

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

1.3.11 Физика полупроводников

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
д.ф.-м.н., профессор Ховайло Владимир Васильевич

Москва – 2025

## Общая характеристика работы

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. Часто утверждается, что коэффициент мощности  $PF = \sigma S^2$ , где  $\sigma$  – 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  $\kappa_e$  – электронная теплопроводность, а  $\kappa_{lat}$  – 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  $\kappa_{lat}$  посредством структурной инженерии может негативно влиять на электронные свойства. 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  $\kappa_{lat}$  [1].

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 [2]. Введение вторичной фазы в матричные скуттерудиты дополнительно снизило теплопроводность. Для достижения высокой эффективности недавние исследования [3,4] 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 [5]. 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  $LnFe_{3,5}Co_{0,5}Sb_{12}$  ( $Ln = La, Ce, Yb$ ) и их термоэлектрическими характеристиками.

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

1. Синтезировать и аттестовать серию образцов скуттерудитов *p*-типа состава  $LnFe_{3,5}Co_{0,5}Sb_{12}$ , где  $Ln = La, Ce, Yb$ , 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 ( $Ln = La, Ce, Yb$ ) 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  $LaFe_{3,5}Co_{0,5}Sb_{12}$  методами теории функционала плотности для интерпретации экспериментально наблюдаемых зависимостей коэффициента Зеебека ( $S$ ) и электропроводности ( $\sigma$ ) от состава и концентрации носителей заряда.

#### **Научная новизна:**

1. Однофазные порошковые образцы заполненного скуттерудита  $p$ -типа  $LnFe_{3,5}Co_{0,5}Sb_{12}$  успешно синтезированы методом механического легирования за время  $\leq 60$  минут.

2. Разработан новый метод синтеза спеченных образцов двухзаполненного скуттерудита  $Yb_{0,75}Ce_{0,25}Fe_{3,5}Co_{0,5}Sb_{12}$ , основанный на механохимической активации с последующим реакционным искровым плазменным спеканием (РИПС).

3. Впервые проведены исследования термоэлектрических свойств образцов скуттерудитов составов  $LaFe_{3,5}Co_{0,5}Sb_{12}$  и  $Yb_{0,75}Ce_{0,25}Fe_{3,5}Co_{0,5}Sb_{12}$ , полученных методом механохимического синтеза с последующим ИПС/РИПС. Установлены зависимости между транспортными характеристиками образцов и их микроструктурой и содержанием вторичных фаз  $(Fe,Co)Sb_2$  и  $Sb$ .

4. Впервые исследованы механические свойства образцов скуттерудитов составов  $LaFe_{3,5}Co_{0,5}Sb_{12}$  и  $Yb_{0,75}Ce_{0,25}Fe_{3,5}Co_{0,5}Sb_{12}$ , 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 ( $\sim 20$  мас.%) повышает трещиностойкость, а мелкозернистость увеличивает энергоемкость разрушения; однако избыток фаз или крупные включения снижают прочность из-за внутренних напряжений, слабой адгезии между зёрнами 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  $\text{Sb}$  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 спекании однофазного порошка при температуре 823 К, при которой подавляется декомпозиция фазы скуттерудита на  $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$  и  $\text{Sb}$ ; 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  $\kappa = 1.88 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  при  $T = 300 \text{ К}$  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 *p*-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.

## Содержание работы

**Введение** включает обоснование актуальности исследования, формулировку его цели и задач, а также раскрытие научной новизны и практической значимости проведенной работы. В данном разделе определяются ключевые направления исследования, подчеркивается вклад автора и потенциал применения результатов в соответствующей области.

В **первой главе** проведен аналитический обзор научных публикаций, соответствующих тематике научно-квалифицированной работы. В главе затрагиваются фундаментальные вопросы термоэлектричества, освещаются связанные с термоэлектрическими устройствами темы с перечисленными областями применения устройств ТЭГ. Значительная часть обзора посвящена материалам, используемым в ТЭГ. Подробно описаны структурные и термоэлектрические особенности скуттерудитов. Интерес к скуттерудитам в термоэлектричестве связан с их подчинением концепции «фононное стекло – электронный кристалл» (ФСЭК) [6]. Бинарные скуттерудиты ( $TPn_3$ , где  $T$  – переходный металл,  $Pn$  – пниктоген) кристаллизуются в кубической структуре (пространственная группа № 204) с октаэдрическими порами. Заполнение этих пор ионами ( $E$ ) формирует соединения типа  $E_xT_4Pn_{12}$ , где стабильность определяется правилом счета валентных электронов (24 для бинарных и 96 для заполненных скуттерудитов). Компенсация заряда достигается замещением пниктогенов (например,  $Sb/Sn$ ), что позволяет синтезировать новые составы, такие как  $LaCo_4Sb_9Sn_3$ . В случае нестабильности каркаса  $FeSb_3$  для скуттерудитов р-типа, используют заполнение октаэдрических пор редкоземельными ионами, тем самым повышая число валентных электронов до стабильной структуры.

Электронная структура скуттерудитов (на примере  $CoSb_3$  и  $La(Fe,Co)_4Sb_{12}$ ) характеризуется гибридизацией d-орбиталей металлов и p-орбиталей пниктогенов с запрещенной зоной. Непараболичность валентной зоны  $CoSb_3$  приводит к атипичным зависимостям термоэлектрических параметров ( $S$ ,  $\sigma$ ) от уровня легирования, усложняя оптимизацию  $zT$ . В заполненных скуттерудитах (например,  $La(Fe_{0,75}Co_{0,25})_3Sb_{12}$ ) участие ионов La в формировании зонной структуры создает легкие носители заряда, повышая чувствительность коэффициента Зеебека к степени заполнения пор. Несмотря на высокий

коэффициент Зеебека, авторы работы [7] 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  $\text{CoSb}_3$ , соответственно, La участвует в формировании валентных зон. Это утверждение находит свое объяснение в специфическом характере состояний Sb, которые образуют самую высокую валентную зону. Оптимизация термоэлектрических характеристик требует контроля состава, степени заполнения структурных пустот и учета влияния зонной структуры на транспортные свойства. Первопринципные расчеты подтверждают возможность проектирования новых стабильных соединений с улучшенными параметрами за счет управления концентрацией носителей заряда.

Крайне важным вопросом повышения эффективности устройств является не только модификация конструкции, но и повышение термоэлектрической эффективности материалов, входящих в состав устройства. Основная сложность достижения высокой термоэлектрической эффективности  $zT$  термоэлектрических материалов, состоит в оптимизации  $S$ ,  $\sigma$  и  $\kappa$ , т.к. существует сильная корреляция концентрации носителей заряда  $n$  с данными параметрами. В первой главе обсуждаются возможные пути повышения параметров термоэлектрической эффективности термоэлектрических материалов.

Легирование – ключевой метод оптимизации термоэлектрических свойств материалов, позволяющий управлять  $n$  для баланса между  $\sigma$ ,  $S$  и электронной составляющей теплопроводности ( $\kappa_e$ ). Рост  $n$  увеличивает  $\sigma$  и  $\kappa_e$ , но, как правило, снижает  $S$  из-за обратной зависимости  $S$  от концентрации носителей заряда и изменения плотности состояний (DOS) около уровня Ферми.

Повышение  $S$  связано с модификацией DOS через: вырождение зон – увеличение эффективной массы ( $m^*$ ) без снижения подвижности ( $\mu$ ). Повышение термоэлектрической эффективности также происходит за счет снижения теплопроводности методом наноструктурирования (интерфейсы и включения (вторичные фазы) рассеивают фононы) [8], расширением запрещенной зоны (подавляет биполярную теплопроводность при высоких температурах) [9]. Оптимизация  $zT$  требует комплексного подхода: управления зонной структурой, подавления  $\kappa$  баланса между  $m^*$  и  $\mu$ . Перспективны высокосимметричные материалы с многодолинными зонами, а также требуются подходы, разделяющие оптимизацию электронного и фононного транспорта. Скуттерудиты, соответствующие концепции ФСЭК, сочетают низкую теплопроводность решетки ( $\kappa_{lat}$ ) с высокой электропроводностью. Заполнение структурных октаэдрических пор элементами  $E$  (лантаноиды, щелочные/щелочноземельные металлы) усиливает рассеяние фононов за

счет резонансных колебаний, снижая  $\kappa_{lat}$ , без значительного влияния на электронный транспорт.

Мультизаполнение пор (Ce/Yb, Ce/Nd) снижает  $\kappa_{lat}$  на  $\sim 20\%$  за счет усиленного рассеяния фононов, а вторичные фазы, образующиеся при избытке  $E$ , дополнительно рассеивают фононы. Замещение Fe/Co повышает плотность состояний у уровня Ферми, увеличивая коэффициент мощности, а пространственные флуктуации катионов подавляют биполярную диффузию. Однако уменьшение ширины запрещенной зоны при изменении соотношения Fe/Co усиливает биполярную диффузию, снижая коэффициент Зеебека ( $S$ ). Оптимальное соотношение Fe/Co требует баланса между  $\kappa_{lat}$ , проводимостью  $\sigma$  и  $S$ .

Помимо термоэлектрических свойств скуттерудитов, обзор включает краткую характеристику механических и магнитных свойств, поскольку это также является предметом исследования в данной работе.

Освещен важный вопрос синтеза скуттерудитов с разделением методов на традиционные и альтернативные [5]. Однако существующие методы синтеза скуттерудитов, включая традиционные (многостадийные отжиги, длительный размол) и альтернативные (индукционная плавка, СВЧ), 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 однофазного материала 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.

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.

**Вторая глава** научно-квалифицированной работы посвящена описанию методики синтеза одно- и двухзаполненных скуттерудитов, а также методикам исследования полученных порошков и консолидированных материалов.

Изначально был выбран номинальный состав однозаполненного скуттерудита  $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$  и стабильность структуры была подтверждена расчетом энергии образования фазы с помощью первопринципных расчетов. Первый этап оптимизации параметров синтеза проводился с заданным временем (помол производился 30 минут), с варьированием скорости помола, а также изменялось соотношением массы порошка к массе размольных тел. На основании результатов рентгенофазового анализа (РФА) был выбран следующий режим: 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 при выбранных на первом шаге параметрах. Затем полученный порошок выгружался из барабанов без предварительных прокаливаний для дальнейшего анализа. Однофазный порошок прессовали в графитовой форме и консолидировали методом искрового плазменного спекания (ИПС) при разных температурах. Изначально был выбран режим, который использовался для успешного спекания скуттерудита  $\text{InCo}_4\text{Sb}_{12}$  [A1]: 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.

Полученные параметры для синтеза однозаполненных скуттерудитов применялись для получения двухзаполненных скуттерудитов состава  $\text{Yb}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ . По схожей схеме был консолидирован однофазный порошок двухзаполненного скуттерудита при оптимальной температуре спекания, однако в данном случае происходила декомпозиция фазы скуттерудита (до содержания скуттерудита на уровне ~ 50 мас.%). В связи с требованием иного подхода, была сделана серия спеканий всех полученных порошков после различного времени помола. Во время синтеза двухзаполненных скуттерудитов происходит реакционное искровое плазменное спекание (РИПС) в самоподдерживающемся режиме [A2], поскольку у порошка имеется некоторая накопленная энергия после высокоэнергетического помола. Исследование морфологии частиц, полученных после стадий помола и спекания, проводился с использованием

сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а анализ гранулометрического состава порошков осуществлялся методом лазерной дифракции. Для исследования термоэлектрических свойств проводился комплекс исследования электрофизических параметров (коэффициент Зеебека дифференциальным методом, удельное электрическое сопротивление четырехзондовым методом), теплопроводность измеряли методом стационарного теплового потока. Концентрацию носителей заряда и их подвижность измеряли методом Холла по схеме Ван-дер-Пау.

Расчеты электронной структуры однозаполненных скуттерудитов выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием пакета Quantum Espresso в приближении градиентной поправки (GGA) с обменно-корреляционным функционалом Perdue–Burke–Ernzerhof (PBE). Электронно-транспортные свойства, включая электропроводность и коэффициент Зеебека, определены с помощью пакета Boltztrap2 в приближении постоянного времени релаксации и модели одной параболической зоны (SPB), учитывающей рассеяние на акустических фононах. Эффективная масса носителей заряда оценена через измеренный коэффициент Зеебека, а температурная зависимость взвешенной подвижности проанализирована по формуле Снайдера с использованием экспериментальных данных [10]. Для анализа спинового вклада применена двух-токовая модель, разделяющая проводимость и коэффициент Зеебека на спиновые каналы («вверх»/«вниз»), что позволило количественно оценить вклад спиновой поляризации.

Проведены испытания на сжатие и измерение микротвердости полученных скуттерудитов, что является актуальным исследованием, поскольку мало внимания уделяется механическим свойствам скуттерудитов [12, А3], 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.

В **главе 3** приведены результаты исследования однозаполненных скуттерудитов. Рисунок 1 показывает дифрактограммы порошков, полученных после различного времени помола, используя параметры, описанные в главе 2.

При увеличении времени помола с 30 минут до 90 минут образуются фазы  $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$  и  $\text{Sb}$ , что связано с избытком железа в системе, которое попадает со стенок барабанов и шаров, равновесие реакции  $\text{FeSb}_2 + \text{Sb} \leftrightarrow (\text{Fe,Co})\text{Sb}_3$  смещается в сторону образования  $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$  и  $\text{Sb}$ .

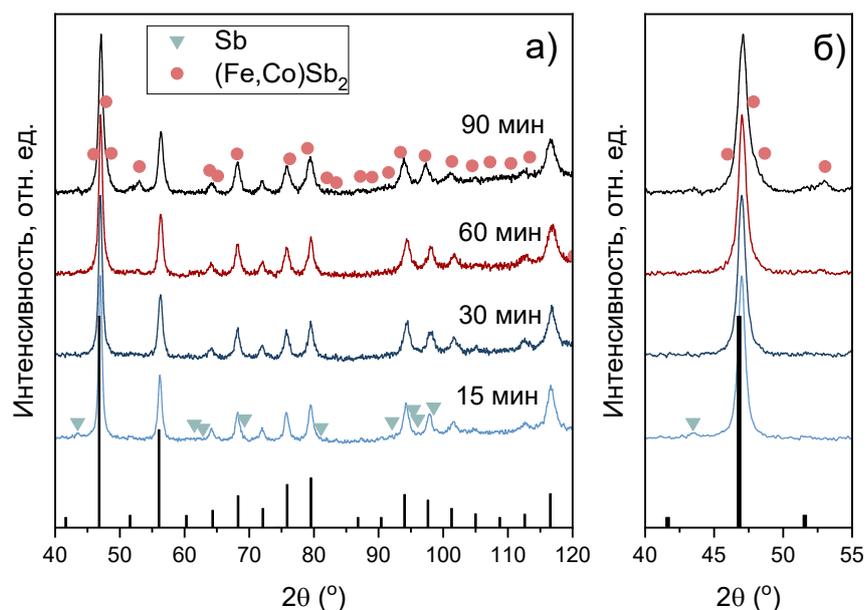


Рисунок 1 – Результаты рентгенофазового анализа порошков однозаполненных скуттерудитов после различного времени помола: (а) дифрактограмма, полученная с углов  $2\theta$ , (б) дифрактограмма синтезированных порошков в диапазоне углов  $2\theta = 40-55^\circ$

Параметры кристаллической решетки фазы скуттерудита увеличены относительно некоторых работ с похожими составами, что позволяет делать вывод о высокой степени внедрения лантана в поры скуттерудита. В противоположность этому, для фазы  $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$  зафиксировано снижение параметров решетки ( $a = 5,906 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,528 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,186 \text{ \AA}$ ) относительно известных литературных данных для  $\text{FeSb}_2$  [12,13], 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.

После спекания порошка, полученного за 30 минут помола при  $T = 923 \text{ K}$  (образец La923), наблюдается декомпозиция скуттерудита на фазы  $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$  и Sb, а также видны пики фазы LaSb. С понижением температуры спекания, количество вторичных фаз уменьшается (рисунок 2).

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, однако в образце La823 (температура спекания  $T = 823 \text{ K}$ ) можно заметить мелкодисперсные частицы внутри фрагментов (рисунок 3).

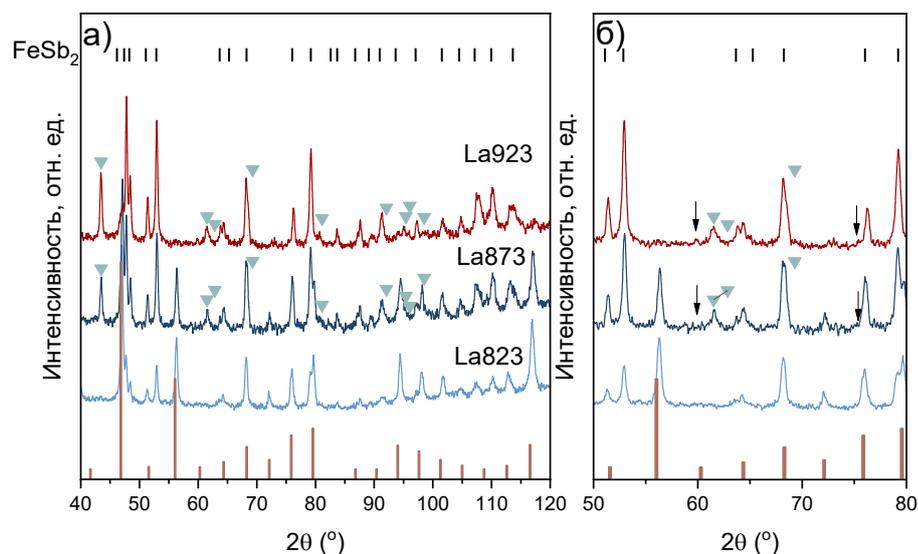


Рисунок 2 – Дифрактограммы спеченного порошка после 30 минут помола при различных температурах спекания (а) результаты в диапазоне углов 40°-120°, (б) диапазон углов 50°-80°, стрелкой показаны пики для фазы LaSb. В кодах образцов цифры соответствуют различным температурам спекания в К

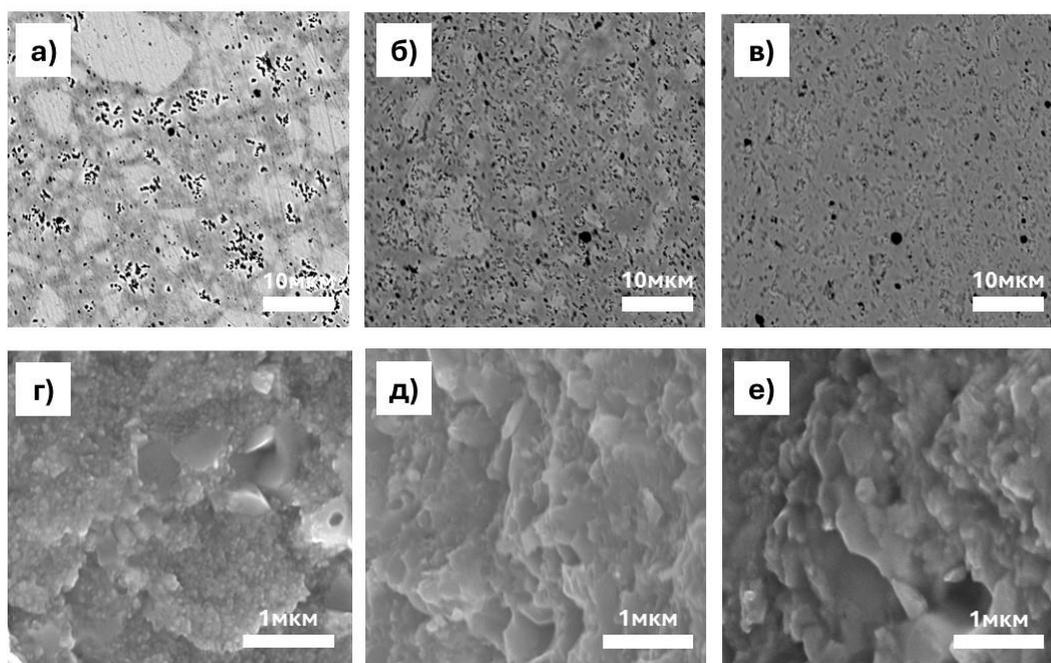


Рисунок 3 – Шлифы спеченных образцов: (а) при 823 К, (б) 873 К, (в) 923 К; изломы образцов, спеченных (г) при 823 К, (д) 873 К, (е) 923 К

Температура спекания оказывает значительное влияние на коэффициент Зеебека, температурные зависимости которого приведены на рисунке 4а. Со снижением температуры спекания порошка коэффициент Зеебека увеличивается, электропроводность образцов напротив, уменьшается (рисунок 4б).

В работе [14] показано, что при высоком содержании  $\text{FeSb}_2$  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 в данной работе.

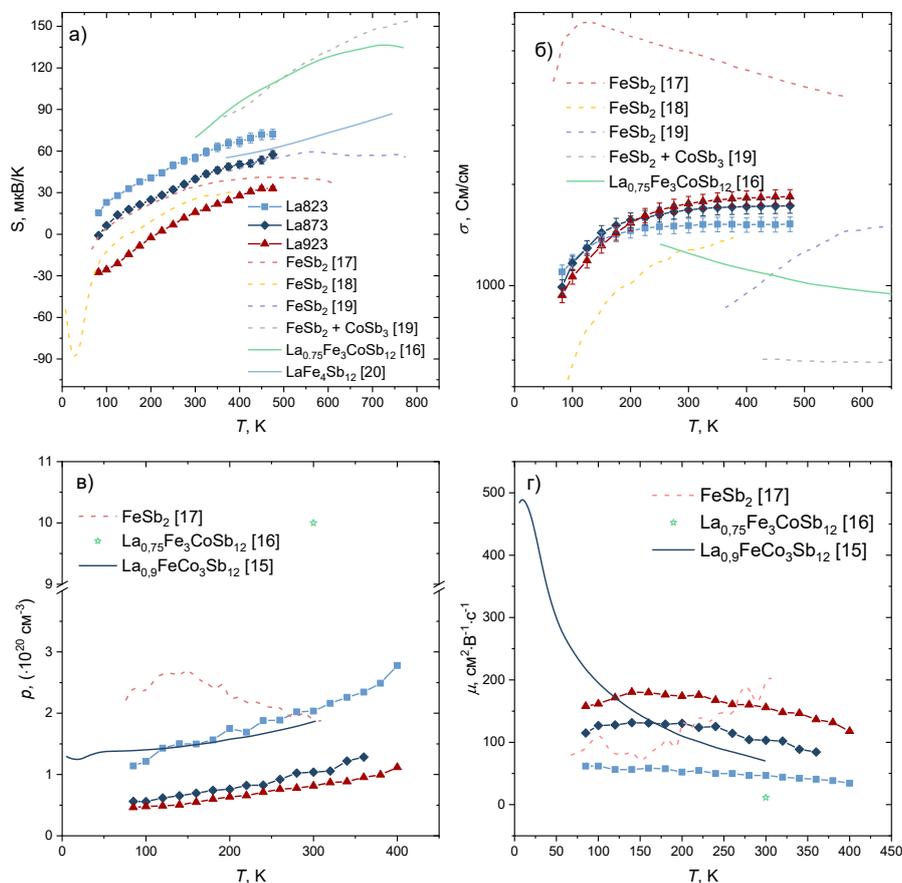


Рисунок 4 – Температурные зависимости (а) коэффициента Зеебека, (б) электропроводности, (в) концентрации носителей заряда, (г) подвижности носителей заряда полученных образцов в сравнении с литературными данными

Для La823 получена концентрация носителей заряда  $p = 2,03 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (рисунок 4в), что хорошо согласуется со значениями для  $\text{La}_{0,9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$  [15], но существенно ниже максимальных значений, зарегистрированных в литературе (до  $2,0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [16]). Для чистого  $\text{FeSb}_2$  при комнатной температуре характерны концентрация носителей  $1,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  и подвижность  $210 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . В настоящей работе подвижность для La823 составила  $46,7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (рисунок 4г), что ниже, чем у  $\text{FeSb}_2$ , но значительно превышает значения для аналогов из работы [16] ( $2,07\text{--}11,48 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), и в два раза ниже результатов [15] ( $\sim 70 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Во всех случаях подвижности уменьшались с повышением температуры, что говорит о том, что рассеяние носителей заряда доминирует на тепловых колебаниях решетки [10].

На рисунке 5 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 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 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  $\tau \sim 10^{-14}$  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.

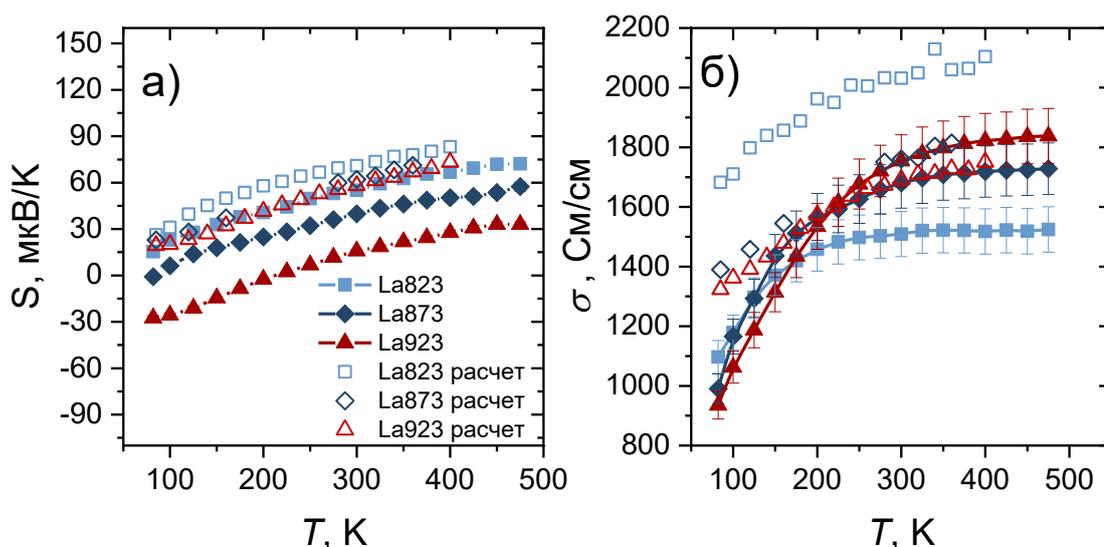


Рисунок 5 – Температурные зависимости (а) коэффициента Зеебека, (б) электропроводности в сравнении с рассчитанными данными. Время релаксации:  $\tau \sim 10^{-14}$

Тем не менее, наблюдаемые расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями электропроводности обусловлены присутствием вторичных фаз, таких как  $(\text{Fe},\text{Co})\text{Sb}_2$  и  $\text{Sb}$ , 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  $\text{Fe}$  и  $5p$ -орбиталей  $\text{Sb}$  в формирование зонной структуры, что нивелирует влияние вторичных фаз на данный параметр.

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 (рисунок 6). 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  $4 m^*_b/m_e, 3,6 m^*_b/m_e, 2,9 m^*_b/m_e$ .

Наибольший вклад в DOS вблизи уровня Ферми в системе  $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  вносят  $3d$ -орбитали железа (спин вниз) и  $5p$ -орбитали сурьмы (спин вниз). Основная зона проводимости формируется  $5p$ -орбиталями  $\text{Sb}$ . 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  $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  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  $\text{Fe}$  (спин вверх), а валентная зона – из  $3d$ -орбиталей  $\text{Fe}/\text{Co}$  и  $5p$ -орбиталей  $\text{Sb}$ . Расчеты подтверждают, что высокий коэффициент Зеебека при комнатной температуре обусловлен гибридизацией  $3d$ -состояний  $\text{Fe}$  с  $5p$ -состояниями  $\text{Sb}$ . В случае  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  вклад состояний  $\text{La}$  отсутствует, что подчеркивает ключевую роль железа и сурьмы.

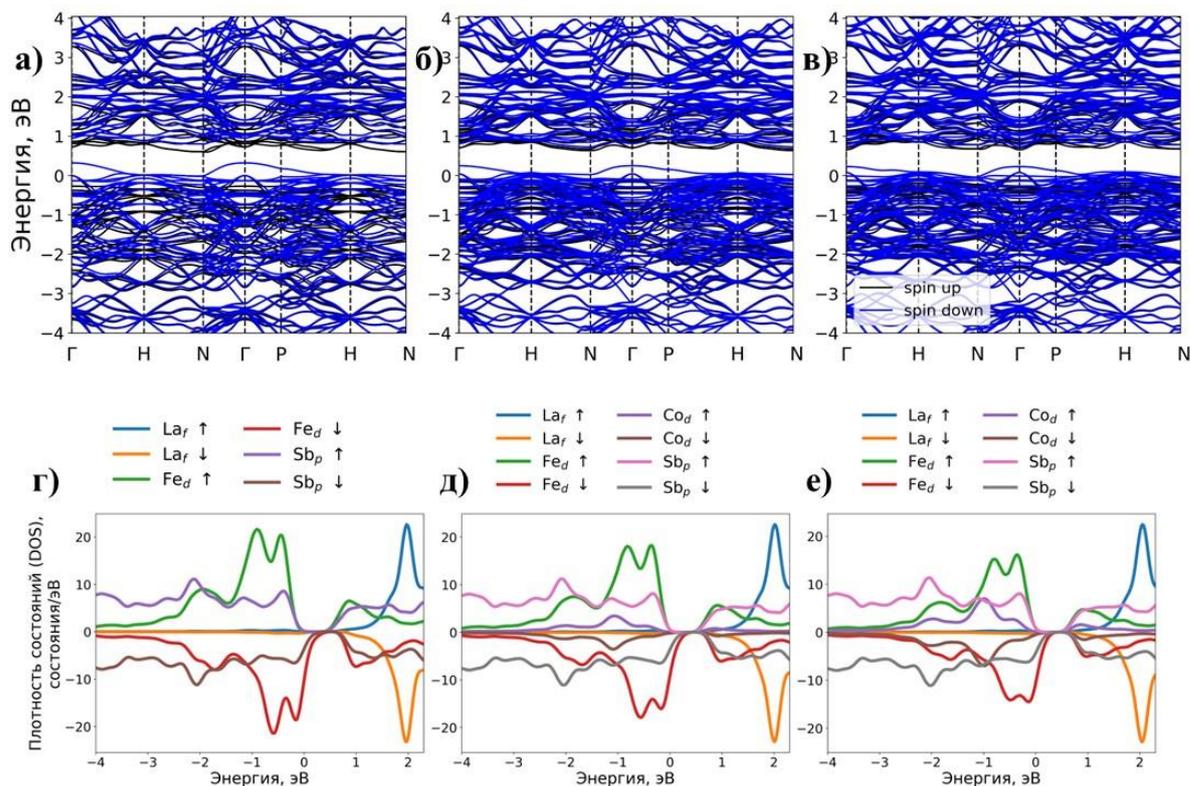


Рисунок 6 – Зонная структура: (а)  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  (б)  $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$  (в)  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ , уровень Ферми нормирован на потолок валентной зоны; плотность состояний, проекции орбиталей для (г)  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  (д)  $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$  (е)  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$

Теплопроводность исследованных образцов монотонно возрастает с температурой, при этом наибольшие различия между ними наблюдаются вблизи комнатной температуры, где доминирует рассеяние фононов на границах зерен. Образец La823 демонстрирует сниженную теплопроводность во всем диапазоне температур (1,88 Вт/(м К) при  $T = 300$  К до 2,6 Вт/(м К) при  $T = 575$  К) благодаря меньшему размеру зерен, высокой доле заполнения октаэдрических пор атомами-«раттлерами» (рассеивающими низкочастотные фононы). Анализ температурной зависимости теплопроводности выявил преобладание рассеяния на точечных дефектах для образца La823, обусловленного вакансиями и раттлерами, тогда как для образцов La873 и La923 доминирует граничное рассеяние, усиленное вторичными фазами.

Полученные значения для La823  $zT = 0,16$  при  $T = 473$  К выше, чем для образцов из работы [21], однако несколько уступают [16], что, вероятно, связано с присутствием вторичных фаз, негативно влияющих на термоэлектрические характеристики материала. Следует отметить, что в упомянутых работах применялись либо традиционные методы синтеза, либо длительный механический помол в шаровой мельнице (до 40 часов). Для

дальнейшей оптимизации параметров необходимо сосредоточиться на подавлении образования вторичных фаз, повышении химической чистоты материала и контроле размеров зерен.

Далее обсуждаются механические характеристики скуттерудитов *p*-типа, которые зависят также от количества присутствующих вторичных фаз  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{Sb}$  и их дисперсности. В некоторых случаях в литературе в матрицу скуттерудита намеренно внедряют нановключения для создания прочных композитов. В испытаниях на сжатие в исследованных составах не происходит пластической деформации, что согласуется с результатами, показывающими хрупкое и керамоподобное поведение скуттерудитов. Значения напряжений разрушений уменьшаются при повышении температуры спекания, что может быть связано с большим числом включений  $(\text{Fe,Co})\text{Sb}_2$  и  $\text{Sb}$ , создающих внутренние напряжения, а также слабым межфазным взаимодействием, снижающим общую прочность. Микротвердость образцов увеличивается с повышением плотности материалов.

**В главе 4** показано влияние времени помола на фазовый состав и, как следствие, на параметры термоэлектрической эффективности двухзаполненных скуттерудитов номинального состава  $\text{Yb}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ . По результатам рентгеновской дифракции (Рисунок 7а) 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.

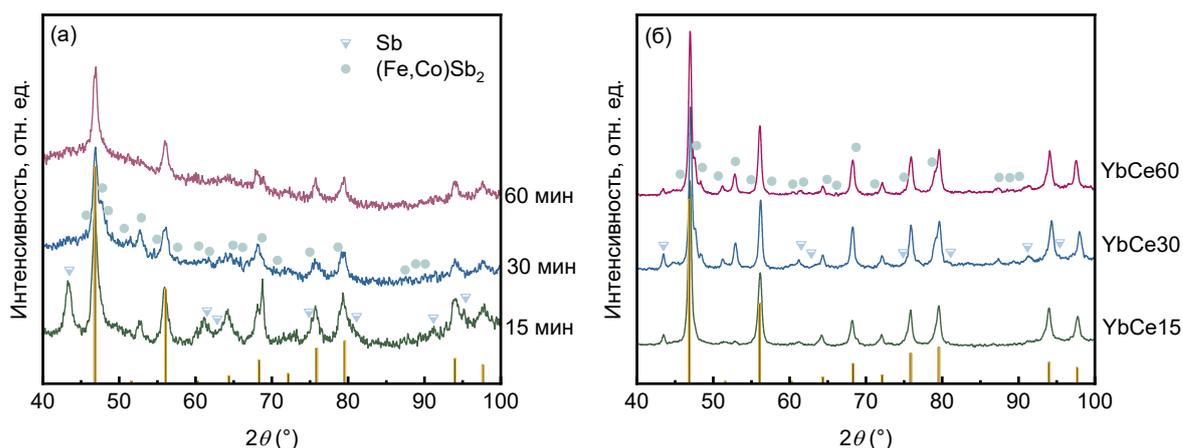


Рисунок 7 – Рентгеновские дифрактограммы при комнатной температуре порошков  $\text{Yb}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$  (а) после механохимического синтеза, проведенного в течение различного времени помола, (б) соответствующих образцов, спеченных из этих порошков методом ИПС. В кодах образцов цифры соответствуют различному времени помола в минутах

Порошки после 15 и 30 мин помола содержат вторичные фазы Sb и (Fe,Co)Sb<sub>2</sub>, причиной может быть недостаточное время синтеза, за которое происходит образование промежуточных фаз. Во время процесса ИПС скуттерудита после 60 мин МС (образец YbCe60) происходит частичный распад на вторичные термодинамически устойчивые фазы (Fe,Co)Sb<sub>2</sub> и Sb (Рисунок 7б) [22].

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. 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 [23]. При этом наблюдается непрерывное в ходе спекания фазообразование, а именно процесс реакционного искрового плазменного спекания (РИПС) [24]. По данным рентгеноструктурного анализа, в объемном образце YbCe15 в качестве вторичных фаз содержится 9 мас. % Sb и 6 мас. % (Fe, Co)Sb<sub>2</sub>, тогда как в порошке их количество составило 38 мас. % Sb и 24 мас. % (Fe, Co)Sb<sub>2</sub>. 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.

Согласно СЭМ-снимкам спеченных материалов подтверждено наличие областей с (Fe,Co)Sb<sub>2</sub> и Sb (рисунок 8).

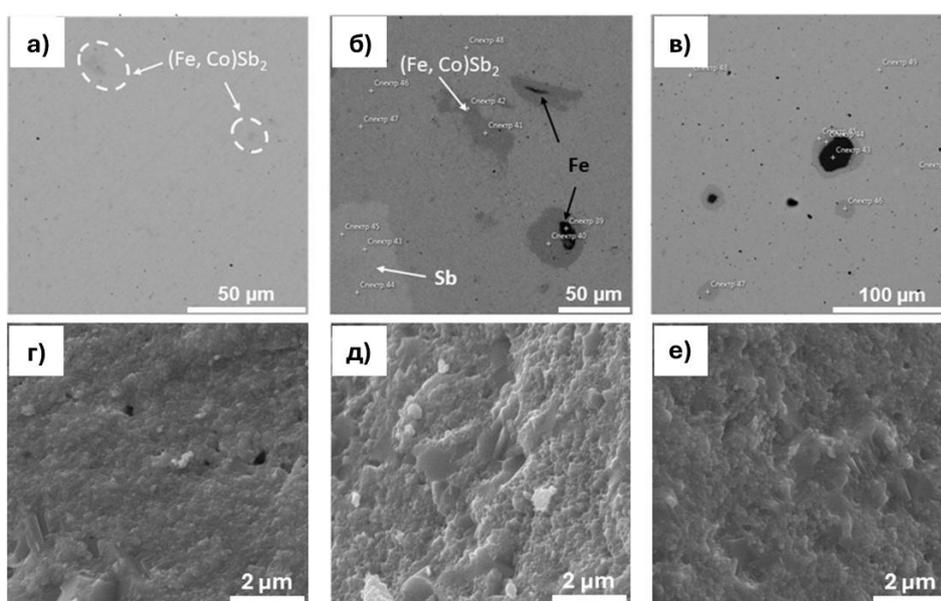


Рисунок 8 – СЭМ-изображения шлифов объемных образцов (а) YbCe15, (б) YbCe30, (в) YbCe60 и СЭМ-изображения поверхностей изломов (г) YbCe15, (д) YbCe30, (е) YbCe60

Образец YbCe15 (рисунок 8а) показывает небольшие области с включениями Sb и (Fe,Co)Sb<sub>2</sub>. Образец YbCe30 (рисунок 8б) имеет повышенное содержание вторичных фаз по сравнению с YbCe15, причем распределение по объему неравномерное, а частицы крупные. Также имеются области с чистым железом, вокруг которых располагается (Fe,Co)Sb<sub>2</sub>. В образце YbCe60 количество областей с железом увеличивается (рисунок 8в). Примечательно, что во всех случаях фаза (Fe,Co)Sb<sub>2</sub> располагается вокруг области с железом. Образцы YbCe30 и YbCe60 имеют более низкие значения коэффициента Зеебека и электропроводности (рисунок 9), что, вероятно, связано с повышенным содержанием вторичной фазы (Fe,Co)Sb<sub>2</sub>. В отличие от них, образец YbCe15 содержит меньше (Fe,Co)Sb<sub>2</sub> (6 мас.%) и больше Sb (9 мас.%), что положительно влияет на электропроводность. При высоких температурах все образцы имеют близкие значения электропроводности из-за доминирования рассеяния носителей заряда на колебаниях решетки.

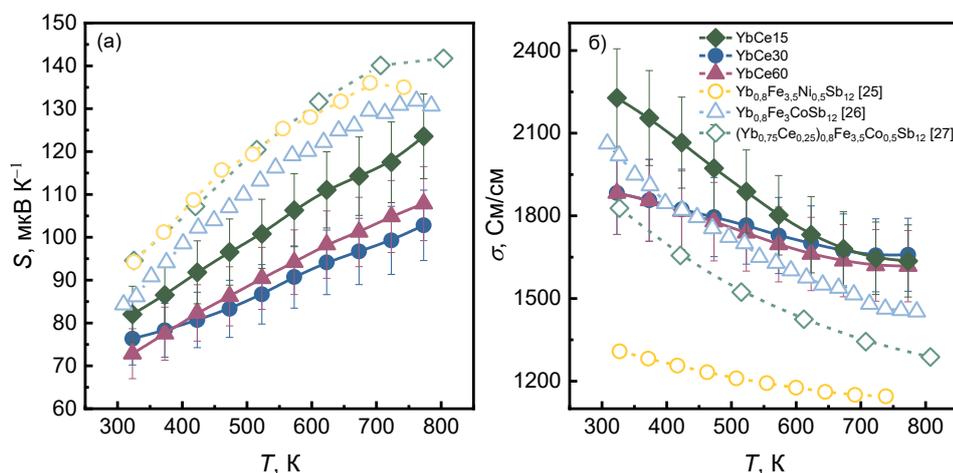


Рисунок 9 – Температурная зависимость (а) коэффициента Зеебека и (б) электропроводности скуттерудитов номинального состава Yb<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>Fe<sub>3,5</sub>Co<sub>0,5</sub>Sb<sub>12</sub>. Для сравнения приведены литературные данные [25-27]

Общая теплопроводность полученных образцов (рисунок 10а) увеличивается с ростом температуры. 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) [25]. Эффект биполярной теплопроводности присущ скуттерудитам  $p$ -типа из-за малой ширины запрещенной зоны.

Наибольшее значение  $zT = 0,62$  при 773 K показал образец YbCe15 (рисунок 10б). В этом образце наблюдается наименьшее содержание вторичных фаз, что в основном влияет на значения коэффициента Зеебека и электропроводности. Локальные перегревы во время

спекания, вызванные дополнительным теплом в ходе экзотермической реакции [24], приводят к разложению скуттерудита за счет испарения сурьмы с образованием фазы  $\text{FeSb}_2$  [28].

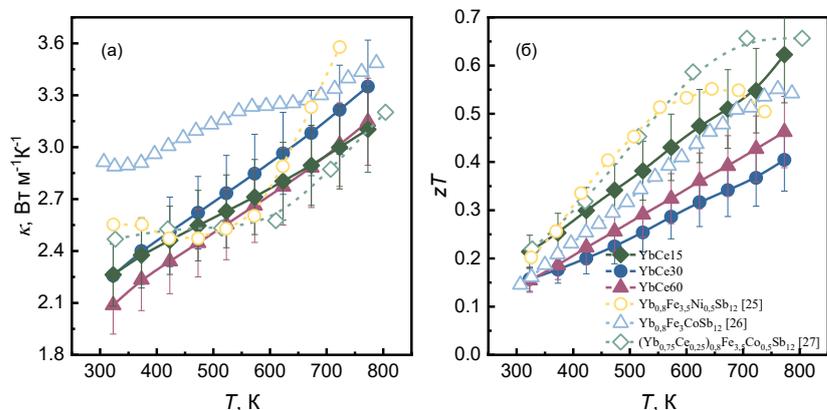


Рисунок 10 – Температурная зависимость (а) общей теплопроводности и (б) добротности скуттерудитов номинального состава  $\text{Yb}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ . Для сравнения приведены литературные данные [25–27] для образцов с подобным составом

Причиной образования вторичных фаз в случае образцов  $\text{YbCe30}$  и  $\text{YbCe60}$  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  $\text{YbCe15}$  сурьма, присутствующая в большом количестве в виде мелкодисперсного порошка, при локальном перегреве плавится, возникает эндотермический эффект и замедляется разложение основной фазы.

Кривые напряжения-деформации двухзаполненных скуттерудитов демонстрируют хрупкое разрушение без скачков деформации, связанное с крупными включениями (~50 мкм). Образец  $\text{YbCe15}$  показал максимальное напряжение разрушения 552 МПа. Микротвердость возрастала от 500 HV ( $\text{YbCe15}$ ) до 549 HV ( $\text{YbCe60}$ ). Увеличение трещиностойкости коррелирует с ростом доли вторичных фаз, повышающих энергоёмкость разрушения.

В **заключительной** части исследования представлены ключевые результаты, которые можно сформулировать следующим образом:

– Метод механохимического синтеза позволил получить порошки заполненных скуттерудитов состава  $\text{LnFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Yb}$ ) 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  $(\text{Fe},\text{Co})\text{Sb}_2$  и  $\text{Sb}$  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 обоих сериях наблюдаются повышенные значения электропроводности и сниженные значения коэффициента Зеебека относительно литературных аналогов: наличие Sb и (Fe,Co)Sb<sub>2</sub> 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 ~0,5 эВ, увеличивающейся до ~0,7 эВ без учета спиновых эффектов. Уменьшение эффективной массы носителей заряда с ростом содержания Co коррелирует с гибридизацией 3d-орбиталей Fe и 5p-орбиталей Sb, обуславливающей высокий коэффициент Зеебека. Однако экспериментальные данные демонстрируют противоречия, вызванные влиянием вторичных фаз (Fe,Co)Sb<sub>2</sub>, 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 инжекции/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.

## Публикации автора по теме работы

[A1] Chernyshova E., Voronin A., Moskovskikh D., Sviridova T., Yushchuk V., Khovaylo V. 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. – Т. 50. – №. 24. – С. 55201-55207.

[A2] Chernyshova E., Shcherbakova K., Argunov E., Bochkanov F., Kuznetsov Y., Dorokhin M., Khovaylo V. 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. – Т. 125. – №. 15. – P. 125.

[A3] Chernyshova, E., Shcherbakova, K., Moiseenkov, I., Ten, D., Yushchuk, V., Tokar, A., Argunov E., Komissarov A., Su X., Khovaylo, V. 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. – Т. 392. – С. 138538.

[A4] Чернышова Евгения Валерьевна, Новицкий Андрей Павлович, Воронин Андрей Игоревич Секрет производства (Ноу-Хау) «Способ получения объемного термоэлектрического материала на основе  $\text{Ln}(\text{Fe},\text{Co})_4\text{Sb}_{12}$ », № 09-731-2022 ОИС.

[A5] Сверхбыстрое получение термоэлектрических материалов на основе скуттерудитов р-типа проводимости / Чернышова Е.В., Новицкий А.П., Сергиенко И.А., Аргунов Е.В., Воронин А.И., Ховайло В.В. // *Инновационные материалы и технологии*, – 2023.

[A6] 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, – 2021.

[A7] Fabrication of filled p-type skutterudites using an up-scaled mechanochemical synthesis / Evgenia Chernyshova, Illia Serhiienko, Andrei Novitskii, Evgeny Kolesnikov, Andrei Voronin, Vladimir Khovaylo // *Virtual conference on Thermoelectric – VCT2021*. – 2021.

[A8] Phase transformation in p-type skutterudites during mechanochemical synthesis and spark plasma sintering / Evgeniya Chernyshova, Andrei Novitskii, Illia Serhiienko, Efim Argunov, Andrei Voronin, Vladimir Khovaylo // *Virtual conference on Thermoelectric – VCT2022*. – 2022.

[A9] Механохимический синтез заполненных скуттерудитов р-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, – 2022.

[A10] 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, – 2022.

[A11] Зависимость микротвердости от температуры спекания скуттерудитов p-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». – 2023.

[A12] 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). – 2024.

## Список литературы

1. Srinivasan B. et al. Realizing a stable high thermoelectric  $zT \sim 2$  over a broad temperature range in  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Sb}_y\text{Te}$  via band engineering and hybrid flash-SPS processing // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2019. – V. 6. – №. 1. – P. 63.
2. Nolas G. S., Slack G. A., Schujman S. B. Semiconductor clathrates: A phonon glass electron crystal material with potential for thermoelectric applications // *Semiconductors and semimetals*. – Elsevier, 2001. – V. 69. – P. 255.
3. Ge Y. et al. Optimal design of a segmented thermoelectric generator based on three-dimensional numerical simulation and multi-objective genetic algorithm // *Energy*. – 2018. – V. 147. – P. 1060.
4. 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.
5. Zhao C., Wang M., Liu Z. Research progress on preparation methods of skutterudites // *Inorganics*. – 2022. – V. 10. – №. 8. – P. 106.
6. Nolas G. S., Slack G. A., Schujman S. B. Semiconductor clathrates: A phonon glass electron crystal material with potential for thermoelectric applications // *Semiconductors and semimetals*. – Elsevier, 2001. – V. 69. – P. 255.
7. Singh D. J., Mazin I. I. Calculated thermoelectric properties of La-filled skutterudites // *Physical Review B*. – 1997. – V. 56. – №. 4. – P. R1650.

8. Sivaprahasam D. 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.
9. Bahk J. H., Shakouri A. 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.
10. Snyder G. J. et al. Weighted mobility // *Advanced Materials*. – 2020. – V. 32. – №. 25. – P. 2001537.
11. Rogl G., Rogl P. Mechanical properties of skutterudites // *Science of Advanced Materials*. – 2011. – V. 3. – №. 4. – P. 517.
12. Du Q. et al. Vacancy defect control of colossal thermopower in  $\text{FeSb}_2$  // *npj Quantum Materials*. – 2021. – V. 6. – №. 1. – P. 13.
13. Brostigen G., Kjekshus A. Compounds with the marcasite type crystal structure // *Acta Chem. Scand.* – 1970. – V. 24. – №. 6.
14. Van Du N. et al. Induced nonstoichiometric effects of Sb in p-type skutterudite thermoelectrics // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 960. – P. 170591.
15. Alboni P. N. 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.
16. Yang L., Wu J. S., Zhang L. T. 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.
17. Salemi M. et al. Chemical synthesis of iron antimonide ( $\text{FeSb}_2$ ) and its thermoelectric properties // *Inorganic chemistry*. – 2016. – V. 55. – №. 4. – P. 1831.
18. Sanchela A. V., Thakur A. D., Tomy C. V. Enhancement in thermoelectric properties of  $\text{FeSb}_2$  by Sb site deficiency // *Journal of Materiomics*. – 2015. – V. 1. – №. 3. – P. 205.
19. Katsuyama S. et al. Thermoelectric properties of  $\text{CoSb}_3$  with dispersed  $\text{FeSb}_2$  particles // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – V. 88. – №. 6. – P. 3484.
20. Bao S. et al. Preparation and thermoelectric properties of La filled skutterudites by mechanical alloying and hot pressing // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60. – №. 16. – P. 2029.
21. Bao S. 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.
22. Råsander M., Bergqvist L., Delin A. Electronic structure and lattice dynamics in the  $\text{FeSb}_3$  skutterudite from density functional theory // *Physical Review B*. – 2015. – V. 91. – №. 1. – P. 014303.

23. Baláž P. et al. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – №. 18. – P. 7571-7637.
24. Mukasyan A. S. et al. Reactive spark plasma sintering of exothermic systems: A critical review // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48. – №. 3. – P. 2988.
25. Cho J. Y. 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.
26. Zhou C. et al. Thermoelectric Properties of p-type Yb Filled Skutterudite  $\text{Yb}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  // *APS March Meeting Abstracts*. – 2011. – V. 2011. – P. L20.008.
27. Choi D. Y., Cha Y. E., Kim I. H. 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 // *Korean Journal of Metals and Materials*. – 2018. – V. 56. – №. 11. – P. 822.
28. Yu J. 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.