Mechanical properties of skutterudites // *Science of Advanced Materials*. – 2011. – V. 3. – № 4. – P. 517.
131. K. Nouneh et al. Band energy and thermoelectricity of filled skutterudites LaFe₄Sb₁₂ and CeFe₄Sb₁₂ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 437. – № 1-2. – P. 39.
132. Shirotani I. et al. Superconductivity of filled skutterudites LaRu₄As₁₂ and PrRu₄As₁₂ // *Physical Review B*. – 1997. – V. 56. – № 13. – P. 7866.
133. G. P. Meisner. Superconductivity and magnetic order in ternary rare earth transition metal phosphides // *Physica B+C*. – 1981. – V. 108. – № 1. – P. 763.
134. B. C. Sales. Filled Skutterudites // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / ed. K. A. Gschneidner et al. – Elsevier, 2003. – V. 33. – P. 1.
135. C. Sekine et al. Magnetic and electrical properties of the filled skutterudite-type compound EuRu₄P₁₂ // *Physica B: Condensed Matter*. – 2000. – V. 281-282. – P. 308.
136. Gerard A. et al. Giant hyperfine field on ¹⁵¹Eu in EuFe₄P₁₂ (Mossbauer study) // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1983. – V. 16. – № 14. – P. 2797.

137. E. D. Bauer et al. Superconductivity and heavy fermion behavior in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65. – № 10. – P. 100506.
138. D. Ravot et al. Anomalous physical properties of cerium–lanthanum filled skutterudites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – V. 323-324. – P. 389.
139. T. Caillat, J. P. Fleurial, A. Borshchevsky. Bridgman-solution crystal growth and characterization of the skutterudite compounds CoSb_3 and RhSb_3 // *Journal of Crystal Growth*. – 1996. – V. 166. – № 1-4. – P. 722.
140. J. Zhang et al. Controlling reaction process to realize high thermoelectric performance in filled skutterudites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 861. – P. 157971.
141. M. U. Kumar, R. Swetha, L. Kumari. Structural and Optical Studies on Strontium-Filled CoSb_3 Nanoparticles Via a Solvo-/Hydrothermal Method // *Journal of Electronic Materials*. – 2021. – V. 50. – № 4. – P. 1735.
142. Y. Zhang et al. The thermodynamic assessment of the Co–Sb system // *Calphad*. – 2008. – V. 32. – № 1. – P. 56.
143. C. Zhou et al. Thermoelectric properties of P-type Yb-filled skutterudite $\text{Yb}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{4-y}\text{Sb}_{12}$ // *Intermetallics*. – 2011. – V. 19. – № 10. – P. 1390.
144. D. Y. Choi, Y. E. Cha, I. H. Kim. Thermoelectric properties of p-type $(\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z)_{0.8}\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ skutterudites // *Journal of Korean Institute of Metals and Materials*. – 2018. – V. 56. – № 11. – P. 822.
145. L. Yang, J. S. Wu, L. T. Zhang. Microstructure evolvments of a rare-earth filled skutterudite compound during annealing and spark plasma sintering // *Materials & Design*. – 2004. – V. 25. – № 2. – P. 97.
146. C. Xu et al. Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications // *Chemical Communications*. – 2015. – V. 51. – № 31. – P. 6698.
147. A. Czyrska-Filemonowicz, B. Dubiel. Mechanically alloyed, ferritic oxide dispersion strengthened alloys: structure and properties // *Journal of Materials Processing Technology*. – 1997. – V. 64. – № 1-3. – P. 53.
148. J. Xue, D. Wan, J. Wang. Mechanochemical synthesis of nanosized lead titanate powders from mixed oxides // *Materials Letters*. – 1999. – V. 39. – № 6. – P. 364.
149. G. Rogl et al. In-doped multifilled n-type skutterudites with $\text{ZT} = 1.8$ // *Acta Materialia*. – 2015. – V. 95. – P. 201.
150. S.-C. Ur, J.-C. Kwon, I.-H. Kim. Thermoelectric properties of Fe-doped CoSb_3 prepared by mechanical alloying and vacuum hot pressing // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 442. – № 1-2. – P. 358.

151. S. Bao et al. Preparation and thermoelectric properties of $\text{La}_x\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ skutterudites by mechanical alloying and hot pressing // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – V. 421. – № 1-2. – P. 105.
152. H. Li et al. Preparation and thermoelectric properties of high-performance Sb additional $\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12+y}$ bulk materials with nanostructure // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92. – № 20. – P. 202114.
153. D. R. Thompson et al. Improved thermoelectric performance of n-type Ca and Ca-Ce filled skutterudites // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 116. – № 24. – P. 243701.
154. J. Zhou et al. Nanostructures and defects in nonequilibrium-synthesized filled skutterudite $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ // *Journal of Materials Research*. – 2011. – V. 26. – № 15. – P. 1842.
155. L. Kong et al. N-type $\text{Ba}_{0.3}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{3.85}\text{Sb}_{12}$ skutterudite: High pressure processing technique and thermoelectric properties // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 734. – P. 36.
156. Y. Jiang, X. Jia, H. Ma. The thermoelectric properties of CoSb_3 compound doped with Te and Sn synthesized at different pressure // *Modern Physics Letters B*. – 2017. – V. 31. – № 28. – P. 1750261.
157. G. Rogl, P. F. Rogl. High pressure torsion, a large-scale manufacturing tool for high ZT skutterudite thermoelectrics // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2022. – V. 648. – № 15. – P. e202200044.
158. S. I. Roslyakov et al. Solution combustion synthesis: Dynamics of phase formation for highly porous nickel // *Doklady Physical Chemistry*. – 2013. – V. 449. – № 1. – P. 48.
159. T. Liang et al. Ultra-fast synthesis and thermoelectric properties of Te doped skutterudites // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – № 42. – P. 17914.
160. G. Rogl et al. Dependence of thermoelectric behaviour on severe plastic deformation parameters: A case study on p-type skutterudite $\text{DD}_{0.60}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61. – № 18. – P. 6778.
161. G. Rogl et al. New bulk p-type skutterudites $\text{DD}_{0.7}\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{12-x}\text{X}_x$ ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}$) reaching $\text{ZT} > 1.3$ // *Acta Materialia*. – 2015. – V. 91. – P. 227.
162. P. Baláž et al. Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – № 18. – P. 7571.
163. P. F. M. De Oliveira et al. Challenges and opportunities in the bottom-up mechanochemical synthesis of noble metal nanoparticles // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – V. 8. – № 32. – P. 16114.
164. B. Chen et al. Low-temperature transport properties of the filled skutterudites // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 1997. – V. 55. – № 3. – P. 1476.

165. D. Bérardan et al. Preparation and chemical properties of the skutterudites $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ // *Materials Research Bulletin*. – 2005. – V. 40. – № 3. – P. 537.
166. E. Chernyshova et al. Thermoelectric properties of filled $\text{InCo}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudite with embedded ZnO inclusions: Influence on thermal conductivity and stability of electrical properties // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50. – № 24. – P. 55201.
167. M. Suárez et al. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for // *Sintering applications*. – 2013. – P. 319.
168. A. S. Rogachev et al. Combined Use of SHS and SPS: Important Mechanistic Details // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2021. – V. 30. – № 1. – P. 22.
169. A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, S. T. Aruna. Combustion synthesis in nanostructured reactive systems // *Special issue of the 7th World Congress on Particle Technology*. – 2015. – V. 26. – № 3. – P. 954.
170. H. Tanahashi et al. Formation of Cerium-Filled Skutterudite Thermoelectric Materials Sintered from Gas-Atomized Powder // *Materials transactions*. – 2002. – V. 43. – № 5. – P. 1214.
171. A. S. Mukasyan et al. Reactive spark plasma sintering of exothermic systems: A critical review // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48. – № 3. – P. 2988.
172. J. Yu et al. Rapid preparation and thermoelectric properties of Ba and In double-filled p-type skutterudite bulk materials // *Scripta Materialia*. – 2013. – V. 68. – № 8. – P. 643.
173. M. Bertero, E. R. Pike. Particle Size Distributions from Fraunhofer Diffraction // *Optica Acta: International Journal of Optics*. – 1983. – V. 30. – № 8. – P. 1043.
174. P. Giannozzi et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2017. – V. 29. – № 46. – P. 465901.
175. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – № 18. – P. 3865.
176. H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations // *Physical Review B*. – 1976. – V. 13. – № 12. – P. 5188.
177. A. Dal Corso. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu // *Computational Materials Science*. – 2014. – V. 95. – P. 337.
178. G. K. H. Madsen, J. Carrete, M. J. Verstraete. BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients // *Computer Physics Communications*. – 2018. – V. 231. – P. 140.
179. H.-S. Kim et al. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement // *APL Materials*. – 2015. – V. 3. – № 4. – P. 041506.
180. G. J. Snyder, A. Pereyra, R. Gurunathan. Effective Mass from Seebeck Coefficient // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – V. 32. – № 20. – P. 2112772.

181. G. J. Snyder et al. Weighted Mobility // *Advanced Materials*. – 2020. – V. 32. – № 25. – P. 2001537.
182. H. J. Xiang, D. J. Singh. Suppression of thermopower of Na_xCoO_2 by an external magnetic field: Boltzmann transport combined with spin-polarized density functional theory // *Physical Review B*. – 2007. – V. 76. – № 19. – P. 195111.
183. N. T. Mahmoud, A. A. Mousa, J. M. Khalifeh. First principles investigation of thermoelectric and mechanical properties of VScO_3 semiconductor perovskite for sustainable and renewable energy // *Results in Physics*. – 2020. – V. 18. – P. 103331.
184. J. E. Ni et al. Room temperature Young's modulus, shear modulus, Poisson's ratio and hardness of PbTe-PbS thermoelectric materials // *Materials Science and Engineering: B*. – 2010. – V. 170. – № 1. – P. 58.
185. G. Rogl, P. Rogl. Skutterudites, a most promising group of thermoelectric materials // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2017. – V. 4. – P. 50.
186. X. Song et al. Thermoelectric properties of La filled skutterudite prepared by mechanical alloying and hot pressing // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 399. – № 1-2. – P. 276.
187. S. Bao et al. Preparation and thermoelectric properties of La filled skutterudites by mechanical alloying and hot pressing // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60. – № 16. – P. 2029.
188. K. Liu, X. Dong, Z. Jiuxing. The effects of La on thermoelectric properties of $\text{La}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ prepared by MA-SPS // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – V. 96. – № 2-3. – P. 371.
189. Q. Du et al. Vacancy defect control of colossal thermopower in FeSb_2 // *npj Quantum Materials*. – 2021. – V. 6. – № 1. – P. 13.
190. H. Holseth et al. Compounds with the marcasite type crystal structure // *Acta Chem. Scand.* – 1968. – T. 22. – № 10. – C. 16.
191. Z. Liu et al. Effects of sintering temperature on microstructure and thermoelectric properties of Ce-filled $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. – V. 30. – № 13. – P. 12493.
192. Iu. Kogut et al. Nanostructure Features, Phase Relationships and Thermoelectric Properties of Melt-Spun and Spark-Plasma-Sintered Skutterudites // *Acta Physica Polonica A*. – 2018. – V. 133. – № 4. – P. 879.
193. L. Yang, J. S. Wu, L. T. Zhang. Synthesis of filled skutterudite compound $\text{La}_{0.75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ by spark plasma sintering and effect of porosity on thermoelectric properties // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 364. – № 1-2. – P. 83.
194. P. N. Alboni et al. Thermoelectric properties of $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}\text{-CoSb}_3$ skutterudite nanocomposites // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – V. 103. – № 11. – P. 113707.

195. N. Van Du et al. Induced nonstoichiometric effects of Sb in p-type skutterudite thermoelectrics // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 960. – P. 170591.
196. S. Katsuyama et al. Thermoelectric properties of CoSb_3 with dispersed FeSb_2 particles // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – V. 88. – № 6. – P. 3484.
197. S. Katsuyama et al. Thermoelectric properties of the skutterudite $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ system // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – V. 84. – № 12. – P. 6708.
198. M. Saleemi et al. Chemical Synthesis of Iron Antimonide (FeSb_2) and Its Thermoelectric Properties // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – V. 55. – № 4. – P. 1831.
199. A. V. Sanchela, A. D. Thakur, C. V. Tomy. Enhancement in thermoelectric properties of FeSb_2 by Sb site deficiency // *Journal of Materiomics*. – 2015. – V. 1. – № 3. – P. 205.
200. G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites // *Physical Review B*. – 1998. – V. 58. – № 1. – P. 164.
201. J. W. Sharp et al. Thermoelectric properties of CoSb_3 and related alloys // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – V. 78. – № 2. – P. 1013.
202. B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams. Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials // *Science, New Series*. – 1996. – V. 272. – № 5266. – P. 1325.
203. G. Nie et al. High performance thermoelectric module through isotype bulk heterojunction engineering of skutterudite materials // *Nano Energy*. – 2019. – V. 66. – P. 104193.
204. M. Schrade et al. The role of grain boundary scattering in reducing the thermal conductivity of polycrystalline XNiSn ($\text{X} = \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ti}$) half-Heusler alloys // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – № 1. – P. 13760.
205. S. Q. Bao et al. Preparation of La-filled skutterudites by mechanical alloying and hot pressing and their thermal conductivities // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – V. 438-440. – P. 186.
206. W. Schnelle et al. Magnetic, thermal, and electronic properties of iron-antimony filled skutterudites $\text{MFe}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Yb}$) // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2008. – V. 77. – № 9. – P. 094419.
207. M. Rull-Bravo et al. Skutterudites as thermoelectric materials: revisited // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – № 52. – P. 41653.
208. E. Chernyshova et al. Mechanical properties of p-type $\text{CeFe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ and $\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ skutterudites synthesized by MA-SPS // *Materials Letters*. – 2025. – V. 392. – P. 138538.
209. A. Schmitz et al. Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Skutterudites and Its Effect on Thermoelectric and Mechanical Properties // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2017. – V. 17. – № 3. – P. 1547.

210. Y. Yu et al. Rapid preparations and thermoelectric properties of bulk skutterudites with in situ nanostructures // AIP Advances. – 2018. – V. 8. – № 8. – P. 085201.
211. V. Trivedi et al. Microstructure and doping effect on the enhancement of the thermoelectric properties of Ni doped Dy filled CoSb₃ skutterudites // Sustainable Energy & Fuels. – 2018. – V. 2. – № 12. – P. 2687.
212. S. Meille et al. Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – V. 32. – № 15. – P. 3959.
213. F. Li et al. Preparation of ZrC/SiC porous self-supporting monoliths via sol-gel process using polyethylene glycol as phase separation inducer // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38. – № 14. – P. 4806.
214. L. Liu et al. The mechanical properties of skutterudite CoAs₃ by molecular dynamics (MD) simulation // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2008. – V. 23. – № 3. – P. 415.
215. G. Rogl et al. Attempts to further enhance ZT in skutterudites via nano-composites // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 695. – P. 682.
216. P. C. Zhai et al. Nanostructures and enhanced thermoelectric properties in Ce-filled skutterudite bulk materials // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 89. – № 5. – P. 052111.
217. Y. Guo et al. A detailed analysis of the determination of fracture toughness by nanoindentation induced radial cracks // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – V. 40. – № 2. – P. 276.
218. H. Sato et al. Chapter One: Magnetic Properties of Filled Skutterudites // Handbook of Magnetic Materials / ed. K. H. J. Buschow. – Elsevier, 2009. – V. 18. – P. 1-100.
219. P. Sun et al. Strong electron correlations in FeSb₂ // Annalen der Physik. – 2011. – V. 523. – № 8-9. – P. 612.
220. Z. Zhiqiang, L. Qiang. Magnetometry Characterization Techniques in Energy Electrochemistry Research // Renewables. – 2023. – V. 1. – № 2. – P. 169.
221. Q. Jie et al. Fast phase formation of double-filled p-type skutterudites by ball-milling and hot-pressing // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – V. 15. – № 18. – P. 6809.
222. M. Rålander, L. Bergqvist, A. Delin. Electronic structure and lattice dynamics in the FeSb₃ skutterudite from density functional theory // Physical Review B. – 2015. – V. 91. – № 1. – P. 014303.
223. D. V. Dudina, A. K. Mukherjee. Reactive Spark Plasma Sintering: Successes and Challenges of Nanomaterial Synthesis // Journal of Nanomaterials. – 2013. – V. 2013. – P. 625218.

224. E. Chernyshova, K. Shcherbakova, E. Argunov et al. Mechanochemical synthesis of double-filled p-type $\text{Yb}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ skutterudites // *Applied Physics Letters*. – 2024. – V. 125. – № 15. – P. 151903.
225. J. Y. Cho et al. Thermoelectric properties of p-type skutterudites $\text{Yb}_x\text{Fe}_{3.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ ($0.8 \leq x \leq 1$) // *Acta Materialia*. – 2012. – V. 60. – № 5. – P. 2104.
226. H. Yamaoka et al. Strong Coupling between 4f Valence Instability and 3d Ferromagnetism in $\text{Yb}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ Studied by Resonant X-Ray Emission Spectroscopy // *Physical Review Letters*. – 2011. – V. 107. – № 17. – P. 177203.
227. A. Möchel et al. Lattice dynamics and anomalous softening in the $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudite // *Physical Review B*. – 2011. – V. 84. – № 18. – P. 184306.
228. S. Engel et al. On the Ytterbium Valence and the Physical Properties in Selected Intermetallic Phases // *ACS Organic & Inorganic Au*. – 2024. – V. 4. – № 2. – P. 188.