

03,13

Термоэлектрические свойства соединений $Y_2O_3@SmS$ и $(Y_xGd_{1-x})_2O_3@SmS$ с наноструктурой типа ядро–оболочка

© А.В. Сотников, В.В. Баковец, И.Ю. Филатова

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

E-mail: sotnikov@niic.nsc.ru

Поступила в Редакцию 1 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 1 декабря 2023 г.

Принята к публикации 18 января 2024 г.

Проведена оптимизация условий синтеза соединений на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) составов $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ с наноструктурой типа ядро–оболочка. Процесс оптимизации заключался в нахождении минимальных времён и оптимальных температур на каждой стадии синтеза для стабилизации фазы оксидов Y и Gd, а также полного превращения в SmS в исследуемых композитах после последовательных стадий сульфидирования и отжига исходных прекурсоров. Исследованы термоэлектрические свойства в интервале температур $T = 298–873$ К и проведено сравнение с литературными данными для термоэлектрических соединений на основе РЗЭ. Для соединения $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ при $T = 873$ К получены значения коэффициента Зеебека $S = -94 \mu V/K$, удельного сопротивления $\rho = 17 \mu\Omega \cdot m$ и общего коэффициента теплопроводности $\kappa_{tot} = 1.50 W/m \cdot K$. Максимальное достигнутое значение параметра термоэлектрической добротности для соединения $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ достигает значений $ZT = 0.56$ при $T = 873$ К, что является перспективным результатом в сравнении с другими термоэлектриками на основе редкоземельных элементов.

Ключевые слова: оксиды и сульфиды РЗЭ, золь-гель-синтез, core-shell, топологические реакции.

DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57242.266

1. Введение

Растущий спрос на электрическую и механическую энергию требует оптимизации подходов к эффективному управлению энергией, а также ускорения процессов поиска новых чистых и возобновляемых источников. Одним из наиболее перспективных подходов является разработка устройств на основе термоэлектрических материалов (ТЭМ), способных преобразовывать тепловую энергию в электрическую. Внедрение ТЭМ позволит экономнее расходовать мировые энергетические ресурсы, а также значительно улучшить экологическую ситуацию [1–4]. Кроме того, использование термоэлектрических устройств позволит перейти на гибридные двигатели, что существенно сократит выбросы угарного газа в атмосферу и повысит энергетическую эффективность [5,6]. Таким образом, разработка новых и модернизация уже известных ТЭМ являются актуальным решением проблемы повышения эффективности термоэлектрических устройств [7–10].

Эффективность термоэлектрического материала определяется безразмерным показателем термоэлектрической добротности ZT по формуле $ZT = S^2 \cdot T / \rho \cdot \kappa_{tot}$, где определяющие параметры, такие как коэффициент Зеебека S , удельное сопротивление ρ и теплопроводность κ_{tot} , зависят от конкретного материала [11]. Учитывая взаимозависимость различных параметров транспорта, разработка термоэлектрических материалов с повышенной эффективностью является весьма сложной задачей. Это вызывает интерес к разработке новых стратегий

и поиску потенциальных материалов, которые могут раскрыть более широкие аспекты для поиска новых термоэлектрических устройств [12,13].

В последнее время большое внимание уделяется исследованию материалов на основе халькогенидов редкоземельных металлов (РЗМ) [7,14–17], в том числе соединений с повышенной дефектностью на основе твердых растворов сульфидов РЗМ [18–20]. Например, в работе [19] удалось существенно снизить коэффициент теплопроводности за счет дополнительного рассеяния тепла на деформациях катионной подрешетки. В [18] найденные термоэлектрические параметры керамических образцов $\gamma\text{-D}_{y0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{S}_{1.5-y}$ обладают высоким коэффициентом Зеебека, а также низкими удельным электросопротивлением и коэффициентом теплопроводности. Это связано с повышением удельной площади границ кристаллитов и концентрации деформационных напряжений на полукогерентных границах кристаллитов. В результате удалось достичь максимального значения параметра термоэлектрической добротности среди всех известных соединений на основе РЗЭ: $ZT = 0.60$ при $T = 770$ К. Таким образом, концепция регулирования кристаллической и дефектной структур путем изменения размерности, контроля химического состава дефектов и изменения атомного порядка в соединениях представляет собой новый прорыв в разработке термоэлектрических материалов следующего поколения.

Известно, что основным путем получения высоких значений термоэлектрической добротности ZT является уменьшение коэффициента теплопроводности κ_{tot}

и удельного сопротивления ρ , а с другой стороны, необходимо увеличивать коэффициент Зеебека S [21–23]. С этой точки зрения перспективным направлением дальнейшего поиска представляется синтез керамических высокотемпературных композитов с наноструктурой типа „ядро–оболочка (core–shell)“ на основе оксидов, оксосульфидов и сульфидов РЗМ [24]. Эти соединения строятся по принципу гость–хозяин, где „гость“ выполняет роль „фононного стекла“ с низкой теплопроводностью, а „хозяин“ обладает металлическим типом проводимости и выполняет роль „электронного кристалла“ [8]. В работе [14] впервые были исследованы соединения с наноструктурой типа ядро–оболочка. Наиболее перспективные значения термоэлектрических параметров при показателе $ZT = 0.48$ ($T = 773$ К) получены для соединения состава $SmS@Y_2O_3$. Также было показано, что дальнейшее увеличение параметра ZT возможно путём повышения коэффициента Зеебека при сохранении оптимальных значений удельного электросопротивления за счет оптимизации концентрации в образце Y_2O_3 . Дальнейшие исследования [25] по разработке соединений с наноструктурой типа ядро–оболочка позволили провести специфический полиольный золь–гель–синтез, в результате которого удалось увеличить количество частиц типа ядро–оболочка. Кроме того, в полученном соединении $Y_2O_3@SmS$ удалось значительно увеличить абсолютную величину коэффициента Зеебека ($-40 \mu V/K$ при $T = 430$ К), что примерно в два раза больше по сравнению с аналогичным параметром для $SmS@Y_2O_3$. Таким образом, композиты с наноструктурой типа ядро–оболочка на основе моносulfида самария и оксида иттрия редкоземельных элементов (РЗЭ) рассматривались как перспективные новые термоэлектрические материалы.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны соединения $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$. Получение твердых растворов оксидов РЗЭ в структуре „ядра“ позволит создать дополнительные дефекты и разупорядочения в решетке, что позволит еще больше повысить коэффициент Зеебека и снизить теплопроводность материала. Представляется, что сочетание таких особенностей компонентов может обеспечить условия повышения термоэлектрической добротности ZT композита в целом. Таким образом, целями настоящей работы являются синтез соединений $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ с наноструктурой типа ядро–оболочка и исследование их термоэлектрических свойств.

2. Экспериментальная часть

Для синтеза наноструктурированных порошков соединений со структурой типа ядро–оболочка в качестве исходных реагентов использовались соединения редкоземельных элементов: нитраты гадолиния и иттрия $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, ацетилацетонат

самария $Sm(acac)_3$, а также гидроксид натрия $NaOH$, мочевины $(NH_2)_2CO$ и роданид аммония NH_4SCN . Содержание основных компонентов в указанных реактивах составляло не менее 99.9%. В качестве органического растворителя использовали этиленгликоль $C_2H_4(OH)_2$ марки „хч“.

Методика синтеза проводилась по схеме, описанной подробно в работе [25]. На начальной стадии проводился золь–гель–синтез с использованием растворов щелочи $NaOH$ и нитратов гадолиния и иттрия. В результате получали твердые растворы гидроксидов составов $Y_xGd_{1-x}(OH)_3$ ($x = 0.9, 0.99$) и отдельно $Y(OH)_3$. Полученные гидроксиды отжигали в муфельной печи в течение 1 h при 873 К для получения оксидов РЗЭ. Далее готовили суспензии полученных нанопорошков в этиленгликоле и проводили осаждение $Sm(acac)_3$ раствором $(NH_2)_2CO$ с помощью полиольного золь–гель–синтеза аналогично методике, описанной в [25]. Полученные порошки отжигали в муфельной печи в течение 1 h при 873 К для получения соответствующих оксидов. Таким образом, синтезированы три соединения с наноструктурой типа ядро–оболочка составов $Y_2O_3@Sm_2O_3$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@Sm_2O_3$, $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@Sm_2O_3$.

С помощью твердофазного синтеза с использованием порошков $Y_2O_3@Sm_2O_3$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@Sm_2O_3$, $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@Sm_2O_3$ и роданида аммония NH_4SCN по методике [26,27] были получены образцы, содержащие фазу полисульфида самария SmS_2 на поверхности частиц. Процесс сульфидирования проводили в парах роданида аммония при $T = 633$ К в течение 10 h в инертной атмосфере. Далее полученные порошки смешивали с металлическим самарием в стехиометрическом соотношении и тщательно перемешивали в агатовой ступке, после помещали в индукционную печь и нагревали полученную смесь при $T = 1423$ К в течение 1 h. В результате получали соединения составов $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$. Полученные продукты с наноструктурой типа ядро–оболочка спекали методом горячего прессования в вакууме при $T = 1423$ К в течение 2 h с усилием 70 МПа. Полученные керамические материалы использовали для исследования микро-, нано- и дефектной структур, а также термоэлектрических свойств.

Фазовый состав соединений определяли методом порошковой дифрактометрии. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных поликристаллов осуществлялся на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, диапазон $10-80^\circ 2\theta$, шаг 0.03° , накопление 2 s).

Исследование морфологии спрессованных соединений с наноструктурой типа ядро–оболочка проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения (HRTEM) на приборе JEOL JEM-2010, работающем при напряжении 200 kV и разрешении 1.4 Å. Образцы для ПЭМ готовили путем измельчения спеченной керамики в агатовой ступке, создания суспензии в метаноле и распределения

на углеродную дырчатую сетку. Мольное соотношение элементов в соединениях определяли с помощью энергодисперсионного химического анализа (ЭДА) на установке Hitachi TM3000 TableTop SEM с приставкой Bruker QUANTAX 70 EDS.

Температурные зависимости коэффициента Зеебека S измеряли в разреженной (5 Torr) атмосфере гелия с образцами, помещенными между двумя медными контактными площадками. Градиент температуры 5 К между медными контактами поддерживался с помощью терморегулятора Термодат–13К5. Термоэдс между медными контактными площадками измерялась цифровым вольтметром Keysight 34465А. Удельное сопротивление ρ измеряли методом Ван дер Пау. Исследования электрофизических свойств проводили в интервале температур 298–873 К. Погрешности определения величин коэффициента Зеебека и удельного сопротивления образцов составляют $\sim 5\%$.

Коэффициент температуропроводности (χ_T) исследуемых образцов определялся методом лазерной вспышки на автоматизированной установке LFA-457 фирмы NETZSCH (Германия) в атмосфере высокочистого аргона (Ar 99.992 vol.%) в интервале температур 298–873 К. Измерение теплоемкости проводили с использованием эталона-стандарта Rucosegam 9606. Плоский образец снизу облучается коротким импульсом лазерного излучения ($1.064 \mu\text{m}$). Погрешность измерения коэффициента температуропроводности для твердых образцов составляет 2–5% в зависимости от температуры. Общий коэффициент теплопроводности κ_{tot} рассчитывался по известному уравнению $\kappa_{\text{tot}} = \chi_T DC_p$, где χ_T — коэффициент температуропроводности, C_p — теплоемкость, D — плотность керамического материала. Экспериментальные значения χ_T , полученные методом лазерной вспышки, содержат решеточную и электронную диффузионную составляющие.

3. Результаты и обсуждение

3.1. РФА и ПЭМ высокого разрешения

На рис. 1 представлены результаты РФА для полученных соединений $\text{Y}_2\text{O}_3@\text{SmS}$, $(\text{Y}_{0.90}\text{Gd}_{0.10})_2\text{O}_3@\text{SmS}$ и $(\text{Y}_{0.99}\text{Gd}_{0.01})_2\text{O}_3@\text{SmS}$.

Одной из важных задач данной работы являлась оптимизация методики многостадийного синтеза соединений. Процесс оптимизации заключался в поиске оптимальных температур и времен на каждом этапе синтеза для стабилизации фазы оксидов Y и Gd, а также полного превращения „оболочки“ в SmS после последовательных стадий сульфидирования и отжига. Таким образом, в полученных соединениях оксиды иттрия и гадолиния занимают внутреннюю область частиц — „ядро“, на которых формируются поверхностные слои моносульфида самария — „оболочка“. Кроме того, как показали результаты РФА, в данной работе синтезированы однофазные соединения без микропримесей оксосульфидов

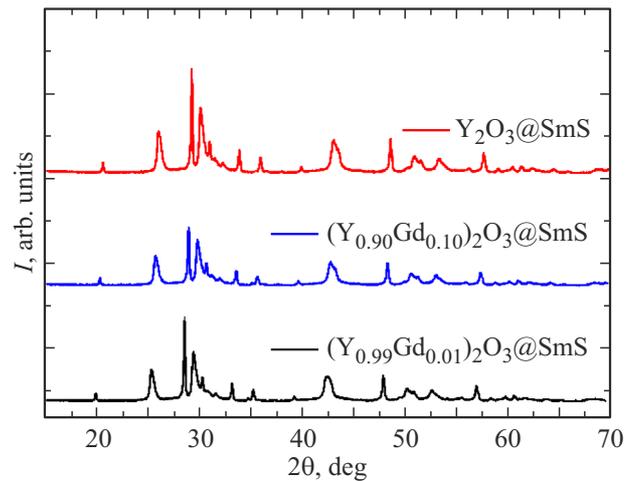


Рис. 1. РФА полученных соединений $\text{Y}_2\text{O}_3@\text{SmS}$, $(\text{Y}_{0.90}\text{Gd}_{0.10})_2\text{O}_3@\text{SmS}$ и $(\text{Y}_{0.99}\text{Gd}_{0.01})_2\text{O}_3@\text{SmS}$.

и полупроводников РЗЭ. Также было установлено образование твердых растворов оксидов РЗЭ в соединениях $(\text{Y}_{0.90}\text{Gd}_{0.10})_2\text{O}_3@\text{SmS}$ и $(\text{Y}_{0.99}\text{Gd}_{0.01})_2\text{O}_3@\text{SmS}$.

На рис. 2 представлены результаты HRTEM исследуемых порошков $\text{Y}_2\text{O}_3@\text{SmS}$, $(\text{Y}_{0.90}\text{Gd}_{0.10})_2\text{O}_3@\text{SmS}$ и $(\text{Y}_{0.99}\text{Gd}_{0.01})_2\text{O}_3@\text{SmS}$. Экспериментальные данные подтвердили образование композита с наноструктурой типа ядро–оболочка. Предварительно полученные частицы оксидов Y_2O_3 , $(\text{Y}_{0.90}\text{Gd}_{0.10})_2\text{O}_3$ и $(\text{Y}_{0.99}\text{Gd}_{0.01})_2\text{O}_3$ имеют пластинчатую форму. После процесса покрытия ядра оболочкой $\text{Sm}(\text{OH})_3$ огранка ядра сглаживается. Таким образом, наночастицы в продуктах синтеза $\text{Y}_2\text{O}_3@\text{SmS}$, $(\text{Y}_{0.90}\text{Gd}_{0.10})_2\text{O}_3@\text{SmS}$ и $(\text{Y}_{0.99}\text{Gd}_{0.01})_2\text{O}_3@\text{SmS}$ характеризуются выраженной овальной и шестиугольной формой (рис. 2). Предложенная последовательность путей синтеза способствует образованию оксида самария на поверхности оксидов РЗЭ. Однако не исключено образование отдельных частиц Sm_2O_3 . Таким образом, на поверхности частицы наблюдается затемненная граница ядра, как у более тяжелого атома самария (показано стрелками на рис. 2).

Проведенное исследование методом HRTEM позволяет сделать вывод о том, что соединения содержат значительное количество наночастиц „ядро–оболочка“. Оптимизация методики многостадийного синтеза соединений позволила получить частицы со средним размером примерно 100–150 nm. Полученное значение на 30–50% ниже по сравнению с размерами частиц в соединениях $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}@\text{SmS}$ и $\text{SmS}@\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, полученных в [14]. Этот факт способствует увеличению концентрации центров деформации и снижению коэффициента теплопроводности спеченного керамического образца [20].

Элементный состав исследованных образцов коррелирует с теоретической эталонной концентрацией атомов. Результаты ЭДА подтвердили соотношение атомов Y, Gd, Sm, O и S в продуктах синтеза $\text{Y}_2\text{O}_3@\text{SmS}$, $(\text{Y}_{0.90}\text{Gd}_{0.10})_2\text{O}_3@\text{SmS}$ и $(\text{Y}_{0.99}\text{Gd}_{0.01})_2\text{O}_3@\text{SmS}$ (см. таблицу). Погрешность определения составила $\sim 1\%$.

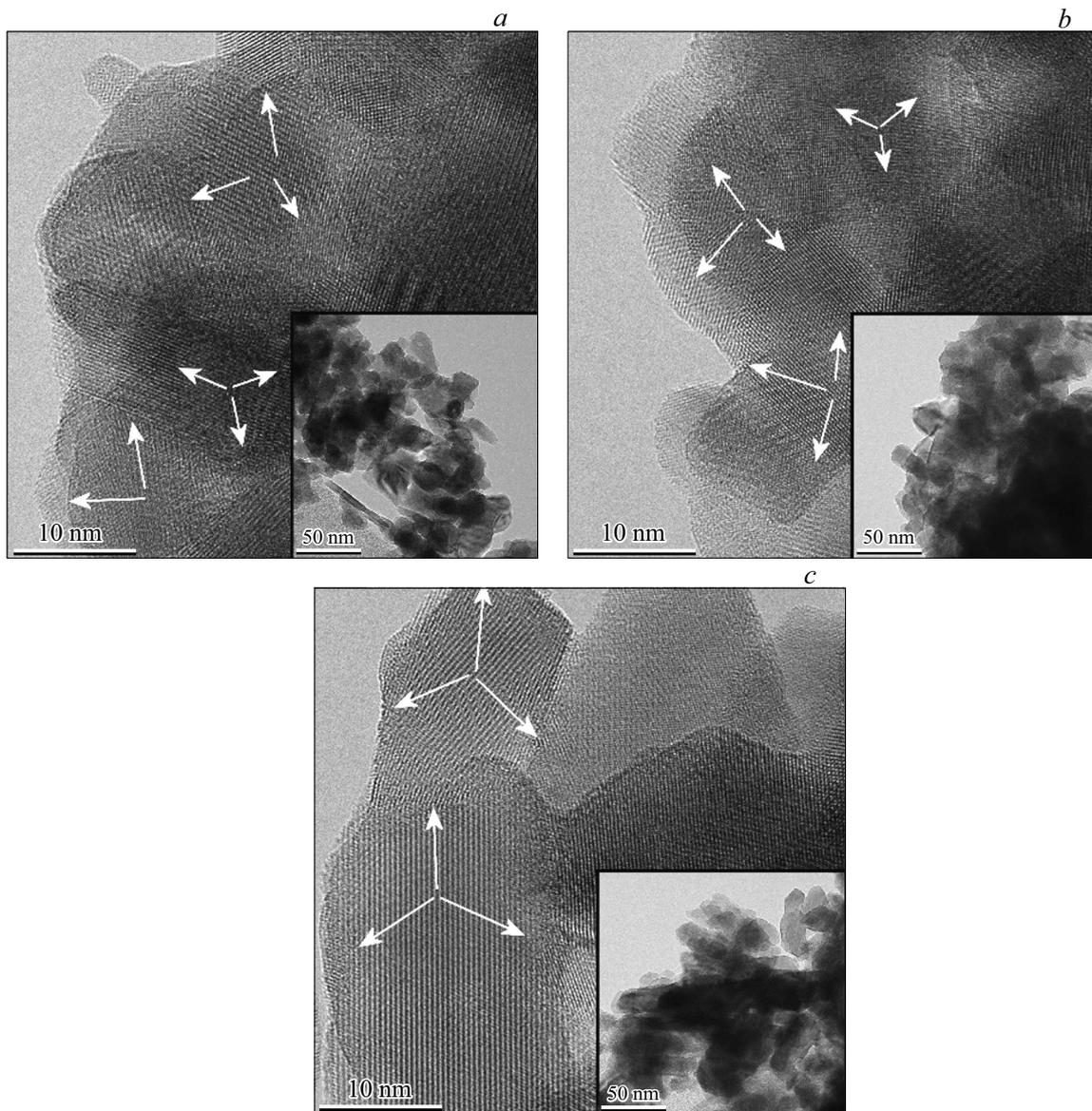


Рис. 2. Результаты HRTEM для соединений: *a* — $Y_2O_3@SmS$, *b* — $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и *c* — $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$.

Результаты ЭДА соединений $Y_2O_3@SmS$,
 $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$

Образец	Содержание элемента в образце, wt%				
	Sm	Gd	Y	O	S
$Y_2O_3@SmS$	37	—	43	12	8
$(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$	36	7	38	11	8
$(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$	37	1	43	11	8

Для анализа влияния изменения внутренней микро-структуры соединений с наноструктурой типа ядро-оболочка на их термоэлектрические свойства, необходимо установить корреляции и взаимосвязь между свойствами и размером частиц (кристаллитов). Учитывая

известные особенности изменения термоэлектрических свойств в соединениях на основе сульфидов РЗЭ [18,19], связанные с морфологией порошков и прессованной керамики, можно предположить, что аналогичные процессы будут происходить и в рассматриваемых соединениях с наноструктурой типа ядро-оболочка.

3.2. Термоэлектрические свойства

На рис. 3 представлены температурные зависимости коэффициента Зеебека S (*a*), удельного сопротивления ρ (*b*) и фактора мощности S^2/ρ (*c*) для соединений $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$. Полученные экспериментальные зависимости были сопоставлены с ранее полученными результатами для соединений $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$ с наноструктурой типа ядро-оболочка [14].

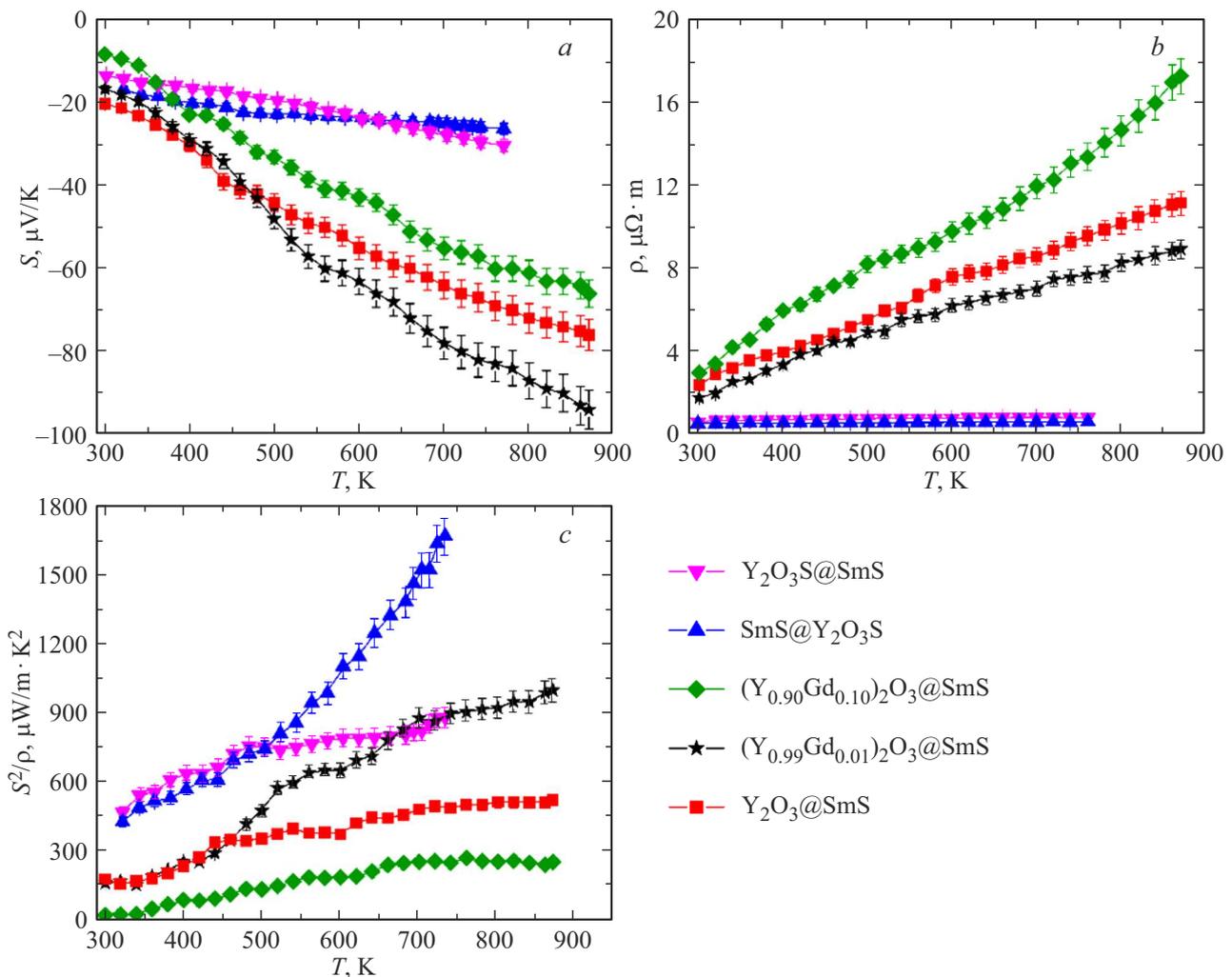


Рис. 3. Температурные зависимости: *a* — коэффициента Зеебека S , *b* — удельного сопротивления ρ и *c* — фактора мощности S^2/ρ для соединений $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ и сравнение с ранее полученными результатами для $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$ [14].

Отрицательный знак коэффициента Зеебека (рис. 3, *a*) указывает на электронный тип (n -тип) проводимости в полученных соединениях. Температурные зависимости параметра S изменяются монотонно без явных аномалий. Наименьшее значение ($-94 \mu V/K$) при $T = 873 K$ получено для соединения $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$. Это на $\sim 20\%$ меньше аналогичного параметра для соединения $Y_2O_3@SmS$ и на $\sim 70\%$ меньше, чем для ранее изученных соединений $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$ [14]. Таким образом, найденные условия стабилизации оксидных и сульфидных фаз при синтезе соединений $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ позволили достичь оптимальных величин коэффициента Зеебека в соответствии с формулой для расчёта термоэлектрической добротности материала $ZT = S^2T/\rho\kappa_{tot}$.

В то же время, в рассматриваемых объектах исследования сохраняется тенденция повышения удельного сопротивления материала с увеличением

показателя термо-ЭДС. Как видно из рис. 3, *b*, для соединений $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ параметр ρ достигает значений от 9 до $17 \mu\Omega \cdot m$ при $T = 873 K$. Полученные величины ρ близки к значениям, полученным для ранее изученных соединений составов $\gamma-Ln_{0.8}Yb_{0.2}S_{1.5-y}$ ($20 \mu\Omega \cdot m$ при $T = 750 K$) с дефектной кристаллической решёткой типа Th_3P_4 [18]. Однако достигнутые в настоящей работе величины ρ на порядок выше значений, полученных в работе [14] для $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$ (0.74 и $0.53 \mu\Omega \cdot m$ при $T = 773 K$). Необходимо также отметить, что небольшой рост величины удельного сопротивления при повышении температуры указывает на металлический тип проводимости в исследуемых соединениях $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$.

Таким образом, полученные высокие показатели коэффициента Зеебека и оптимальные величины удельного сопротивления позволили достичь значений фактора

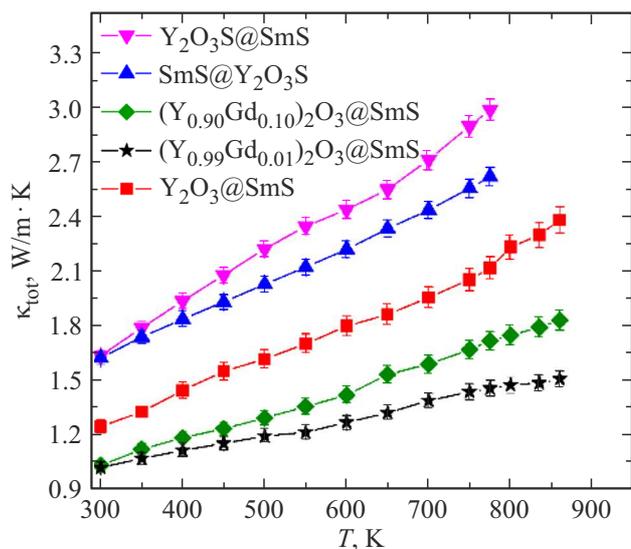


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности κ_{tot} для соединений $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ и сравнение с ранее полученными результатами для $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$ [14].

мощности (S^2/ρ) $\approx 995 \mu W/m \cdot K$ при $T = 873 K$ для соединения $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$. Это самый высокий показатель среди аналогичных параметров S^2/ρ для рассматриваемых в данной работе соединений $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$. Однако это значение ниже чем полученные величины параметра S^2/ρ в работе [14] для соединений $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$. В связи с этим, представляло интерес провести исследования и сравнение теплофизических свойств данных соединений.

На рис. 4 представлены температурные зависимости общего коэффициента теплопроводности соединений $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$, $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$.

Величину коэффициента теплопроводности определяли по известному уравнению $\kappa_{tot} = \chi_T DC_p$, где D — плотность керамического образца, χ_T — температуропроводность, и C_p — теплоемкость материала. С повышением температуры наблюдается рост параметра κ_{tot} , а сам коэффициент теплопроводности достигает значений 1.50–2.45 W/m · K. Для состава $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ достигнуто минимальное значение коэффициента теплопроводности $\kappa_{tot} = 1.50 W/m \cdot K$ при $T = 873 K$, что примерно в 2–3 раза меньше, чем аналогичный показатель для ранее исследуемых соединений $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$. Отметим, что полученный коэффициент теплопроводности для соединения $Y_2O_3@SmS$ при $T = 873 K$ составляет $\kappa_{tot} = 2.35 W/m \cdot K$. Это на $\sim 20\%$ ниже, чем значения κ_{tot} в соединениях $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$. Таким образом, в настоящей работе получены соединения $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ с пониженным значением коэффициента теплопроводности. Причиной такого эффек-

та может являться введение небольшого количества ионов Gd^{3+} в подрешетку Y_2O_3 . Это привело к созданию дополнительных центров рассеяния фононов [19] и, как следствие, к дальнейшему понижению коэффициента теплопроводности. В результате, полученные значения κ_{tot} для соединений $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ при $T = 873 K$ составили 1.84 и 1.50 W/m · K, соответственно. С другой стороны, результаты для параметра κ_{tot} в 1.5 раза превышают аналогичные величины для соединений $\gamma-Ln_{0.8}Yb_{0.2}S_{1.5-y}$ с кубической кристаллической решеткой типа Th_3P_4 [18]. Этому стоит уделить особое внимание и искать дальнейшие пути снижения параметра κ_{tot} для повышения эффективности термоэлектрического материала. В общем случае величина коэффициента теплопроводности включает две компоненты и может быть рассчитана по формуле $\kappa_{tot} = \kappa_{lat} + \kappa_{el}$, где κ_{lat} и κ_{el} — решеточная и электронная составляющие теплопроводности. Учитывая низкое удельное сопротивление (высокая концентрация носителей заряда) в исследуемых соединениях $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$, необходимо учитывать, что вклад электронной составляющей теплопроводности будет превышать 10%.

На рис. 5 представлены температурные зависимости показателя термоэлектрической добротности ZT исследуемых соединений $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$, а также сравнение с литературными данными, полученными для соединений $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$ с наноструктурой типа ядро-оболочка.

Полученное максимальное значение термоэлектрической добротности образца $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ при $T = 873 K$ составляет $ZT = 0.56$, что в ~ 3 раза выше

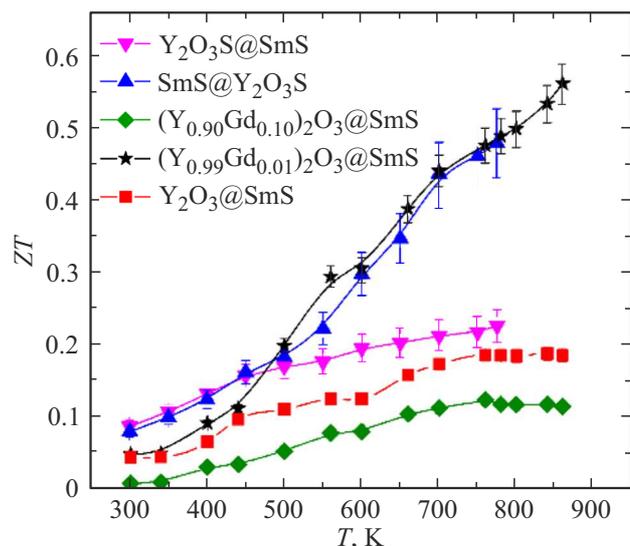


Рис. 5. Температурные зависимости термоэлектрической добротности ZT исследуемых соединений $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ и сравнение с ранее полученными результатами для $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$ [14].

соответствующего значения для образцов $Y_2O_3@SmS$ ($ZT = 0.18$ при $T = 873$ К) и $Y_2O_2S@SmS$ ($ZT = 0.23$ при $T = 773$ К). Как видно из рис. 5, температурные зависимости для соединений $SmS@Y_2O_2S$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ характеризуются близкими значениями параметров ZT . В первую очередь это вызвано пониженным параметром в соединении $SmS@Y_2O_2S$ и более высоким удельным сопротивлением в образце $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$. С другой стороны, полученные температурные зависимости коэффициента теплопроводности для соединений, содержащих ионы Gd^{3+} , демонстрируют низкие значения параметра κ_{tot} в сравнении с аналогичными данными для соединений $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$. Таким образом, необходимо продолжать искать пути оптимизации термоэлектрических свойств соединений с наноструктурой типа ядро-оболочка для достижения более высоких показателей параметра ZT . Очевидно, что дальнейшие шаги по увеличению эффективности термоэлектрического материала должны быть связаны с оптимизацией составов в субсистемах „ядро“ и „оболочка“ — создание твердых растворов, а также использование редкоземельных металлов с большей разницей ионных радиусов.

4. Заключение

По результатам проведенной работы синтезирована серия образцов на основе редкоземельных элементов, их оксидов и моносльфидов составов $Y_2O_3@SmS$, $(Y_{0.99}Gd_{0.10})_2O_3@SmS$ и $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ с наноструктурой типа ядро-оболочка. Синтез включал многостадийные процессы с использованием полиольного золь-гель-метода, сульфидирования и высокотемпературных отжигов с поиском и установлением оптимальных времен и температур синтеза для стабилизации оксидных и моносльфидных фаз. Установлено, что соединения демонстрируют обнадеживающие термоэлектрические свойства при повышенных температурах до $T = 873$ К и выше. Для соединения $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ при $T = 873$ К достигнуты значения основных термоэлектрических параметров: коэффициент Зеебека $S = -94 \mu V/K$, удельное сопротивление $\rho = 17 \mu\Omega$ и общий коэффициент теплопроводности $\kappa_{tot} = 1.50 W/m \cdot K$. При этом максимальный показатель термоэлектрической добротности соединения $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2O_3@SmS$ достигает значений $ZT = 0.56$ при $T = 873$ К, что является конкурентоспособным и перспективным результатом в сравнении с другими термоэлектрическими материалами на основе РЗЭ.

Для дальнейшего повышения показателя термоэлектрической добротности ZT и получения эффективного термоэлектрического материала с наноструктурой типа ядро-оболочка требуется провести оптимизацию составов, заключающуюся в получении твердых растворов на основе оксидов и моносльфидов РЗЭ с использованием РЗМ с большой разницей ионных радиусов. Это, в значительной степени, позволит усложнить фонный спектр

соединений и уменьшить теплопроводность материала, а также повысить фактор мощности термоэлектрического материала. Таким образом, можно будет получить высокотемпературное термоэлектрическое устройство, соответствующее концепции „фононное стекло-электронный кристалл“ с наноструктурой типа ядро-оболочка.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность Т.Д. Пивовой (ИНХ СО РАН) за помощь в синтезе исследуемых соединений и к.х.н. Е.Ю. Герасимову (ИК СО РАН) за получение экспериментальных результатов HRTEM. Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700315-2).

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00013.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Mukherjee, A. Srivastava, A.K. Singh. *J. Mater. Chem. C* **10**, 35, 12524 (2022).
- [2] S.M. Pourkiaei, M.H. Ahmadi, M. Sadeghzadeh, S. Moosavi, F. Pourfayaz, L. Chen, M.A. Pour Yazdi, R. Kumar. *Energy* **186**, с, 115849 (2019).
- [3] H. Zhu, C. Xiao. *Front. Phys.* **13**, 3, 137202 (2018).
- [4] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen. *Energy Environ. Sci.* **5**, 1, 5147 (2012).
- [5] W. Bou Nader. *Appl. Therm. Eng.* **167**, 114761 (2020).
- [6] W. Ren, Y. Sun, D. Zhao, A. Aili, S. Zhang, C. Shi, J. Zhang, H. Geng, J. Zhang, L. Zhang, J. Xiao, R. Yang. *Sci. Adv.* **7**, 22 (2021).
- [7] M.M. Alsalama, H. Hamoudi, A. Abdala, Z.K. Ghouri, K.M. Youssef. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **59**, 1, 371 (2020).
- [8] G.J. Snyder, E.S. Toberer. *Nature Mater.* **7**, 2, 105 (2008).
- [9] G.J. Snyder. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 13, 2436 (2004).
- [10] M. Hamid Elsheikh, D.A. Shnawah, M.F.M. Sabri, S.B.M. Said, M. Haji Hassan, M.B. Ali Bashir, M. Mohamad. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **30**, C, 337 (2014).
- [11] D.K. Aswal, R. Basu, A. Singh. *Energy Convers. Manag.* **114**, 50 (2016).
- [12] C. Gayner, K.K. Kar. *Prog. Mater. Sci.* **83**, 330 (2016).
- [13] S. LeBlanc. *Sustain. Mater. Technol.* **1–2**, 26 (2014).
- [14] A.V. Sotnikov, V.V. Bakovets, E.V. Korotaev, M.M. Syrovashin, A.S. Agazhanov, D.P. Pishchur. *Chem. Phys. Lett.* **809**, 140157 (2022).
- [15] A.V. Sotnikov, P. Jood, M. Ohta. *ACS Omega* **5**, 22, 13006 (2020).
- [16] V.V. Bakovets, A.V. Sotnikov, A.S. Agazhanov, S.V. Stankus, E.V. Korotaev, D.P. Pishchur, A.I. Shkatulov. *J. Am. Ceram. Soc.* **101**, 10, 4773 (2018).

- [17] А.В. Голубков, М.М. Казанин, В.В. Каминский, В.В. Соколов, С.М. Соловьев, Л.Н. Трушникова. Неорг. материалы **39**, 12, 1448 (2003). [A.V. Golubkov, M.M. Kazanin, V.V. Kaminskii, V.V. Sokolov, S.M. Solov'ev, L.N. Trushnikova. Inorg. Mater. **39**, 12, 1251 (2003)].
- [18] A.V. Sotnikov, M.M. Syrokvashin, V.V. Bakovets, I.Yu. Flatova, E.V. Korotaev, A.Sh. Agazhanov, D.A. Samoshkin. J. Am. Ceram. Soc. **105**, 4, 2813 (2022).
- [19] А.В. Сотников, В.В. Баковец, М. Оhta, А.Ш. Агажанов, С.В. Станкус. ФТТ **62**, 4, 537 (2020). [A.V. Sotnikov, V.V. Bakovets, M. Ohta, A.Sh. Agazhanov, S.V. Stankus. Phys. Solid State **62**, 4, 611 (2020)].
- [20] А.В. Сотников, В.В. Баковец, А.Ш. Агажанов, С.В. Станкус, Д.П. Пишур, В.В. Соколов. ФТТ **60**, 3, 482 (2018). [A.V. Sotnikov, V.V. Bakovets, A.Sh. Agazhanov, S.V. Stankus, D.P. Pishchur, V.V. Sokolov. Phys. Solid State **60**, 3, 487 (2018)].
- [21] J. He, M.G. Kanatzidis, V.P. Dravid. Mater. Today **16**, 5, 166 (2013).
- [22] А.В. Шевельков. Успехи химии **77**, 1, 3 (2008). [A.V. Shevelkov. Russ. Chem. Rev. **77**, 1, 1 (2008)].
- [23] W. Liu, Q. Jie, H.S. Kim, Z. Ren. Acta Mater. **87**, 357 (2015).
- [24] А.В. Сотников, В.В. Баковец, М.М. Сыроквашиин, И.Ю. Филатова. Неорг. матер. **58**, 10, 1141 (2022). [A.V. Sotnikov, V.V. Bakovets, M.M. Syrokvashin, I.Yu. Filatova. Inorg. Mater. **58**, 10, 1105 (2022)].
- [25] A.V. Sotnikov, M.M. Syrokvashin, V.V. Bakovets, E.V. Korotaev, E.Yu. Gerasimov. Chem. Phys. Lett. **826**, 140636 (2023).
- [26] M. Ohta, H. Yuan, S. Hirai, Y. Yajima, T. Nishimura, K. Shimakage. J. Alloys. Compd **451**, 1–2, 627 (2008).
- [27] M. Ohta, S. Hirai, H. Kato, V.V. Sokolov, V.V. Bakovets. Mater. Trans. **50**, 7, 1885 (2009).

Редактор Е.В. Толстякова