

НАУЧНЫЙ ОБЗОР

УДК 546

СОЗДАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Андрей Владимирович Шевельков, Алексей Олегович Полевик

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра неорганической химии

Автор, ответственный за переписку: Андрей Владимирович Шевельков, shev@inorg.chem.msu.ru

Аннотация. Разработка эффективных и экологически чистых термоэлектрических материалов для среднетемпературных применений (в диапазоне 200–500 °С) в значительной степени обусловлена стремлением к созданию устройств для экономии электроэнергии, в частности, для преобразования отработанного или потерянного тепла в электрический ток. В настоящем обзоре рассматривается эволюция термоэлектрических материалов от начальных подходов академика А.Ф. Иоффе к современным идеям на примере конкретных веществ, включающих различные халькогениды, пниктиды и интерметаллические соединения. Особое внимание уделяется использованию новых концепций для разработки термоэлектрических материалов из недорогих и экологически безопасных веществ для среднетемпературных применений, в первую очередь, в автомобильной промышленности.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, халькогениды, пниктиды, интерметаллические соединения

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-6-443-460

Финансирование. Работа поддержана Минобрнауки РФ (проект № 075-15-2021-1353).

Для цитирования: Шевельков А.В., Полевик А.О. Создание термоэлектрических материалов для среднетемпературных применений: состояние и перспективы // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 6. С. 443–460.

SCIENTIFIC REVIEW

DEVELOPMENT OF THERMOELECTRIC MATERIALS FOR MID-TEMPERATURE APPLICATIONS: CURRENT STATE AND PROSPECTS

Andrei V. Shevelkov, Alexey O. Polevik

Departments of Chemistry, Lomonosov Moscow State University

Corresponding author: Andrei V. Shevelkov, shev@inorg.chem.msu.ru

Abstract. The development of efficient and environmentally friendly thermoelectric materials for mid-temperature applications, in the range of 200–500 °C, follows the necessity to create devices for saving electricity, in particular, for converting waste heat into electric power. This review surveys the evolution of thermoelectric materials from the initial approaches of Abram Ioffe to modern ideas using the examples of various substances including chalcogenides, pnictides, and intermetallic compounds. Special

attention is paid to the implementation of new concepts for the development of thermoelectric materials from inexpensive and environmentally friendly substances for mid-temperature applications, primarily in the automotive industry.

Keywords: thermoelectric materials; chalcogenides, pnictides, intermetallics

Financial Support. This work is supported by the Ministry for Science and Higher Education of Russian Federation, grant No. 075-15-2021-1353.

For citation: Shevelkov A.V., Polevik A.O. Development of Thermoelectric Materials for Mid-temperature Applications: Current State and Prospects // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 6. S. 443–460.

1. Введение

Три четверти века прошло с тех пор, как академик А.В. Иоффе разработал общие принципы создания термоэлектрических материалов, основанные на использовании узкозонных полупроводников, состоящих из атомов тяжелых химических элементов [1]. Так появились и вошли в практику термоэлектрические материалы на основе теллуридов висмута и свинца. Дальнейший прогресс в этой области был связан с нахождением оптимальных допирующих агентов, определением их концентрации, а также выявлением методов получения материалов. На настоящий момент около 95% всех термоэлектрических устройств используют теллурид висмута. Его легирование сурьмой и селеном ведет к формированию полупроводников *p*-типа и *n*-типа соответственно. Их объединение в пары позволяет создать термоэлектрические модули, из которых собираются устройства разного размера и разной формы. Свыше 90% термоэлектрических устройств применяют для активного охлаждения, и лишь менее 10% служат генераторами электрического тока.

Основные ограничения при использовании материалов на основе теллурида висмута связаны с тем, что область рабочих температур, где их действие эффективно, лимитирована диапазоном 0–200 °С. При более низкой температуре не работает ни один термоэлектрический материал, кроме очень сложного в приготовлении и склонного к окислению CsBi_4Te_6 [2], а вот выше 200 °С неплохую эффективность, но меньшую по сравнению с материалами на основе Bi_2Te_3 , демонстрируют материалы на основе теллурида свинца [3]. Однако их применение существенно ограничено высокой токсичностью свинца и его соединений.

В современном мире возникла необходимость разработки эффективных термоэлектрических материалов для среднетемпературного применения (в диапазоне 200–500 °С). Это мож-

но объяснить стремлением к созданию устройств для экономии электроэнергии, в частности для преобразования отработанного или потерянного тепла в электрический ток. Такие устройства, например, могли бы экономить до 30% топлива автомобиля. Однако для нужд автомобильной промышленности требуется соблюдение двух условий – материал должен состоять из дешевых химических элементов и не содержать токсичных ингредиентов. В этой связи теллурид свинца следует признать непригодным, поскольку свинец токсичен, а теллур очень редок и поэтому дорог. Кроме того, термоэлектрический материал должен быть химически и термически устойчив, чтобы срок работы термоэлектрического устройства был не меньше срока службы автомобиля.

Разработка новых термоэлектрических материалов началась в середине 90-х годов прошлого века, когда профессор политехнического института Ренселера Глен Слэк выдвинул концепцию «Фононное стекло – электронный кристалл», согласно которой эффективными термоэлектрическими материалами могут быть вещества, в которых в результате пространственного разделения подструктур эффективно проводится электрический ток и плохо проводится тепло [4]. Сегодня, следуя этой концепции, исследуются различные классы неорганических соединений, а также выдвигаются новые идеи по созданию эффективного термоэлектрического материала. В настоящей работе предлагается обсуждение основных направлений создания термоэлектрических материалов – от классических подходов до новых концепций, при этом основное внимание будет уделено соединениям нетоксичным и состоящим из дешевых компонентов. В большой степени эта статья, не являясь обычным обзором, ориентирована на анализ перспектив создания эффективных материалов нового поколения и отражает мнение авторов, вовлеченных в такие исследования.

2. От физических основ к коммерческим термоэлектрическим материалам

В основе работы термоэлектрических материалов лежат два эффекта, открытые в первой половине XIX в. Первый называется законом Зеебека и связывает градиент температуры ΔT с разностью потенциалов ΔV :

$$\Delta V = S \Delta T,$$

где коэффициент пропорциональности S называется коэффициентом Зеебека. Зеебек определил, что в замкнутой цепи, состоящей из неодинаковых проводников, возникнет электродвижущая сила, пропорциональная разности температур двух контактов. Эффект Пельтье, по сути, имеет ту же природу, но описывает обратное явление – возникновение разности температур при пропускании электрического тока через замкнутую цепь разнородных проводников. На рис. 1 схематично представлены два варианта работы термоэлектрического элемента. На рисунке 1, *а* показано, что при пропускании тока по направлению от *n*-проводника к *p*-проводнику носители заряда движутся согласованно в одном направлении, унося тепло прочь от рабочего контакта, что приводит к его активному охлаждению. Рис. 1, *б* иллюстрирует противоположный процесс согласованного движения носителей заряда под действием градиента температур, приводящего к генерации электрического тока. Для создания термоэлектрических устройств такие элементы соединяются в батареи – последовательно (по электропроводности) и параллельно (по теплопроводности).

Термоэлектрические устройства не содержат летучих компонентов или движущихся частей,

поэтому не требуют сервиса и очень долговечны, срок их работы обычно превышает время жизни автомобиля. При таком очевидном удобстве их единственный серьезный недостаток заключается в низкой эффективности. Большинство устройств, основанных на теллуриде висмута, демонстрируют КПД не выше 7%, что связано с такой характеристикой, как термоэлектрическая добротность материала. Она выражается безразмерным коэффициентом ZT , который прямо пропорционален температуре T , удельной электропроводности σ и квадрату коэффициента Зеебека S , но обратно пропорционален теплопроводности κ :

$$ZT = \sigma T S^2 \kappa^{-1}.$$

Очевидно, что эффективный термоэлектрический материал должен хорошо проводить электрический ток, но при этом быть полупроводником, чтобы избежать низкого коэффициента Зеебека из-за смешанной электронно-дырочной проводимости, присущей металлам, а также демонстрировать низкую теплопроводность, препятствующую выравниванию температур между контактами. Такая совокупность свойств нетипична для большинства химических соединений. Действительно, хорошие проводники электричества имеют тенденцию хорошо проводить тепло. Первоначальное решение задачи, предложенное А.Ф. Иоффе было основано на том, что узкозонные проводники показывают неплохую проводимость с доминированием одного типа носителей заряда, а если они созданы из тяжелых химических элементов, то атомные колебания приводят к рассеянию несущих тепло фононов и снижают теплопроводность. Из таких соображений

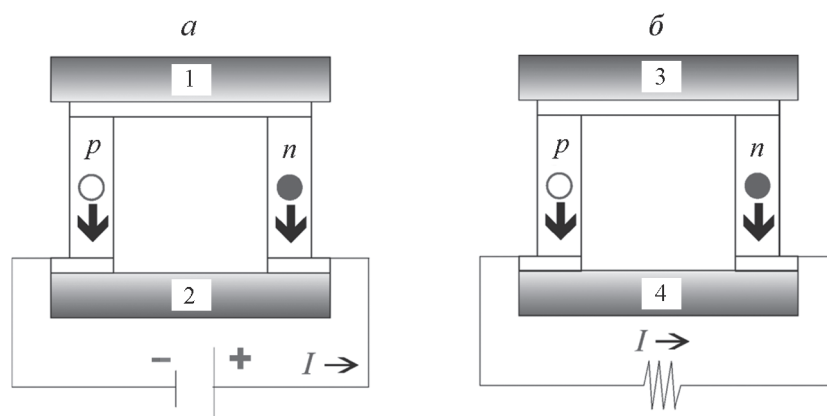


Рис. 1. Схема термоэлектрического модуля: *а* – для активного охлаждения, *б* – для генерации электрического тока (1 – активное охлаждение, 2 – отвод тепла, 3 – горячий контакт, 4 – холодный контакт)

и возникли термоэлектрические материалы на основе теллуридов висмута и свинца.

Максимальная термоэлектрическая добротность коммерческих материалов (ZT) на основе теллурида висмута составляет 0,96–0,98 при 60–120 °С и плавно снижается ниже и выше этих значений температуры. Такие свойства обеспечивают возможность разнообразного применения Bi_2Te_3 в различных охлаждающих термоэлектрических устройствах, производимых промышленностью многих стран. Однако использование теллурида висмута в материалах для генерации электрического тока ограничено из-за низкой эффективности создаваемых устройств. Если оставить за рамками исторические примеры (необитаемые космические аппараты, где источником тепла служил диоксид плутония), то практически единственным объектом применения генераторов электрического тока останутся системы удаленного контроля данных, так называемые SCADA (Supervisory Control and Data Acquisition), которые устанавливаются в местах, где отсутствует доступ к электросетям, например, в условиях Крайнего Севера или пустынь.

Известны работы, в которых термоэлектрическая добротность допированного теллурида висмута повышается путем наноструктурирования. И хотя исследования последних лет показывают, что значение ZT наноструктурированных материалов на основе Bi_2Te_3 могут достигать ~1,4 [5, 6], а для гетероструктур – даже 2,4 [7], долговечность таких материалов вызывает сомнения из-за агрегации наночастиц в процессе эксплуатации при повышенной температуре.

Сочетание низкой эффективности материалов для генерации тока на основе теллурида висмута и потребностей автомобильной промышленности в термоэлектрических преобразователях отработанного тепла в электрический ток привело к интенсивному поиску новых термоэлектрических материалов, работающих в диапазоне 200–500 °С.

3. Основные семейства термоэлектрических материалов для среднетемпературных применений

3.1. Скуттерудиты и клатраты

В середине 90-х годов прошлого века ученые, следуя отмеченной выше идее Слэка о фононном стекле – электронном кристалле, начали систематические исследования веществ, кристаллическая структура которых содержала отдельные атомы или молекулы, находящиеся в полостях

ковалентно-связанного каркаса, но не имеющие с ним орбитального взаимодействия. Справедливо ожидалось, что ковалентно связанный каркас обеспечит эффективный транспорт носителей заряда, а псевдолокализованные колебания гостевых атомов, рассогласованные с колебаниями каркаса, вызовут рассеяние фононов, приводящее к снижению теплопроводности, но не влияющие на электропроводность. Изначально представлялось, что, подбирая концентрацию и природу допирующих агентов, а также регулируя пространственное соответствие полости каркаса и размера колеблющихся атомов, можно будет независимо оптимизировать транспорт носителей заряда и транспорт тепла. И хотя оказалось, что полностью независимая оптимизация невозможна, концепция Слэка помогла разработать несколько семейств термоэлектрических материалов с высокой добротностью, среди которых выделяются наполненные скуттерудиты и полупроводниковые клатраты.

Минерал скуттерудит описывается простейшей формулой CoAs_3 . Его кристаллическая структура (рис. 2, а) представляет собой каркас, образованный прямоугольниками As_4 , связанными через октаэдрически координированные атомы кобальта. В каркасе имеется большая полость, свободная в природном минерале. Однако в условиях лабораторного синтеза эту полость можно частично или полностью заселить крупными катионами, например, In^+ , Ba^{2+} или La^{3+} , что соответствует формуле $\text{A}_{1-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (рис. 2, б). Такие катионы характеризуются большими параметрами атомного смещения, указывающими на колебания большой амплитуды. Значимость колебаний крупных катионов видна из сравнения термоэлектрической добротности CoSb_3 ($ZT = 0,2$) и $\text{Yb}_{0,35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($ZT = 1,2$) [8]. Перспективы практического применения этих материалов не так очевидны, поскольку иттербий дорог, а кобальт токсичен, однако подтверждение концепции Слэка несомненно. Показано, что иттербий можно полностью заместить другими, более дешевыми РЗМ, включая лантан и церий, однако при этом термоэлектрическая добротность неизбежно падает до величин порядка $ZT = 0,7\text{--}0,8$ [9].

Родственное скуттерудитам семейство термоэлектрических материалов – полупроводниковые клатраты. Их кристаллическая структура повторяет строение клатратов – газовых гидратов. В них можно выделить ковалентно связанные каркасы, в пустотах которых находятся

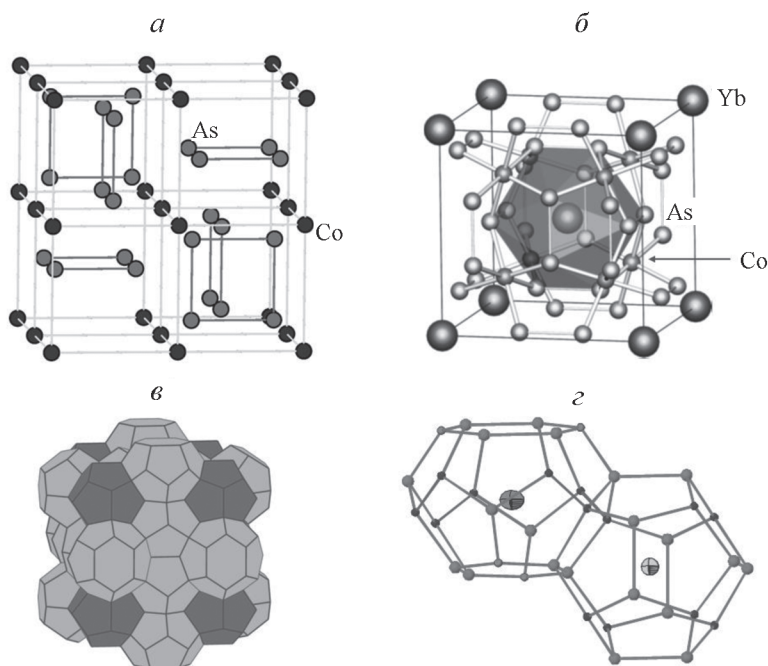


Рис. 2. Кристаллические структуры скуттерудита CoAs_3 (а) и наполненного скуттерудита $\text{YbCo}_4\text{As}_{12}$ (б); полиэдрическое представление структуры клатрата-I (в), подвижные гостевые атомы, показанные в виде эллипсоидов, в полостях структуры клатрата-I (г)

крупные ионы, не имеющие орбитального взаимодействия с атомами, входящими в каркас (рис. 2, в, г). При этом каркас состоит из атомов непереходных элементов, формирующих четыре тетраэдрически направленные связи, а в полостях каркаса располагаются крупные катионы, такие как K^+ и Sr^{2+} , или анионы, например I^- , в зависимости от заряда самого каркаса [10]. С формальной точки зрения электронная структура клатратов подчиняется правилам Цинтля – Клемма, на основании которых возможно направленное изменение свойств путем гетероатомных замещений. Особенности размещения и колебаний атомов в полостях каркаса могут приводить к очень низким значениям теплопроводности. Например, $\kappa = 0,6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ для $\text{Ba}_8\text{Au}_{30}\text{P}_{16}$ [11] и $\kappa = 0,5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ для $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,2}\text{I}_4\text{Br}_4$ [12], что приблизительно в два раза ниже, чем для допированного теллурида висмута. При соответствующей оптимизации свойств для некоторых представителей семейства полупроводниковых клатратов достигается высокая термоэлектрическая добротность: $ZT = 1,45$ для $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$, легированного медью, и $ZT = 1,0$ для $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ с неупорядоченным расположением атомов германия и галлия в клатратном каркасе [13, 14]. Важно, что эти значения достигаются при температуре около 300°C , что

соответствует требуемому температурному диапазону для создания термоэлектрических генераторов для автомобильной промышленности.

3.2. Интерметаллиды

Среди бесчисленного множества интерметаллических соединений выделяются несколько семейств, демонстрирующих перспективные термоэлектрические свойства. В первую очередь, это половинные сплавы Гейслера, кристаллизующиеся в гранецентрированной кубической ячейке и изоструктурные MgAgAs [15]. В этой кристаллической структуре можно выделить ковалентно связанный тетраэдрический каркас из атомов серебра и мышьяка, имеющий структуру сфалерита, где атомы магния встраиваются между тетраэдрами таким образом, что их координационным полиэдром становится куб (рис. 3, а). Сегодня известно около 400 представителей этого семейства, и многие демонстрируют нетипичные для интерметаллидов полупроводниковые свойства [16, 17]. Это происходит в том случае, когда число валентных электронов на формулу равно 18, как например в TiCoSb , что следует из электронной структуры этих соединений [18]. Важно, что полупроводниковый тип проводимости сохраняется при минимальных отклонениях от

18-электронной системы. Это позволяет оптимизировать транспорт носителей заряда легированием, а если легирующий атом существенно отличается по массе от основного структурного ингредиента, то возникает условие снижения теплопроводности. В совокупности это приводит к высоким значениям термоэлектрической добротности некоторых представителей полупроводниковых сплавов Гейслера. Так, замещение гафния на титан и цирконий, а сурьмы на олово в HfCoSb позволяет достичь $ZT = 1,4$ при 690°C [19]. Еще большее значение $ZT = 1,5$, но при более высокой температуре 927°C достигается в результате частичной замены ниобия на цирконий или гафний в FeNbSb [20]. Приведенные результаты показывают, что половинные сплавы Гейслера могут быть эффективными термоэлектрическими материалами, но пригодными для высокотемпературных применений, например для преобразования теплового солнечного излучения в электрический ток, где значения рабочей температуры лежат в диапазоне $600\text{--}900^\circ\text{C}$.

В требуемом температурном диапазоне ($200\text{--}500^\circ\text{C}$) «работают» некоторые другие интерметаллические соединения. К примеру, антимонид цинка в β -модификации демонстрирует $ZT = 1,4$ при 400°C благодаря, в первую очередь, очень низкой теплопроводности, обусловленной разупорядоченным расположением в кристаллической решетке малой части ($\sim 5\%$) атомов цинка. Эти атомы цинка вносят вклад в формирование состояний вблизи уровня Ферми, существенно повышая коэффициент Зеебека и электропроводность [21].

Другой антимонид, демонстрирующий привлекательную термоэлектрическую добротность, – Mg_3Sb_2 . Строго говоря, высокие значения ZT достигаются только либо при замене части сурьмы на свинец и дополнительном легировании теллуром, либо путем замены части сурьмы на висмут и создании вакансий в позициях p -металла. В этом случае в температурном диапазоне $350\text{--}500^\circ\text{C}$ ZT достигает 1,5 для свинец-содержащих образцов и 1,8 при 500°C для висмут-содержащих образцов [22]. Проблема практического использования материалов на основе антимонида магния связана с большими сложностями, возникающими при синтезе, а также заметной деградацией материала в процессе работы, что, вероятно, связано с высокой реакционной способностью магния в этом соединении. Кроме того, следует отметить, что термоэлектрические материалы на основе антимонида магния всегда имеют проводимость

n -типа, поэтому для создания термоэлектрического элемента рассматривается сочетание с p -проводником на основе теллурида висмута. С учетом низкой рабочей температуры последнего использование такой p - n -пары для генерации тока в автомобилях вряд ли возможно.

В качестве потенциальных термоэлектрических материалов также рассматривают полярные интерметаллиды, сочетающие d - и p -металлы и демонстрирующие полупроводниковый тип проводимости. Таковые встречаются среди фаз Новотного (Nowotny chimney ladder phases), образованных из переходных металлов 4–9 групп Периодической системы и металлов или металлоидов p -блока. Они кристаллизуются в нескольких структурных типах, но имеют общие структурные особенности, заключающиеся в том, что атомы d -металла формируют четырехшаговую спираль, образующую канал с квадратным основанием в проекции, внутри которого размещаются атомы p -элемента, формирующие спирали различного периода повторяемости, зависящего от соотношения d -металл/ p -металл (рис. 3, б–г) [23]. Электронная структура фаз Новотного такова, что при концентрации валентных электронов (КВЭ), равной 14, энергетическая щель в плотности состояний разделяет полностью заселенную валентную зону и вакантную зону проводимости, вызывая неметаллические свойства [24]. Для фаз Новотного с полупроводниковым типом проводимости обнаружены перспективные термоэлектрические свойства. Например, интерметаллид RuGa_2 демонстрирует максимум $ZT = 0,58$ при 500°C [25]. Другой пример – силицид марганца Mn_4Si_7 , для которого установлено $ZT = 0,4$ при 550°C [26], причем в его свойствах сочетаются относительно высокая теплопроводность ($\kappa = 2,2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) и необычайно высокая для неметалла удельная электропроводность ($660 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$). Частичная замена марганца на рений позволяет немного снизить теплопроводность и увеличить коэффициент Зеебека при небольшом падении электропроводности, что в результате приводит к повышению термоэлектрической добротности до $ZT = 0,6$ [27]. Исследования фаз Новотного продолжают с надеждой выйти на уровень $ZT > 1$, поскольку многие представители этого семейства интерметаллических соединений привлекательны как потенциальные термоэлектрические материалы, так как состоят из дешевых и нетоксичных элементов, а также легко синтезируются и чрезвычайно устойчивы химически и термически.

Еще одно семейство интерметаллических соединений, исследуемое в качестве перспективных термоэлектрических материалов, это фазы структурного типа IrIn_3 (рис. 3, δ , e). Их сходство с фазами Новотного выражается в том, что при определенной концентрации валентных электронов (КВЭ) возникают полупроводниковые свойства – для фаз семейства IrIn_3 это значение концентрации равно 17 [28–30]. Отличительной чертой этих фаз является сохранение неметаллических свойств при значительном отклонении от КВЭ = 17. Было установлено, что полупроводниковые свойства сохраняются в диапазоне КВЭ от 16,9 до 17,05, что создает условия для оптимизации свойств путем изменения состава в довольно широких пределах [31, 32]. Однако существуют и ограничения, связанные с тем, что фазы семейств IrIn_3 образуются только металлами 8-й и 9-й групп Периодической системы, причем единственным известным исключением стало производное рения ReGa_2Ge [33]. В результате исследования свойств соединений структурного типа IrIn_3 установлено, что наилучшую термоэлектрическую добротность демонстрируют материалы на основе RuIn_3 . Недопированный RuIn_3 является полупроводником p -типа с невысокой добротностью $ZT = 0,07$, но при допировании цинком термоэлектрическая добротность возрастает до $ZT = 0,76$ при 345°C , тогда как допирование оловом приво-

дит к n -полупроводнику с $ZT = 0,17$ при 400°C [34, 35]. Однако рутений дорог, тогда как термоэлектрическая добротность соединений этого типа, основанных на железе, несколько ниже и не превышает $ZT = 0,21$ (465°C) для FeGa_3 с частичным замещением галлия на цинк [36].

3.3. Сложные сульфиды меди

Обнаружение перспективных термоэлектрических свойств у простых сульфидов меди положило начало исследованиям различных семейств синтетических аналогов медь-сульфидных минералов. К преимуществам таких соединений относятся высокая распространенность и низкие токсичность и стоимость входящих в их состав элементов, поэтому материалы на их основе могут быть перспективными с точки зрения дальнейших промышленных разработок [37]. Базовым структурным блоком сульфидов меди являются тетраэдры CuS_4 , связанные между собой через вершины или ребра (рис. 4). При переходе от простых сульфидов к сложным в тетраэдрическое окружение атомов серы попадают и другие металлы, и в некоторых случаях возникают позиции с другим окружением, например тригональным или октаэдрическим (рис. 4, δ – δ).

Соединения на основе халькозина Cu_{2-x}S (рис. 4, a) демонстрируют высокие значения термоэлектрической добротности в среднетемпературной

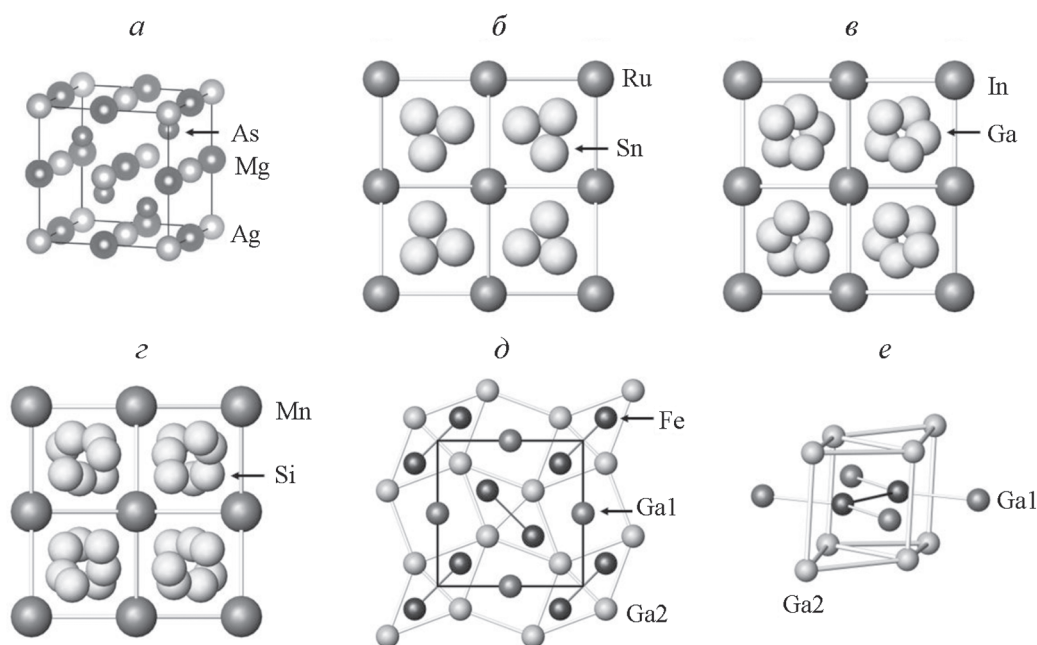


Рис. 3. Кристаллические структуры интерметаллидов: a – MgAgAs ; фазы Новотного, b – Ru_2Sn_3 , c – In_3Ga_5 , d – Mn_4Si_7 , структура FeGa_3 , e – проекция на плоскость $[001]$, e – окружение гантели Fe–Fe атомами галлия

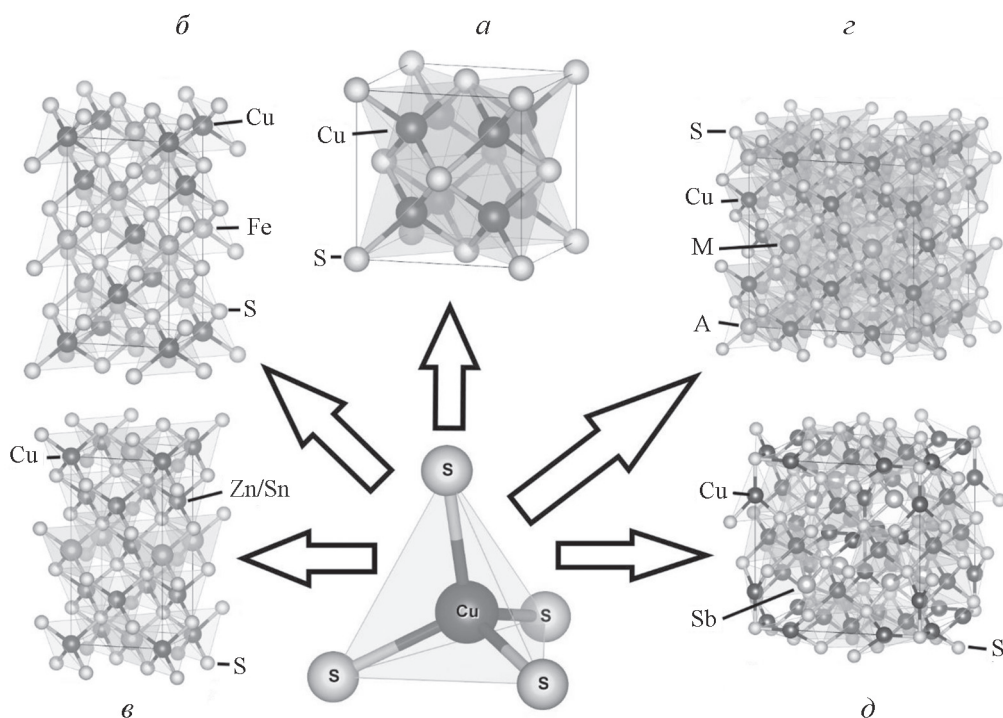


Рис. 4. Разнообразие структур синтетических аналогов медь-сульфидных минералов, рассматриваемых в качестве термоэлектрических материалов [38–42]: а – халькозин (Cu_{2-x}S), б – халькопирит (CuFeS_2), в – кестерит ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), з – колузит ($\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{E}_6\text{S}_{32}$), д – тетраэдрит ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) (A = V, Nb, Ta; M = Ge, Sn)

области ($ZT = 1,2$ при $T = 500^\circ\text{C}$ для $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$). Высокая подвижность ионов меди в халькозине способствует как хорошей электропроводности, так и эффективному рассеянию тепла на фонах, что приводит к низким значениям теплопроводности ($\kappa < 0,6 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) [43]. Существенным недостатком таких соединений является высокая степень деградации при использовании, вызванная как необратимой миграцией ионов меди, так и наличием двух фазовых переходов в температурном диапазоне $100\text{--}450^\circ\text{C}$ [44, 45]. Борьба с миграцией как путем допирования, так и путем создания нанокомпозитов позволяет частично ее подавить, однако не оказывает существенного влияния на фазовые переходы [46, 47].

Миграция ионов меди подавляется в соединениях, где эти ионы чередуются с ионами других переходных и непереходных металлов. В таких случаях материалы на основе сложных сульфидов меди сохраняют стабильность при использовании. Однако в отсутствие других механизмов снижения теплопроводности в таких соединениях невозможно добиться значения $ZT > 1$. Например, теплопроводность соединений на основе халькопирита CuFeS_2 и кесте-

рита $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (рис. 4, б, в) составляет порядка $3\text{--}5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ что, несмотря на широкие возможности воздействия на фактор мощности с помощью варьирования катионного состава, позволяет достичь лишь $ZT = 0,5$ при 400°C [48].

Снижение теплопроводности в сложных сульфидах может происходить за счет наличия в структуре относительно свободно колеблющихся атомов. Так, например, в соединениях на основе тетраэдрита $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (рис. 4, д) было обнаружено, что атом меди, находящийся в тригональном окружении атомов серы, может колебаться в направлении атомов сурьмы перпендикулярно плоскости, в которой расположены атомы серы (рис. 5) [49], благодаря чему теплопроводность незамещенного тетраэдрита не превышает $1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, а термоэлектрическая добротность достигает $ZT = 0,76$ при 350°C [50]. Незамещенный тетраэдрит является металлическим проводником с преобладанием дырок как носителей заряда, поэтому для оптимизации фактора мощности в тетраэдритах понижают концентрацию дырок путем частичных замещений меди на другие переходные металлы [51]. Такие замещения положительно влияют и на теплопроводность, понижая ее до рекордных значений

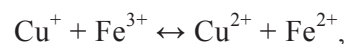
порядка $0,2-0,3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Наибольший коэффициент термоэлектрической добротности $ZT = 1,13$ был достигнут для тетраэдрита с марганцем состава $\text{Cu}_{11}\text{Mn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ при температуре 300°C .

Наиболее активно в последние годы изучаются соединения на основе минерала колюзита $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{E}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$). Высоких значений ZT в колюзитах удается достичь благодаря сложным взаимодействиям между атомами меди и других металлов, а также благодаря низкой теплопроводности, обусловленной большим числом позиций различных металлов, а также возможными антисайтными дефектами [53].

Условия синтеза колюзитов влияют на степень упорядоченности катионов в структуре, что отражается на их термоэлектрических свойствах. Так, добротность (ZT) образца состава $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, полученного с использованием искрового плазменного спекания при 600°C , составляет лишь $0,2$ при 400°C , тогда как добротность образца, полученного по аналогичной методике при 750°C , достигает $1,0$ при 400°C . Такое различие в добротности связано с наличием в «высокотемпературном» образце антисайтных дефектов Sn/V

и Sn/Cu , в связи с чем его теплопроводность понижается до $0,2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [54].

Замещение меди в колюзите на переходные металлы, как правило, не приводит к улучшению термоэлектрических свойств [55, 56]. Однако частичное замещение меди на железо позволяет немного понизить теплопроводность, сохранив фактор мощности на уровне незамещенного колюзита. Это может быть связано с наличием в колюзитах с железом электронной проводимости прыжкового типа, выражаемой схемой



что позволяет сохранить высокие значения фактора мощности при относительно невысокой концентрации носителей заряда [57]. Максимальная термоэлектрическая добротность ZT составила $0,8$ при 423°C для состава $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ [58], что на 40% превышает добротность незамещенного колюзита с ванадием, полученного по аналогичной методике [59].

Недавно опубликованный обзор [60] систематизирует термоэлектрические свойства искусственных колюзитов на основе обсуждения методов синтеза, особенностей кристаллической

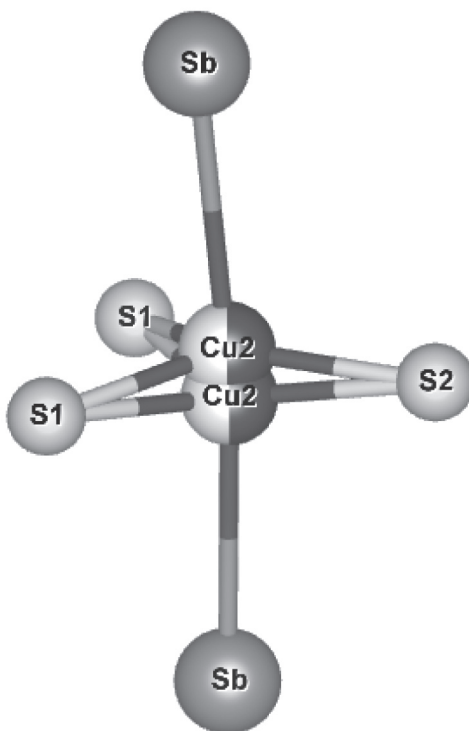


Рис. 5. Тригонально-бипирамидальный фрагмент кристаллической структуры тетраэдрита, показывающий колебания атома Cu_2 [52]

структуры, причин возникновения сверхмалой теплопроводности и возможностей управления транспортом носителей заряда.

3.4. Низкоразмерные халькогениды и нниктиды

Термоэлектрические свойства слоистых соединений исследовали с 60-х годов XX в., что неудивительно, поскольку сам теллурид висмута имеет слоистую кристаллическую структуру, в которой слои объединены по пять в блоки, разделенные ван-дер-ваальсовыми щелями. Схожую структуру, состоящую из блоков с разным числом слоев, имеют некоторые халькогениды, в том числе содержащие висмут. Перспективные термоэлектрические свойства соединений этого семейства были установлены еще на рубеже XX и XXI вв. на примере теллуридов германия-висмута [61, 62]. Эти вещества демонстрируют необычайное разнообразие кристаллических структур, поскольку в них не только варьируется количество слоев в блоках, но и меняется распределение катионов внутри блоков. Известны примеры соединений с упорядоченным чередованием катионов, например GeBi_2Te_4 и $\text{Ge}_2\text{Bi}_3\text{Te}_5$, а также с совместным заселением позиций атомами германия и висмута, как в GeBi_4Te_7 и $\text{Ge}_3\text{Bi}_5\text{Te}_{10}$. В последнее время появились сообщения об исследованиях соединений этого семейства, где вместо германия присутствуют олово или марганец, а вместо висмута – сурьма, например MnBi_4Te_7

и SnSb_2Te_4 (рис. 6, а, б). Отмечено наличие топологических состояний в этих фазах, что может быть связано с перспективными термоэлектрическими свойствами [63, 64]. Тем не менее максимальная добротность таких соединений не превышает $ZT = 0,6$. Например, легирование SnSb_2Te_4 иодом приводит к $ZT = 0,58$ при 600 К [65]. Следует отметить, что все соединения этого семейства содержат теллур, поэтому задача создания материалов для применения при средней температуре с их помощью не решается.

Известны соединения висмута со слоистой структурой, образуемые с участием серы и селена. В оксохалькогенидах висмута-меди общей формулы BiOCuQ ($Q = \text{S}, \text{Se}$) чередуются слои Bi_2O_2 и Cu_2Q_2 (рис. 6, в) [66]. Медь-халькогенидные слои обеспечивают транспорт носителей заряда, а висмут-кислородные служат зарядовыми резервуарами и создают препятствие на пути несущих тепло фононов. Несмотря на то, что эти соединения демонстрируют высокие коэффициенты Зеебека и низкую теплопроводность, их термоэлектрическая добротность мала ($ZT = 2,5 \cdot 10^{-3}$ при 100 °C) [67]. Для достижения высоких значений ZT используют несколько стратегий, которые можно описать как допирование в позицию висмута или меди, создание вакансий в позиции меди, а также сочетание этих подходов. К настоящему времени становится ясно, что при использовании любых подходов и их комбинаций наилучшие результаты достигаются при частичном замещении атомов висмута на

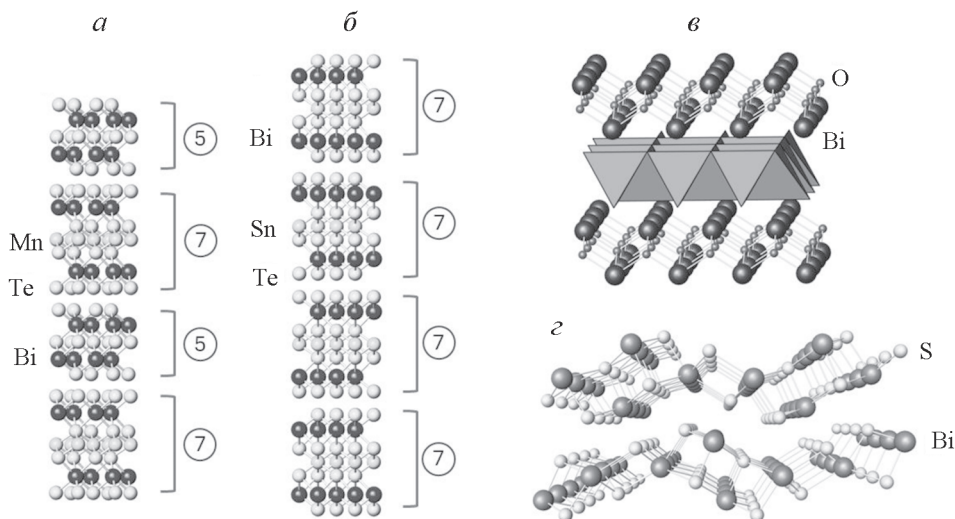


Рис. 6. Сложные двумерные халькогениды висмута: а – MnBi_4Te_7 с чередованием 5 – и 7-слойных блоков, б – SnBi_2Te_4 с чередованием 7-слойных блоков, в – BiOCuSe с чередованием слоев из тетраэдров $[\text{CuS}_4]$, г – перспективный вид двух соседних слоев структуры Bi_2S_3

токсичный свинец, что приводит к термоэлектрической добротности 0,75–1,14 в температурном диапазоне 500–550 °C [68, 69]. Термоэлектрическим материалам на основе BiOCuSe посвящен недавно опубликованный обзор [70].

Структуры с ван-дер-ваальсовыми контактами присущи также сульфидам сурьмы и висмута. Эти соединения, как и изоструктурные им селениды, кристаллизуются в орторомбической сингонии и характеризуются слоями, в которых атомы висмута или сурьмы находятся в вершине тригональной пирамиды, основание которой формируют атомы халькогена (рис. 6, з). Слои связаны между собой ван-дер-ваальсовыми контактами. Стехиометрический Bi_2S_3 является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны около 1,3 эВ и высоким коэффициентом Зеебека $S = 375 \text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$ при комнатной температуре, однако электропроводность соединения весьма мала, поэтому ZT не превышает 10^{-2} [71]. В последние годы реализованы две стратегии, которые позволяют существенно увеличить термоэлектрическую добротность в среднетемпературном диапазоне. Так, допирование Bi_2S_3 иодидом висмута(+3) позволяет достичь $ZT = 0,58$ при 450 °C [72], а формирование твердого раствора состава Bi_2SeS_2 приводит к максимальному значению $ZT = 0,8$ при 500 °C [73]. Во всех случаях сохраняется n -тип проводимости.

Среди слоистых пниктидов внимание привлекают производные сурьмы и висмута как потенциальные термоэлектрические материалы. К ним относятся сложные пниктиды стехиометрии 1:2:2. Например, в соединении YbZn_2Sb_2 тетраэдры $[\text{ZnSb}_4]$, объединенные ребрами, формируют слои, между которыми расположены катионы Yb^{2+} . Само соединение не демонстрирует значительной термоэлектрической добротности, однако оно имеет небольшую область гомогенности, связанную с возможным избытком или недостатком иттербия. Показано [74], что варьирование содержания иттербия позволяет оптимизировать концентрацию носителей заряда, что приводит к достижению высоких значений ZT – вплоть до 0,85 при 500 °C.

Иной тип слоистых структур присущ некоторым сложным пниктидам стехиометрии 2:1:2. В соединении Ca_2CdSb_2 слои из атомов кадмия и сурьмы разделены катионами Ca^{2+} , которые могут быть полностью или частично замещены на двухзарядные катионы стронция, европия или иттербия. Недавние исследования показали, что соединения этого семейства способны об-

разовывать вакансии одновременно в позициях A^{2+} -катиона и сурьмы. Контролируя концентрацию вакансий, можно добиваться требуемой концентрации и подвижности носителей заряда, тем самым повышая эффективность транспорта заряда, а чередование A^{2+} -катионов позволяет снижать теплопроводность. В результате комбинации этих двух подходов максимальное значение $ZT = 0,9$ было получено при 250 °C для соединения $\text{Eu}_{0,4}\text{Yb}_{1,6}\text{CdSb}_2$ [75].

Наиболее intriguing объектом исследования среди всех низкоразмерных соединений является селенид олова SnSe , кристаллизующийся в структурном типе GeS . В его кристаллической структуре реализуются слои типа структуры черного фосфора, сформированные чередованием атомов олова и селена. Атом олова образует три ковалентные связи с атомами селена внутри слоя, а ван-дер-ваальсовы связи Sn-S существуют как в пределах слоя, так и между соседними слоями (рис. 7). Стехиометрические кристаллы этого соединения демонстрируют анизотропную термоэлектрическую добротность $ZT = 2,6$ при 650 °C [76], а по некоторым сообщениям, тщательно очищенный от поверхностного оксида олова керамический образец SnSe показывает $ZT = 3,1$ при 510 °C [77]. Однако воспроизводимость результатов невелика, поскольку, по всей видимости, термоэлектрическая добротность керамических образцов SnSe чрезвычайно чувствительна к предыстории образца, поэтому предпринимаются усилия для разработки методов допирования селенида олова в целях надежного контроля концентрации носителей заряда. Наилучшие результаты достигнуты при допировании свинцом ($ZT = 2,5$ при 500 °C), однако теоретические расчеты показали перспективность таких допантов, как иттрий, кадмий и мышьяк [78], но по экологическим соображениям не все они могут быть использованы.

Известны потенциальные термоэлектрические материалы с псевдоодномерной организацией. Так, в кристаллической структуре теллурида индия InTe колонны тетраэдров $[\text{In}^{3+}\text{Te}_4]$ распространяются вдоль оси «с» тетрагональной ячейки, а между колоннами расположены слабосвязанные атомы In^+ , способные рассеивать тепло благодаря колебаниям, не согласованным с колебаниями решетки. Ввиду сильного ангармонизма атомных колебаний In^+ , вызываемого динамикой $5s^2$ неподеленной пары, теллуриду индия присуща чрезвычайно низкая теплопроводность на уровне $0,3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при средней и высокой температуре (300–600 °C) [79, 80].

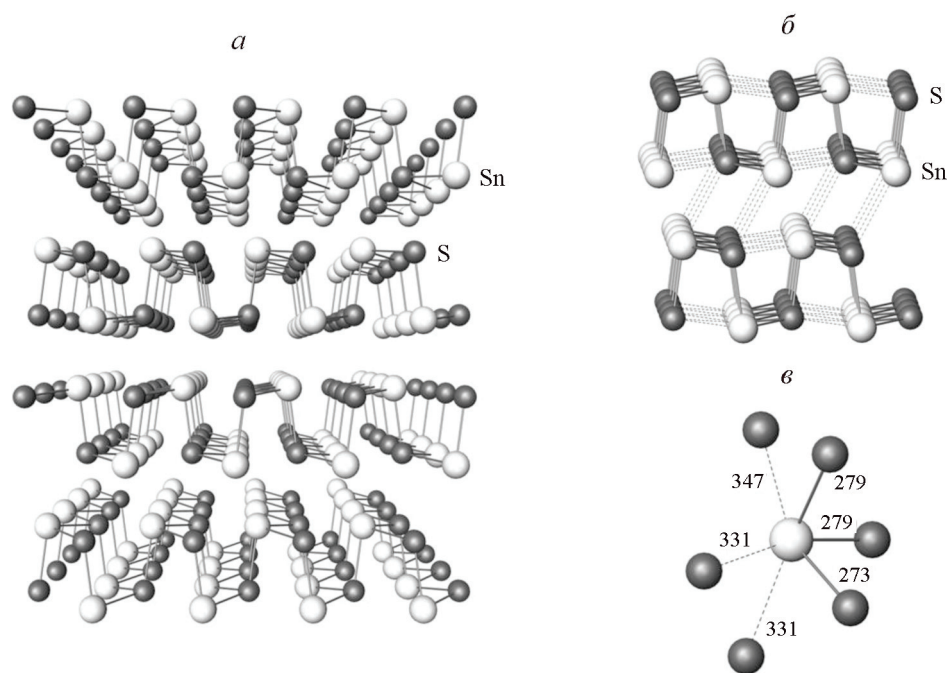


Рис. 7. Строение SnSe: *a* – перспективный вид, *б* – чередование ковалентных (непрерывные линии) и слабых (пунктирные линии) связей Sn–S, *в* – искаженное октаэдрическое окружение олова атомами серы (расстояния в пм)

Минимальное замещение индия на галлий приводит к значению ZT порядка 1,2 при 375 °C [81], однако наличие редкого, дорогого и токсичного теллура существенно ограничивает возможное применение этого материала. Еще более сложные структуры с колоннами, разделенными ван-дер-ваальсовыми слоями, демонстрируют халькогениды тантала-железа Ta_4FeQ_4 ($Q = Se, Te$) и сульфиды висмута-никеля $Bi_8Ni_8SI_x$ ($x = 1-2$), однако при высокой электропроводности они проявляют металлический тип проводимости, что неизбежно влечет за собой низкие значения коэффициента Зеебека [82, 83].

4. Новые стратегии оптимизации термоэлектрической добротности

В последние годы стали развиваться новые подходы к созданию термоэлектрических материалов. При неизменности основных семейств термоэлектрических соединений новые стратегии развиваются как средство оптимизации их термоэлектрической добротности.

Одним из таких подходов является энтропийная инженерия. Под этим термином подразумевается, в первую очередь, использование конфигурационной энтропии для расширения пределов возможного замещения атомов в тех или иных

структурах в целях увеличения возможностей для вариации как концентрации носителей заряда, так и фононной структуры. Частью такой стратегии можно назвать создание высокоэнтропийных или среднеэнтропийных соединений, где в одной-двух кристаллических позициях неупорядоченным образом чередуются атомы 3–5 разных элементов [84]. Помимо расширения области существования фаз, энтропийный подход позволяет получать дополнительные преимущества, связанные с возникновением локальных искажений, которые приводят к снижению теплопроводности, но не затрагивают транспорт носителей заряда. Кроме того, сохранение исходной высокосимметричной кристаллической структуры позволяет сохранять высокие значения коэффициента Зеебека, определяемые высокой степенью конвергенции энергетических зон, а очень медленная диффузия атомов предотвращает существенное падение удельной электропроводности. В литературе последних лет появились примеры успешного применения энтропийной стратегии к повышению термоэлектрической добротности различных халькогенидов. Так, одновременное замещение около 80% свинца в PbTe на серебро, марганец, олово и сурьму позволяет сохранить кубическую структуру теллурида

свинца и при этом увеличить его добротность до $ZT = 1,3$ при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [85]. Еще больший эффект от создания высокоэнтропийного теллурида достигнут на основе GeTe, где замещение около 40% германия на серебро, свинец, сурьму и висмут позволило достичь $ZT = 2,1$ при $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ [86]. Гораздо меньшие успехи достигнуты при применении энтропийной инженерии к интерметаллидам. Вероятно, причина кроется в том, что создание локальных искажений за счет неупорядоченного распределения атомов металлов по кристаллической структуре недостаточно для существенного снижения изначально высокой теплопроводности на фоне некоторого снижения электропроводности. Например, создание половинного сплава Гейслера путем множественных замещений в FeNbSb позволило повысить термоэлектрическую добротность лишь до $ZT = 0,88$ при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [87], что меньше, чем для просто легированных интерметаллидов этого типа.

Другой (намного хуже разработанной) ветвью энтропийной инженерии можно считать увеличение числа степеней свобод, повышающее энтропию системы. Этот подход основан на том, что коэффициент Зеебека пропорционален потоку энтропии, отнесенному к единичному заряду [88]. В настоящее время одним из факторов такого увеличения рассматривается спиновая энтропия. Простейшим примером служит значительное увеличение коэффициента Зеебека в EuMnSb_2 при нагревании выше температуры Нееля. При переходе из антиферромагнитного в парамагнитное состояние корреляции $4f^7$ -систем разных атомов европия исчезают, и в парамагнитном состоянии увеличивается число степеней свободы за счет независимых спинов [89]. Другой пример влияния спиновой энтропии – повышение коэффициента Зеебека при внедрении в BiOCuSe двухзарядных магнитных катионов, например Mn^{2+} или Ni^{2+} [90].

Вторая стратегия является витком развития давно известной фононной инженерии, направленной на снижение теплопроводности потенциального термоэлектрического материала. На ранних этапах становления фононная инженерия основывалась на подходе Слэка «Фононное стекло – электронный кристалл», в основе которого лежит пространственное разделение элементов структуры для почти независимой оптимизации теплопроводности и транспорта носителей заряда [5], причем этот подход с успехом используется и в наши дни [91, 92]. Новое направление фононной инженерии связано с созданием двух

типов объектов – множественных микроструктур в пределах одной фазы и твердых тел со свойствами фононной жидкости. В основе двух подходов лежит общее фундаментальное свойство – связь решеточной части теплопроводности κ_{lat} со скоростью распространения звука в твердом теле v_s и длиной свободного пробега фонона l_{ph} , что выражается формулой

$$\kappa_{\text{lat}} = C_v \cdot v_s \cdot l_{\text{ph}} / 3,$$

где C_v – изохорная теплопроводность [93]. Поскольку C_v при высокой температуре, как правило, не превышает предела, установленного законом Дюлонга – Пти, задача сводится к созданию препятствий на пути распространения фононов и уменьшения скорости распространения звука.

Формирование микроструктур и их влияние на теплопроводность были впервые показаны еще в начале XXI в. В работах Канацидиса [94, 95] продемонстрировано, что замещение в PbTe (структура NaCl) катионов Pb^{2+} парой катионов Ag^+ и Sb^{3+} с сохранением электронейтральности соединения приводит к образованию твердого раствора общей формулы $\text{AgPb}_n\text{SbTe}_{n+2}$ ($n = 6-18$). Данные порошковой дифракции подтверждают однофазность образцов, однако результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения указывают на кластеризацию областей, состоящих из катионов Ag^+ и Sb^{3+} , которые имеют меньший размер по сравнению с Pb^{2+} , что вызывает формирование участков локального искажения кристаллической структуры (рис. 8, а). Нарушение однородности, в свою очередь, вызывает двукратное уменьшение теплопроводности по сравнению с PbTe вплоть до $0,7\text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при комнатной температуре. Как следствие, термоэлектрическая добротность возрастает и достигает $ZT = 1,7$ при $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ [96].

В соединении $\text{NaAgGa}_6\text{Te}_{10}$, структура которого производна от $\beta\text{-Mn}$, сочетаются разупорядочение атомов натрия и серебра, влияние неподделенной пары на атомах теллура и существенное различие полярности химических связей Ag-Te и Na-Te . Совокупно такие эффекты приводят к сильным неоднородностям кристаллической структуры (рис. 8, б), которая отражается в высоких значениях параметра Грюнайзена, описывающего влияние изменения объема или температуры на динамику решетки. Происходит существенное рассеяние фононов, что приводит к аномально низким значениям теплопроводности (около $0,2\text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) [97]. В другой

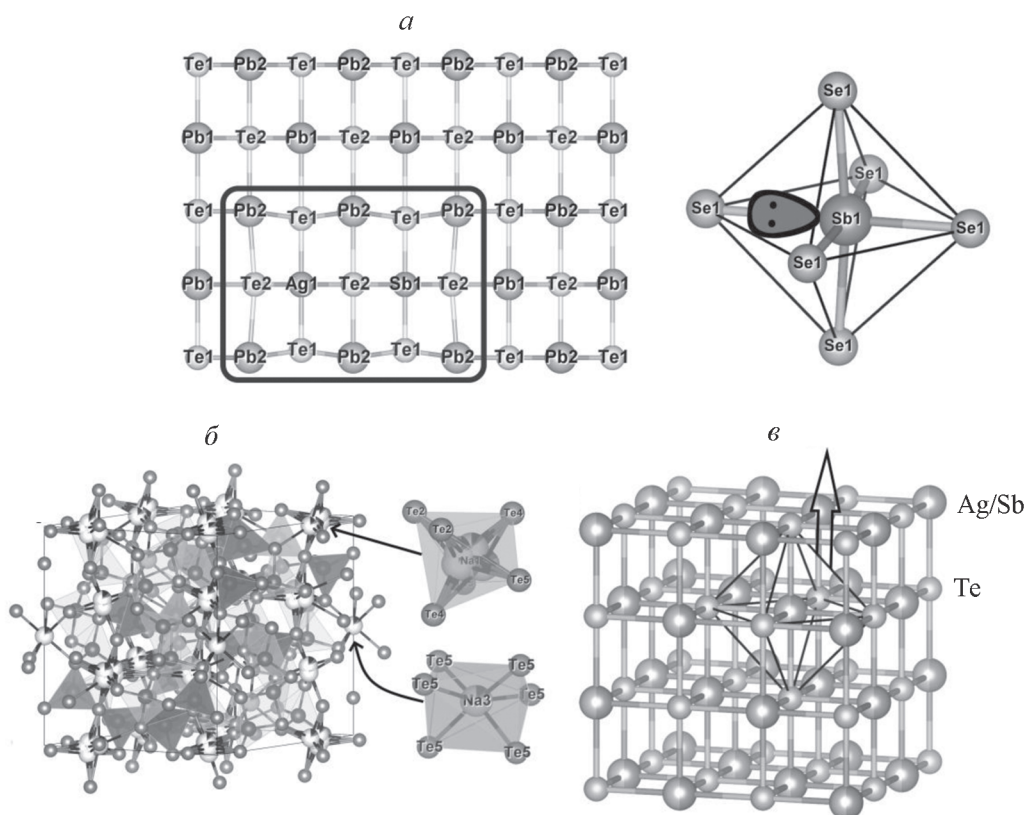


Рис. 8. Участок локального искажения кристаллической структуры $\text{AgPb}_n\text{SbTe}_{n+2}$ за счет внедрения катионов Ag^+ и Sb^{3+} (а); кристаллическая структура $\text{NaAgGa}_6\text{Te}_{10}$ (темным выделены тетраэдры GaTe_4) и искаженные тригональные антипризмы $(\text{Na}, \text{Ag})\text{Te}_6$ (б); кристаллическая структура AgSbSe_2 , крупно выделен искаженный октаэдр $[\text{SbSe}_6]$ (в)

работе [98] продемонстрировано влияние неподеленных электронных пар катионов Sb^{3+} на локальное искажение в кубической структуре AgSbSe_2 , что выражается в отклонении геометрии октаэдра от точечной симметрии O_h и ведет к низкой теплопроводности $0,4 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при комнатной температуре (рис. 8, в).

К твердым телам со свойствами фоновой жидкости относится уже описанная в разделе 3.3 кубическая модификация сульфида меди Cu_{2-x}S , замечательные термоэлектрические свойства которого, к сожалению, не находят применения из-за фазовых переходов и механической и электрической деградации. Однако существуют соединения, демонстрирующие свойства фоновой жидкости в широком температурном диапазоне (от комнатной и выше), свойства которых не компрометируются фазовыми переходами. При подвижности ионов порядка $10^{-1} - 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в них возникает перемещение ионов, которое не только вносит вклад в общую

электропроводность, но и заставляет твердое тело вести себя, как жидкость ввиду отсутствия поперечных мод. Следовательно, миграция ионов сквозь жесткую матрицу вызывает рассеяние фононов и приводит к низким значениям теплопроводности. Соединения, удовлетворяющие такому сочетанию свойств, называются «Фоновая жидкость – электронный кристалл» [99]. Такие свойства характерны для многих соединений серебра, например AgCrS_2 и AgSbTe_2 [100, 101]. Тем не менее, до настоящего времени на основе фоновой жидкости не создано материалов, способных работать при нагревании от комнатной температуры без деградации в результате фазовых переходов и (или) возникновения градиента состава вследствие миграции ионов. В этой связи интересно отметить другую разновидность жидкоподобных твердых тел. В них группа атомов демонстрирует высокую подвижность внутри ограниченного объема, совместно перемещаясь между близлежащими позициями.

Этого оказывается достаточно для того, чтобы рассогласованные с остальной кристаллической решеткой колебания подвижных атомов вызвали затухание несущих тепло фононов. Например, низкая теплопроводность Cu_3SbS_3 на уровне $0,6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 30°C [102] объясняется динамическими флуктуациями части атомов меди с формированием областей, ведущих себя как жидкость, внутри кристаллической решетки [103].

5. Заключение и перспективы

Термоэлектрические материалы и устройства для генерации тока привлекают все большее внимание в условиях постепенного перехода от ископаемого топлива к возобновляемым источникам энергии как средство экономии топлива путем перевода отработанного или потерянного тепла в электрическую энергию. Современное развитие этого сегмента термоэлектрических исследований направлено на поиск и всестороннее исследование материалов, работающих в температурном диапазоне $200\text{--}500^\circ \text{C}$ и удовлетворяющих набору требований. В первую очередь, они должны состоять из недорогих и экологически безопасных материалов, быть химически и термически устойчивыми в условиях рабочих температур и иметь высокую термоэлектрическую добротность $ZT > 1$.

В настоящем обзоре показано, что сразу несколько семейств неорганических соединений прицельно исследуются, к их числу относятся различные пниктиды, халькогениды и интерметаллиды. Выбор исследуемых соединений определяется применением определенных концепций поиска термоэлектрических материалов, каждая

из которых направлена на оптимизацию транспорта носителей заряда и тепла в соединении с заданной кристаллической структурой. Основное препятствие на пути к такой оптимизации заключается в сложности разделения транспорта тепла и транспорта носителей зарядов, а также в их независимой или почти независимой оптимизации. Эффективное управление одним из этих свойств не гарантирует достижения высоких значений термоэлектрической добротности, если другое свойство будет компрометировать результат ввиду неизбежного электрон-фононного взаимодействия, связывающего транспорт носителей заряда (электронов и дырок) с носителями тепла – фононами.

С учетом неприменимости подходов наноструктурирования к разработке среднетемпературных термоэлектрических материалов ввиду их неизбежной деградации при агрегировании наночастиц в условиях рабочих температур основное внимание уделяется концепциям, связанным с управлением структурой и дефектами. В последнее время к традиционным приемам, основанным на пространственном разделении частей структур, ответственных за транспорт разных носителей, зонной инженерии, фононной инженерии и усложнении кристаллических структур, стали добавляться новые подходы. Некоторые из них, а именно формирование множественных микроструктур внутри одной фазы, использование ангармонизма химической связи и энтропийная инженерия показали свой несомненный потенциал, приближая создание эффективных термоэлектрических материалов для применения при средних значениях температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ioffe A.F. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. L., 1957. 184 p.
2. P. Larson P., Mahanti S.D., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 045205.
3. Han M.-K., Hoang K., Kong H., Pcionek R., Uher C., Paraskevopoulos K.M., Mahanti S.D., Kanatzidis M.G. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20 P. 3512.
4. Slack G.A. In CRC Handbook of Thermoelectrics. (Ed. D.M. Rowe). Boca Raton, FL: CRC Press, 1995. P. 407.
5. Saleemi M., Toprak M.S., Li S., Johnsson M., Muhammed M. // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 725.
6. Liu C.J., Lai H.C., Liu Y.L., Chen. L.R. // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 4825.
7. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B. // Nature. 2001. Vol. 413. P. 597.
8. Tang Y., Gibbs Z.M., Agapito L.A., Li G., Kim H.S., Nardelli M.B., Curtarolo S., Snyder, G.J. // Nature materials. 2015. Vol. 14 P. 1223.
9. Dong Y., Puneet P., Tritt T.M., Nolas G.S. // J. Solid State Chem. 2014. Vol. 209. P. 1.
10. Shevelkov A.V., Kovnir K. // Struct. Bond. 2011. Vol. 139. P. 97.
11. Fulmer J., Lebedev O.I., Roddatis V.V., Kaseman D.C., Sen S., Dolyniuk J.A., Lee K., Olenov A.V., Kovnir K. // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135. P. 12313.
12. Zaikina J.V., Schnelle W., Kovnir K.A., Olenov A.V., Grin Y., Shevelkov A.V. // Solid State Sci. 2007. Vol. 9. P. 664.
13. Saiga Y., Dua B., Deng S.K., Kajisa K., Takabatake T. // J. Alloys Compd. 2012. Vol. 537. P. 303.
14. Hou Y.H., Chang L.S. // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 736. P. 108.

15. Nowotny H., Holub F. // *Monatsh. Chem.* 1960. Vol. 91. P. 877.
16. Felser C., Fecher G.H., Balke B. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 668.
17. Rogl G., Rogl P. F. // *Crystals*. 2023. Vol. 13. P. 1152.
18. Poon S.J. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2019. Vol. 52. P. 493001.
19. Schmitt J., Gibbs Z.M., Snyder G.J., Felser C. // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 4. P. 68.
20. Silpawilawan W., Ohishi Y., Muta H., Yamanaka S., Kurosaki K. // *Mater. Trans.* 2018. Vol. 59. P. 1030.
21. Caillat T., Fleurial J.-P., Borshchevsky. A. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1997. Vol. 58. P. 1119.
22. Li J.W., Liu W., Xu W., Zhuang H.L., Han Z., Jiang F., Zhang P., Hu H., Gao H., Jiang Y., Cai B., Pei J., Su B., Li Q., Hayashi K., Li H., Miyazaki Y., Cao X., Zheng Q., Li J.F. // *Adv. Mater.* 2023. Vol. 35. P. 2209119.
23. Verchenko V.Yu., Wei Zh., Tsirlin A.A., Callaert C., Jesche A., Hadermann J., Dikarev E.V., Shevelkov A.V. // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29. P. 9954.
24. Yannello V.J., Fredrickson D.C. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54. P. 11385.
25. Sato N., Matsuura Y., Kitahara K., Takagiwa Y., Kimura K. // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 585. P. 455.
26. Girard S.N., Chen X., Meng F., Pokhrel A., Zhou J., Shi L., Jin S. // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 5097.
27. Chen X., Girard S.N., Meng F., Lara-Curzio E., Jin S., Goodenough J.B., Zhou J., Shi L. // *Adv. Energy Mater.* 2014. Vol. 4. P. 1400452.
28. Lim A., Fredrickson D.C. // *Inorg. Chem.* 2023. Vol. 62. P. 10833.
29. Häussermann U., Boström M., Viklund P., Rapp Ö., Björnängen T. // *J. Solid State Chem.* 2002. Vol. 165. P. 94.
30. Verchenko V.Y., Tsirlin A.A. // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61. P. 3274.
31. Gamża M.B., Tomczak J.M., Brown C., Puri A., Kotliar G., Aronson M.C. // *Phys. Rev. B.* 2014. Vol. 89. P. 195102.
32. Likhanov M.S., Verchenko V.Yu., Nasonova D.I., Gippius A.A., Zhurenko S.V., Demikhov E.I., Kuo C.N., Lue C.S., Young B.L., Shevelkov A.V. // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 745. P. 341.
33. Likhanov M.S., Verchenko V.Yu., Gippius A.A., Zhurenko S.V., Tkachev A.V., Wei Z., Dikarev E.V., Kuznetsov A.N., Shevelkov A.V. // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59. P. 12748.
34. Wagner M., Cardoso-Gil R., Oeschler N., Rosner H., Grin Yu. // *J. Mater. Res.* 2011. Vol. 26. P. 1886.
35. Kasinathan D., Wagner M., Koepf K., Cardoso-Gil R., Grin Yu., Rosner H. // *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 85. P. 035207.
36. Takagiwa Y., Matsuura Y., Kimura K. // *J. Electron. Mater.* 2014. Vol. 43. P. 2206.
37. Powell A. V. // *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 126. P. 100901.
38. Yamamoto K., Kashida S. // *J. Solid State Chem.* 1991. Vol. 93. P. 202.
39. Knight K.S., Marshall W.G., Zochowski S.W. // *Can. Miner.* 2011. Vol. 49. P. 1015.
40. Bonazzi P., Bindi L., Bernardini G.P., Menchetti S. // *Can. Miner.* 2003. Vol. 41. P. 639.
41. Bourges C., Gilmas M., Lemoine P., Mordvinova N.E., Lebedev O.I., Hug E., Nassif V., Malaman B., Daou R., Guilmeau E. // *J. Mater. Chem. C.* 2016. Vol. 4. P. 7455.
42. Pfitzner A., Evain M., Petricek V. // *Acta Crystallogr. B.* 1997. Vol. 53. P. 337.
43. He Y., Day T., Zhang T., Liu H., Shi X., Chen L., Snyder G. J. // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 23. P. 3974.
44. Dennler G., Chmielowski R., Jacob S., Capet F., Roussel P., Zastrow S., Nielsch K., Opahle I., Madsen G. K. // *Adv. Energy Mater.* Vol. 4. P. 1301581.
45. Chakrabarti, D.J., Laughlin, D.E. // *Bull. APD.* 1983. Vol. 4. P. 254.
46. Zhang Y., Xing C., Liu Y., Spadaro M.C., Wang X., Li M., Xiao K., Zhang T., Guardia P., Lim K.H., Moghaddam A.O., Llorca J., Arbiol J., Ibanez M., Cabot A. // *Nano Energy.* 2021. Vol. 85. P. 105991.
47. Tang H., Sun F.H., Dong J.F., Zhuang H.L., Pan Y., Li J.F. // *Nano Energy.* 2018. Vol. 49. P. 267.
48. Xiao C., Li K., Zhang J., Tong W., Liu Y., Li Z., Huang P., Pan B., Su H., Xie Y. // *Mater. Horiz.* 2014. Vol. 1. P. 81.
49. Nasonova D.I., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Shevelkov A.V. // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28. P. 6621.
50. Chetty R., DS P. K., Rogl G., Rogl P., Bauer E., Michor H., Suwas S., Puchegger S., Giester G., Mallik R.C. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 1716.
51. Suekuni K., Tomizawa Y., Ozaki T., Koyano M. // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115. P. 143702.
52. Lai W., Wang Y., Morelli D. T., Lu X. // *Adv. Func. Mater.* 2015. Vol. 25. P. 3648.
53. Suekuni K., Takabatake T. // *APL Mater.* 2016. Vol. 4. P. 104503.
54. Bourges C., Bouyrie Y., Supka A.R., Al Rahal Al Orabi R., Lemoine P., Lebedev O.I., Ohta M., Suekuni K., Nassif V., Hardy V., Daou R., Muyazaki Yu., Fornari M., Guilmeau E. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140. P. 2186.
55. Suekuni K., Kim F.S., Takabatake T. // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 116. P. 063706.
56. Bouyrie Y., Ohorodniichuk V., Sassi S., Masschelein P., Dauscher A., Candolfi C., Lenoir B. // *J. Electron. Mater.* 2017. Vol. 46. P. 2684.
57. Polevik A.O., Efimova A.S., Sobolev A.V., Soboleva I.S., Presniakov I.A., Verchenko V.Y., Lyssenko K.A., Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Maslakov K.I., Shevelkov A.V. // *J. Alloys Compd.* 2024. Vol. 976. P. 173280.
58. Polevik A.O., Sobolev A.V., Glazkova I.S., Presniakov I.A., Verchenko V.Y., Link J., Stern R., Shevelkov A.V. // *Compounds*. 2023. Vol. 3. P. 348.
59. Suekuni K., Kim F.S., Nishiate H., Ohta M., Tanaka H.I., Takabatake T. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105. P. 132107.
60. Guélou G., Lemoine P., Raveau B., Guilmeau E. // *J. Mater. Chem. C.* 2021. Vol. 9. P. 773.
61. Kuznetsova L.A., Kuznetsov V.L., Rowe D.M. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2000. Vol. 61. P. 1269.

62. Shelimova L.E., Konstantinov P.P., Karpinsky O.G., Avilov E.S., Kretova M.A., Zemskov V.S. // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 329. P. 50.
63. Wu H., Lu X., Wang G., Peng K., Zhang B., Chen Y., Gong X., Tang X., Zhang X., Feng Z., Han G., Zhang Y., Zhou X. // *Nano Energy.* 2020. Vol. 76. P. 105084.
64. Aliev Z.S., Amiraslanov I.R., Nasonova D.I., Shevelkov A.V., Abdullayev N.A., Jahangirli Z.A., Orujlu E.N., Otrokov M.M., Mamedov N.T., Babanly M.B., Chulkov E.V. // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 789. P. 443.
65. Das S., Sarkar D., Biswas K. // *Chem. Mater.* 2024. Vol. 36. P. 3359.
66. Kusainova A.M., Berdonosov P.S., Akselrud L.G., Kholodkovskaya L.N., Dolgikh V.A., Popovkin B.A. // *J. Solid State Chem.* 1994. Vol. 112. P. 189.
67. Wen Q., Zhang H., Xu F., Liu L., Wang Z., Tang G. // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 711. P. 434.
68. Lan J.L., Liu Y.C., Zhan B., Lin Y.H., Zhang B., Yuan X., Zhang W., Xu W., Nan C.W. // *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25. P. 5086.
69. Khanina A., Novitskii A., Pashkova D., Voronin A., Mori T., Khovaylo V. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2024. Vol. 26. P. 13006.
70. Novitskii A.P., Khovaylo V.V., Mori T. // *Nanobiotechnology Rep.* 2021. Vol. 16. P. 294.
71. Chen B., Uher C., Iordanidis L., Kanatzidis M. G. // *Chem. Mater.* 1997 Vol. 9. P. 1655.
72. Yang J., Liu G., Yan J., Zhang X., Shi Z., Qiao G. // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 728. P. 351.
73. Liu W., Lukas K. C., McEnaney K., Lee S., Zhang Q., Opeil C. P., Chen G., Ren Z. // *Energy Environ. Sci.* 2013. Vol. 6. P. 552.
74. Zevalkink A., Zeier W.G., Cheng E., Snyder J., Fleuri J.P., Bux S. // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 5710.
75. Hauble A.K., Crawford C.M., Adamczyk J.M., Wood M., Fetting J.C., Toberer E.S., Kauzlarich S.M. // *Chem. Mater.* 2022. Vol. 34. P. 9228.
76. Zhao L.-D., Lo S.-H., Zhang Y., Sun H., Tan G., Uher C., Wolverton C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. // *Nature.* 2014. Vol. 508. P. 373.
77. Zhou C., Lee Y.K., Yu Y., Byun S., Luo Z.-Z., Lee H., Ge B., Lee Y.-L., Chen X., Lee J.Y., Cojocar-Mirédin O., Chang H., Im J., Cho S.-P., Wuttig M., Dravid V.P., Kanatzidis M.G., Chung I. // *Nat. Mater.* 2021. Vol. 20. P. 1378.
78. Lee Y.L., Lee H., Kim T., Byun S., Lee Y.K., Jang S., Chang H., Im J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144. P. 13748.
79. Zhang J., Ishikawa D., Koza M.M., Nishibori E., Song L., Baron A.Q., Iversen B.B. // *Angew. Chem.* 2023. Vol. 135. P. e202218458.
80. Dutta M., Matteppanavar S., Prasad M.V.D., Pandey J., Warankar A., Mandal P., Soni A., Waghmare U. V., Biswas K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141. P. 20293.
81. Li F., Liu X., Ma N., Chen L., Wu L.M. // *Angew. Chem.* 2022. Vol. 134. P. e202208216.
82. Baranov A.I., Kloo L., Olenov A.V., Popovkin B.A., Romanenko A.I., Shevelkov A.V. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. P. 12375.
80. Neuhausen J., Finckh E.W., Tremel W. // *Chem. Ber.* 1995. Vol. 128. P. 569.
80. Usharani N.J., Shringi R., Sanghavi H., Subramanian S., Bhattacharya S.S., Size R.O. // *Dalton Trans.* 2020. Vol. 49. P. 7123.
80. Ma Z., Luo Y., Li W., Xu T., Wei Y., Li C., Haruna A.Y., Jiang Q., Zhang D., Yang J. // *Chem. Mater.* 2022. Vol. 34. P. 8959.
80. Jiang B., Wang W., Liu S., Wang Y., Wang C., Chen Y., Xie L., Huang M., He J. // *Science.* 2022. Vol. 377. P. 208.
80. Yan J., Liu F., Ma G., Gong B., Zhu J., Wang X., Ao W., Zhang C., Li Y., Li J. // *Scr. Mater.* 2018. Vol. 157. P. 129.
80. Wood C. // *Rep. Prog. Phys.* 1988. Vol. 51. P. 459.
80. Sun Z., Wang H., Wang A., Lei B., Zhuo W., Yu F., Zhou X., Ying J., Xiang Z., Wu T., Chen X. // *Adv. Funct. Mater.* 2022. Vol. 32. P. 2202188.
90. Tang J., Xu R., Zhang J., Li D., Zhou W., Li X., Wang Z., Xu F., Tang G. Chen G. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. Vol. 11. P. 15543.
91. Shi Y., Sturm C., Kleinke H. // *J. Solid State Chem.* 2019. Vol. 270. P. 273.
92. Taneja V., Das S., Dolui K., Ghosh T., Bhui A., Bhat U., Kedia D.K., Pal K., Datta R., Biswas K. // *Adv. Mater.* 2024. Vol. 35. P. 2307058.
93. White M.A. *Properties of Materials.* New York: Oxford University Press, 1999. 496 p.
94. Bilc D., Mahanti S.D., Kanatzidis M.G. // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 74. P. 125202.
95. Quarez E., Hsu K.-F., Pcione R., Frangis N., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 9177.
96. Poudeu P.F.P., D'Angelo J., Downey A.D., Short J.L., Hogan T.P., Kanatzidis M.G. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 3835.
97. Cherniushok O., Cardoso-Gil R., Parashchuk T., Knura R., Grin Y., Wojciechowski K.T. // *Chem. Mater.* 2022. Vol. 34. P. 6389.
98. Dutta M., Prasad M.V., Pandey J., Soni A., Waghmare U.V., Biswas K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. Vol. 61. P. e202200071.
99. Liu H., Shi X., Xu F., Zhang L., Zhang W., Chen L., Li Q., Uher C., Day T., Snyder G.J. // *Nat. Mater.* 2012. Vol. 11. P. 422.
100. Retamal J.R.D., Kang C.F., Lien D.H., Kuo W.C., Juang Z.Y., Tsai M.L., Ho C.H., Juang J.Y., Hsiao V.K. S., Chu Y.H., Li J.L., Wu Y., He J.H. // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30. P. 1705385.
101. Taneja V., Das S., Dolui K., Ghosh T., Bhui A., Bhat U., Kedia D.K., Pal K., Datta R., Biswas K. // *Adv. Mater.* 2024. Vol. 35. P. 2307058. = 92!!
102. Tyagi K., Gahtori B., Bathula S., Srivastava A.K., Shukla A.K., Auluck S., Dhar A. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 15829.
103. Jana M.K., Biswas K. // *ACS Energy Lett.* 2018. Vol. 3. P. 1315.

Информация об авторах

Андрей Владимирович Шевельков – зав. кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, чл.-корр. РАН, заслуженный профессор МГУ;

Алексей Олегович Полевик – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета МГУ.

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 20.06.2024;
одобрена после рецензирования 26.06.2024;
принята к публикации 01.07.2024.