

03,19

Морфология и термоэлектрические свойства керамики твердых растворов γ -Gd_xDy_{1-x}S_{1.5-y}

© А.В. Сотников¹, В.В. Баковец¹, Michihiro Ohta², А.Ш. Агажанов³, С.В. Станкус³

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

² Research Institute for Energy Conservation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

³ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: sotnikov@niic.nsc.ru

Поступила в Редакцию 12 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 12 ноября 2019 г.

Принята к публикации 25 ноября 2019 г.

Изучены температурные зависимости коэффициента Зеебека, электропроводности ($T = 300-873$ К), а также коэффициента теплопроводности и термоэлектрической добротности ($T = 300-770$ К) поликристаллических образцов твердых растворов на основе сульфидов гадолиния и диспрозия составов γ -Gd_xDy_{1-x}S_{1.49} ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$). Установлено, что морфологические особенности образцов, а именно, удельная площадь поверхности кристаллитов, вызывающая изменение числа деформационных центров определяет величину теплопроводности твердых растворов γ -Gd_xDy_{1-x}S_{1.49}, причем установлено наличие аномального снижения теплопроводности для состава $x = 0.2$. Для этого состава получены наименьшие значения коэффициента Зеебека $-371 \mu\text{V/K}$ при 873 К, удельного сопротивления $880 \mu\Omega \cdot \text{m}$ при 873 К и коэффициента теплопроводности $0.68 \pm 0.03 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ при 770 К, при этом термоэлектрическая добротность достигает величины $ZT = 0.23$.

Ключевые слова: сульфиды РЗЭ, твердые растворы, реальная структура, термоэлектрические свойства.

DOI: 10.21883/FIT.2020.04.49116.627

1. Введение

В связи с огромными запасами тепловых ресурсов в недрах земли и увеличением спроса на потребление электрической, механической и тепловой энергии разработка и оптимизация новых устройств, генерирующих электроэнергию из природного и техногенного тепла, является актуальным решением проблемы энергетического кризиса [1–12]. Решение подобных задач осуществимо с помощью эффекта термоэлектричества, использование которого приведет к экономии и аккумулированию мировых запасов электроэнергии.

В последние несколько лет в области материаловедения активно изучаются высокотемпературные термоэлектрические (ТЭ) материалы, демонстрирующие повышенные значения параметра добротности ZT , определяющего эффективность термоэлектрического устройства [1,12–14]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_{\text{tot}}}, \quad (1)$$

где S — коэффициент Зеебека, σ — электропроводность, κ_{tot} — общая теплопроводность.

Из уравнения следует, что одной из важнейших задач освоения термоэлектричества является разработка материалов, обеспечивающих низкую теплопроводность (κ_{tot}) при оптимальной электропроводности (σ) и повышенном коэффициенте термоЭДС (S).

Таким требованиям отвечают полупроводниковые соединения, в частности высокотемпературные термоэлектрические материалы на основе сульфидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и их твердых растворов. Отличительной особенностью таких соединений является возможность регулирования концентрации структурно-равновесных вакансий и осуществления катионных замещений при сохранении структурного типа Th₃P₄ [15–20].

Исследование теплофизических свойств полупроводника сульфида гадолиния γ -Gd_{3-x}[V_{Gd}]_xS₄ \equiv GdS_{1.5-y} позволило определить состав ($1.5 - y \approx 1.485$), для которого характерно наименьшее значение коэффициента теплопроводности [15,21]. Для повышения параметра ZT необходимо продолжать поиск вариантов уменьшения коэффициентов теплопроводности, создавая дополнительные центры рассеяния фононов в материале [22,23].

Необходимо отметить, что на сегодняшний день, в опубликованных работах по сульфидам РЗЭ, отсутствует детальное изучение влияния структурно-равновесной катионной вакансионной системы и других типов дефектов реальной структуры — нульмерных (катионные замещения, а также температурно-равновесные вакансии), одномерных (дислокации) и двумерных (границы кристаллитов и включений), на термоэлектрические свойства. Например, в работе [24] было показано, что введение в сульфид диспрозия γ -модификации ионов гадолиния позволяет существенно снизить коэффициент теплопро-

водности за счет дополнительного рассеяния тепла на решетке твердых растворов сульфидов РЗЭ с разными ионными радиусами. Было высказано предположение, что указанная аномалия может быть связана также с влиянием различий парамагнитных свойств ионов Dy^{3+} и Gd^{3+} . Однако физико-химическая природа этого явления не была полностью раскрыта. Поэтому, принимая во внимание вышесказанное, необходимо установить корреляции между изменением реальной структуры и термоэлектрическими свойствами сульфидов РЗЭ.

Таким образом, цель настоящей работы — детальное изучение природы внутренних нарушений кристаллической структуры и их влияния на термоэлектрические свойства твердых растворов полуторных сульфидов РЗЭ со структурой Th_3P_4 , а также оптимизация методик получения материалов с повышенной термоэлектрической добротностью.

2. Экспериментальная часть

В настоящей работе в качестве исходных твердых веществ использованы оксиды редкоземельных элементов Gd_2O_3 и Dy_2O_3 (чистота 99.99%), а также роданид аммония NH_4SCN (ГОСТ 27067-86) в роли сульфидирующего реагента.

Для получения высокооднородных твердых растворов сульфидов РЗЭ, при синтезе соответствующих прекурсоров оксидов РЗЭ, золь-гель-методом [25,26], использовали молекулярные водные растворы нитратов $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. В качестве осадителя использовали двукратный избыток 1.44 М раствора NaOH. Благодаря распылению растворов исходных реагентов, происходит осаждение гидроксидов в субмикронных участках маточного раствора, что приводит к образованию частиц нанометрового размера [27]. Полученный осадок отмывали, высушивали ($T = 323$ К) и отжигали на воздухе ($T = 873$ – 1173 К) в течение 2–4 h до формирования частиц оксидов $(Gd_xDy_{1-x})O_{1.5}$ размером 10–20 nm.

Для получения твердых растворов сульфидов РЗЭ применяли твердофазный синтез с использованием порошков твердых растворов оксидов (≈ 5 г), сульфидирующего реагента — паров роданида аммония, а также газа носителя его паров аргона ($V_{gas} = 7$ л/ч) [28]. Процесс сульфидирования в зависимости от объектов исследования проводили при 1273 К и в течение 6–8 h.

Высокотемпературную кубическую модификацию твердых растворов сульфидов РЗЭ $\gamma-Gd_xDy_{1-x}S_{1.5-y}$ получали отжигом синтезированных сульфидов $\alpha-Gd_xDy_{1-x}S_{1.5}$ в печи с индукционным нагревом при $T = 1473$ К в атмосфере аргона ($V_{gas} = 7$ л/ч).

Полученные порошки соединений сульфидов γ -модификации спекали методом горячего прессования в вакууме ($P = 7 \cdot 10^{-3}$ Па) при 1473 К в течение 2 h. Одноосное давление при формировании плотной керамики составляло 70 МПа.

Для получения оптимальных электропроводящих свойств, проводился дополнительный отжиг синтезированной керамики $\gamma-Gd_xDy_{1-x}S_{1.5-y}$ до достижения заданного отклонения от стехиометрического состава до $\gamma-Gd_xDy_{1-x}S_{1.49}$. Синтез вели в запаянных ампулах с газопоглотителем избыточной серы и примесного кислорода (порошок металлического лантана) при температуре 1173 К в течение 48 h. Отклонение состава образцов $\gamma-Gd_xDy_{1-x}S_{1.5-y}$ определяли методом газовой хроматографии по выделению водорода по реакции сульфида с раствором соляной кислоты [29]. Примесный состав образцов определяли атомно-адсорбционным методом с использованием спектральной установки PGS-2 (Carl Zeiss Jena, Германия) с дугой постоянного тока в качестве источника возбуждения.

Энергодисперсионный химический анализ шлифов керамики проведен на установке Hitachi TM3000 TableTop SEM с приставкой Bruker QUANTAX 70 EDS с картографированием распределения атомов Gd, Dy и S по поверхности шлифов.

Фазовый состав, а также размер области когерентного рассеяния (CSR) определяли методом порошковой дифрактометрии. Рентгенофазовый анализ осуществлялся на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($CuK\alpha$ -излучение, Ni фильтр, диапазон $2\theta 10$ – 80° , шаг 0.03° , накопление 2 s).

Для исследования изменений ближнего порядка кристаллической решетки проводили регистрацию КРС-спектров образцов на спектрометре LabRAM HR Evolution (Horiba) с возбуждением на 632 nm (He-Ne лазер) с диаметром пятна ~ 1 – $2 \mu m$ и мощностью 1 mW.

Измерения удельной теплоемкости (C_p) $\gamma-Gd_xDy_{1-x}S_{1.49}$ проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH в интервале температур 300–773 К.

Коэффициент температуропроводности (χ_T) исследуемых образцов определялся методом лазерной вспышки на автоматизированной установке LFA-427 фирмы NETZSCH (Германия) в атмосфере высокочистого аргона (Ar 99.992 vol.%) в интервале температур 298–973 К. Плоский образец снизу облучается коротким импульсом лазерного излучения ($1.064 \mu m$). Погрешность измерения коэффициента температуропроводности для твердых образцов составляет 2–5% в зависимости от температуры. Общий коэффициент теплопроводности (κ_{tot}) рассчитывался по известному уравнению $\kappa_{tot} = \chi_T \rho_{cer} C_p$, где χ_T — коэффициент температуропроводности, C_p — теплоемкость, ρ_{cer} — плотность керамического материала. Экспериментальные значения $\chi_T T$, полученные методом лазерной вспышки, содержат решеточную и электронную диффузионную составляющие.

Коэффициент Зеебека и удельное сопротивление прессованных образцов размерами $8 \times 2 \times 4$ измерялись одновременно с использованием установки ZEM-3 (Advance Riko, Japan) в интервале температур 298–873 К. Погрешности определения величин коэффициента Зеебека и удельного сопротивления образцов составляют $\sim 5\%$.

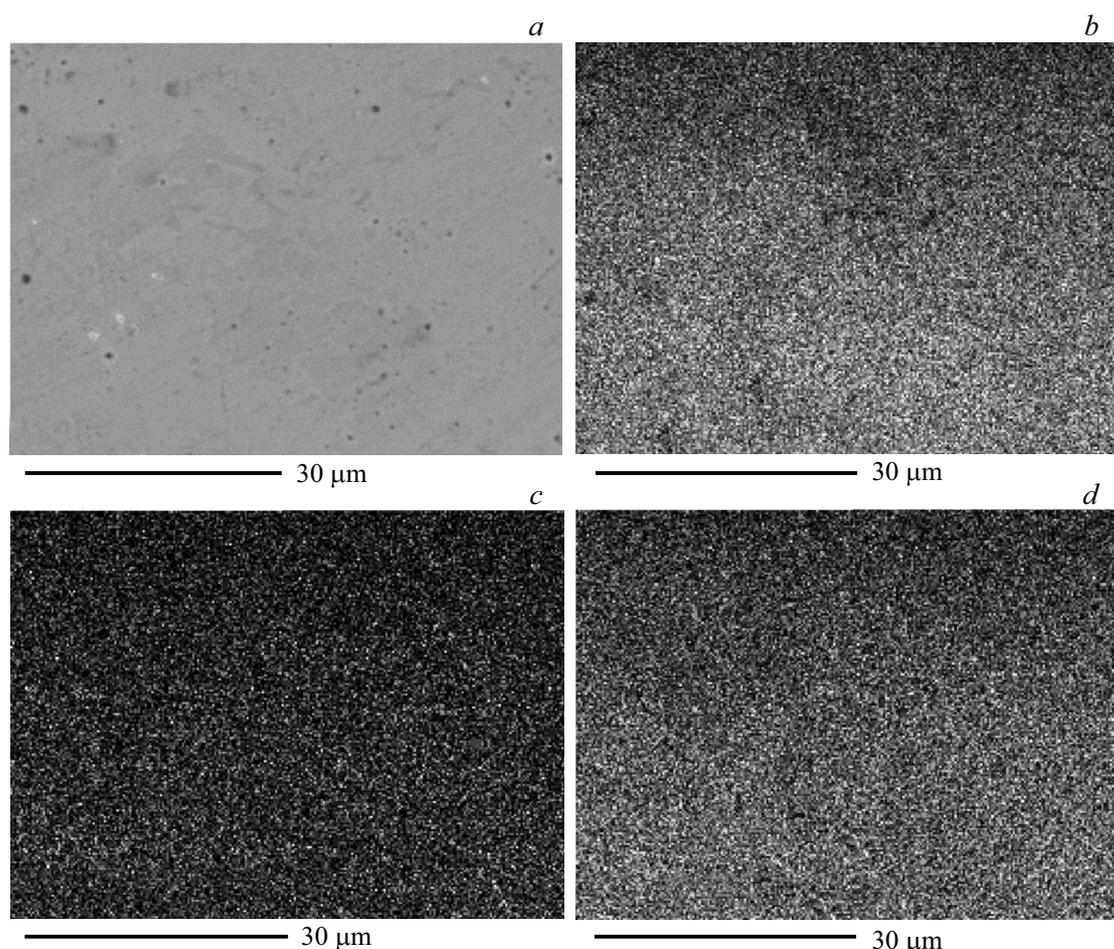


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение (a) и распределение элементов S (b), Gd (c) и Dy (d) в керамике состава $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$.

Изучение магнитных свойств соединений было проведено методом Фарадея с использованием крутильных кварцевых весов с электромагнитной стабилизацией. Напряженность магнитного поля при получении температурной зависимости магнитной восприимчивости составляла 7.3 кОе, точность стабилизации напряженности поля $\sim 2\%$.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Химический состав

Энергодисперсионный анализ шлифа спеченной керамики подтвердил однородность распределения элементов Gd, Dy и S в соединениях $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$ (рис. 1).

Результаты проведенного химического спектрального анализа примесного состава исходных оксидов и полученной керамики представлены в табл. 1. Суммарное содержание примесей по 30 элементам $< 0.2 \text{ mass}\%$, а максимальный уровень отдельных примесных элементов не превышал $8 \cdot 10^{-2} \text{ mass}\%$.

Таблица 1. Примесный состав исследованных образцов

Элемент/соединения	$\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{O}_{1.5}$	$\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.5-y}$
Ag, Cu	$< 2 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$
Al, Au Cr, Fe, Mo, Pd, Sn, Te	< 0.01	< 0.01
As	< 0.08	< 0.08
Ba, Ca, Nb, Pt, Ta	< 0.03	< 0.03
Be, Cd, Mn	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Bi, Tl	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$
Ga, Mg, Ni, Zn	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
V, Pb, Co, Ge	< 0.02	< 0.02
Hf, Ti, Zr	< 0.05	< 0.05
In	$< 9 \cdot 10^{-3}$	$< 9 \cdot 10^{-3}$

3.2. РФА твердых растворов

Результаты РФА подтвердили однофазный состав синтезированной керамики твердых растворов сульфидов Gd и Dy с кубической структурой Th_3P_4 ($I43d$, $Z = 4$). По результатам дифрактометрии (рис. 2, a) рассчитаны параметры ЭЯ решеток исследуемых соединений $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$ и построена зависимость параметра

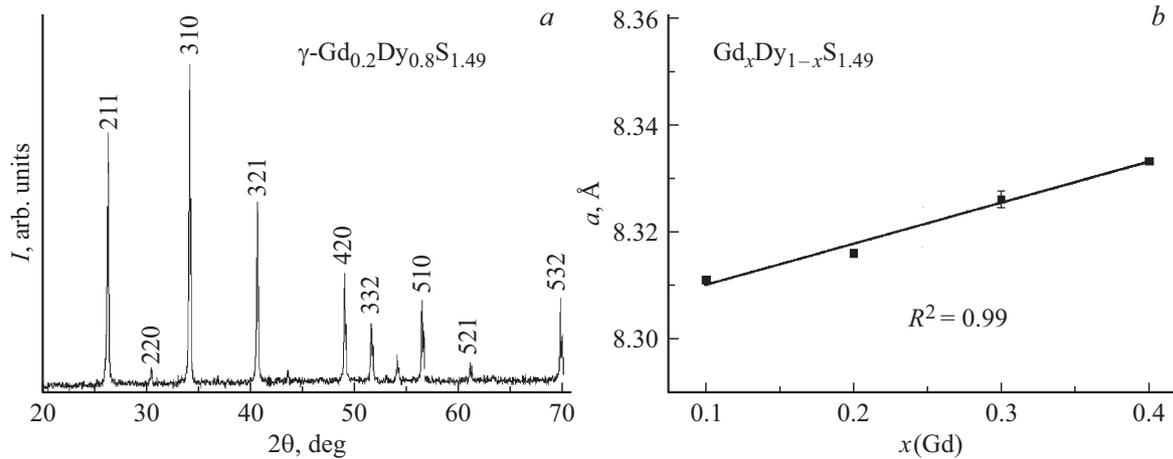


Рис. 2. РФА прессованной керамики $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$ (а) и рассчитанные параметры элементарной ячейки исследуемых твердых растворов сульфидов Gd и Dy (b).

элементарной ячейки a от состава твердого раствора (рис. 2, b).

Аппроксимация экспериментальных данных прямой линией с высоким коэффициентом регрессии ($R^2 = 0.99$) подтверждает образование твердых растворов в исследуемой области составов (рис. 2, b).

Оценку кристалличности синтезированных образцов провели, используя средние значения $\text{CSR}_{\text{av}} = \frac{\sum \text{CSR}_{\text{ex}}}{n_{\text{hrd}}}$, где n_{hrd} — число рефлексов дифрактограммы. Значения CSR_{av} рассчитаны по методу Дебая–Шеррера и их зависимости от состава исследуемого твердого раствора представлены на рис. 3.

Полученные зависимости имеют немонотонный характер с минимальным значением CSR_{av} при $x = 0.2$. Поликристаллическая керамика характеризуется наличием совокупности множества кристаллитов, размеры которых отражены величинами CSR_{av} . Согласно теории и практике поверхностных явлений, в многокомпонентной по химическому составу поликристаллической системе с развитой поверхностью микро- и наноструктуры отдель-

ные компоненты выступают в качестве поверхностно активных. В данной системе, по-видимому, ионы Gd^{3+} являются поверхностно-активными в области их концентраций, близких к составу $x = 0.2$ и способствуют относительно большой скорости зарождения кристаллитов при формировании твердого раствора. Это, в свою очередь, приводит к повышенной дисперсности образцов.

Известно, что кристаллиты контактируют по полугергерентным границам и вызывают появление дислокаций и деформационных напряжений в смежных областях. Таким образом, обнаруженная немонотонность зависимости $\text{CSR}_{\text{av}} = f(x)$ характеризует изменение удельной площади поверхности границ кристаллитов и деформационных напряжений с максимумом для состава $x = 0.2$. Это, как было показано в [21] на примере соединений $\gamma\text{-GdS}_{1.5-y}$, сопровождается изменением ближнего порядка кристаллической решетки, а именно увеличением концентрации деформационных центров N_C , возникающих на границах раздела кристаллитов. В работе [23] продемонстрировано, что число деформированных узлов решетки или дефектных центров определяется соотношением $N_C = 2 \cdot 10^{15} S_{\text{sp}}$, где $2 \cdot 10^{15}$ — оценочное число узлов решетки на 1 cm^2 и S_{sp} — удельная площадь кристаллитов на 1 cm^3 . Результаты расчетов параметра N_C для соединений $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$ представлены в табл. 2.

Полуторные сульфиды РЗЭ кубической модификации $\gamma\text{-LnS}_{1.5-y}$ характеризуются развитой струк-

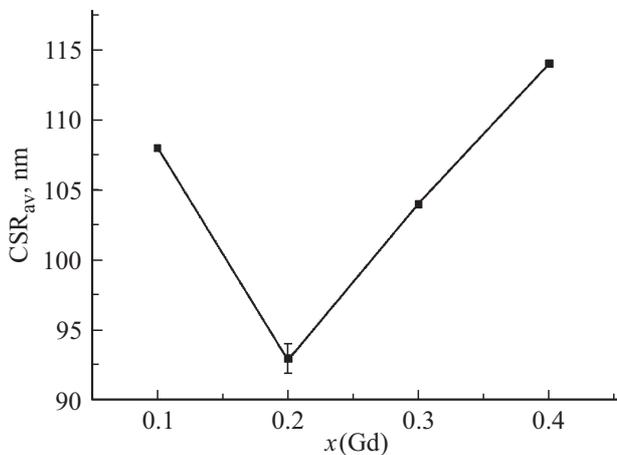


Рис. 3. Изменение CSR_{av} от состава твердых растворов $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$.

Таблица 2. Число деформационных центров в области границ кристаллитов

Соединение	$N_C, 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
$\gamma\text{-Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{S}_{1.49}$	1.10
$\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$	1.28
$\gamma\text{-Gd}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{S}_{1.49}$	1.16
$\gamma\text{-Gd}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}\text{S}_{1.49}$	1.04

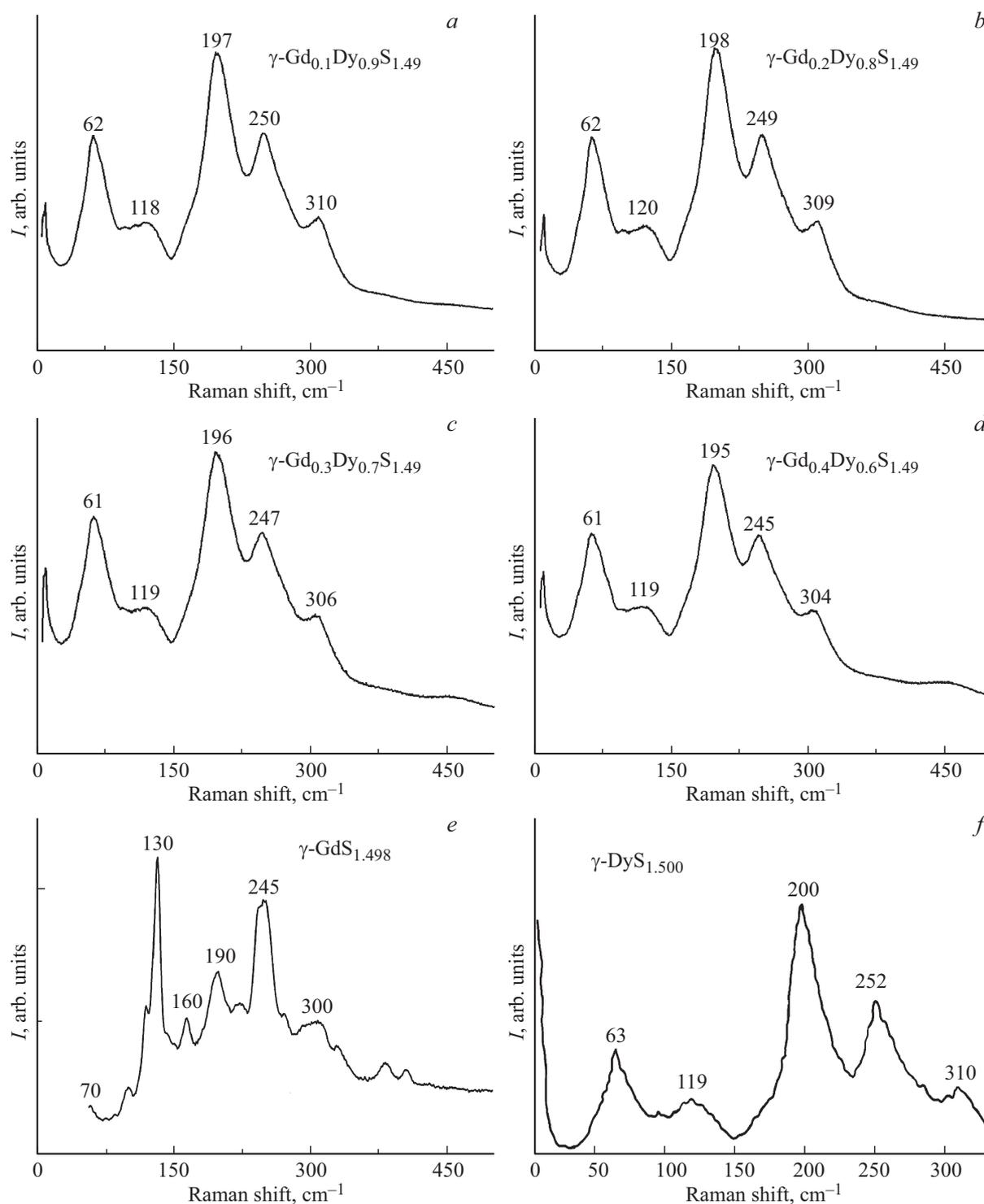


Рис. 4. КРС-спектры исследуемых твердых растворов $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$ (a–d) и соединений $\gamma\text{-GdS}_{1.498}$ (e), $\gamma\text{-DyS}_{1.500}$ (f).

турно равновесной вакансионной системой с концентрацией вакансий для $y = 1.479\text{--}1.498$, равной $(5.3\text{--}5.9) \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [21]. Однако у нас нет оснований рассматривать изменение этой величины с изменением состава твердого раствора x .

Для дальнейшего анализа изменений ближнего порядка использовали КРС-спектроскопию.

3.3. КРС-спектроскопия твердых растворов

На рис. 4 представлены КРС-спектры порошков $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$, где $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и соединений $\gamma\text{-GdS}_{1.498}$, $\gamma\text{-DyS}_{1.500}$.

В исследованном диапазоне спектра наблюдаются мода 195 cm^{-1} (A_1) и две моды $\approx 60, 305 \text{ cm}^{-1}$ (E)

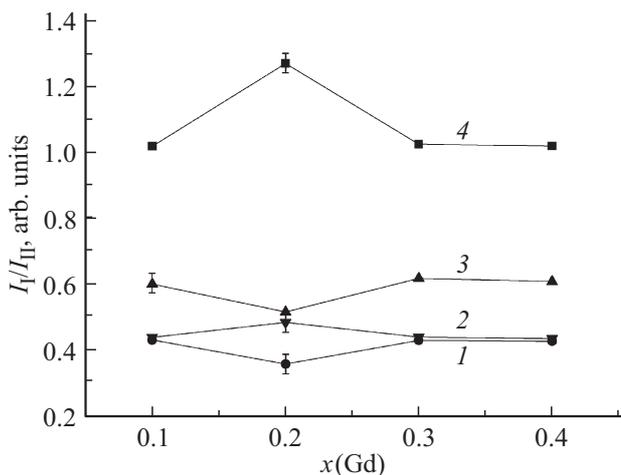


Рис. 5. Изменение отношений интенсивностей мод I_I/I_{II} : 1 — 120/195, 2 — 60/195, 3 — 120/245, 4 — 60/120 cm^{-1} КРС-спектров.

и $\approx 245, 160 \text{ cm}^{-1}$ (F_2). Обнаруженные полосы КРС-спектров можно приписать к колебаниям определенных атомных групп. Для этого воспользуемся полученным в работе [23] КРС-спектром соединения $\gamma\text{-GdS}_{1.498}$ и литературными данными для $\gamma\text{-DyS}_{1.500}$ [30]. Движению катионов Dy^{3+} соответствует мода 60 cm^{-1} , для катионов Gd^{3+} это полоса 70 cm^{-1} , а для анионов S^{2-} -полосы $195, 245$ и 305 cm^{-1} . Полосу 120 cm^{-1} следует отнести к суперпозиции колебаний Dy^{3+} и Gd^{3+} (119 cm^{-1} для Dy^{3+} и 130 cm^{-1} для Gd^{3+}). В исследуемых твердых растворах позиции катионов РЗЭ (КЧ = 8) можно представить в следующих окружениях (с КЧ = 7 для ионов S^{2-}): $(\text{Dy-S})_7\text{-Gd-(S-Dy)}$ — I, $(\text{Dy-S})_6\text{-(Gd-S)-Dy-(S-Dy)}$ — II, $(\text{Dy-S})_7\text{-Gd-(S-V}_{\text{Dy}})$ — III, $(\text{Dy-S})_6\text{-(Gd-S)-Dy-(S-V}_{\text{Dy}})$ — IV, $(\text{Dy-S})_7\text{-Gd-(S-V}_{\text{C}})$ — V и $(\text{Dy-S})_6\text{-(Gd-S)-Dy-(S-V}_{\text{C}})$ — VI, где V_{Dy} — вакансии диспрозия, V_{C} — центры деформированных катионных узлов связанных с реальной структурой полуккогерентных границ кристаллитов. Полу жирным шрифтом обозначены атомы S, движению которых приписаны полосы КРС-спектров. Понятно, что возможно существование окружений типа $(\text{Dy-S})_5\text{-(Gd-S)-(Dy-S)-Dy-(S-X)}$ и $(\text{Dy-S})_4\text{-(Gd-S)-(Dy-S)}_2\text{-Dy-(S-X)}$ в соединениях с высокой концентрацией ионов Dy^{3+} , где $X = \text{Dy}, V_{\text{Dy}}, V_{\text{C}}$. Принимая во внимание статистическое распределение ионов РЗЭ в решетке типа Th_3P_4 [31], эти позиции приняты близкими к позициям II, IV и VI.

Установлено, что частичное замещение ионов Dy^{3+} ионами Gd^{3+} не приводит к изменению относительной интенсивности колебательных мод $195, 245$ и 305 cm^{-1} , однако их положение сдвигается в направлении от Dy к Gd (в сторону уменьшения содержания диспрозия). Все обнаруженные особенности согласуются с ранее полученными КРС-спектрами для индивидуальных полуторных сульфидов Dy и Gd [30,32]. Поскольку группы I и II имеют наиболее высокие симметрию и концентрации, соответствующие моды 245 cm^{-1} (F_2) и 300 cm^{-1} (E)

должны быть похожи для всех образцов, что и наблюдается на представленных КРС-спектрах (рис. 4, а–д). Полосу 160 cm^{-1} , которая имеет очень малую интенсивность и проявляется изгибом на полосе 195 cm^{-1} в спектрах соединений $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$, следует отнести к группам III и IV, так как их концентрация мала. В свою очередь, группам V и VI можно приписать полосу $195\text{--}198 \text{ cm}^{-1}$, так как максимум полос сдвигается в сторону увеличения $x\text{Gd}$. На рис. 5 представлены изменения отношений интенсивностей мод (I_I/I_{II}) групп I и II в каждом спектре. Аномалии зависимостей $I_I/I_{II} = f(x)$ для соединения $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$ указывают на перестройку ближнего порядка кристаллической решетки.

Полученные особенности изменений отношений I_I/I_{II} полос КРС-спектров коррелируют с изменением величин CSR_{av} (рис. 3) и, следовательно, непосредственно связаны с изменением концентрации деформационных центров на границах раздела кристаллитов. Это, в свою очередь, должно проявиться в характере изменения величины коэффициента теплопроводности с изменением концентрации $x\text{Gd}$.

3.4. Термоэлектрические свойства твердых растворов

На рис. 6 представлены температурные зависимости теплопроводности χ_T и теплоемкости C_p , а также основные термоэлектрические параметры: коэффициента Зеебека S , удельного сопротивления ρ , фактора мощности S^2/ρ и общего κ_{tot} коэффициента теплопроводности и термоэлектрической добротности ZT для соединений $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$, где $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$.

Измеренные плотности керамических образцов: $D(\gamma\text{-Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{S}_{1.49}) = 6.198 \text{ g/cm}^3$, $D(\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}) = 6.184 \text{ g/cm}^3$, $D(\gamma\text{-Gd}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{S}_{1.49}) = 6.183 \text{ g/cm}^3$, $D(\gamma\text{-Gd}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}\text{S}_{1.49}) = 6.193 \text{ g/cm}^3$ (погрешность 2%). Отрицательный знак коэффициента Зеебека и рост величины удельного сопротивления с увеличением температуры указывает на то, что полученные соединения являются вырожденными полупроводниками с электронным типом проводимости (n -тип). В общем случае $\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{el}}$, где κ_{lat} и κ_{el} — решеточная и электронная составляющие теплопроводности. Вклад электронной составляющей очень мал, поскольку для исследуемых образцов получены высокие значения удельного сопротивления (низкая концентрация носителей заряда). Таким образом теплопроводность исследуемых соединений в основном определяется решеточной составляющей.

Анализ результатов не подтвердил предположение [24] о влиянии различий парамагнитных свойств ионов Dy^{3+} и Gd^{3+} на возникновение аномалий теплопроводности твердого раствора состава $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$, так как не было выявлено аномалий изменения магнитной восприимчивости с изменением состава рассматриваемого ряда твердых растворов.

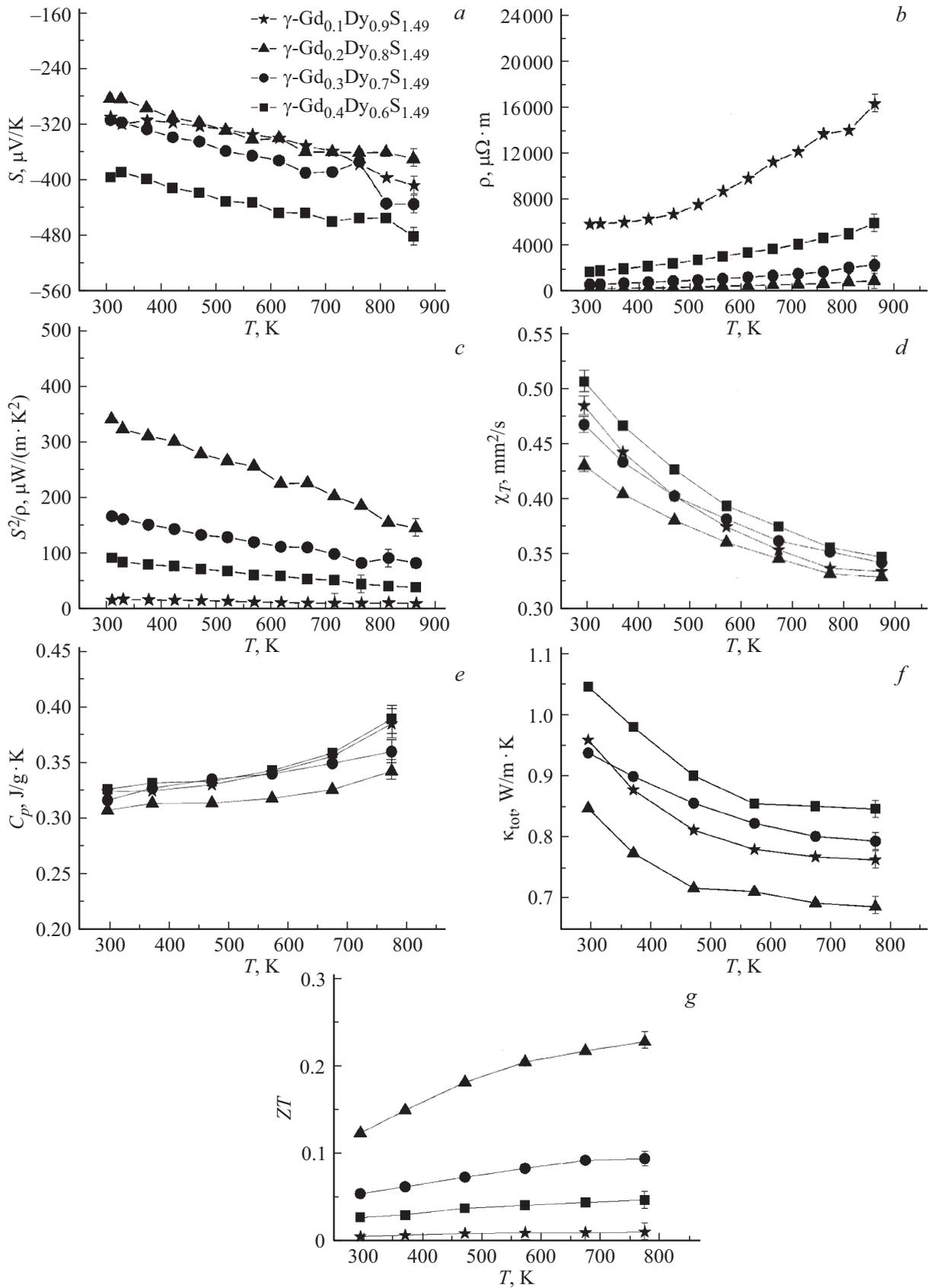


Рис. 6. Температурные зависимости термоэлектрических свойств температуропроводности и теплоемкости исследуемых твердых растворов $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$: S (a), ρ (b), S^2/ρ (c), C_p (d), χ_T (e), κ_{tot} (f) и термоэлектрической добротности ZT (g).

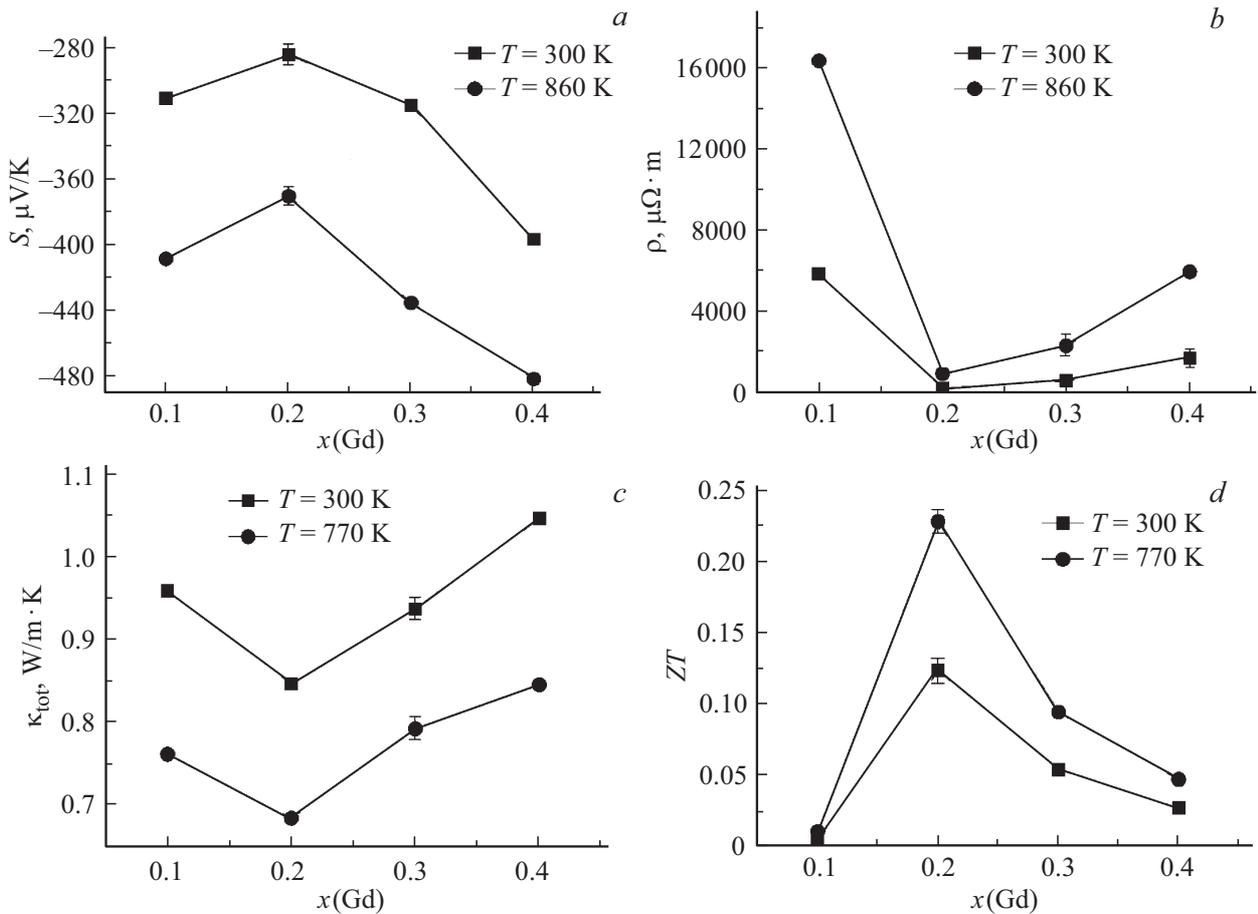


Рис. 7. Зависимости термоэлектрических параметров и добротности ZT от состава твердого раствора $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$.

Результаты измерений показали, что для соединения $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$ получены наименьшие величины коэффициентов Зеебека и теплопроводности и также удельного сопротивления. В соответствии с уравнением (1) термоэлектрическая добротность для данного состава максимальна и при $T = 770\text{ K}$ достигает величины 0.23 (рис. 6, g). Верхний предел температуры 770 K принят, так как измерение κ_{tot} не проведено выше этой величины.

На рис. 7 представлены зависимости термоэлектрических параметров от состава твердого раствора.

Полученные зависимости изменяются немонотонно с резким изменением величин термоэлектрических параметров S , κ_{tot} и ρ для твердого раствора состава $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$. В свою очередь, эти аномалии коррелируют с особенностями внутренних морфологических изменений керамики соответствующих соединений, что подтверждается установленными аномалиями изменений величин CSR_{av} . Следовательно, изменение дефектности решетки твердых растворов $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})\text{S}_{1.49}$, вызванное изменением внутренней микроструктуры, является основной причиной аномалий термоэлектрических параметров для состава $x(\text{Gd}) = 0.2$. Для этого состава достигнуто минимальное значение коэффициента

теплопроводности $0.68 \pm 0.03\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ при 770 K, что меньше, чем аналогичный показатель для известного соединения состава $\text{GdS}_{1.487}$ ($0.74 \pm 0.04\text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$) [21]. Уменьшение удельного сопротивления при этом составе также может быть следствием увеличения удельной площади поверхности и связанной с ней повышенной дефектностью приграничной области кристаллитов, например, с присутствием дислокаций и деформационных центров решетки на границах кристаллитов. Это, в свою очередь, может отражаться на повышении проводимости за счет поверхностных электронных состояний.

Значение термоэлектрической добротности для твердого раствора состава $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$ при $T = 770\text{ K}$ составляет 0.23 (рис. 7, d), что на более чем 60% выше соответствующих значений для других составов твердого раствора. Это связано в частности с аномальным понижением теплопроводности материала при $x = 0.2$. Можно полагать, что параметр ZT может быть еще увеличен для соединения $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.5-y}$, за счет уменьшения концентрации структурно-равновесных катионных вакансий до состава $y = 0.022$, так как электропроводность при этом достигает больших значений [33,34]. Кроме того, для повышения добротности ZT твердых растворов целесообразно использовать

РЗЭ с большей разницей радиусов ионов, что должно снизить теплопроводность за счет усложнения спектра фононов.

4. Заключение

Керамические образцы твердых растворов на основе сульфидов гадолиния и диспрозия составов $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) являются информативными объектами для рассмотрения реальной структуры различной размерности и механизмов ее влияния на термоэлектрические свойства соответствующих материалов. Для состава $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$ термоэлектрические параметры образцов S , ρ и κ_{tot} имеют аномально низкие значения: $-370 \mu\text{V/K}$ ($T = 860 \text{ K}$), $700 \mu\Omega \cdot \text{m}$ ($T = 860 \text{ K}$) и $0.68 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ($T = 770 \text{ K}$) соответственно. Эти аномалии связаны с максимально высокой удельной площадью границ кристаллитов и связанной с ней концентрацией деформационных центров кристаллической решетки. Это приводит к усложнению фононного спектра, изменению поверхностных состояний носителей зарядов и их транспортных свойств.

Изменения реальной структуры твердых растворов сульфидов, в частности, определяются различиями ионных радиусов катионов Gd^{3+} и Dy^{3+} и их концентрациями. Это приводит к значительным нарушениям дальнего и ближнего порядков решетки, вызывающих понижение теплопроводности за счет уменьшения длины свободного пробега фононов.

Для указанного состава твердых растворов термоэлектрическая добротность ZT при 770 K имеет максимальное значение 0.23 . Перспективным путем увеличения ZT в дальнейшем является использование РЗЭ катионов с большей разницей ионных радиусов для формирования твердых растворов. Для повышения электропроводности и оптимизации коэффициента Зеебека твердых растворов сульфидов РЗЭ кубической модификации необходимо увеличивать отклонение от стехиометрического состава соединений по сере до $y = 0.022$ или легировать соединения соответствующими элементами, обеспечивающими повышенное содержание свободных носителей зарядов. В этом отношении твердые растворы сульфидов РЗЭ имеют определенную техническую перспективность, так как эти соединения позволяют получать материалы с p - и n -типами проводимости. Это необходимо для создания высокотемпературной термоэлектрической пары для технических устройств с использованием материалов, синтезированных из одних и тех же химических элементов РЗЭ и серы.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность Д.П. Пищуру, N. Fujimoto за проведение измерений термоэлектрических свойств, Е.В. Коротаеву за проведение измерений магнитных свойств и И.Ю. Филатовой и за помощь при синтезе твердых растворов сульфидов РЗЭ.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИИХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований. Измерения коэффициента температуропроводности выполнены в рамках государственного задания ИТ СО РАН (AAAA-A17-117022850029-9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. He, M.G. Kanatzidis, V.P. Dravid. *Mater. Today* **16**, 166 (2013).
- [2] D.K. Aswal, R. Basu, A. Singh. *Energy Convers. Manag.* **114**, 50 (2016).
- [3] T.M. Tritt, H. Bottner, L. Chen. *MRS Bull.* **33**, 366 (2008).
- [4] W. Liu, Q. Jie, H.S. Kim, Z. Ren. *Acta Mater.* **87**, 357 (2008).
- [5] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen. *Energy Environ. Sci.* **5**, 5147 (2012).
- [6] L.E. Bell. *Science* **321**, 1457 (2008).
- [7] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8616 (2009).
- [8] G.J. Snyder, E.S. Toberer. *Nature Mater.* **7**, 105 (2008).
- [9] А.В. Шевельков. *Успехи химии* **77**, 3 (2008).
- [10] R. Zevenhoven, A. Beyene. *Energy* **36**, 3754 (2011).
- [11] J. Yang, T. Caillat. *MRS Bull.* **31**, 224 (2006).
- [12] S. LeBlanc. *Sustain. Mater. and Technol.* **1**, 26 (2014).
- [13] G.S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis. *MRS Bull.* **31**, 199 (2006).
- [14] G. Tan, M. Ohta, M.G. Kanatzidis. *Phil. Trans. A* **377**, 20180450 (2019).
- [15] Г.Г. Гаджиев, Ш.М. Исмаилов, Х.Х. Абдулаев, М.М. Хамидов, З.М. Омаров. *ТВТ* **39**, 437 (2001).
- [16] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, В.В. Соколов. *ФТТ* **30**, 873 (1988).
- [17] C. Wood, A. Lockwood, J. Parker, A. Zoltan, D. Zoltan, L.R. Danielson, V. Raag. *J. Appl. Phys.* **58**, 1542 (1985).
- [18] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, В.В. Соколов. Тезисы XIII Межгос. семинара „Термоэлектрики и их применения“ **1** (2012).
- [19] M. Ohta, S. Hirai. *J. Elec. Mater.* **38**, 1287 (2009).
- [20] M. Ohta, S. Hirai, T. Kuzuya. *J. Elec. Mater.* **40**, 537 (2011).
- [21] V.V. Bakovets, A.V. Sotnikov, A.Sh. Agazhanov, S.V. Stankus, E.V. Korotaev, D.P. Pishchur, A.I. Shkatulov. *J. Am. Ceram. Soc.* **101**, 4773 (2018).
- [22] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, В.В. Соколов. *ФТТ* **42**, 1013 (2000).
- [23] А.В. Сотников, В.В. Баковец, А.Ш. Агажанов, С.В. Станкус, Д.П. Пищур, В.В. Соколов. *ФТТ* **60**, 482 (2018).
- [24] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, В.В. Соколов. *Теплофизика и аэромеханика* **19**, 375 (2012).
- [25] H.S. Nalwa. *Nanostructured materials and Nanotechnology*. (2001). 834 p.
- [26] А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Физматлит, М. (2005). 416 с.
- [27] В.В. Баковец, Л.Н. Трушникова, И.В. Корольков, П.Е. Плюсин, И.П. Долговесова, Т.Д. Пивоварова, Н.И. Алферова. *ЖОХ* **83**, 1 (2013).

- [28] M. Ohta, S. Hirai, H. Kato, V.V. Sokolov, V.V. Bakovets. *Mater. Trans.* **50**, 1885 (2009).
- [29] Л.С. Чучалина, И.Г. Васильева, А.А. Камарзин, В.В. Соколов. *ЖАХ* **33**, 190 (1978).
- [30] Т.Г. Аркатова, Б.П. Жузе, М.Г. Карий, А.А. Камарзин, А.А. Кухарский, Б.А. Михайлов, А.И. Шелых. *ФТТ* **21**, 3428 (1979).
- [31] Б.А. Колесов, А.А. Камарзин, В.В. Соколов. *ЖСХ* **38**, 655 (1997).
- [32] D.S. Knight, W.B. White. *Spectrochim. Acta* **46**, 381 (1990).
- [33] Г.Г. Гаджиев, Ш.М. Исмаилов, М.А. Айдамиров, Г.Н. Дронова, П.П. Хохлачев, М-Р.М. Магомедов. *Неорган. материалы* **33**, 404 (1997).
- [34] V.V. Sokolov, V.V. Bakovetz, S.M. Lugeev, N.V. Lugeeva. *Adv. Mater. Phys. Chem.* **2**, 25 (2012).

Редактор Ю.Э. Китаев