

03,12,13,19

Проблемы увеличения термоэлектрической эффективности поликристаллической керамики несоизмерных слоистых соединений на примере $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z\text{NbS}_2$

© В.В. Баковец, А.В. Сотников

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

E-mail: becambe@niic.nsc.ru

Поступила в Редакцию 27 октября 2022 г.

В окончательной редакции 30 ноября 2022 г.

Принята к публикации 30 ноября 2022 г.

Изучено влияние нарушений кристаллической решетки различной архитектуры и размерности на термоэлектрические свойства (коэффициент Зеебека S , удельное сопротивление ρ , полная теплопроводность κ_{tot} , коэффициент мощности S^2/ρ , добротность ZT) поликристаллических тройных сульфидов MTS_3 . В качестве объектов исследования выбраны высокотемпературные несоизмерные слоистые соединения $(\text{MS})_z\text{NbS}_2$, где MS — твердые растворы $\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}$. Варьирование концентрации гадолиния по ряду $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0$ позволило изменить ближний и дальний порядки кристаллической решетки и изучить их влияние на термоэлектрические параметры $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z\text{NbS}_2$. При низкой концентрации $x = 0.1$ размер кристаллитов увеличивается, что приводит к уменьшению деформационных напряжений и, тем самым, к аномальному изменению значений S , ρ , κ_{tot} и уменьшению ZT . Увеличение концентрации гадолиния ($x = 0.2-0.5$) изменяет электронную структуру и характер межатомной связи несоизмерных подрешеток $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$ и $[\text{NbS}_2]$. При этом значения S и ρ остаются практически неизменными, в то время как величина теплопроводности κ_{tot} уменьшается на 40%, а ZT увеличивается в 2 раза. Обсуждена природа этих эффектов и анизотропии термоэлектрических свойств.

Ключевые слова: соединения с несоизмерными решетками, термоэлектрические свойства, нарушения порядка решетки, твердые растворы, границы кристаллитов.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54290.508

1. Введение

Значительно возросший спрос на потребление энергии побуждает исследователей к разработке новых эффективных преобразователей тепла в электрическую энергию. Получение электроэнергии из теряемого технологического тепла с помощью термоэлектрических материалов рассматривается как один из наиболее перспективных способов экономии мировых запасов энергии [1]. Эффективность термоэлектрических материалов оценивается параметром добротности:

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

где S — коэффициент Зеебека, $\sigma = 1/\rho$ — электропроводность, κ_{tot} — полная теплопроводность. Поиск высокоэффективных недорогих термоэлектрических материалов с высоким значением ZT является основной проблемой при разработке и применении термоэлектрических преобразователей [2–9]. Достижению высокого значения ZT часто препятствует противоположное изменение параметров S , σ и рост теплопроводности κ_{tot} при изменении химического состава материалов и увеличении температуры их эксплуатации [10]. Одним из перспективных решений проблемы получения высокого ZT является независимое регулирование переноса

электрических зарядов и фононов. Концепция фононного стекла-электронного кристалла (PGEC) представляется перспективной стратегией для разработки термоэлектрических материалов с высокой ZT , где подрешетка гостя (фононного стекла) обеспечивает рассеяние фононов и, следовательно, низкое κ_{tot} , но при этом сохраняется оптимальное соотношение величин S и σ в подрешетке хозяина (электронного кристалла) [11–13].

Соединения с несоизмерными по одному из структурных параметров ($a_1 \neq a_2$) подрешеток слоистых сульфидов MTS_3 (где $\text{M} = \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Sn}, \text{Sb}$, редкоземельные элементы; $\text{T} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{Ta}$) рассматриваются как потенциальные высокотемпературные термоэлектрические материалы [14]. Эти соединения позволяют реализовать стратегию PGEC. Решетка типа CdI_2 „сэндвич-слоя“ — TS_2 -хозяина формирует высокую подвижность носителей заряда. Интеркалированная решетка типа NaCl „двойного“ слоя MS -гостя и его граница с сэндвич-слоем нарушают ближний порядок и ответственны за рассеяние фононов. Например, значение ZT системы $(\text{La}_{1+x}\text{S})_{1.14}\text{NbS}_2$ было улучшено при изменении концентрации La . Увеличение размеров зерен с повышением структурного порядка в образце с $x = 0.05$ привели к увеличению коэффициента мощности (PF) и ZT до 30% [15]. Независимо от этого, было обнаружено, что в

сесквисульфидах γ -Dy₂S₃ при введении парамагнитных редкоземельных ионов Gd³⁺ происходит снижение κ_{tot} . Полная теплопроводность γ -Dy_{0.8}Gd_{0.2}S_{1.5-y} была на 20–25% меньше по сравнению с γ -Gd₂S₃ и на 8% меньше, чем у γ -Dy₂S₃ [16]. Таким образом, представляет интерес провести исследования слоистых сульфидных соединений с интеркалированными слоями [LnS] (Ln = лантаниды) [9,14,17], представленными твердыми растворами [Gd_xDy_{1-x}S] в качестве гостевой подрешетки в сочетании с подрешеткой [NbS₂] в качестве хозяина.

Поскольку увеличение параметра ZT требует снижения теплопроводности, то очевидно, что поликристаллические керамические термоэлектрические материалы следует считать более перспективными, чем монокристаллические, из-за повышенной дефектности и, как следствие, повышенного рассеяния фононов [18–20]. В работе [21] было показано значительное влияние поверхностных дефектов на термоэлектрические параметры и, в частности, это вызывало снижение теплопроводности керамических материалов на основе SnSe(Na,In). В рассмотрение были приняты только зерна микроstructures с размерами порядка 40 мкм. Однако, как было установлено [20], наноструктурированная керамика с размерами кристаллитов 2–80 нм имеет меньшие значения теплопроводности при высоких температурах. Это объясняется большей удельной площадью полуконгерентных границ кристаллитов и, следовательно, значительно большей концентрацией дефектов кристаллической решетки на ~ 5 порядков, чем для границ зерен микроstructures [22]. Кроме того, керамика является более технологичным и дешевым продуктом при широком распространении термоэлектрических преобразователей в промышленном и бытовом использовании. Характерной особенностью керамики слоистых соединений является набор различного типа дефектов дальнего и ближнего порядка решетки [19,20,23]. К таким дефектам относятся: неупорядоченность твердых растворов, катионные замещения, дефекты модулированных границ несоразмерных подрешеток, границы кристаллитов (полуконгерентные границы). Набор таких дефектов представляет возможность сравнительного анализа влияния таких дефектов на термоэлектрические параметры материалов. Температурные зависимости термоэлектрических и других физических параметров соединений (Gd_xDy_{1-x}S)_zNbS₂ были рассмотрены ранее [24,25]. Однако детального анализа влияния наноструктуры керамики и состава твердого раствора гостевой подрешетки (Gd_xDy_{1-x}S) на термоэлектрические параметры S , ρ , κ_{tot} не проводилось. В литературе не обнаружено подобного анализа и для других несоразмерных слоистых соединений.

Целью настоящей работы является изучение нарушений ближнего и дальнего порядков кристаллической решетки, возникающих на модулированных границах раздела несоразмерных подрешеток и на границах кристаллитов керамических поликристаллических материалов на основе соединений (Gd_xDy_{1-x}S)_zNbS₂ с твердыми растворами в одной из подрешеток при изменении их

состава, а также анализ механизмов переноса зарядов и тепла, что связано непосредственно с оптимизацией термоэлектрических параметров S , ρ , κ_{tot} и повышением добротности ZT .

2. Эксперимент

Несоразмерные слоистые соединения (DyS)_{1.22}NbS₂, (GdS)_{1.20}NbS₂, (Gd_{0.1}Dy_{0.9}S)_{1.21}NbS₂, (Gd_{0.2}Dy_{0.8}S)_{1.21}NbS₂, (Gd_{0.5}Dy_{0.5}S)_{1.21}NbS₂ и (GdS)_{0.60}NbS₂ были синтезированы. В качестве реагентов были использованы Gd₂O₃, Dy₂O₃ и Nb₂O₅ (все 99.99% чистоты, Сибметаллторг). Детали эксперимента и характеристика образцов опубликованы в работе [25], продолжением которой является настоящая работа. Коэффициенты Зеебека и удельное сопротивление спеченных образцов измерялись одновременно с использованием температурно-дифференциального и четырехзондового методов, соответственно, на установке ZEM-3 (Ulvac-Riko, Япония). Полная теплопроводность (κ_{tot}) каждого спеченного образца рассчитывалась по соотношению $\kappa_{\text{tot}} = DC_p d$, где d , D и C_p — плотность, теплопроводность спеченного образца и теплоемкость материала, соответственно. Теплопроводность была измерена на установке лазерной вспышки LFA 457 MicroFlash (Netzsch, Германия) от 300 до 973 К при потоке Ar 100 ml · min⁻¹. Теплоемкость определяли косвенным методом с помощью прибора LFA 457 с эталоном Pyroceram 9606. Поскольку рассматриваемые соединения на основе сульфидов Gd, Dy, Nb являются высокотемпературными соединениями, анализировали их свойства с точки зрения применения в качестве высокотемпературных термоэлектрических материалов. Поэтому представлены результаты анализа зависимостей S , ρ и (S^2/ρ) от состава x Gd твердого раствора подрешетки [Gd_xDy_{1-x}S], в основном для температуры 873 К и частично для сравнения при температуре 300 К, когда это необходимо. В диапазоне температур 300 < T < 873 К термоэлектрические параметры S , ρ и κ_{tot} имели промежуточные значения, и качественных особенностей их изменения с составом подрешетки [Gd_xDy_{1-x}S] не было обнаружено. Поэтому рассмотрение этих параметров было опущено.

3. Результаты и обсуждение

3.1. XRD-анализ

На рис. 1 показаны рентгенограммы порошков слоистых соединений (DyS)_{1.22}NbS₂, (Gd_{0.1}Dy_{0.9}S)_{1.21}NbS₂, (Gd_{0.2}Dy_{0.8}S)_{1.21}NbS₂, (Gd_{0.5}Dy_{0.5}S)_{1.21}NbS₂ и (GdS)_{1.20}NbS₂. Все синтезированные соединения с (Gd_xDy_{1-x}S) имеют ту же кристаллическую структуру, что и эталонные соединения (DyS)_{1.22}NbS₂ и (GdS)_{1.20}NbS₂ [17,26–28].

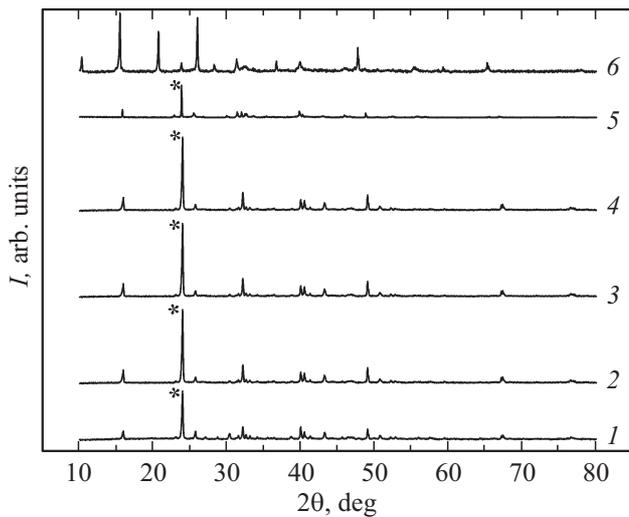


Рис. 1. XRD-порошкограммы спеченных образцов: $(\text{DyS})_{1.22}\text{NbS}_2$ — 1, $(\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{S})_{1.21}\text{NbS}_2$ — 2, $(\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S})_{1.21}\text{NbS}_2$ — 3, $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.21}\text{NbS}_2$ — 4, $(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2$ — 5 и $(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2$ — 6. Плоскость (006) отмечена звездочкой.

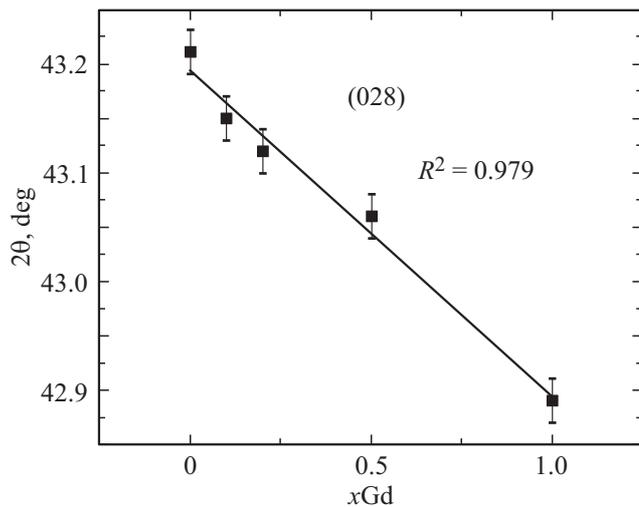


Рис. 2. Зависимость изменения положения максимума дифракционного пика при $2\theta \sim 43$ deg от состава $x\text{Gd}$. Индекс плоскости (028) откорректирован относительно данных, приведенных в работе [29] с учетом международной базы данных ICSD (ICSD № 75444).

Дифракционные пики соединений $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z\text{NbS}_2$ смещаются в сторону меньших углов 2θ на $0.15\text{--}0.25$ deg при увеличении концентрации $x\text{Gd}$ до $x = 1$ [29,30], что связано с меньшим радиусом ионов Dy^{3+} (0.105 nm) по сравнению с Gd^{3+} (0.115 nm), при координационном числе катионов, равном 6 [31]. Не наблюдалось изменений в положении дифракционных пиков при изменении x в диапазоне $0.0\text{--}0.1$ и в ряде случаев до 0.2 для углов $2\theta \sim 15.90, 23.90, 32.10, 40.00, 40.50$ и 49.00 deg. При $x\text{Gd} > 0.2$ пики имели монотонный сдвиг в сторону меньших 2θ

для $(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2$. Эти особенности связаны с перераспределением катионов по модулированным границам подрешеток $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$ и $[\text{NbS}_2]$ и по границам кристаллитов [14,29,30]. Существуют три возможные причины отсутствия смещения дифракционных пиков в области низких концентраций ионов Gd^{3+} ($x = 0.0\text{--}0.2$):

- некоторые дифракционные пики относятся к более стабильной подрешетке сэндвича $[\text{NbS}_2]$, поскольку ионы Ln^{3+} не включаются в эту подрешетку [14],
- ионы Gd^{3+} расположены неупорядоченно по несоответствующим модулированным границам раздела (00l) подрешеток гость–хозяин,
- ионы Gd^{3+} являются поверхностно-активными ионами и анизотропно локализованы на границах кристаллитов вдоль соответствующих плоскостей (hkl). Их концентрация внутри кристаллитов меньше, чем заданная составом $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})$.

Только зависимость $2\theta = f(x)$ при $2\theta \sim 43.00$ deg описывается законом Вегарда (рис. 2) с квадратом коэффициента регрессии $R^2 = 0.979$ во всем диапазоне x и, следовательно, соответствующий дифракционный пик можно, вероятно, отнести к подрешетке $[\text{LnS}]$. Пик при $2\theta = 43.00$ deg не наблюдается на рис. 1 из-за низкой интенсивности, но представлен в таблице полученных дифрактограмм.

На рис. 3 представлены две проекции плоскости (028) в орторомбической слоистой структуре подрешетки $[\text{Gd}_{0.957}\text{S}]$ соединения с сэндвичем $[\text{CrS}_2]$, близкой к структурному аналогу слоистого соединения с $[\text{NbS}_2]$ [14]. В соединении $(\text{DyS})_{1.22}\text{NbS}_2$ элементарная ячейка подрешетки $[\text{DyS}]$ является моноклинной [14]. Параметры элементарной ячейки (UC) $a_1 = 5.4126$ Å, $b_1 = 5.6722$ Å и $c_1 = 22.2794$ Å почти полностью совпадают с таковыми для орторомбической ячейки подрешетки $[\text{GdS}]$ в родственном соединении $(\text{GdS})_{1.27}\text{CrS}_2$ ($a_1 = 5.4541$ Å, $b_1 = 5.8098$ Å и $c_1 = 21.461$ Å). Однако можно отметить незначительное различие в 0.319° для углов β (см. ICSD 75444). Таким образом, можно принять, что плоскость (028) для изученных соединений имеет почти идентичную ориентацию относительно векторов $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, как и для $(\text{GdS})_{1.27}\text{CrS}_2$. Более близкого структурного аналога в базе данных ICSD не найдено.

Плоскость (028) пересекает базальную плоскость (006) вдоль ряда катионов подрешетки $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$ со смещением вдоль оси a . Таким образом, можно предположить, что внедренные ионы Gd^{3+} при малой концентрации замещают ионы Dy^{3+} в позициях наибольшей энергии связи (когерентных позициях) с ионами S^{2-} подрешетки $[\text{NbS}_2]$. Именно эти позиции являются наиболее упорядоченными на границах гость–хозяин, поскольку подчиняются структуре несоответствующих слоистых соединений, определяемой параметром модуляции $q = a_1/a_2$ [17], где a_1 и a_2 — параметры UC подрешеток.

Таким образом, анализ изменения положений дифракционных пиков указывает на тенденцию образования

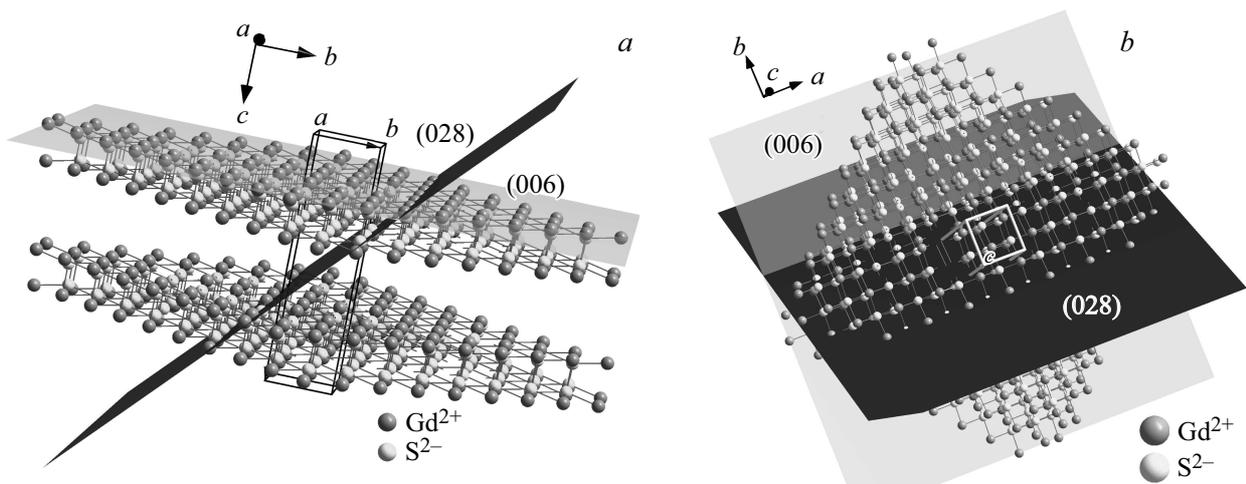


Рис. 3. Орторомбическая подрешетка $[GdS]$ в соединении $(Gd_{0.96}S)_{1.27}CrS_2$: проекция a — (а) и c — (б).

твердого раствора в подсистеме $[Gd_xDy_{1-x}S]$. Однако эти твердые растворы сильно разупорядочены.

3.2. Морфологическая и структурная неупорядоченность кристаллитов

Кроме вышеупомянутых структурных особенностей несоизмерных слоистых соединений, в керамических образцах существуют и другие дефекты, такие как вакансии, дислокации и центры деформации, вызванные наличием полукогерентных границ кристаллитов [24,32–34]. Эти границы характеризуются малыми углами наклона кристаллических решеток относительно друг друга с образованием краевых дислокаций (рис. 4).

На основе рентгенограмм были рассчитаны эффективные значения областей когерентного рассеяния (CSR_{H-W}), эквивалентные размерам кристаллитов (D_{H-W}) после вычета деформационной составляющей. Для этого использовали графический метод Холла–Вильямсона [35,36] (рис. 5, а). Зная D_{H-W} , определили удельную площадь границ кристаллитов (S_{cr}) (удельная площадь границ на 1 см^3) в изометрическом приближении призматических кристаллитов. Образование этих границ сопровождается формированием сети дислокаций. Дислокации являются энергетически сильными дефектами, деформирующими решетку [36–38]. Величина деформаций уменьшается обратно пропорционально расстоянию r от дислокации ($1/r$). Количество атомов на единицу площади границы кристаллита составляет $\sim 2 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$. Известно, что деформационные напряжения уменьшаются на порядок на расстоянии 10 атомных слоев [37,38]. Таким образом, полукогерентная граница и 5 параллельных ей атомных слоев по обе стороны сильно нарушены. Тогда количество деформированных центров решетки N_{cr} , связанных с наличием полукогерентных границ кристаллитов, можно определить, используя соотношение

$N_{cr} = 2 \cdot 10^{14} S_{cr}$. При $D_{H-W} = 90\text{ нм}$ N_{cr} достигает значения $1.3 \cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$ [29]. На рис. 5 представлены зависимости размеров кристаллитов и удельной концентрации деформированных центров решетки кристаллитов от состава подрешетки твердых растворов $(Gd_xDy_{1-x}S)$. Соединение состава $(Gd_{0.1}Dy_{0.9}S)_{1.21}NbS_2$ характеризуется наличием аномальных изменений N_{cr} .

Очевидно, что величины N_{cr} достаточно велики и имеют специфические зависимости от состава твердого раствора xGd и обратно пропорциональны изменению D_{H-W} .

3.3. Особенности изменения электрических параметров керамических образцов

В соответствии с природой одноосного сжатия порошков слоистых соединений, развитые плоскости пластинчатых кристаллитов и границы зерен (сросшихся кристаллитов) ориентированы с некоторым отклонением в плоскости давления [14,39]. В данном случае такой плоскостью является плоскость (006). Используемые индексы in и out относятся к физическим параметрам в направлениях параллельно (in-plane) и перпендикулярно (out-of-plane) плоскости давления при формировании керамических образцов. На рис. 6, а, б, в представлены зависимости S_{in} , S_{out} , ρ_{in} , ρ_{out} , и $(S^2/\rho)_{in}$, $(S^2/\rho)_{out}$ от состава xGd твердого раствора подрешетки $[Gd_xDy_{1-x}S]$ в керамических образцах рассматриваемых слоистых соединений для температур 873 и 300 К. Как видно, анизотропия этих параметров четко выражена.

Для образцов соединений с двухслойным сэндвичем $[NbS_2]_2$ анизотропия этих параметров выражена слабо. Как было показано, в этом случае дальний и ближний порядки структуры были относительно сильно разупорядочены по данным XRD, что также следует из анализа данных спектроскопии комбинационного рассеяния света [29].

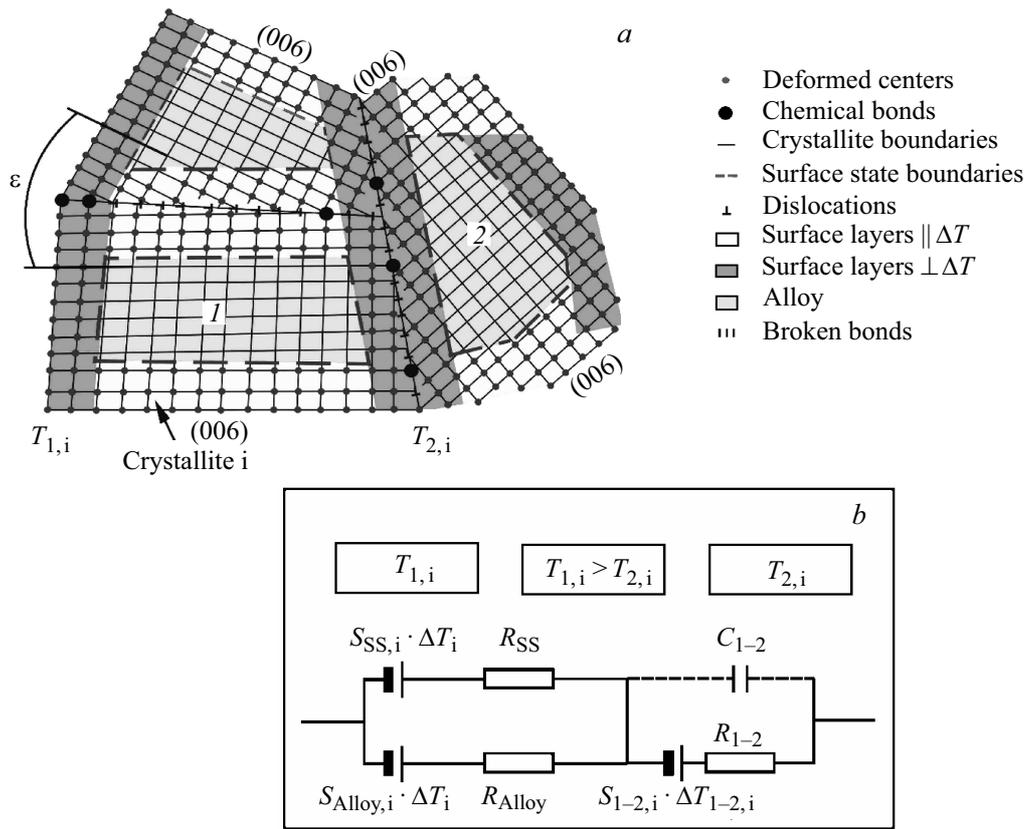


Рис. 4. Полукогерентные границы с краевыми дислокациями между соседними кристаллитами — (a), эквивалентная электрическая схема кристаллита — (b).

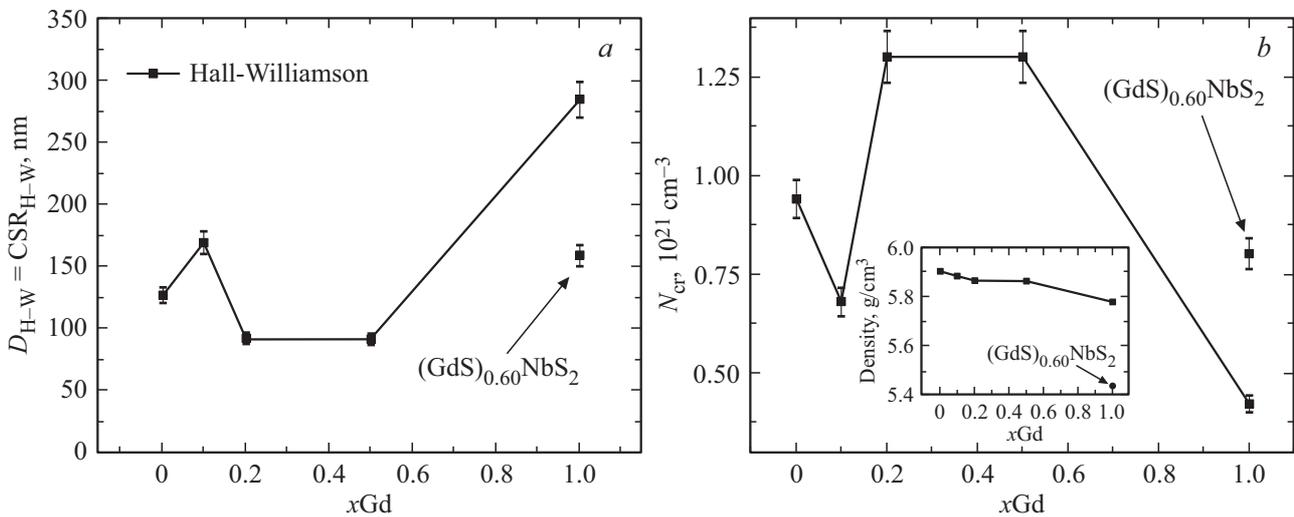


Рис. 5. Зависимости D_{H-W} — (a) и N_{cr} — (b) от xGd (вставка: значения плотности исследуемых соединений).

Для образца $(Gd_{0.5}Dy_{0.5})_{1.21}NdS_2$ коэффициент Зеебека S_{in} увеличивается от $\sim 30 \mu V \cdot K^{-1}$ при 300 К до $\sim 77 \mu V \cdot K^{-1}$ при 873 К, а ρ_{in} увеличивается от $\sim 6 \mu \Omega \cdot m$ при 300 К до $\sim 17 \mu \Omega \cdot m$ при 873 К. Знак S положительный, что подтверждает полупроводниковую проводимость p -типа. Все образцы демонстрируют анизотропные S и ρ во всем диапазоне составов xGd .

Значения S и ρ практически постоянны с увеличением концентрации xGd . Однако при низкой концентрации $xGd = 0.1$ наблюдаются аномальные изменения рассматриваемых параметров. $S_{in} > S_{out}$ при температурах 873 и 300 К. Для монокристаллов вырожденных полупроводников (параболическая полоса, приближение неупругого рассеяния), к которым относятся несоизмеримые соеди-

нения, величина S определяется уравнением (2) [10]:

$$S = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m^* \cdot k_B^2 \cdot T}{3p^+ \cdot h^2} \cdot \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}, \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, m^* — эффективная масса носителя заряда, T — температура в Кельвинах, h — постоянная Планка, p^+ — заряд дырки, n — концентрация носителей заряда. Это выражение необходимо использовать с осторожностью для определения m^* в разных направлениях анизотропных кристаллических структур. Например, это выражение было использовано в работе [15] для определения соотношения эффективных масс m_{in}^* и m_{out}^* дырок по соотношению экспериментальных величин $S_{in} > S_{out}$ для керамических анизотропных материалов. В результате было получено соотношение $m_{in}^* \sim 2m_{out}^*$ при $S_{in} > S_{out}$. Однако для подобной оценки необходимо учитывать анизотропию физических свойств слоистых материалов, таких как $(LnS)_z NbS_2$, и особенности внутренней морфологии керамических образцов. Во-первых, для интеркалированных анизотропных структур с толщиной слоев подрешеток $[LnS]$ и $[NbS_2]$ на уровне нескольких атомных расстояний нет данных о соотношении длин и времен свободного пробега носителей заряда, а также их подвижностей, а квантово-механические расчеты дали противоречивые выводы о наличии или отсутствии анизотропии электронной структуры зон [15,40] в in-plane и out-of-plane направлениях структуры. Понятно, что такие расчеты не учитывают ряд дефектов ближнего и дальнего порядков решетки реальных поликристаллических образцов. Во-вторых, упаковка слоистых кристаллитов в поликристаллической керамике имеет малые, но заметные отклонения от кристаллографического направления c кристаллитов [15], что будет вызывать частичное наложение проекций, составляющих in и out параметров кристаллитов на направления in-plane и out-of-plane керамического образца в целом, затрудняя физическую интерпретацию этих параметров [10,40]. Интерпретация результатов усложняется еще и тем, что ничего не известно о сложности структуры электронных зон в этих направлениях [41]. В-третьих, нет информации о величинах эффективных масс носителей зарядов на границах контактирующих кристаллитов в in-plane и out-of-plane направлениях. Таким образом, наиболее вероятно, найденные в указанных работах величины, представляют суперпозицию проекций величин m_{in}^* и m_{out}^* зарядов в слоистых соединениях на рассматриваемое направление градиента температуры в образце. Следовательно, найденные величины m_{in}^* и m_{out}^* в указанных и подобных им работах по расчету эффективных масс носителей зарядов с использованием уравнения (2) не могут быть использованы для объяснения природы переноса носителей заряда в поле градиента температуры для прессованной керамики несоизмерных слоистых соединений. Традиционно эффективные массы носителей измеряются методом циклотронного резонанса на монокристаллах и другими спектроскопическими методами.

При $x = 0.1$ происходит аномальное изменение как S , так и ρ . S_{in} уменьшается от ~ 73 до $\sim 65 \mu V \cdot K^{-1}$, а ρ_{in} увеличивается с ~ 15 при $x = 0$ до $\sim 19 \mu\Omega \cdot m$ (при 873 К). Однако ρ_{out} уменьшается, что коррелирует с повышением кристалличности образцов. Повышение кристалличности решетки $(Gd_{0.1}Dy_{0.9}S)_{1.21}NbS_2$ подтверждается уменьшением удельной площади S_{cr} границ кристаллитов и, соответственно, уменьшением концентрации центров деформации решетки (рис. 5, b). Отсюда следует, что гадолиний является поверхностно-активным веществом (SA) и промотором разрастания кристаллитов. При низкой концентрации в системе гадолиний концентрируется вблизи полукогерентных границ кристаллитов. Явление концентрирования атомных SA примесей вблизи границ кристаллитов было продемонстрировано многократно и ранее [18 и др.] Более того, катионы примеси $Gd^{(2\div 3)+}$ замещают катионы $Dy^{(2\div 3)+}$ в позициях, прилегающих к катионным вакансиям $[V_{Dy}]$, поскольку объем иона $Gd^{(2\div 3)+}$ больше, чем иона $Dy^{(2\div 3)}$. Наличие катионных вакансий $[V_{Ln}]$ является обычным явлением для несоизмерных слоистых соединений $(LnS)_z NbS_2$ [15,42] и присуще вообще твердым растворам, тем более на границах кристаллитов. В результате содержание ионов гадолиния в объеме кристаллитов оказывается меньше, чем задано стехиометрией твердого раствора по концентрации исходных реагентов. Это отражается в неизменном положении ряда рефлексов на рентгенограммах вплоть до составов $xGd \geq 0.2$ [29]. Электронная и фононная структуры исследуемых несоизмеримых слоистых соединений с твердыми растворами в гостевой подрешетке $[Ln(1)_x Ln(2)_{1-x}S]$ при xGd от 0.0 до 0.1 достаточно заметно изменяются. Действительно, это наблюдали по аномальному уменьшению ширины запрещенной зоны по спектрам диффузного отражения и по изменению спектров RSS (спектров комбинационного рассеяния света) [29]. Кроме того, установлено, что при замещении ионов $Dy^{(2\div 3)+}$ на ионы $Gd^{(2\div 3)+}$ в подрешетке $[Gd_x Dy_{1-x}S]$ расстояния между атомами Dy и атомами S сэндвичей $[NbS_2]$ уменьшается в соответствии с результатами EXAFS-спектроскопии [29]. Аномалии в электронной структуре наблюдались также при изменении стехиометрии несоизмеримых соединений $(La_x S)_{1.14} NbS_2$ с $x = 0.95, 1.00, 1.05$ [15]. Эти эффекты объяснены изменением концентрации носителей заряда — дырок, ограничением движение дырок в двойных слоях $[LnS]$, аномальным рассеянием носителей заряда на модулированных границах между слоями $[Gd_x Dy_{1-x}]$ и $[NbS_2]$ подрешеток из-за появления ангармоничности решетки [14,22,43].

При увеличении концентрации xGd от 0.1 до ≥ 0.2 ионы $Dy^{(2\div 3)+}$ замещаются ионами $Gd^{(2\div 3)+}$ в подрешетке $[Gd_x Dy_{1-x}S]$ в некогерентных узлах модулированной границы между слоями подрешеток, образуя твердый раствор, близкий к упорядоченному. Действительно, большинство рентгеновских рефлексов (hkl) смещаются

монотонно и близко к закономерности Вегарда к их положению в структуре соединения $(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2$. При этом ближний и дальний порядки на границах раздела подрешеток $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$ и $[\text{NbS}_2]$ возрастают до $x = 0.2$ и затем в диапазоне $x\text{Gd} = 0.2-0.5$ сохраняются постоянными (рис. 5, *b*). Эти эффекты сопровождаются увеличением S_{in} , S_{out} и ρ_{out} , и для $x\text{Gd} > 0.2$ параметры S и ρ остаются практически постоянными, кроме S_{out} .

Удельное сопротивление кристаллита несоизмеримых слоистых соединений с учетом изменения состава твердого раствора в подрешетке $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$ можно представить, развивая модель, предложенную для монокристаллов [44–48] как

$$\rho_{\text{cr,out}} \approx \rho_{[\text{Gd,DyS}],\text{out}} + \rho_{[\text{NbS}_2],\text{out}},$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{cr,in}} &\approx (\rho_{\text{res}} + \rho_{\text{Ph}} + \rho_{\mu,\text{eff}})_{[\text{Gd,DyS}],\text{in}} \\ &\times \rho_{[\text{NbS}_2],\text{in}} / [(\rho_{\text{res}} + \rho_{\text{Ph}} + \rho_{\mu,\text{eff}})_{[\text{Gd,DyS}],\text{in}} + \rho_{[\text{NbS}_2],\text{in}}], \\ \rho_{[\text{NbS}_2],\text{in,out}} &= 1/np^+ \mu_{\text{h,in,out}}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\rho_{[\text{Gd,DyS}]}$ и $\rho_{[\text{NbS}_2]}$ — удельные сопротивления слоев подрешеток $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$ и $[\text{NbS}_2]$, ρ_{res} — температурно-независимое удельное сопротивление из-за дефектов решетки, ρ_{Ph} — рассеяние зарядов на фонах, $\rho_{\mu,\text{eff}}$ — рассеяние зарядов на локальных магнитных моментах. Последнее слагаемое мало в диапазоне $x\text{Gd} = 0.2-0.5$, так как эффективный магнитный момент μ_{eff} рассматриваемых соединений мал и почти постоянен [29], n — число носителей заряда, p^+ — заряд носителей, μ_{h} — подвижность дырок, $\rho_{[\text{NbS}_2]}$ остается почти постоянным, поскольку ионы Ln^{3+} не внедряются в сэндвич $[\text{NbS}_2]$. Значение ρ_{Ph} может немного увеличиваться согласно спектрам комбинационного рассеяния в диапазоне $x\text{Gd} = 0.2-0.5$ по мере увеличения плотности фононных состояний и нарушения симметрии термов. Кроме того, $\rho_{\text{res,in}}$ и $\rho_{\text{res,out}}$ слоев $[\text{NbS}_2]$ остаются практически постоянными при изменении $x\text{Gd}$, поскольку почти одинаковое количество электронов ионов Gd ($0.82e^-/\text{Nb}$) и ($0.83e^-/\text{Nb}$) ионов Dy переходят в зону d_{22} иона Nb^{4+} электропроводящего сэндвича $[\text{NbS}_2]$ в соответствии с [45,46]. Поскольку размеры ионов Dy^{3+} и Gd^{3+} близки друг к другу [31], все слагаемые удельных сопротивлений $[\text{Gd,DyS}]$ должны быть почти постоянными в уравнениях (3) в диапазоне $x = 0.2-0.5$. Экспериментально было получено для монокристалла $\rho_{\text{in}} \ll \rho_{\text{out}}$ [44] из-за влияния структурной анизотропии. В нашем случае для поликристаллических образцов получено меньшее соотношение $\rho_{\text{in}} < \rho_{\text{out}}$ (рис. 6, *b*). При этом появляется аномалия абсолютных значений ρ_{in} и ρ_{out} при низкой концентрации $x\text{Gd} = 0.1$. Эти эффекты связаны с отмеченными выше заметными отклонениями ориентации кристаллитов и их сростков в керамическом образце от кристаллографической оси c и с изменениями концентрации дефектов решетки при изменении удельной площади границ кристаллитов.

Удельное сопротивление ρ_{in} соединения $(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2$ с удвоенным слоем $[\text{NbS}_2]_2$ практически не изменяется, так что $\rho_{\text{in},(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2} \sim \rho_{\text{in},(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2}$. Аналогичные результаты были получены на монокристаллах при $\sim 300\text{ K}$ [14,44]. С другой стороны, $\rho_{\text{out},(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2}$ выше, чем $\rho_{\text{out},(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2}$, из-за большего количества полукогерентных границ $[\text{GdS}]-[\text{NbS}_2]$ на единицу длины образца.

Уравнения (3) относятся к монокристаллу или, в нашем случае, к объемной части одного кристаллита. Для поликристаллических образцов необходимо учитывать перенос заряда вдоль границ и перпендикулярно границам кристаллитов в направлении градиента температуры. Для анализа этого комплексного процесса воспользуемся эквивалентной электрической схемой одного кристаллита (рис. 4, *b*), учитывающей поверхностные явления при переносе заряда в направлении градиента температуры, которая описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} R_{\text{cr},i} &= R_{\text{eff},i} + R_{1-2,i} \\ R_{\text{eff},i} &= R_{\text{Alloy},i} \cdot R_{\text{SS},i} / (R_{\text{Alloy},i} + R_{\text{SS},i}), \\ E_{\text{cr},i} &= \int_{\Delta T_i} f[S_{\text{Alloy},i}(T), S_{\text{SS},i}(T)] dT \\ &+ \int_{\Delta T_i^*} f[S_{1-2,i}(T)] dT \end{aligned} \quad (4)$$

где: $R_{\text{cr},i}$ — сопротивление i -го кристаллита параллельно направлению градиента температуры ΔT_i , $R_{\text{eff},i}$ — полное сопротивление объемной части кристаллита и его боковых границ $R_{\text{SS},i}$ параллельно градиенту температуры ΔT_i , $R_{(1-2),i}$ — сопротивление слоя при полукогерентной границе (1–2) смежных кристаллитов, перпендикулярного градиенту температуры ΔT_i^* , $R_{\text{Alloy},i}$ — сопротивление, обусловленное рассеянием носителей заряда на решетке и дефектах, R_{SS} — сопротивление слоев полукогерентных боковых границ, параллельных ΔT_i , E_i — термоЭДС (ЕМР) на i -м кристаллите в областях градиентов температуры ΔT_i и ΔT_i^* , $S_{\text{Alloy},i}(T)$, $S_{\text{SS},i}(T)$ и $S_{1-2,i}(T)$ — температурные зависимости коэффициентов Зеебека для объема кристаллита, боковых границ и слоя полукогерентной границы (1–2), соответственно, в направлении, параллельном ΔT . $R_{\text{Alloy},i}$, $R_{\text{SS},i}$, и $R_{1-2,i}$, по сути, внутренние сопротивления источников ЕМР, соединены параллельно/последовательно и при определенных соотношениях, зависящих от температурных условий, могут оказывать взаимное влияние. Понятно, что при оценке термоэлектрической добротности материала по уравнению (1), удельное сопротивление кристаллита $\rho_{\text{cr},i}$ можно принять как $R_{\text{cr},i} \cdot l_{\text{cr},i}$, где $l_{\text{cr},i}$ — длина кристаллита в направлении ΔT_i , так как $l_{\text{cr},i} \gg h_{1-2,i}$, где $h_{1-2,i}$ — толщина деформированного слоя границы смежных кристаллитов. Это будет справедливо и для всего однородного реального образца при одинаковом химическом и фазовом составе кристаллитов и равенстве их средних размеров.

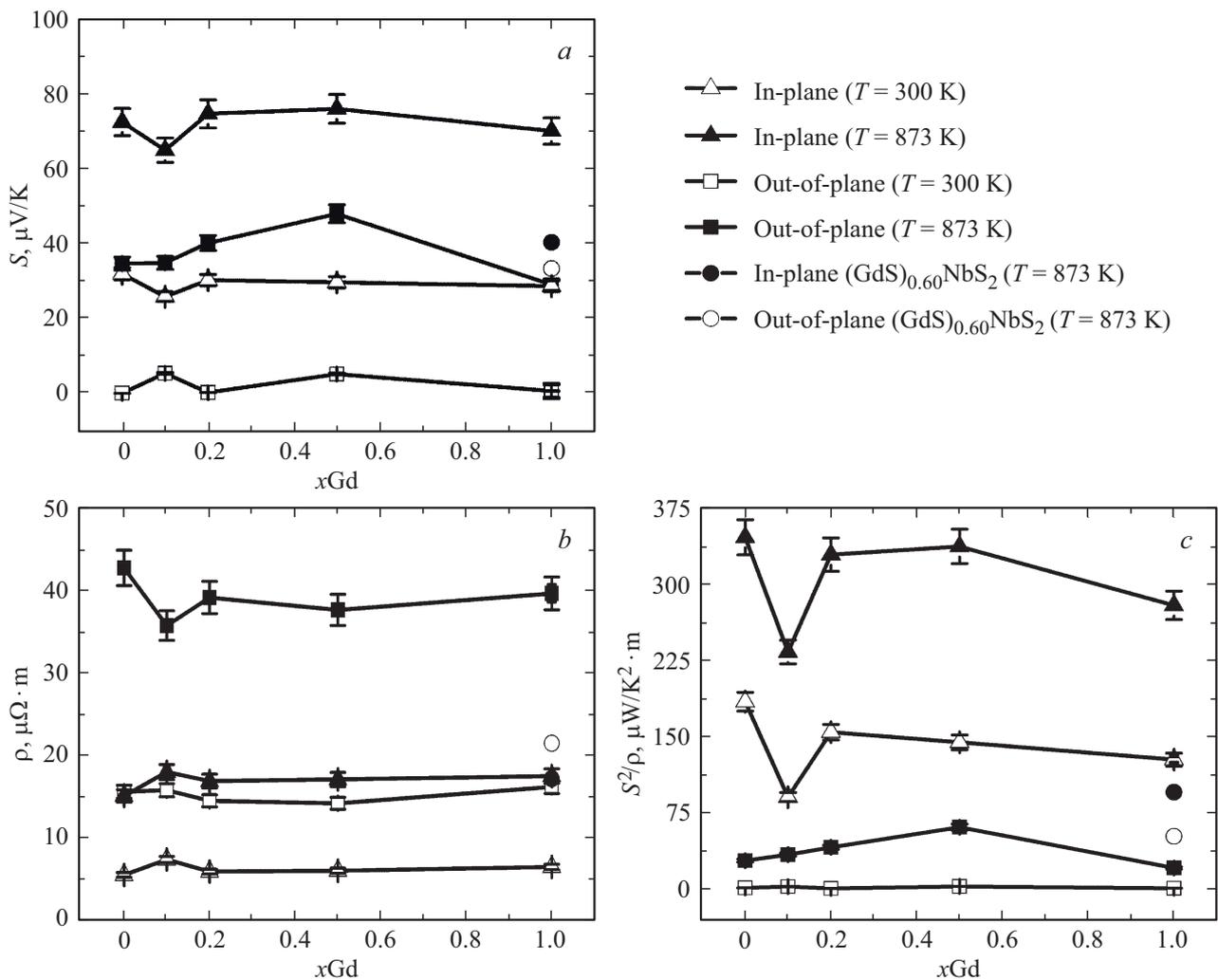


Рис. 6. Коэффициенты Зеебека S в (in-plane) и (out-of-plane) направлениях — (a), удельное сопротивление ρ — (b), термоэлектрический фактор мощности S^2/ρ — (c) в зависимости от содержания xGd в $(Gd_xDy_{1-x})_2NbS_2$ при комнатной температуре и 873 К.

Функции $f[S_{Alloy,i}(T), S_{SS,i}(T)]$ и $f[S_{1-2,i}(T)]$ являются сложными, не описанными в настоящее время, вид которых зависит от концентраций носителей зарядов n_h , их эффективных масс $m_{eff,h}^*$ и структуры электронных зон в соответствующих областях кристаллита (объем, границы). Для оценки величины ZT можно принять величину $S_{cr,i}$ как $E_{cr,i}/\Delta T_i$, так как $\Delta T_i \gg \Delta/T_i^*$.

Таким образом, необходимо подчеркнуть, что для успешного материаловедческого решения проблемы создания эффективных термоэлектрических керамических материалов необходимо провести теоретический анализ и экспериментальные проверки вида функций $f[S_{Alloy,i}(T), S_{SS,i}(T)]$ и $f[S_{1-2,i}(T)]$, параметров $R_{Alloy,i}$, $R_{SS,i}$ и $R_{1-2,i}$ и их зависимостей от температуры для необходимого диапазона температур применения перспективных по предварительным показателям термоэлектрических материалов. При этом, конечно, необходимо принимать во внимание особенности температурных зависимостей параметров κ_{tot} , $\kappa_{e,h}$ (перенос

тепла дрейфом носителей зарядов) и κ_{lat} (перенос тепла фононами реальной решетки с учетом влияния дефектов ближнего и дальнего порядков).

Для различных термоэлектрических материалов на полугогерентных границах кристаллитов и их поверхностях могут проявляться следующие эффекты, особенно значимые для того или иного состава и структуры материала, которые необходимо учитывать для поликристаллических керамических образцов [47,48]:

- образование поверхностных состояний Тамма или Шокли с концентрацией до $10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, а также на дефектах и примесях SA,
- появление области пространственного заряда на границах соседних кристаллитов с достаточной химической или структурной неоднородностью, когда могут возникать барьерные слои и возрастать $R_{(1-2)}$,
- сосуществование поверхностных состояний с различными временами релаксации: быстрое $10^{-12} - 10^{-6} \text{ s}$, промежуточное $10^{-6} - 10^{-3} \text{ s}$, медленное $> 10^{-3} \text{ s}$,

– образование барьерного слоя между соседними кристаллитами в направлении градиента температуры может сформировать емкостное сопротивление $C_{(1-2),i}$ (см. рис. 4, *b*), преодоление которого будет связано с тепловой эмиссией, туннельными токами или диффузионным переносом,

– при малых концентрациях одного из компонентов, например $x\text{Gd} = 0.1$ в нашем случае, указанные эффекты могут иметь аномальное изменение из-за повышенной концентрации этого компонента на границах кристаллитов как поверхностно-активного вещества (SA),

– появление на границах кристаллитов полупроводника изгиба зон.

При этом подвижность зарядов может измениться на порядок, могут измениться: соотношения $R_{\text{Alloy}} < R_{\text{SS}}$ или $R_{\text{Alloy}} > R_{\text{SS}}$, а также возникнуть обогащенные или инвертированные слои с соответствующими значениями S_{SS} ; при этом возможно образование границ противоположного типа проводимости. Например, это явление зарегистрировано на монокристаллических Si и Ge диодах [49], а эти материалы широко используются и в качестве термоэлектриков [20,50,51]. Анизотропию проводимости со сменой знака параметра S наблюдали и для слоистых соединений [52].

Фактор мощности (PF) изменяется с увеличением концентрации $x\text{Gd}$. Для всех изученных соединений абсолютные значения (S^2/ρ) в in-plane направлении образцов значительно выше, чем в out-of-plane направлении. PF при $x = 0.1$ наименьший, а при $x = 0.0$ и 0.5 наибольший для исследованных соединений. Для соединения $(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2$ PF очень мал и практически одинаков для in-plane и out-of-plane направлений. Поскольку фактор мощности S^2/ρ значительно больше для in-plane направления, целесообразно рассматривать природу образования термоЭДС (EMF) и переноса зарядов в поликристаллической керамике в поле градиента температуры для этого направления, имея в виду цель получения материала с повышенной термоэлектрической эффективностью.

3.4. Изменение теплопроводности

Зависимости κ_{tot} от концентрации $x\text{Gd}$ представлены на рис. 7, *a*. Форма этих зависимостей повторяет вид зависимости $\text{CSR} = f(x)$ (рис. 5, *a*) с аномальным изменением при $x = 0.1$. При этом последовательность сдвига температурной зависимости $\kappa_{\text{tot,in}}$ с изменением состава существенно нарушается для образца с $x = 0.1$ (рис. 7, *b*). Для соединения $(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2$ степень дальнего и ближнего порядков (рис. 5, *a, b*) значительно выше, чем для соединения $(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2$ за счет того, что в отсутствие ионов $\text{Dy}^{(2\div 3)+}$ размеры кристаллитов больше и возмущение модуляции границы подрешеток по параметрам элементарных ячеек a_1 и a_2 (волна переменной модуляции), характерной для неупорядоченных твердых растворов $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})$ исчезает. В результате теплопроводность $\kappa_{\text{tot,in}}$ увеличивается. Однако наличие

большого количества модулированных границ несоизмерности подрешеток на единицу объема между слоем $[\text{GdS}]$ и одиночным сэндвичем $[\text{NbS}_2]$ ограничивает увеличение $\kappa_{\text{tot,in}}$.

Для двухслойного соединения $(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2$ количество дефектов решетки увеличивается (рис. 5, *b*), что подтверждается значительным искривлением базовой линии рамановского спектра [29]. Однако объемная плотность модулированных границ подрешеток меньше и поэтому $\kappa_{\text{tot,out}}$ значительно увеличена, и $\kappa_{\text{tot,out},(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2} > \kappa_{\text{tot,out},(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2}$. Сравнение соединений $(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2$ и двухслойного $(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2$ показало разницу между $\kappa_{\text{tot,in},(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2}$ и $\kappa_{\text{tot,in},(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2}$, когда температура увеличивается от 300 до 873 К. Кроме того, анизотропия $\kappa_{\text{tot},(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2}$ выше, чем $\kappa_{\text{tot},(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2}$ (рис. 7, *a*).

В общем случае, $\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{h}}$, где κ_{lat} — теплопроводность решетки, а κ_{h} — теплопроводность, обусловленная дрейфом носителей заряда (дырок). В [25,50,53,54] значения κ_{h} были рассчитаны для поликристаллических образцов с использованием закона Видеманна–Франца $\kappa_{\text{h}} = L \cdot T \cdot \rho^{-1}$, где L — число Лоренца ($2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$). Однако использование указанного числа Лоренца оправдано для материалов с определенными свойствами. Это число было получено теоретически для металлов со свободными электронами в рамках модели свободного газа [54]. Затем, со значительными поправками, оно было применено к полупроводниковым материалам с параболическими зонами [55]. В то же время было отмечено, что появление границ раздела в основной массе образца вносит значительную неопределенность в использовании числа Лоренца. Это имеет значение, когда существуют сложная структура зон и сложная энергетическая зависимость времени релаксации поверхностных состояний, а также при появлении межзонных переходов или снятии вырождения при высоких температурах [40,41,56,57].

Известно [58], что для аналога исследованных несоизмерных слоистых соединений, например, $(\text{LaS})_{1.14}\text{NbS}_2$, при 300 К концентрация носителей зарядов около 10^{21} cm^{-3} — полупроводник вырожден. Если учесть, что для наноструктурированных образцов проводимость может лимитироваться поверхностными состояниями на границах кристаллитов, то понятно, что для соединений $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z\text{NbS}_2$ использование классического числа Лоренца для свободных электронов остается под вопросом.

Для преодоления этих неопределенностей было использовано эмпирическое выражение

$$L = 1.5 + \exp(-|S|/116) \quad (6)$$

[23,54]. Использование этого числа дало небольшие ошибки для ряда материалов, включая поликристаллическую керамику [18,54]. Однако для соединений с решетками твердых растворов (сплавов) ошибка в значениях L может достигать 25%. Кроме того, для материалов

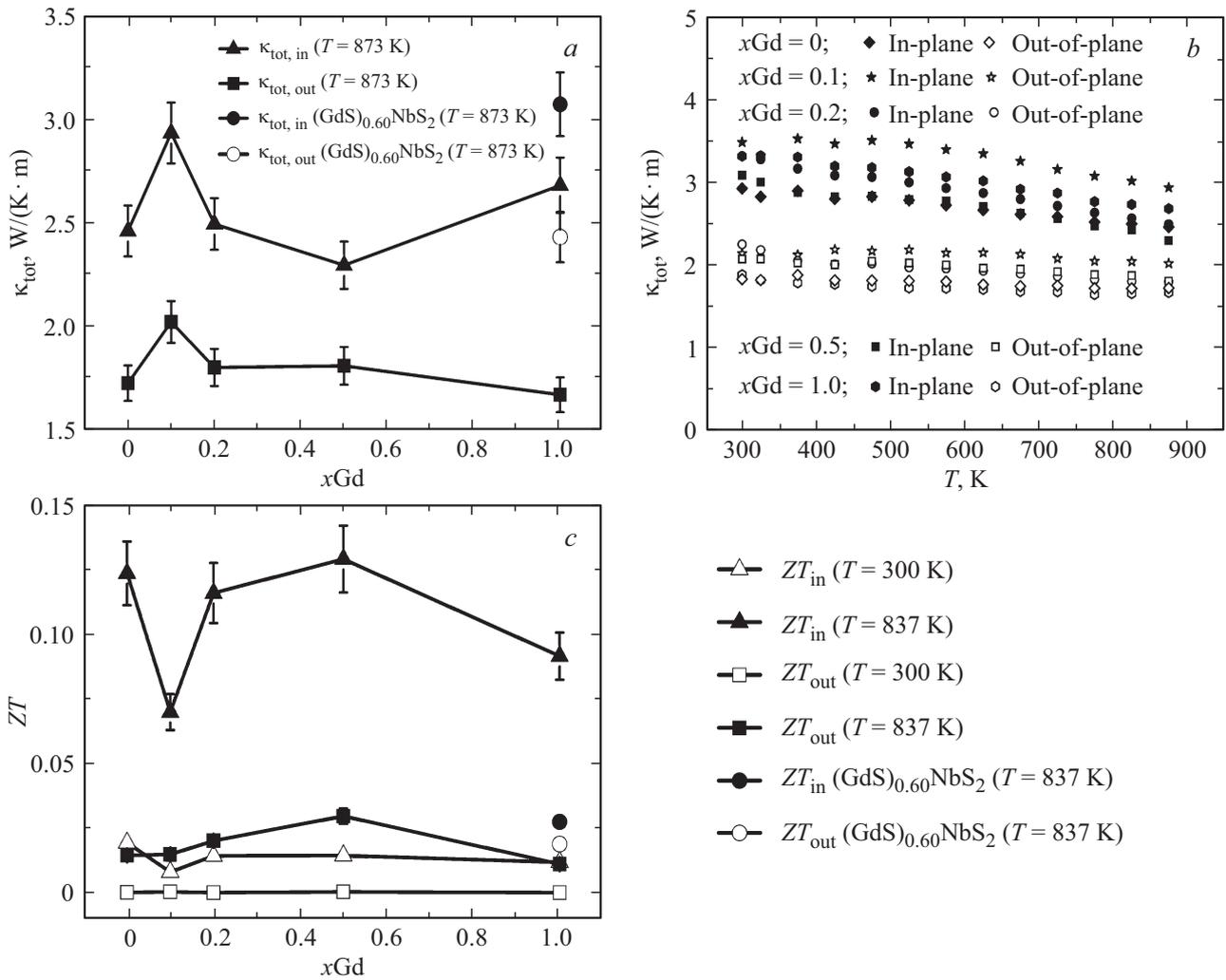


Рис. 7. Зависимости теплопроводностей от $x\text{Gd}$ — (a), от температуры — (b) [25] и параметров ZT от состава твердого раствора $x\text{Gd}$ для $(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2$, $(\text{DyS})_{1.22}\text{NbS}_2$, $(\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{S})_{1.21}\text{NbS}_2$, $(\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S})_{1.21}\text{NbS}_2$, $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.21}\text{NbS}_2$ и $(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2$ образцов при 873 K — (c).

с $S > 50 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ошибка в определении величины L по уравнению (6), предложенному в [57,59], достигает 40%. В нашем случае $S > 50 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ при $T > 700$ K. Если принять во внимание поверхностные и пограничные изменения химического состава кристаллитов в полупроводниковых керамических поликристаллических материалах, отмеченные выше, то использование параболической модели как условия работоспособности ряда упомянутых вариантов оценки числа L недостаточно обосновано [52,60].

Другой вариант определения решеточной теплопроводности наноструктурированных материалов κ_{lat} относительно теплопроводности материала без рассеяния фононов на дефектах с кристаллитами макроскопического размера κ_0 представлен функцией $\kappa_{\text{lat}} = (\kappa_0/3)(3l_{\text{cr}}/l_{\text{ph}})$, где l_{cr} — размер кристаллита и l_{ph} — длина свободного пробега фононов [57], не имеет достаточно четкого обоснования для соединений с модулированными границами подрешеток.

Таким образом, использование уравнения $\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{h}}$ для оценки κ_{lat} и κ_{h} с использованием известных моделей выбора числа Лоренца в нашем и подобных случаях приведет к ошибочной интерпретации механизмов рассеяния фононов на решетке и переноса тепла носителями заряда. Однако можно предположить, что $\kappa_{\text{h,out}}$ очень мал, поскольку при 873 K $\rho_{\text{out},(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2} \gg \rho_{\text{out},(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2}$ и $\kappa_{\text{tot,out},(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2} > \kappa_{\text{tot,out},(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2}$. В то же время, поскольку при 873 K $\rho_{\text{in},(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2} \sim \rho_{\text{in},(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2}$, а $\kappa_{\text{tot,in},(\text{GdS})_{0.60}\text{NbS}_2} > \kappa_{\text{tot,in},(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2}$, можно предположить, что $\kappa_{\text{h,in}}$ мал, но больше $\kappa_{\text{h,out}}$. Таким образом, основной механизм теплопроводности определяется нарушениями ближнего и дальнего порядка решетки и несоответствием параметров решетки подсистем $[\text{GdS}]$ и $[\text{NbS}_2]$.

На рис. 7, c показаны зависимости термоэлектрической добротности (ZT) от состава исследуемых соединений. Как и ранее, мы будем рассматривать изменение этих параметров с изменением состава $x\text{Gd}$, в основном

при 873 К. Как видно, значения ZT_{in} значительно выше, чем ZT_{out} . В координатах $ZT-x$ зависимость зеркально противоположна зависимости $CSR = f(x)$, характеризующей нарушение дальнего порядка кристаллической решетки (рис. 5). Интервалы изменения параметров S_{in} и ρ_{in} при изменении концентрации xGd значительно меньше, чем для S_{in}^2/ρ_{in} и $\kappa_{tot,in}$. Кроме того, зависимости $S_{in}^2/\rho_{in} = f(x)$ и $ZT = f(x)$ по виду подобны функции $N_{cr} = f(x)$.

Все рассмотренные эффекты дают основание принять, что термоэлектрическая добротность ZT прессованных спеченных несоизмерных слоистых соединений $(Gd_xDy_{1-x}S)_zNbS_2$ в основном определяется значениями теплопроводности и коэффициента Зеебека. Наибольшие значения ZT достигаются для образцов с твердыми растворами $(Gd_xDy_{1-x}S)_{1.21}NbS_2$ при $x = 0.2$ и 0.5 (рис. 7, b). Для двухслойного соединения $(GdS)_{0.60}NbS_2$ значения ZT значительно ниже и находятся на уровне out-of-plane значений для соединения $(GdS)_{1.20}NbS_2$ из-за повышенной теплопроводности.

4. Заключение

На примере высокотемпературных соединений $(Gd_xDy_{1-x}S)_zNbS_2$ при температурах 300 и 873 К показано, что изменение состава твердого раствора гостевой подрешетки путем замены одного типа ионов редкоземельных элементов на другой — $[Gd_xDy_{1-x}S]$ позволяет контролировать нарушение ближнего порядка кристаллической решетки за счет формирования раствора с различной степенью разупорядочения и дальнего порядка за счет изменения наноморфологии кристаллитов. В области низких концентраций ($x = 0.1$) ионы Gd^{3+} концентрируются в виде SA на границах кристаллитов и распределяются в основном в плоскости (028), формируя в ней твердый раствор $[Gd_{0.1}Dy_{0.9}S]$, близкий к упорядоченному. Концентрированные на границах кристаллитов ионы Gd^{3+} являются SA и протормозом ускоренного разрастания кристаллитов. Это подтверждается увеличением размера кристаллитов D_{H-W} и снижением деформационных напряжений при $x = 0.1$. При этом степень дальнего порядка решетки повышается. В результате наблюдается аномальное изменение термоэлектрических параметров: S_{in} и ρ_{in} уменьшаются на $\sim 10\%$, в то время как $\kappa_{tot,in}$ увеличивается на $\sim 25\%$, а ZT уменьшается почти в 2 раза. Фактически, величина ZT изменяется аналогично изменению концентрации центров деформации N_{cr} на полукогерентных границах кристаллитов. С уменьшением размера кристаллитов в интервале концентраций $xGd = 0.1-0.5$ нарушаются ближний порядок решетки интеркалированного слоя $[Gd_xDy_{1-x}S]$ и дальний порядок кристаллической решетки соединения с несоизмерной структурой в целом. При этом значительно усложняется фоновая структура изученных соединений. Это приводит к уменьшению теплопроводности

$\kappa_{tot,in}$, но вызывает незначительные изменения S_{in} и ρ_{in} вдоль базальной плоскости (006). При этом ZT увеличивается до 0.13 при 873 К. Таким образом, для увеличения значений ZT , необходимо уменьшать размеры кристаллитов. Это достигается замещением ионов Dy^{3+} ионами Gd^{3+} по всему объему подрешетки твердого раствора $[Gd_xDy_{1-x}S]$ с избыточным концентрированием SA ионов Gd^{3+} на границах кристаллитов. Отмечено, что для успешного повышения эффективности термоэлектрических поликристаллических керамических материалов необходимо учитывать кристаллохимические изменения на границах кристаллитов [47] и вариации модулированных границ подрешеток [52,61], а также связанные с ними изменения электронных структур. Для понимания природы формирования термоЭДС и механизмов переноса зарядов и тепла, в том числе и переноса тепла зарядами, необходимы дополнительные теоретические анализы влияния поверхностных электронных процессов на границах кристаллитов в поликристаллических керамических материалах.

Описанные научные положения для соединений $(Gd_xDy_{1-x}S)_{1.21}NbS_2$ могут быть распространены на другие родственные наноструктурные материалы на основе несоизмерных слоистых соединений MTS_3 ($M = Pb, Bi, Sn, Sb$, редкоземельные элементы и $T = Ti, V, Cr, Nb, Ta$) [14,17,18,28,30], и других слоистых соединений. Представляется, что настоящая работа является развитием работ [21,61], где рассмотрено влияние размеров зерен, которые являются сростками кристаллитов, на термоэлектрические параметры материалов.

Благодарности

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700315-2.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.E. Bell. Science. **321**, 5895, 1457 (2008).
- [2] G. Tan, L.-D. Zhao, M.G. Kanatzidis. Chem. Rev. **116**, 19, 12123 (2016).
- [3] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis. Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 46, 8616 (2009).
- [4] K. Nielsch, J. Bachmann, J. Kimling, H. Bottner. Adv. En. Mater. **1**, 5, 713 (2011).
- [5] M. Zebajadi, K. Esfarjani, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen. Energy Envir. Sci. **5**, 1, 5147 (2012).
- [6] W.G. Zeier, A. Zevalkink, Z.M. Gibbs, G. Hautier, M.G. Kanatzidis, J.G. Snyder. Angew. Chem. Int. Ed. **55**, 24, 6826 (2016).
- [7] T. Zhu, Y. Liu, C. Fu, J.P. Heremans, J.G. Snyder, X. Zhao. Adv. Mater. **29**, 14, 1605884 (2017).

- [8] X. Su, P. Wei, H. Li, W. Liu, Y. Yan, P. Li, C. Su, C. Xie, W. Zhao, P. Zhai, Q. Zhang, X. Tang, C. Uher. *Adv. Mater.* **29**, 1602013 (2017).
- [9] M. Ohta, P. Jood, M. Murata, C.-H. Lee, A. Yamamoto, H. Obara. *Adv. Mater.* **9**, 1801304 (2019).
- [10] J.G. Snyder, E.S. Toberer. *Nature Mater.* **7**, 2, 105 (2008).
- [11] G.A. Slack. *CRC Handbook of thermoelectrics.* (1995). P. 407–440.
- [12] G.S. Nolas, D.T. Morelli, T.M. Tritt. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 89 (1999).
- [13] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, E. Kaneshita. *Rev. Mod. Phys.* **86**, 2, 669 (2014).
- [14] G.A. Wieggers. *Prog. Solid State Chem.* **24**, 1 (1996).
- [15] P. Jood, M. Ohta, O.I. Lebedev. *Chem. Mater.* **27**, 22, 7719 (2015).
- [16] V.V. Sokolov, V.V. Bakovetz, S.M. Lugev, N.V. Lugeva. *Adv. Mater. Phys. Chem.* **2**, 25 (2012).
- [17] Y. Miyazaki, H. Ogawa, T. Nakajo, Y. Kikuchii, K. Hayashi. *J. Electron. Mater.* **42**, 1335 (2013).
- [18] K. Biswas, J. He, I.D. Blum, C.-I. Wu, T.P. Hogan, D.N. Seidman, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis. *Nature*. **489**, 7416, 414 (2012).
- [19] В.А. Кульбачинский. *Рос. нанотехнологии* **14**, 7–8, 30 (2019).
- [20] D.K. Aswal, R. Basu, A. Singh. *Energy Conv. Manag.* **114**, 50 (2016).
- [21] Y.-P. Wang, B.-C. Qin, D.-Y. Wang, T. Hong, X. Gao, L.-D. Zhao. *Rare Met.* **40**, 2, 2819 (2021).
- [22] А.В. Сотников, В.В. Баковец, А.Ш. Агажанов, С.В. Станкус, Д.П. Пищур, В.В. Соколов. *ФТТ* **60**, 3, 482 (2018).
- [23] S.J. Gomez, D. Cheikh, T. Vo, P.V. Allmen, K. Lee, M. Wood, G.J. Snyder, B.S. Dunn, J.-P. Fleurial, S.K. Bux. *Chem. Mater.* **31**, 4460 (2019).
- [24] 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**, 10, 4773 (2018).
- [25] A.V. Sotnikov, M. Ohta, P. Jood. *ACS Omega*. **5**, 22, 13006 (2020).
- [26] A. Meerschaut, P. Rabu, J. Rouxel. *J. Solid State Chem.* **78**, 1, 35 (1989).
- [27] R. Roesky, A. Meerschaut, P. Gressier, J. Rouxel. *MRS Bull.* **29**, 9, 943 (1994).
- [28] A. Jobst, S. Van Smaalen. *Acta Cryst.* **58**, 179 (2002).
- [29] A.V. Sotnikov, V.V. Bakovets, E.V. Korotaev, S.V. Trubina, V.I. Zaikovskiy. *Mater. Res. Bull.* **131**, 110963 (2020).
- [30] S. Van Smaalen. *J. Phys. Condens. Mater.* **3**, 10, 1247 (1991).
- [31] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Crystallogr. Sect. B.* **25**, 5, 925 (1969).
- [32] Р.А. Свелин. *Термодинамика твердого состояния. Металлургия*, М. (1968). 314 с.
- [33] Ж. Фридель. *Дислокации. Мир*, М. (1967). 643 с.
- [34] G.K. Williamson, R.E. Smallman. *Phil. Mag.* **1**, 1, 34 (1956).
- [35] A.L. Patterson. *Phys. Rev.* **56**, 978 (1939).
- [36] G.K. Williamson, W.H. Hall. *Acta Met.* **1**, 1, 22 (1953).
- [37] Ч. Киттель. *Элементарная физика твердого тела. Наука*, М. (1965). 369 с.
- [38] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости. Наука*. М. (1987). 248 с.
- [39] H.J. Goldsmid, F.A. Underwood. *Adv. En. Conv.* **7**, 4, 297 (1968).
- [40] Б.М. Гольцман, В.А. Кудимов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃. Наука*, М. (1972). 320 с.
- [41] И.А. Смирнов, В.И. Тamarченко. *Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Наука*, Л. (1977). 151 с.
- [42] J. Rouxel, Y. Moëlo, A. Lafond, F.J. Di Salvo, A. Meerschaut, R. Roesky. *Inorg. Chem.* **33**, 15, 3358 (1994).
- [43] K. Suzuki, T. Enoki, K. Imaeda. *Solid State Commun.* **78**, 2, 73 (1991).
- [44] T. Terashima, N. Kojima. *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 658 (1994).
- [45] K. Suzuki, T. Kondo, T. Enoki. *Synthetic Met.* **55–57**, 1741 (1993).
- [46] O. Pena, P. Rabu, A. Meerschaut. *J. Phys. Condens. Mater.* **3**, 9929 (1991).
- [47] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников. Энергоатомиздат*, М. (1985). 392 с.
- [48] K.A. Jackson, W. Shroter. *Handbook of semiconductor technology. Wiley-VCH*, (2000). 829 p.
- [49] H. Statz, G.A. Demars, L. Davis, A. Adams. *Phys. Rev.* **101**, 4, 1272 (1956).
- [50] C.B. Vining. *J. Appl. Phys.* **69**, 1, 331 (1991).
- [51] J. He, M.G. Kanatzidis, V.P. Dravid. *Mater. Today*. **16**, 5, 166 (2013).
- [52] B. He, Y. Wang, M.Q. Arguilla, N.D. Cultrara, M.R. Scudder, J.E. Goldberger, W. Wind, J.P. Heremans. *Nature Mater.* **18**, 568 (2019).
- [53] T. Deng, T. Xing, M.K. Brod, Y. Sheng, P. Qiu, I. Energy *Envir. Sci.* **13**, 9, 3041 (2020).
- [54] H.-S. Kim, Z.M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G.J. Snyder. *Appl. Mater.* **3**, 4, 041506 (2015).
- [55] E.D. Devyatkova, I.A. Smirnov. *Solid State Chem.* **3**, 8, 2310 (1961).
- [56] L.P. Bulat, I.A. Drabkin, V.V. Karataev, V.B. Osvenskii, D.A. Pshenai-Severin. *Phys. Solid State* **52**, 9, 1836 (2010).
- [57] J.W. Sharp, S.J. Poon, H.J. Goldsmid. *Phys. Status Solidi A.* **187**, 2, 507 (2001).
- [58] P. Jood, M. Ohta, H. Nishiate, A. Yamamoto, O.I. Lebedev, D. Berthebaud, K. Suekuni, M. Kunii. *Chem. Mater.* **26**, 8, 2684 (2014).
- [59] E.S. Toberer, L.L. Baranowski, C. Dames. *Annu. Rev. Mater. Res.* **42**, 20, 179 (2012).
- [60] I.A. Smirnov, B.Ya. Moizes, E.D. Devijtkova, E.D. Nensberg, A.A. Averkin. *Proc. Int. Conf. Semicond. Phys.* (1960). 645 p.
- [61] И.С. Флягина, А.А. Петров, В.С. Первов. *Успехи химии* **85**, 6, 610618 (2016).

Редактор Т.Н. Василевская