

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

*На правах рукописи*

**Иванова Александра Сергеевна**

**Влияние легирования и модификации структуры на термоэлектрические  
свойства скуттерудитов и галогенидных перовскитов**

1.3.11. Физика полупроводников

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

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

Москва – 2025

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	14
1.1 Введение в термоэлектричество .....	14
1.1.1 История термоэлектричества.....	14
1.1.2 Термоэлектрические устройства .....	18
1.1.3 Обзор термоэлектрических материалов и их свойств .....	21
1.2 ФСЭК – Материалы типа фононное стекло – электронный кристалл .....	26
1.2.1 Скуттерудиты .....	28
1.2.2 Галогенидные перовскиты .....	45
1.3 Заключение по обзору литературы и постановка задачи .....	55
ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	57
2.1 Исходные материалы .....	57
2.2 Индукционная плавка (ИП) .....	57
2.3 Механический помол (МП).....	58
2.4 Спиннингование расплава (СП) .....	59
2.5 Искровое плазменное спекание (ИПС) и реакционное искровое плазменное спекание (РИПС) .....	60
2.6 Структурные исследования.....	63
2.7 Исследование транспортных свойств .....	66
ГЛАВА 3. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ : РОЛЬ ВКЛЮЧЕНИЙ $\text{InSb}$ , ЗАВЫШЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ $\text{Sb}$ И УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ.....	69
3.1 Введение .....	69
3.2 Получение образцов .....	70
3.3 Структурные исследования.....	71
3.4 Транспортные свойства .....	83
Выводы к главе 3 .....	89
ГЛАВА 4. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И МЕХАНИЗМЫ ДЕГРАДАЦИИ/ОКИСЛЕНИЯ В БЕЗСВИНЦОВЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТАХ $\text{CsSnI}_3$ .....	91
4.1 Введение .....	91
4.2 Получение образцов .....	92
4.3 Структурные исследования.....	93
4.4 Транспортные свойства .....	101

Выводы к главе 4.....	107
ГЛАВА 5. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$ ОТ СОСТАВА: ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И ТЕПЛОВОГО ПЕРЕНОСА .....	
5.1 Введение .....	108
5.2 Получение образцов .....	108
5.3 Структурные исследования.....	110
5.4 Транспортные свойства .....	115
Выводы к главе 5.....	122
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	124
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	126

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТЭ Термоэлектрический

ТЭГ Термоэлектрические генераторы

РТГ Радиоизотопные термоэлектрические генераторы

$zT$  Термоэлектрическая добротность

$PF$  Фактор мощности

ИПС Искровое плазменное спекание

РФА Рентгенофазовый анализ

СЭМ Сканирующая электронная микроскопия

ЭДС Энергодисперсионная спектроскопия

ЭОРД Электронно-обратнорассеянная дифракция

РККЭ Режим контраста каналирования электронов

ТЭМ Трансмиссионная электронная микроскопия

СР Спиннингование расплава

МП Механический помол

ФСЭК Фонноное стекло – электронный кристалл

РФС Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

## ВВЕДЕНИЕ

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Актуальность работы

Проблематика эффективного использования и рекуперации энергии является одной из наиболее важных для современного общества. Это обуславливает существенный интерес научного сообщества к исследованию и разработке материалов и устройств для использования альтернативных источников энергии, в частности для преобразования тепловой энергии в электрическую.

Термоэлектрические устройства обладают широким спектром практических применений, таких как обеспечение электрическим питанием удаленных приборов (аппараты для исследования дальнего космоса, навигационные маяки Северного морского пути и т.д.), рекуперация «бросовой» тепловой энергии в электроэнергию, охлаждение и терморегуляция приборах и устройств электроники. Однако их повсеместное использование ограничено низким коэффициентом полезного действия (КПД), что снижает их конкурентоспособность по сравнению с другими преобразователями энергии. Эффективность работы термоэлектрических преобразователей зависит как от разности температур между горячей и холодной стороной устройства, так и от безразмерного коэффициента термоэлектрической эффективности материала – параметра  $zT$ , который характеризует свойства материала, используемого в качестве рабочего тела термоэлектрических генераторов или охладителей [1]:

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa_{el} + \kappa_{lat}}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент Зеебека, В/К;

$\sigma$  – электропроводность, Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>;

$\kappa_{el}$  – электронная составляющая теплопроводности, Вт/мК;

$\kappa_{lat}$  – решеточная составляющая теплопроводности, Вт/мК;

$T$  – абсолютная температура, К.

Таким образом, максимальных значений эффективности достигают материалы с низкими значениями теплопроводности и высокими значениями фактора мощности,  $PF = \alpha^2 \sigma$ . В 1995 году Г. Слэк предложил оригинальную концепцию, согласно которой наилучшие термоэлектрические материалы должны совмещать низкую теплопроводность, характерную для аморфных тел, с высокой электрической проводимостью, присущей

идеальным кристаллическим полупроводникам. Этот подход получил название «фононное стекло – электронный кристалл» (ФСЭК) [2]. Данным критериям соответствуют материалы со сложной архитектурой кристаллической решетки и объемной элементарной ячейкой, в которую возможно внедрение тяжелых атомов. Такие атомы, слабо связанные с остальной решеткой, ведут себя как локальные осцилляторы – раттлеры. Их колебания способствуют интенсификации фононного рассеяния, снижая теплопроводность без существенного влияния на перенос заряда. Более того, они могут увеличивать концентрацию носителей заряда, тем самым повышая электропроводность. Яркими примерами таких материалов являются скуттерудитные соединения на основе  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  и галогенидные перовскиты  $ABX_3$ , где  $A = \text{Cs}^+, \text{MA}^+$ ;  $B = \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ ;  $X = \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$ .

В последнее время наблюдается растущий интерес к исследованию скуттерудитов как  $n$ -, так и  $p$ -типа, что обусловлено возможностью их практического применения в термоэлектрических генераторах. Существенное улучшение их термоэлектрических характеристик было достигнуто благодаря заполнению кристаллической решетки скуттерудитов атомами нескольких химических элементов (так называемые мультизаполненные скуттерудиты). Подобное заполнение способствует эффективному рассеянию фононов в широком диапазоне энергий [3–8]. Большое внимание также уделяется скуттерудитам, в которых можно реализовать несколько механизмов рассеяния фононов, что приведет к максимально возможному снижению решеточной теплопроводности. Одним из примеров таких систем являются скуттерудиты, заполненных In. Установлено, что при превышении предела заполнения индием октаэдрических пустот кристаллической решетки снижение теплопроводности происходит не только за счет осцилляций атомов In, но также из-за формирования вторичной фазы InSb [9–11]. Данная фаза формируется преимущественно на границах зерен скуттерудита, что приводит к еще большему снижению теплопроводности за счет рассеяния фононов на межфазных границах. Таким образом, совокупность двух механизмов рассеяния фононов в In-заполненных скуттерудитах ведет к сильному снижению решеточной теплопроводности, что в свою очередь приводит к росту термоэлектрической эффективности до  $zT = 1.4 - 1.5$  при 700 K [6,11–13].

Для мультизаполненных скуттерудитов были достигнуты очень высокие значения термоэлектрической эффективности ( $zT = 1.6$  для  $p$ -типа и  $zT = 2.1$  для  $n$ -типа) в лабораторных условиях [14,15]. Также сообщалось о высоких значениях  $zT$  скуттерудитов и при их крупномасштабном производстве:  $zT = 1.3$  для  $\text{DD}_{0.59}\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{11.8}\text{Sn}_{0.2}$   $p$ -типа с КПД  $\eta = 14.3 \%$  и  $zT = 1.8$  для композита  $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Yb})_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12} + 9.1 \text{ масс. \% In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$   $n$ -типа  $\eta = 17.5 \%$  [16,17]. Эти свойства делают скуттерудиты идеальными кандидатами для

применений в высокотехнологичных приложениях, таких как радиоизотопные термоэлектрические генераторы, используемые в космических миссиях [18–20].

Галогенидные перовскиты  $ABX_3$  представляют собой новый класс термоэлектриков, обладающий «мягкой» ионной решёткой и врождённо низкой теплопроводностью ( $< 0.5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ). Эта особенность делает их естественными кандидатами на роль «фононного стекла». Одновременно, благодаря упорядоченной кристаллической структуре и возможностям тонкой химической настройки (замещение катиона  $A$ , металла  $B$  или галогена  $X$ ), перовскиты сохраняют хорошие электронные свойства, близкие к «электронному кристаллу». Особый интерес представляют гибридные Sn-содержащие соединения  $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$ , в которых варьирование состава позволяет управлять стабильностью структуры и оптимизировать концентрацию носителей. Несмотря на пока невысокие значения  $zT$ , применение стратегий мультитегирования и наноструктурирования галогенидных перовскитов открывает путь к созданию низкотемпературных термоэлектрических материалов нового поколения.

Таким образом, оба рассматриваемых класса соединений – скуттерудиты и перовскиты – являются перспективными представителями ФСЭК-систем: первые эффективны в средне- и высокотемпературной области термоэлектрических применений, вторые – в низкотемпературном диапазоне и в приложениях, связанных с гибкой электроникой. Их комплексное исследование позволяет не только глубже понять механизмы оптимизации теплового и электрического транспорта, но и приблизиться к реализации универсальных стратегий проектирования новых термоэлектриков. Актуальность и научная значимость диссертационного исследования подтверждается участием в следующих научных проектах:

- гранты РНФ № 19-79-10282 (2019–2022 гг.) и № 19-79-10282П (2022–2024 гг.) «Физико-химические основы сверхбыстрого получения термоэлектрических материалов»;
- грант РНФ № 22-79-10326 «Новый класс термоэлектрических материалов на основе гибридных галогенидных перовскитов для низкотемпературных применений» (2022–2025 гг.);
- Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ (тема FZUU-2023-0001).

### **Цель и основные задачи работы**

Целью диссертационной работы является исследование влияния условий синтеза, микроструктуры и мультитегирования на термоэлектрические свойства скуттерудитов и гибридных галогенидных перовскитов, в которых реализуется концепция «фононное

стекло – электронный кристалл». Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- провести синтез и комплексные структурные исследование скуттерудитов  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ;
- установить влияние методов синтеза, условий термообработки и легирования на фазовый и элементный состав, микроструктуру и распределение включений вторичных фаз (InSb и др.) в скуттерудитной матрице;
- исследовать температурные зависимости электропроводности, коэффициента Зеебека, теплопроводности и коэффициента Холла синтезированных скуттерудитов и установить влияние методов синтеза и мультилегирования на термоэлектрическую эффективность;
- исследовать механизмы деградации и окисления безсвинцовых перовскитов  $\text{CsSnI}_3$ , установить взаимосвязь между изменением фазового и элементного состава, морфологии поверхности и транспортными свойствами при воздействии кислорода и влаги воздуха;
- разработать и реализовать низкотемпературный метод синтеза гибридных Sn-содержащих перовскитов  $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$  с сохранением валентного состояния  $\text{Sn}^{2+}$  и стабильной перовскитной структурой;
- изучить фазовую стабильность, микроструктурные особенности и транспортные свойства гибридных перовскитов в зависимости от состава;
- сопоставить механизмы оптимизации теплового и электрического транспорта в скуттерудитах и перовскитах в контексте концепции «фононное стекло – электронный кристалл».

### **Научная новизна**

В данной диссертационной работе показано, что использование различных способов синтеза позволяет получать скуттерудиты с различной микроструктурой и включениями InSb разного размера, формы и распределения в скуттерудитной матрице, что, в свою очередь, существенно влияет на термоэлектрические свойства образцов. Показана возможность получения скуттерудитов методом реакционного плазменного спекания без использования длительной термообработки. Данный подход позволяет сократить время синтеза скуттерудитов в ~14 раз по сравнению с традиционным твердофазным синтезом.

Проведено комплексное исследование структурной стабильности, механизмов деградации и окисления безсвинцового перовскита  $\text{CsSnI}_3$ . Показано, что под воздействием воздуха происходят многостадийные фазовые превращения, включающие переход чёрной орторомбической фазы  $\text{CsSnI}_3$  (Pnam) в жёлтую орторомбическую фазу (Pnma),



сопровождается окислением ионов  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$  и образованием вторичных фаз  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ ,  $\text{SnI}_4$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ . С использованием рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что процессы окисления начинаются уже при кратковременном (менее 1 часа) воздействии воздуха и приводят к изменению элементного состава и морфологии поверхности. Несмотря на снижение электропроводности при длительной (до 96 часов) выдержке на воздухе, коэффициент Зеебека сохраняет положительные значения, что свидетельствует о сохранении  $p$ -типа проводимости и формировании пассивирующего слоя на поверхности перовскита. Выявленные закономерности позволяют предложить пути повышения стабильности  $\text{CsSnI}_3$ , в частности, за счёт создания защитных и пассивирующих покрытий методом химического осаждения из паровой фазы или ионно-лучевого осаждения.

Разработан и апробирован низкотемпературный метод синтеза гибридных Sn-перовскитов  $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$ , позволяющий сохранять валентное состояние  $\text{Sn}^{2+}$  и формировать стабильную перовскитную фазу без перехода в кубическую модификацию. Впервые охарактеризованы термоэлектрические свойства поликристаллических образцов  $\text{MASnI}_3$  и достигнуто значение  $zT \approx 0.10$  при 423 К.

#### **Теоретическая и практическая значимость**

В рамках настоящего исследования проведен детальный анализ методов синтеза скуттерудитов, изучено влияние состава и структурных особенностей на их термоэлектрические свойства. Установлено влияние заполнения сверх предела заполняемости, что открывает возможности для создания материалов с улучшенными характеристиками. Результаты работы могут быть использованы для дальнейшей оптимизации структуры и свойств скуттерудитов, что важно для повышения их эффективности и расширения областей применения. Установленная термическая стабильность скуттерудитов (до 773 К) свидетельствует о возможности их практического применения для преобразования «бросового» тепла в электроэнергию на промышленных предприятиях, тепловых электростанциях или в двигателях внутреннего сгорания. Разработка быстрого способа синтеза скуттерудитов методом реакционного плазменного спекания позволяет значительно снизить временные и энергетические затраты на их производство. Это особенно важно для масштабного выпуска термоэлектрических материалов, применяемых в автомобильной, авиационной и космической технике, а также в стационарных системах для преобразования тепла в электроэнергию.

Разработанный низкотемпературный метод синтеза Sn-содержащих перовскитов  $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$  обеспечивает получение стабильных фаз без необходимости высокотемпературной обработки, что упрощает технологический процесс и снижает

энергозатраты. Проведённые теоретические исследования позволяют прогнозировать структурные и электронные свойства перовскитов  $\text{CsSnI}_3$  и  $\text{MASnI}_3$ .

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Метод синтеза скуттерудитов позволяет эффективно управлять их микроструктурой и фазовым составом, что сильно влияет на термоэлектрические свойства образцов. Для образцов одного и того же номинального состава ( $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ ) значение термоэлектрической эффективности  $zT$  отличается в два раза, что обусловлено влиянием особенностей микроструктуры, фазового состава, удельного содержания и распределения вторичных фаз на тепловые и электрические свойства образцов. Максимальное значение  $zT = 1,3$ , которое является одним из самых высоких для однозаполненных скуттерудитов, достигается в образце  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ , синтезированного методом индукционной плавки с последующим отжигом, спиннингованием и искровым плазменным спеканием (ИПС).

2. Использование метода спиннингования с последующим ИПС позволяет сократить время синтеза скуттерудитов  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$  более чем на порядок (в  $\sim 14$  раз) по сравнению с традиционным твердофазным синтезом.

3. При выдержке перовскита  $\text{CsSnI}_3$  на воздухе изменение фазового состава образца происходит поэтапно и находится в прямой зависимости от длительности воздействия воздушной атмосферы: при выдержке в течении 24 часов чёрная орторомбическая фаза  $\text{CsSnI}_3$  (Pnam) переходит в жёлтую орторомбическую фазу  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  (Pnma) в поверхностном слое объёмного образца, при этом объёмная доля желтой фазы возрастает от 9.1 % (после 24-часовой выдержки) до 23.5 % (после 120-часовой выдержки). Это фазовое превращение сопровождается окислительными процессами, связанными с изменением валентного состояния ионов  $\text{Sn}^{2+}$  на  $\text{Sn}^{4+}$ , и приводит к образованию фазы  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , оксидных и гидроксидных соединений  $\text{SnI}_4$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ .

4. Низкотемпературный (при  $T = 433$  K) метод синтеза гибридных перовскитов  $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$  позволяет сохранить валентное состояние  $\text{Sn}^{2+}$ , обеспечивая таким образом стабильность перовскитной фазы при термической обработке до 443 K.

5. Рекордное для поликристаллических образцов значение термоэлектрической эффективности ( $zT \approx 0.10$  при 423 K) гибридного перовскита  $\text{MASnI}_3$  достигается за счет быстрого роста коэффициента Зеебека при  $T > 400$  K, который обусловлен отсутствием деградации орторомбической перовскитной структуры до 443 K.

#### **Достоверность результатов работы**

Надежность и воспроизводимость результатов подтверждаются повторными измерениями, использованием современного научного оборудования и соблюдением методологических стандартов. Образцы были синтезированы и охарактеризованы при

участии ведущих научных центров: НОЦ Энергоэффективности НИТУ «МИСИС» (Москва, Россия), Университета Тохоку (Сендай, Япония), Национального института материаловедения NIMS (Цукуба, Япония) и Харбинского политехнического университета (Китай). Результаты исследований в полной мере опубликованы в рецензируемых научных журналах.

### **Личный вклад автора**

Постановка задач была выполнена автором совместно с научным руководителем. Получение материалов и основного объема экспериментальных данных проводилось лично автором или с его участием. Автором проведена обработка результатов исследований и их подготовка для представления на научных конференциях и в публикациях.

### **Апробация работы**

Основные положения и результаты работы докладывались автором на следующих международных конференциях: XXIV Ежегодная молодежная конференция с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы “БИОХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА” (постерный доклад, 18-20 ноября 2024, Москва); Международная научно-практическая конференция по энергетической науке и технологиям ICEST 2024 (устный доклад, 13-14 ноября 2024, Москва); XXIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС-23 (устный и постерный доклад, 23-30 ноября 2023, Екатеринбург); XVIII Interstate Conference «Thermoelectric and Their Applications» ISCTA-2023 (устный и постерный доклад; устный доклад признан лучшим докладом в молодежной секции, 11-14 сентября 2023, Санкт-Петербург); XVII Interstate Conference «Thermoelectric and Their Applications» ISCTA-2021 (устный доклад, 13-16 сентября 2021, Санкт-Петербург); Virtual Conference on Thermoelectrics – 2021 (устный доклад, 20-22 июля 2021, онлайн); XXVIII International Scientific Conference of students, postgraduates and young scientists “Lomonosov 2021”(устный доклад, признан лучшим на секции физики, 12-23 апреля 2021, Москва); 2021 #RSCPoster Twitter Conference (постерный доклад, 2-3 марта 2021, онлайн); Early Career Researcher Meeting (2020 RSC Solid State Chemistry) (постерный доклад, 22-23 сентября 2020, онлайн); Virtual Conference on Thermoelectrics 2020 (постерный доклад, 21-23 июля 2020, онлайн).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 5 статей в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science:

(1) **Ivanova A.**, Kutsemako O., Khanina A., Gorbachev P., Golikova M., Shamova I., Volkova O., Luchnikov L., Gostishchev P., Saranin D., Khovaylo V. Composition-dependent

thermoelectric properties of hybrid tin perovskites  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$ : insights into electrical and thermal transport performance // Dalton Transactions. – 2025. – Т. 54. – С. 11444.

(2) **Ivanova A.S.**, Khanina A.S., Gostishchev P.A., Saranin D.S., Halide perovskites: New materials for thermoelectric application // Nanobiotechnology Reports. – 2024. – Т. 19. – №. Suppl 1. – С. S1-S11.

(3) **Ivanova, A.**, Golikova, M., Luchnikov, L., Gostishchev, P., Shetinin, I., Voronov, V., Saranin D. and Khovaylo, V. Phase transitions and degradation/oxidation mechanisms in lead-free  $\text{CsSnI}_3$  halide perovskites, Clean Energy. – Т. 8. - №. 3. – С. 109-115.

(4) **A. Ivanova**, A. Novitskii, I. Serhienko, G. Guelou, T. Sviridova, S. Novikov, M. Gorshenkov, A. Bogach, A. Korotitskiy, A. Voronin, A. Burkov, T. Mori and V. Khovaylo, Thermoelectric properties of  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ : role of in situ formed  $\text{InSb}$  precipitates, Sb overstoichiometry, and processing conditions, Journal of Materials Chemistry A. – 2023. – Т. 11. – №. 5. – С. 2334-2342.

(5) **Ivanova A.**, Luchnikov L., Muratov D.S., Golikova M., Saranin D., Khanina A., Gostishchev P., Khovaylo V. Stabilization of lead-free bulk  $\text{CsSnI}_3$  perovskite thermoelectrics *via* incorporation of  $\text{TiS}_3$  nanoribbon clusters // Dalton Transactions. – 2025. – V. 54. – P. 7325-7332.

(6) **Иванова А.**, Новицкий А., Ховайло В., Thermoelectric properties of multiple filled  $\text{CoSb}_3$ -based skutterudites, XVIII Interstate Conference «Thermoelectric and Their Applications-2023»: Сборник тезисов. – Санкт Петербург, 2023. – С. 33.

(7) **Ivanova A.S.**, Ivanov O.N., Novitskii A.P., Repnikov N.I., Khovaylo V.V., Influence of preparation route on thermoelectric properties of  $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$  skutterudite compounds, Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума. – Минск: ИВЦ Минфина, 2023. – С.357.

(8) **Иванова А.С.**, Карпенков Д.Ю., Ховайло В.В., Сверхбыстрое получение скуттерудитов n -типа с элементами р -группы методом спиннингования расплава и роль предела заполнения в этих материалах, XXIII Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–23): Сборник тезисов докладов. – Екатеринбург, 2023. – С. 122.

(9) **Иванова А.**, Новицкий А., Ховайло В., Phase transitions and degradation/oxidation mechanisms in bulk  $\text{CsSnI}_3$  perovskites, XVIII Interstate Conference «Thermoelectric and Their Applications-2023»: Сборник тезисов. – Санкт Петербург, 2023. – С. 34.

(10) Novitskii A., **Ivanova A.**, Serhienko I., Voronin A., Burkov A., Khovaylo V.V., Mori T., Thermoelectric properties of  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ : role of in situ formed  $\text{InSb}$  precipitates, Sb overstoichiometry, and processing conditions, The 7<sup>th</sup> Southeast Asia Conference on Thermoelectrics (SACT 2022): Abstract Book. – Thailand, 2022. – С. 30.

(11) **A. Ivanova**, A. Novitskii, I. Serhiienko, A. Voronin, V. Khovaylo, Influence of *p*-block elements overfilling on thermoelectric properties of CoSb<sub>3</sub> skutterudites, Virtual Conference on Thermoelectrics 2021: Book of abstracts. – 2021. – С. 167.

### **Структура и объем диссертации**

Кандидатская диссертация изложена на 148 машинописных страницах, включает введение, 5 глав, заключение и библиографию из 257 наименований; содержит 12 таблиц и 61 рисунок.

# ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Введение в термоэлектричество

### 1.1.1 История термоэлектричества

Развитие термоэлектричества как области науки и техники прошло путь от случайных наблюдений до высокотехнологичных решений в энергетике, медицине и космосе. Первые свидетельства прямого преобразования тепловой энергии в электрическую относятся к концу 18 века. Итальянский ученый Л.А. Гальвани в конце 1780-х годов увидел сокращения мышц мертвой лягушки, когда проводящий ланцет коснулся нервов голени и из электрической машины одновременно вылетели искры. Это наблюдение положило начало исследованиям, направленным на изучение роли электричества в организме живых существ. Хотя сам Гальвани так и не смог правильно объяснить увиденное, его исследование вызвало интерес другого итальянского ученого А. Вольты, который, проводя аналогичные исследования, заметил особую эффективность дуг, изготовленных из разнородных металлов, при провоцировании сокращения мышц. Он предположил, что сокращения были реакцией на внешние раздражители, а именно электричества, выработанного в результате эксперимента. Вольт не мог связать сокращение мышц с разницей температур металлического соединения, пока не провел другой эксперимент с мертвой лягушкой. В нем задние лапки лягушки были помещены в один стакан с водой, а позвоночник в другой стакан с водой и оба стакана были закорочены металлической дугой. В этой конфигурации Вольт увидел сильные сокращения мышц только для некоторых проводников, и он понял, что для возникновения сокращений необходима разница температур между стыками двух разнородных проводящих материалов, что в итоге выявило термоэлектрический эффект.[21]

Более чем через двадцать лет немецкий физик И. Зеебек заметил, что замкнутая цепь, изготовленная из двух разнородных металлов (термопара), отклоняет магнит компаса, когда два соединения цепи не изотермичны, причем угол отклонения зависит от разницы температур между соединениями. В 1821 году в своих трудах Зеебек связал увиденное явление с магнетизмом, вызванным разницей температур.[22] И хотя Зеебек неправильно истолковал физическое происхождение явления, он заложил основу для следующих исследований, послуживших источником развития термоэлектричества. Само название было позже придумано Х. К. Эрстедом, который с помощью Ж. Фурье несколько лет спустя создал первую термоэлектрическую батарею, которая состояла из трех брусков висмута и

трех брусков сурьмы.[23] В итоге, явлению появления разности потенциалов в замкнутой электрической цепи, возникающему в результате градиента температур, дали название эффекта Зеебека (рисунок 1.1), хотя оно было открыто намного раньше А.Вольтой, а выражается эффект как коэффициент Зеебека следующим образом:

$$\alpha = -\frac{dV}{dT}, \quad (1.1)$$

где  $V$  – электрический потенциал;

$T$  – абсолютная температура.

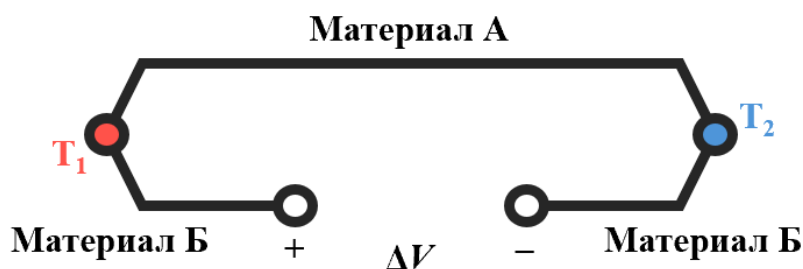


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение эффекта Зеебека

Новая область исследований преобразования тепла в электрический ток стремительно развивалась и в 1934 году французский ученый Ж. Ш. А. Пельтье обнаружил, что при пропускании тока через изотермический спай разнородных металлов этот спай нагревается или охлаждается в зависимости от направления тока.[24] Пельтье пытался связать это явление с джоулевой теорией рассеивания тепла, однако он не мог найти удовлетворительного объяснения и неопределенность в отношении эффекта сохранялась до 1838 года. Развевал ее русский физик Г. Ф. Э. Ленц, он доказал, что эффект является автономным физическим явлением, который заключается в выделении или поглощении дополнительного тепла соединениями между разнородными проводниками при пропускании тока. Однако эффекту все равно присвоено название эффекта Пельтье и определяется он как коэффициент Пельтье:

$$\Pi_{\alpha,\beta} = \frac{dQ_P}{I \cdot dt}, \quad (1.2)$$

где  $Q_P$  – выделяемое или поглощаемое тепло в единицу времени;

$I$  – протекающий электрический ток;

$t$  – длительность прикладывания тока.

В 1854 году британский физик У. Томсон, также известный как лорд Кельвин, опубликовал работу с термодинамическим объяснением термоэлектрических эффектов Зеебека и Пельтье. Томсон также смог предсказать существование третьего термоэлектрического эффекта, который проявляется в выделение или поглощение тепла в однородном материале, подвергнутом воздействию градиента температур. Данному эффекту присвоено название эффекта Томсона и выражается он коэффициентом Томсона:

$$\tau = \frac{dQ_T}{j \cdot \nabla T dt dV}, \quad (1.3)$$

где  $Q_T$  – поглощаемое или выделяемое тепло в единицу времени и единицу объема;

$j$  – плотность тока;

$V$  – объем.

После открытия трех фундаментальных термоэлектрических эффектов началось активное изучение и использование процессов преобразования тепловой и электрической энергии. В 1885 году британский физик Д. У. С. Рэлей предложил использовать эффект Зеебека для выработки электроэнергии.[25] Уже во второй половине 19 века были разработаны различные термоэлектрические устройства, состоящие из ряда проводников, соединенных электрически последовательно и термически параллельно, в которых в качестве источников тепла использовались горячие газы или жидкости. При этом, несмотря на знание эффекта Пельтье, устройства, предназначенные для использования электричества для нагрева или охлаждения окружающей среды, даже не принимались во внимание до открытия полупроводниковой технологии, которая позволила повысить эффективность преобразований. Эти устройства, основанные на эффекте Пельтье, затем получили название ячеек Пельтье, или просто охладителей.

В 1909 году Э. Альтенкирх первым вывел максимальную эффективность термоэлектрических генераторов, это было соотношение между электрической мощностью, возвращаемой генератором, и теплом, подаваемым в единицу времени на горячую сторону, используя упрощенную модель, в которой термоэлектрические свойства термопар считались независимыми от температуры. Также в 1922 году он вывел коэффициент полезного действия охладителя Пельтье, а именно соотношение между теплом, поглощаемым в единицу времени на холодной стороне, и потребляемой электроэнергией.

В первой половине двадцатого века произошел большой скачок в развитии термоэлектричества, огромный вклад в это внес советский физик Абрам Федорович Иоффе.



Он первым начал формулировать современную теорию физики полупроводников и представил безразмерную характеристику термопары:

$$Z\bar{T} = \frac{\alpha_{pn}^2}{KR} \bar{T}, \quad (1.4)$$

где  $\alpha_{pn} = \alpha_p - \alpha_n$  – тепловая мощность термопары для коэффициентов Зеебека  $p$ - и  $n$ -типа, образующие термопару;

$R$  – последовательное электрическое сопротивление термоэлементов;

$K$  – параллельная теплопроводность;

$\bar{T}$  – средняя абсолютная температура, при которой работает термоэлектрическое устройство.

Иоффе определил, что максимальная величина  $Z\bar{T}$  соответствует максимальной эффективности преобразования генераторов и охладителей. При приближении к постоянным термоэлектрическим свойствам,  $\eta$  и КПД принимают хорошо известные и часто используемые формы:

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \times \frac{\sqrt{1+Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1+Z\bar{T}} + \frac{T_c}{T_h}}, \quad (1.5)$$

$$КПД = \frac{T_c}{\Delta T} \times \frac{\sqrt{1+Z\bar{T}} - \frac{T_h}{T_c}}{\sqrt{1+Z\bar{T}} + 1}. \quad (1.6)$$

Дальнейшие исследования термоэлектрических свойств материалов  $p$ - и  $n$ -типа, из которых изготавливали термопары, привели его к введению безразмерного показателя термоэлектрической эффективности материала  $zT$ , формула (1). Иоффе установил, что наиболее перспективными материалами для термоэлектрического преобразования являются сильнолегированные полупроводники, лучшими из которых в то время являлись теллуриды сурьмы, висмута и свинца.[1]

В период мировых войн термоэлектричество активно развивалось для военных и гражданских целей, включая системы охлаждения и генерацию электроэнергии. К 1950-м годам КПД термоэлектрических генераторов достигал 5 %, и было продемонстрировано охлаждение до температур ниже нуля градусов по Цельсию, что вызвало значительный интерес к этим технологиям. Однако к концу 1960-х годов из-за замедления прогресса и

предположений о достижении верхнего предела эффективности ( $zT \approx 1$ ) многие исследовательские программы были закрыты.

Несмотря на снижение интереса, уникальные свойства термоэлектрических устройств – высокая надёжность, отсутствие движущихся частей и минимальная потребность в обслуживании – обеспечили их востребованность в специфических условиях. Они нашли применение в оптоэлектронике и космических миссиях, где использовались радиоизотопные термоэлектрические генераторы (РИТЭГ), работающие на тепле от распада радиоактивных материалов. Эти генераторы, созданные в 1950-х годах, применялись в различных космических миссиях, включая проекты NASA. В 1970-х годах термоэлектрические элементы также использовались в медицинских устройствах, таких как кардиостимуляторы, где они заменили менее надёжные батареи, продемонстрировав свою долговечность и эффективность.[26]

Во второй половине XX века развитие нанотехнологий привело к новым подходам в термоэлектрической технологии. В 1990-х годах Л. Д. Хикс и Милдред Дресселхаус теоретически обосновали, что наноструктурирование может значительно улучшить термоэлектрические свойства материалов. Это возродило интерес к созданию эффективных термоэлектрических устройств, способных преобразовывать тепло в электричество.

Сегодня термоэлектрические технологии активно применяются для повышения энергоэффективности, особенно в процессах утилизации отработанного тепла, например, на электростанциях и заводах. В автомобильной промышленности они помогают снижать выбросы CO<sub>2</sub>, что остаётся актуальным в условиях строгих экологических норм, несмотря на постепенный переход к электромобилям.

### 1.1.2 Термоэлектрические устройства

Термоэлектрические устройства представляют собой функциональные системы, способные напрямую преобразовывать тепловую энергию в электрическую и наоборот за счёт квантово-механических явлений, таких как эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона.[27] В условиях стремительно растущих потребностей в энергоэффективных и экологически чистых технологиях термоэлектрические устройства находят всё более широкое применение от космических миссий до бытовой электроники и альтернативной энергетики.

Наиболее распространённая классификация подразделяет термоэлектрические устройства на два типа: генераторные и холодильные. Несмотря на различия в назначении, принцип действия у них единый и основан на использовании полупроводниковых материалов с различным типом проводимости (*n*- и *p*-типа), объединённых в

термоэлектрические пары. Эти пары соединяются последовательно по электрической цепи и параллельно по тепловому потоку, образуя так называемый термоэлектрический модуль (рисунок 1.2).

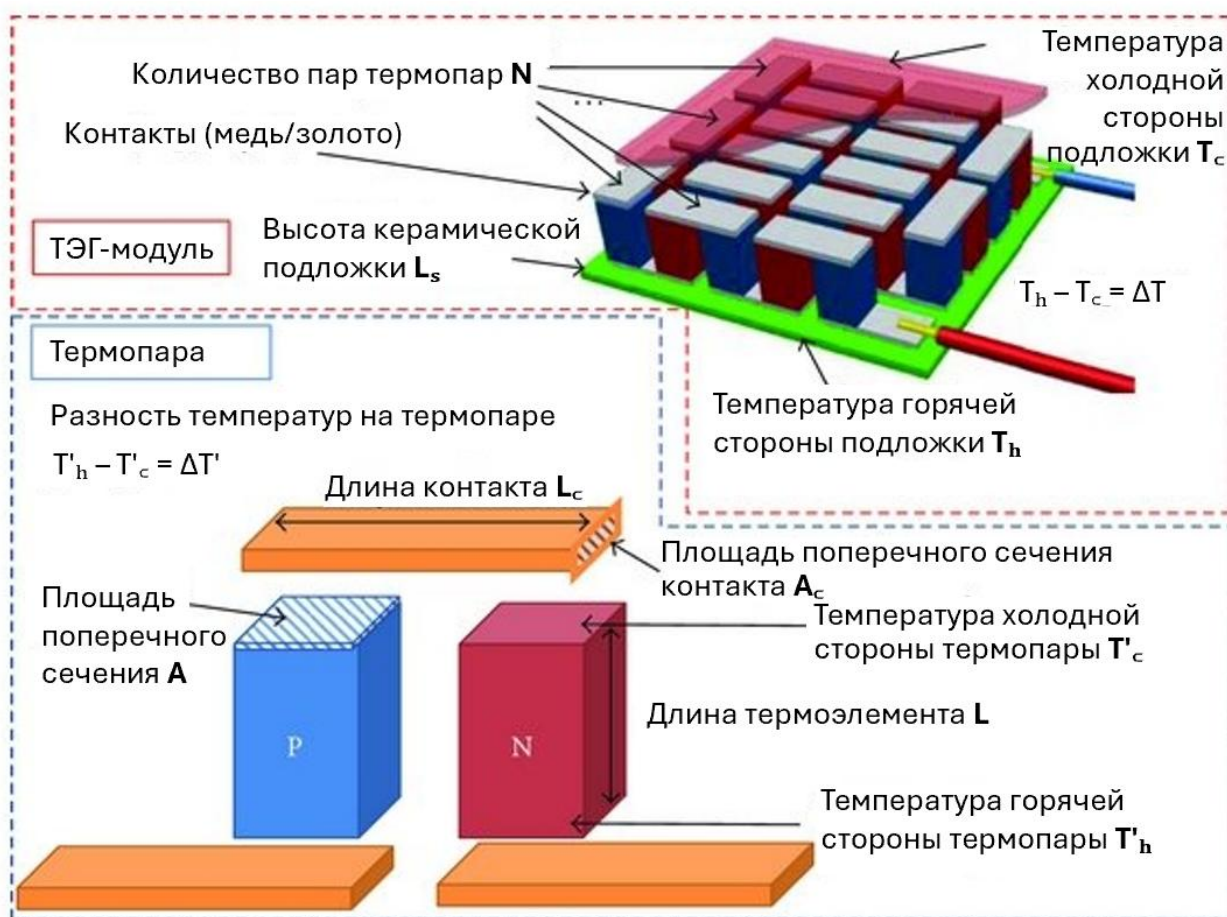


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение термоэлектрического модуля и термопары

Для обеспечения надёжной работы и повышения эффективности в конструкцию устройств включают керамические пластины, такие как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlN}$ . Эти материалы выполняют сразу две функции: они обеспечивают электрическую изоляцию, предотвращая короткое замыкание между токопроводящими элементами, и одновременно способствуют эффективной теплопередаче, благодаря высокой теплопроводности и стабильности в широком температурном диапазоне. Такое конструктивное решение позволяет достигать однородного температурного распределения по поверхности модуля и снижает термическое сопротивление на контактах.

Термоэлектрический генератор (ТЭГ) работает по принципу эффекта Зеебека: при наличии температурного градиента между двумя контактами термоэлектрического материала возникает электродвижущая сила. Чем больше разность температур, тем выше генерируемое напряжение. Производительность ТЭГ определяется параметрами

используемых материалов, в частности, их коэффициентом Зеебека, электропроводностью и теплопроводностью, и выражается через безразмерный показатель эффективности  $zT$ . Чем выше значение  $zT$ , тем выше эффективность термоэлектрического преобразования.

Если вместо использования теплового потока для генерации напряжения к устройству подать ток, происходит обратный процесс – перенос тепла от одного конца устройства к другому. Это явление известно как эффект Пельтье. При прохождении электрического тока через границу двух различных полупроводников ( $n$ - и  $p$ -типа) тепло либо поглощается, либо выделяется, в зависимости от направления тока. Такие устройства позволяют создавать компактные и надёжные системы охлаждения без подвижных частей, что особенно ценно в прецизионной электронике, оптике, медицинской технике и других высокотехнологичных областях.

Отдельного упоминания заслуживают радиоизотопные термоэлектрические генераторы (РТГ), применяемые в экстремальных условиях – например, в космосе, на глубоководных зондах или в зонах, недоступных для технического обслуживания (рисунок 1.3). В таких системах тепловая энергия генерируется за счёт распада радиоактивных изотопов (обычно  $^{238}\text{Pu}$ ), а преобразование происходит благодаря термоэлектрическим материалам. В ранних РТГ применялись сплавы SiGe, позднее – более эффективные соединения на основе теллурида свинца (PbTe). Высокая надёжность таких устройств подтверждена успешной эксплуатацией аппаратов «Вояджер», «Галилео», «Кассини» и «Кьюриосити», работающих в течение десятилетий. Первый РТГ SNAP 3В был использован США в 1961 году, с тех пор в эксплуатацию было введено более 40 подобных систем.

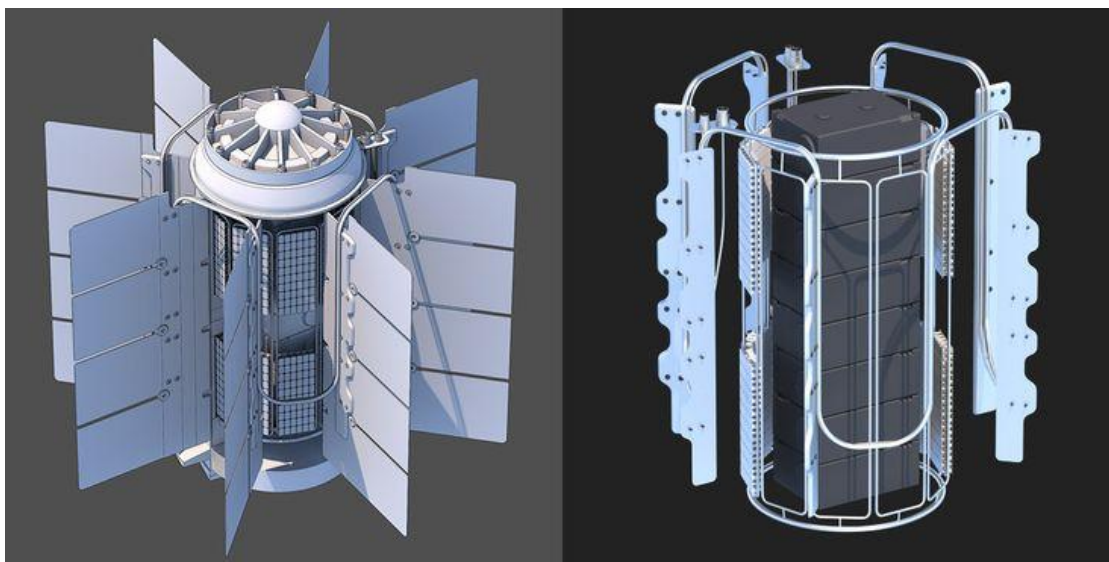


Рисунок 1.3 – Радиоизотопный термоэлектрический генератор

Современные тренды в энергетике направлены на интеграцию термоэлектрических устройств с другими источниками энергии. Например, их совмещение с топливными элементами позволяет утилизировать избыточное тепло и повысить общую эффективность. В сочетании с солнечными панелями ТЭГ могут преобразовывать тепловую часть солнечного излучения, которое иначе рассеивалось бы впустую. Особенно перспективны гибридные солнечно-термоэлектрические установки с концентраторами, обеспечивающими фокусировку солнечного света и тем самым создающими необходимый температурный градиент. Такие системы уже демонстрируют рост выходной мощности и открывают путь к новым энергоэффективным архитектурам.

Таким образом, термоэлектрические устройства представляют собой ключевое звено в трансформации энергетических технологий, предлагая надёжные, компактные и экологически чистые решения для генерации и управления теплом. С ростом интереса к новым материалам, особенно таким как скаттерудиты и галогенидные перовскиты, открываются дополнительные возможности по увеличению эффективности и расширению областей применения термоэлектрических технологий.

### 1.1.3 Обзор термоэлектрических материалов и их свойств

Число потенциальных областей применения термоэлектричества неуклонно растёт, что ведёт к серьёзной проблеме, а именно разработке высокоэффективных, нетоксичных и экологичных термоэлектрических материалов. Материалы, которые на данный момент являются наиболее используемыми в коммерческих устройствах, такие как теллур, свинец и германий, являются редкими и/или токсичными, что ограничивает их массовое производство. В связи с этим научное сообщество занимается активным поиском новых или исследованием уже известных соединений, включая различные силициды,[28] халькогениды,[29] скаттерудиты,[30] оксиды,[31] клатраты,[32] сплавы Гейслера,[33] фазы Цинтля [34] и органические соединения,[35] каждое из которых подходит для конкретных условий работы и температурных интервалов.

Помимо этого, ведётся параллельная оптимизация их термоэлектрических свойств, что подразумевает оптимизацию плотности носителей заряда и минимизацию решеточной теплопроводности.[36] В случае плотности носителей заряда речь идет о поиске компромисса между фактором мощности  $PF$  и электронной составляющей теплопроводности. Минимизация решеточной теплопроводности подразумевает увеличение рассеяния фононов путем создания сложных кристаллических структур,

заполненных атомами-осцилляторами, или путем создания точечных дефектов, таких как междоузлия и вакансии, путем легирования и/или за счет использования композитов.

Также разрабатываются термоэлектрические устройства, в которых возможно использование термоэлектрических материалов в тех температурных интервалах, при которых их эффективность максимальна. Такие устройства носят названия каскадных и сегментированных термоэлектрических генераторов. Каскадные устройства представляют собой многоступенчатые генераторы, собранные в тепловой последовательности, где ступени с более высоким значением  $zT$  при повышенных температурах направлены к горячей стороне, и где каждая ступень содержит независимую электрическую цепь. Сегментированные устройства – это одноступенчатые генераторы, в которых ветви термопар собраны путем укладки различных термоэлектрических материалов друг на друга как в тепловой, так и в электрической последовательности, и где тепло подается к стороне, где расположен термоэлектрический материал с более высоким  $zT$  при высоких температурах.[37]

С учетом термодинамики, лежащей в основе сегментированных устройств, Джеральд Джеффри Снайдер ввел понятие термоэлектрического коэффициента совместимости  $S$ :

$$S = \frac{\sqrt{1 + zT} - 1}{\alpha T}, \quad (1.7)$$

который представляет собой значение, которого должен достичь ток, чтобы максимизировать вклад каждого сегмента в эффективность преобразования генератора.[38] Было показано, что для того чтобы сегментированные генераторы имели коэффициенты преобразования выше, чем у несегментированных генераторов, изготовленных из тех же материалов, недостаточно просто максимизировать  $zT$  каждого сегмента: коэффициент совместимости материалов, используемых для построения сегментированных ветвей термопар, также должен быть схожим.

Недавние оценки показали, что стоимость материалов составляет лишь небольшую долю общей стоимости термоэлектрических генераторов, и что оптимизация дизайна с учетом соотношения стоимости и производительности приводит к различным архитектурам генераторов по сравнению с теми, которые необходимы для оптимизации только мощности или эффективности.[39] Это демонстрирует потенциал рынка термоэлектрических генераторов для диверсификации своей продукции.

Обзор термоэлектрических материалов необходимо начать с халькогенидов металлов, которые являются основными и наиболее используемыми в промышленности термоэлектрическими материалами. Металлические халькогениды обладают богатым разнообразием составов и способны принимать широкий спектр структур, что позволяет им обладать разнообразными физическими и химическими свойствами. Эти соединения содержат один или несколько атомов халькогена (S, Se, Te) и имеют меньшую степень ионности по сравнению со своими аналогами на основе металлических оксидов, что обеспечивает им более узкие запрещенные зоны, которые хорошо подходят для термоэлектрики. В частности, халькогениды металлов *p*-блока (Bi, Pb, Sn и др.), возможно, являются наиболее изученными системами для термоэлектрического охлаждения и генерации энергии. Эти материалы обладают врожденно низкой теплопроводностью и электронными свойствами, которые можно настроить для применения в широком диапазоне температур.[40] Например, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и его сплавы являются лучшими материалами для низкотемпературного охлаждения и используются в промышленности с 1950-х годов.[41] Сильно легированный PbTe эффективен для генерации энергии при средних температурах (600–800 К) и используется в радиоизотопных термоэлектрических генераторах уже несколько десятилетий.[42] Для применений выше 1000 К редкоземельные халькогениды являются одними из лучших благодаря своей высокой термической стабильности.[43] Недавно было обнаружено новое поколение бинарных и тернарных халькогенидов со сложными структурами и ультранизкой теплопроводностью, что открывает новые перспективы для создания высокопроизводительных термоэлектрических материалов. В 2014 году было показано, что SnSe обладает уникальным значением  $zT$ , равным 2,6 при 923 К в образцах однокристаллических структур, что объясняется их структурной анизотропией и ультранизкой теплопроводностью.[44] Аналогично было сообщено о множестве тернарных халькогенидных систем с комплексными структурами и ультранизкой теплопроводностью, многие из которых имеют значения  $zT$  более 1.[45–47]

Сплавы кремния с германием и силициды основаны на наиболее исследованном материале и совместимы с технологией интегрирования электронных устройств. Сплавы кремния с германием являются стандартными компонентами радиоизотопных термоэлектрических генераторов и эталонами для всех термоэлектрических материалов. Однако с 1960 по 2000 гг. их термоэлектрическая эффективность практически не менялась. Значительным прорывом стала возможность наноструктурирования, которое привело к снижению теплопроводности сплава. Рекордное значение  $zT = 1.3$  при 1173 К было достигнуто в 2008 году для объемных образцов Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> легированных фосфором.[48] Хотя известно очень много силицидов, значительная часть из которых была рассмотрена для

термоэлектрических применений, на сегодняшний день только два силицида удовлетворяют всем требованиям для практических применений, а именно  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и силициды общей формулы  $\text{MnSi}_x$  ( $1,71 \leq x \leq 1,75$ ). Это связано не только с их высокой эффективностью, но и их способностью к длительной эксплуатации.

Другой большой и постоянно растущий класс интерметаллических соединений, так называемые фазы Цинтля, также активно применяется в качестве термоэлектрических материалов. Фазы Цинтля могут быть определены как структуры, состоящие из ковалентно связанных полианионов, окруженных катионами, которые отдают свои валентные электроны для обеспечения общего баланса зарядов. Ковалентная связь обеспечивает более высокую подвижность носителей заряда, чем в чисто ионных материалах. Сочетание типов связи приводит к образованию сложных структур с возможностью использования нескольких структурных единиц в одной структуре. Одним из примеров является  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ , который содержит  $[\text{MnSb}_4]^{9-}$  тетраэдры, многоатомные  $[\text{Sb}_3]^{7-}$  анионы, а также изолированные анионы  $\text{Sb}^{3-}$  и катионы  $\text{Yb}^{2+}$ . [49,50] Такая структурная сложность, несмотря на кристаллический порядок, обеспечивает чрезвычайно низкую теплопроводность кристаллической решетки ( $0,4 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$  при комнатной температуре). В сочетании с большим коэффициентом Зеебека и высокой электропроводностью  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  обеспечивает  $zT \approx 1,0$  при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Этот  $zT$  почти в два раза больше, чем у  $\text{SiGe}$   $p$ -типа, используемого в космических аппаратах NASA, что привело к быстрому внедрению  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  в программы NASA по разработке будущих термоэлектрических генераторов.

Потенциал снижения теплопроводности из-за беспорядка внутри элементарной ячейки особенно велик в конструкциях, содержащих пустоты. Одним из классов таких материалов являются клатраты, которые содержат большие пустоты, заполненные осциллирующими атомами. [51] Аналогично, скуттерудиты, такие как  $\text{CoSb}_3$ , содержат октаэдры  $\text{CoSb}_6$  с общими углами, которые можно рассматривать как искаженный вариант структуры  $\text{ReO}_3$ . Эти наклоненные октаэдры создают пустоты, которые могут быть заполнены осциллирующими атомами. [52]

Для скуттерудитов, содержащих элементы с низкой разницей электроотрицательности, такие как  $\text{CoSb}_3$  и  $\text{IrSb}_3$ , характерна высокая степень ковалентной связи, обеспечивающая высокую подвижность носителей и, следовательно, хорошие электронно-кристаллические свойства. Однако такая прочная связь и простой порядок приводят к высокой теплопроводности решетки. Таким образом, проблема, связанная со скуттерудитами, заключается в снижении теплопроводности решетки. Легирование  $\text{CoSb}_3$  до концентраций носителей, оптимизирующих  $zT$ , добавляет достаточное количество носителей для существенного снижения теплопроводности за счет электрон-фоонных



взаимодействий. Дальнейшее снижение может быть достигнуто путем использования либо переходного металла, либо сурьмы.

Заполнение больших пустот редкоземельными или другими тяжелыми атомами еще больше снижает теплопроводность кристаллической решетки.[53] Была обнаружена четкая корреляция с размером и колебательным движением заполняющего атома, а также с теплопроводностью, что приводит к значениям  $zT$ , достигающим 1.[51,54] Частичное заполнение создает в сплаве случайную смесь заполняющих атомов и вакансий, обеспечивающую эффективное рассеяние точечных дефектов, как обсуждалось ранее. Кроме того, большое пространство для заполняющего атомами в скуттерудитах и клатратах может создавать мягкие фононные моды и локальные моды, которые снижают теплопроводность кристаллической решетки.

Заполнение этих пустот ионами добавляет дополнительные электроны, которые требуют компенсации катионами в других частях структуры для баланса заряда, создавая дополнительный источник беспорядка в кристаллической решетке. В случае  $\text{CoSb}_3$   $\text{Fe}^{2+}$  часто используется вместо  $\text{Co}^{3+}$ . Дополнительным преимуществом такого частичного заполнения является то, что концентрацию свободных носителей можно регулировать, изменяя химический состав таким образом, чтобы он отличался от состава, сбалансированного по заряду.

Галогенидные перовскиты представляют собой класс кристаллических соединений с общей формулой  $ABX_3$ , где  $A$  — органический или неорганический катион (например,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{MA}^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{FA}^+ = \text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ ),  $B$  — двухвалентный катион металла ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ), а  $X$  — галоген ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Эти материалы первоначально привлекли внимание в области фотовольтаики благодаря их высокой поглощательной способности, настраиваемой ширине запрещенной зоны и простоте синтеза. Однако в последние годы растёт интерес к их использованию в термоэлектрических приложениях.

Ключевым преимуществом галогенидных перовскитов как термоэлектрических материалов является их врожденно низкая теплопроводность ( $\kappa < 0.5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  при комнатной температуре), обусловленная мягкой ионной кристаллической решёткой и сильным фонон-фононным рассеянием. Такая низкая теплопроводность позволяет существенно увеличить показатель безразмерной термоэлектрической эффективности  $zT$  при оптимизации электрических свойств.

В отличие от традиционных халькогенидных систем ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ), галогенидные перовскиты обладают широкими возможностями для химических и структурных модификаций: изменение катиона  $A$  позволяет регулировать стабильность структуры и влиять на электронную подвижность, замена металла  $B$  ( $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ge}$ ) меняет ширину

запрещенной зоны и тип проводимости, смещение галогенов  $X$  даёт возможность тонкой настройки электронных свойств и устойчивости к влаге.

Термоэлектрические исследования показывают, что, хотя исходные значения  $zT$  для галогенидных перовскитов относительно невысоки (0,1–0,4 при комнатной температуре), комбинация стратегий мультилегирования, контролируемого допирования и наноструктурирования позволит достичь  $zT > 1$  в диапазоне 300–600 К. Например, системы  $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$  демонстрируют существенное повышение фактора мощности  $PF$  за счёт оптимизации концентрации носителей и улучшения подвижности. Кроме того, гибридные органо-неорганические перовскиты обладают уникальным преимуществом – возможностью низкотемпературного синтеза ( $<150$  °C), что открывает путь к созданию гнущихся и лёгких термоэлектрических устройств, интегрируемых в носимую электронику и системы энергосбора.

Одним из вызовов остаётся стабильность галогенидных перовскитов при воздействии влаги, кислорода и повышенных температур. Однако последние исследования показывают, что инкапсуляция, замена органического катиона на неорганический (например,  $\text{Cs}^+$ ) и введение легирующих добавок (In, Ga, Te, Ag) значительно повышают долговечность.

В целом, галогенидные перовскиты формируют новое направление в термоэлектрике – материалы с высокой настраиваемостью свойств и ультранизкой теплопроводностью, способные занять нишу в низко- и среднетемпературных термоэлектрических генераторах, особенно в портативных и интегрированных системах.

## 1.2 ФСЭК – Материалы типа фононное стекло – электронный кристалл

Концепция ФСЭК, введённая Г. Слэком, описывает идеальный термоэлектрический материал, который одновременно ведёт себя как электронный кристалл (высокая подвижность и хорошая проводимость при упорядоченной решётке) и как фононное стекло (сильное рассеяние фононов и низкая решёточная теплопроводность). Такая комбинация свойств максимизирует  $zT$ . Для получения материала, отвечающего требованиям ФСЭК, используют несколько стратегий (см. таблицу 1):

1. Сложные кристаллические структуры с пустотами – заполнение пустот тяжёлыми атомами («раттлеры»), которые эффективно рассеивают фононы.
2. Структурная сложность и химический беспорядок – большие элементарные ячейки, наличие полианионных комплексов, многокомпонентность, легирование.

3. Наноструктурирование – введение границ зёрен, нано-включений и преципитатов, усиливающих многомасштабное рассеяние фононов.

4. Мультилегирование – комбинация различных атомов для создания дополнительных механизмов рассеяния фононов без существенного ухудшения электронных свойств.

Таблица 1.1 – Сравнительная таблица ФСЭК-материалов

Класс материалов	Механизм	Диапазон T (K)	Максимальная эффективность, $zT$	Применение
Скуттерудиты	Заполнение пустот раттлерами	600 – 850	~1,5	Автомобили, энергетика
Клатраты	Раттлеры в полостях каркаса	800 – 900	~1,0	Высокотемпературные ТЭГ
Фазы Цинтля	Структурная сложность, полианионы	1000 – 1200	~1,0	Космические РИТЭГ
Полу-Гейслеры	Иерархическое рассеяние фононов	800 – 1100	~1,5	Сегментированные генераторы
Галогенидные перовскиты	Мягкая решетка, динамика органики	300 – 600	~1,0 (перспективно)	Носимая электроника, маломощные ТЭГ

К основным классам ФСЭК-материалов относятся скуттерудиты, клатраты, фазы Цинтля, половинные сплавы Гейслера, а с недавних пор также органо-неорганические галогенидные перовскиты. У скуттерудитов кубическая решетка, производная от  $\text{ReO}_3$ , октаэдры  $\text{CoSb}_6$  образуют каркас с большими пустотами, пустоты заполняются атомами La, Ce, Yb, Ba и др. Эти раттлеры создают низкочастотные колебания, сильно рассеивающие фононы. В клатратах каркас Ga/Ge/Si образует полости, которые могут быть заполнены атомами Ba, Sr, Eu, которые также действуют как раттлеры. Фазы Цинтля представляют собой сложные кристаллические ячейки, состоящие из полианионов и компенсирующих катионов (например,  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ). Их структурная сложность, ковалентные связи и многокомпонентность обеспечивают сильное рассеяние фононов. Сплавы Гейслера это кристаллы типа XYZ (например,  $\text{ZrNiSn}$ ,  $\text{HfNiSn}$ ,  $\text{TiNiSn}$ ). Механизм ФСЭК достигается за счёт иерархического рассеяния фононов: твёрдорастворные искажения, легирование, эндотаксиальные нанопреципитаты. Хотя все еще официально галогенидные перовскиты не относятся к классическим ФСЭК-материалам, все больше ученых в своих работах называют

их подобным образом. Связано это с мягкой ионной решёткой и динамическими колебаниями органических катионов, приводящих к ультранизкой теплопроводности ( $\kappa < 0.5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ).

Концепция ФСЭК, предложенная Слэком, стала ключевым ориентиром в поиске новых термоэлектрических материалов. Классические ФСЭК-системы (скуттерудиты, клатраты, фазы Цинтля, полу-Гейслеры) задали основу современным стратегиям понижения теплопроводности, а новые ФСЭК-подобные материалы, такие как галогенидные перовскиты, открывают возможности для низкотемпературных и гибридных термоэлектрических приложений.

### 1.2.1 Скуттерудиты

Скуттерудиты – это класс соединений, перспективных в термоэлектрическом мире. Они относятся к числу наиболее изученных термоэлектрических материалов последнего десятилетия, поскольку связаны с концепцией фононного стекла – электронного кристалла. В литературе существует множество исследований скуттерудитов на основе Co, легированных редкоземельными элементами.[55]

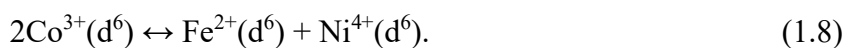
Название скуттерудит происходит от небольшого шахтерского городка Скуттеруд, в Норвегии, где его впервые обнаружили, он был извлечен и классифицирован в 1845 году. Природный скуттерудит представляет собой арсенид кобальта – минерал, содержащий переменное количество Ni и Fe, замещающий кобальт, имеющий общую формулу:  $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{As}_3$ . Его орогения гидротермальная, при умеренно-высокой температуре; он часто встречается в сочетании с другими минералами, такими как арсенопирит, самородное серебро, эритрит, аннабергит, никелин, кобальтит, сульфосальты серебра, самородный висмут, кальцит, сидерит, барит и кварц. Его плотность составляет около  $6,5 \text{ г/см}^3$ , а твердость по Моосу – 6, но эти значения строго зависят от состава. Синтетические скуттерудиты теперь производятся в лабораторных условиях. Они включают соединения, имеющие состав  $MX_3$ , где  $M$  – переходный металл VIII, IX, X группы, а  $X$  представляет собой атом пниктогена, относящийся к XV группе. Офтедал в 1928 году идентифицировал  $\text{CoAs}_3$  как первый синтетический скуттерудит и определил его структуру как кубическую объемноцентрированную ячейку и пространственную группу  $\text{Im}\bar{3}$ .  $\text{CoAs}_3$  теперь сообщается как прототип соединения для скуттерудитов.

Элементарная ячейка  $\text{CoAs}_3$  содержит квадратные радикалы атомов пниктогена,  $[\text{As}_4]^-$ , расположенные в центре меньших кубов и ориентированные вдоль  $\langle 100 \rangle$  кристаллографических направлений. Каждый радикал окружен 8 катионами

трехвалентного переходного металла  $\text{Co}^{3+}$ . Элементарная ячейка состоит из 8 маленьких кубиков, два из которых без кольца  $[\text{As}_4]$  в центре, сохраняя композиционное соотношение  $\text{Co}^{3+}$  к  $[\text{As}_4]^{4-}$  как 4 к 3. Затем получается характерная координационная структура, имеющая состав  $\text{Co}_8[\text{As}_4]_6 = 2\text{Co}_4[\text{As}_4]_3$  и 32 атома на ячейку.

В электронном выражении каждый переходный металл вносит свой вклад с 9 электронами, а каждый пниктоген вносит свой вклад с 3 электронами в ковалентную связь, дающие общее количество валентных электронов (VEC) 72 для каждого меньшего куба. Рассматривая теперь одну половину элементарной ячейки и ее пустые кубы, общая формула скуттерудита может быть отображена как  $EM_4Pn_{12}$ , где  $E$  – пустой куб,  $M$  – переходный металл и  $Pn$  – атом пниктогена. Атомы металлов расположены на участках  $8c$  ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), а неметаллические – на участках  $24g$  ( $0, y, z$ ). Первоначально Офтедалом отмечено, что  $y + z = 1/2$ , ведущих к разработке так называемого Офтедал отношения. Это правило позволяет выдвинуть гипотезу о том, что псевдопланарный пниктогеновый комплекс  $X_4$  является идеальным квадратом, где ребра ( $d_1, d_2$ ) имеют одинаковую длину. Тем не менее, Кайзер и Джейчко подтвердили, что атомное положение атома пниктогена в кольцах ниже этого соотношения, но только незаполненные скуттерудиты включают идеальный квадрат  $X_4$ ; это предположение приводит к признанию наличия небольшого прямоугольного искажения ( $d_1 \neq d_2$ ).

Расстояние  $M-M$  слишком велико, чтобы образовать связь; поэтому единственными релевантными взаимодействиями являются взаимодействия между ионами внутри кольца пниктогена  $X_4$  ( $X-X$  связи) и между атомами  $M$  и ионами пниктогена ( $M-X$  связи). Рисунок 1.3 особенно хорошо иллюстрирует место связывания октаэдрического атома металла и образование наклонных октаэдров  $MX_6$ , разделяющих вершины с соседними октаэдрами. Наклон этих октаэдров порождает псевдопланарную кольцевую структуру  $X_4$ . Кроме того, можно легко продемонстрировать, что каждый пниктоген  $X$  окружен двумя другими пниктогенами и двумя атомами  $M$  на одинаковых расстояниях. Логическое следствие состоит в том, что кольцо связано  $\sigma$ -связью, где каждый пятивалентный  $X$  ( $ns^2np^3$ ) связывает два ближайших  $X$ , разделяя два своих собственных электрона. Вместо этого три других валентных электрона образуют связи с двумя ближайшими  $M$ -атомами. Благодаря шести связям, образованным между шестью атомами  $X$  и атомом  $M$ , пниктоген вносит вклад в октаэдрический комплекс  $MX_6$ , в котором 9 электронов. Эта электронная конфигурация включает  $\text{Co}$  ( $d^7s^2$ ) для достижения электронной конфигурации благородного газа (18 электронов): это способствует диамагнетизму и полупроводниковому поведению, основным характеристикам скуттерудитов.



В свете этих соображений предполагается существование троичных скуттерудитов, пока сохраняется значение счета валентных электронов  $VEC = 72$ .

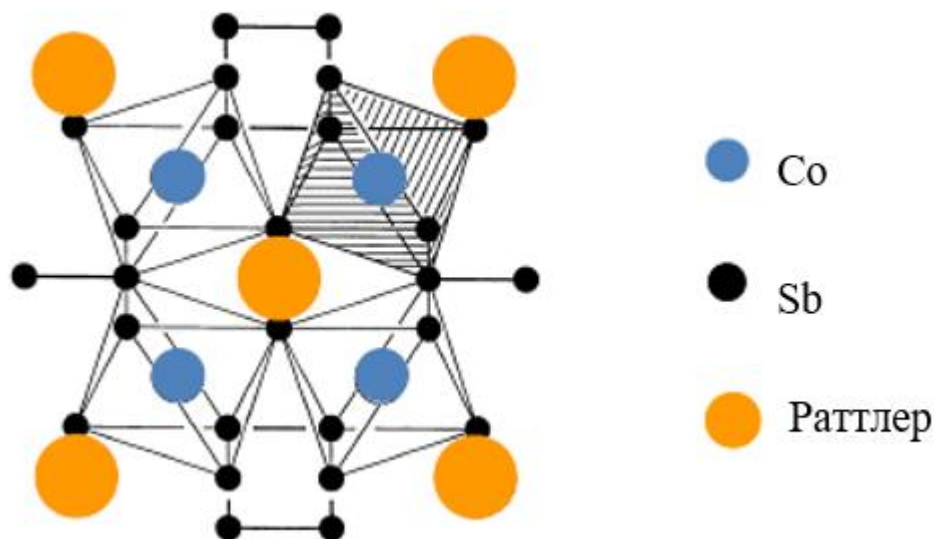


Рисунок 1.4 – Элементарная ячейка централизованного скуттерудита в положении (0, 0, 0)

Изучение структуры скуттерудитов и идентификация пустот, как уже упоминалось выше, дают возможность добавить большое количество различных видов компонентов в пределах решетки. Первый заполненный скуттерудит  $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$  был синтезирован Джейчко и Брауном в 1977 году.[56] Вскоре после этого были приготовлены наполненные скуттерудиты также для семейств арсенидов и антимонидов. Общая формула для заполненного скуттерудита –  $R^{4+}[\text{M}_4\text{X}_{12}]^{4-}$ , где  $R$  – электроположительный ион, и  $M$  – переходный металл заполненного скуттерудита. Важно отметить разницу между двумя комплексами  $[\text{M}_4\text{X}_{12}]^{4-}$  и  $[\text{M}_4\text{X}_{12}]$ , где первый имеет четырехвалентный отрицательный заряд, а второй – нейтральную единицу: эта особенность сильно влияет на химические и физические свойства наполненных соединений.

Благодаря своим физико-химическим свойствам щелочные и редкоземельные породы можно считать основными наполнителями скуттерудитов. Действительно, существуют два основных условия, которые должны соблюдаться для того, чтобы наполнитель вошел в структуру: наполнитель должен иметь размер, соответствующий пустоте хозяина, и разность электроотрицательности ( $\chi$ ) должна быть  $\chi_x - \chi_{\text{filler}} > 0,8$  в общем случае наполнитель образует слабые связи с  $X$ , и их делокализация ответственна за снижение теплопроводности.[57]

Что касается свойств наполнителя, то очень важно учитывать, что параметр решетки и размер пустот последовательно увеличиваются, переходя от скуттерудитов на основе Р к

скуттерудитами на основе As и далее к скуттерудитам на основе Sb. Кроме того, константы решетки увеличиваются с увеличением массы металла в пределах данного семейства скуттерудитов. На рисунке 1.3 показана элементарная ячейка, центрированная в положении 2a (положение атома наполнителя) до (0, 0, 0). Для многих соединений атомы  $R$ , часто редкоземельные, имеют тенденцию проявлять исключительно большие тепловые параметры, соответствующие дребезжанию этих атомов в слишком большой атомной решетке, что вызывает сильное снижение их теплопроводности.[58]

Введение подходящего наполнителя  $R$  могло бы обеспечить недостающие электроны, таким образом насыщая связи и делая электрически полупроводниковую и диамагнитную нейтральную структуру. Конкретный заполненный скуттерудит, имеющий формулу  $R^{4+}[T_4X_{12}]^{4-}$  имеет  $VEC = 72$  с последующим поведением, как и прототип  $CoSb_3$ . Трудность, которая часто возникает при синтезе новых заполненных скуттерудитов, заключается в выборе подходящего наполнителя. На самом деле, из-за электронных ограничений, как правило, только трехвалентные элементы обеспечивают стабильные скуттерудиты. Большинство редкоземельных элементов являются трехвалентными, некоторые из них (Yb, Sm) имеют промежуточную валентность, в то время как Eu обычно имеет двухвалентное состояние; другие виды наполнителей, такие как щелочноземельные металлы, являются только двухвалентными. Соответственно, общее валентное число для скуттерудитов, полностью заполненных ионами, имеющими валентность ниже  $4+$ , будет меньше 72 единиц: следовательно, эти заполненные скуттерудиты будут считаться такими же парамагнитными металлами. С точки зрения термоэлектричества это не является оптимальным условием, так как металлы имеют очень малый коэффициент Зеебека. Чтобы вернуть этот тип соединений в их полупроводниковую область (а значит, и общую валентность до 72 единиц), требуется компенсация заряда. Корректировка может быть получена главным образом двумя способами: путем изменения природы пниктогенов (например, частичной заменой атомов  $x$  элементами III или IV групп или введением более богатых электроникой металлов, таких как Ni, Cu и т.д., Вместо металлов, принадлежащих к группе железа (VIII) на участке 8с. Оба подхода значительно расширяют спектр соединений семейства скуттерудитов.[59]

В настоящее время наиболее изученными соединениями являются  $Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$  и  $La_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ . Хотя полная заполняемость пустот возможна при  $x = 0$ , увеличение количества Co влечет за собой уменьшение заполняемости пустот. При  $x = 4$  ( $CoSb_3$ ) ионы Tl приводят к среднему заполнению пустот около 22 %, в то время как при использовании Sn оно увеличивается до 100 %. Некоторые значения для заполненных редкоземельных элементов  $CoSb_3$  приведены в таблице 1.2.[3,55,60,61]

Количество наполнителя и соответствующая компенсация заряда также варьируются в зависимости от типа и состава скуттерудита: например,  $\text{Sm}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  показывает максимум при 49 % заполненности пустот.[62]

Таблица 1.2 – Максимальная заполняемость пустот в чистом  $\text{CoSb}_3$

Ион Наполнителя	Максимальное заполнение пустот, %
Yb	44
Eu	25
La	23
Ce	10

В случае скуттерудитов на основе сурьмы большой размер пустот создает ограничение на то, какой тип редкоземельных элементов (или других видов) может быть захвачен в структуре. Используя равновесные условия синтеза, редкоземельные элементы вплоть до европия могут попасть в сеть. Для сокращения лантаноидов ионы тяжелых редких земель слишком малы и не могут связываться с атомами, составляющими клетку сурьмы. Поэтому для получения скуттерудитов на основе Sb и наполненных тяжелыми редкоземельными элементами, как правило, требуются высокие давления или неравновесный синтез.

Кроме того, из-за введения наполнителей, часто, эти материалы характеризуются очень длительными синтезами, которые часто включают использование довольно дорогих технологий, таких как искровое плазменное спекание (ИПС) или высокотемпературное высокое давление (ВВД). Искровое плазменное спекание – это метод спекания, который предусматривает одновременное применение давления и импульсного тока. Благодаря давлению частицы порошкообразного образца находятся в тесном контакте между собой; импульсы тока создают локальное повышение температуры, что приводит к плавлению поверхности частиц; образуется сеть микросварки, делающая образец компактным.

В синтезе ВВД обеспечивается нагрев образцов при высокой температуре (обычно до 1000 °C) и при высоком давлении (обычно до 50 ГПа). Высокое давление на образец, благодаря большой подвижности из-за высокой температуры, способствует процессу заполнения крупными элементами, такими как редкоземельные металлы или щелочноземельные металлы.

Большое количество возможных композиций скуттерудитов соответствует широкому диапазону результатов добротности,  $zT$ . Каждая стратегия, применяемая к основному соединению, действует в плане улучшения, как правило, одной из характеристик материала, пытаясь сохранить поведение других. Для скуттерудитов, содержащих элементы с низкой разницей электроотрицательности, таких как  $\text{CoSb}_3$ , образуется большое



количество ковалентных связей, обеспечивающих высокую подвижность носителей, что приводит к хорошим электрическим свойствам. Однако эта сильная связь и простой порядок приводят также к высокой теплопроводности решетки, обусловленной уменьшенными механизмами рассеяния, действующими на фононы. Как следствие кристаллоподобного электрического поведения, основная цель разработки материалов связана с уменьшением теплопроводности решетки. Введение легирования в  $\text{CoSb}_3$  для получения концентраций носителей, оптимизирующих добротность, добавляет достаточно носителей для значительного увеличения электрон-фононных взаимодействий, снижающих теплопроводность. Еще одно улучшение в снижении решетчатой составляющей теплопроводности происходит от легирования на участке переходного металла или на участке сурьмы: эта стратегия способствует созданию беспорядка решетки, способного увеличить рассеяние фононов.

Частичное заполнение имеющихся пустот создает случайную смесь заполняющих атомов и вакансий, вводящую эффективное рассеяние точечных дефектов. Большое пространство для заполняющего атома в скуттерудитах индуцирует локальные или "дребезжащие" моды, которые снижают теплопроводность решетки. Это сокращение настолько радикально, что оно преодолевает скромное ухудшение электронных свойств соединений. Механизм, лежащий в основе этого эффекта, заключается в поведении иона наполнителя, который, будучи слабо связанным в большом пространстве, действует как независимый и некогерентный осциллятор. Его изолированный вибрационный режим не отвечает за теплопередачу, но сильно взаимодействует с фононами основного каркаса, несущего тепло. Это взаимодействие ответственно за значительное снижение теплопроводности решетки, наблюдаемое в заполненных скуттерудитах. Были проведены спектроскопические и дифрактометрические эксперименты и анализы расчетов для проверки и детального описания поведения и эффектов, связанных с заполненными системами скуттерудитов.[52,63–66] Результаты этих разработок показывают, что движение наполнителя является гармоническим при больших перемещениях. Это вызывает не пренебрежимо малое взаимодействие наполнителя и сурьмы, которое изменяет характерный неупругий спектр системы: возникающие сдвиги лишь частично связаны с колебаниями наполнителя, остальные, как правило, на высоких частотах, обусловлены движением мод сурьмы в результате совместного движения  $\text{Sb}$  и иона наполнителя. Таким образом, сценарий может быть обобщен как следствие ангармонического рассеяния фононов гармоническими движениями клеточных наполнителей.[67] Использование различных ионов для заполнения приводит к вводу различных колебательных режимов в решетку, данный метод лежит в основе подхода множественного заполнения и снижению

проводимости решетки скуттерудитов. На рисунке 1.5 обобщены эффекты различных решений, описанных выше: видно, как увеличение рассеяния фононов способно снижать теплопроводность во всем диапазоне температур.[38,68]

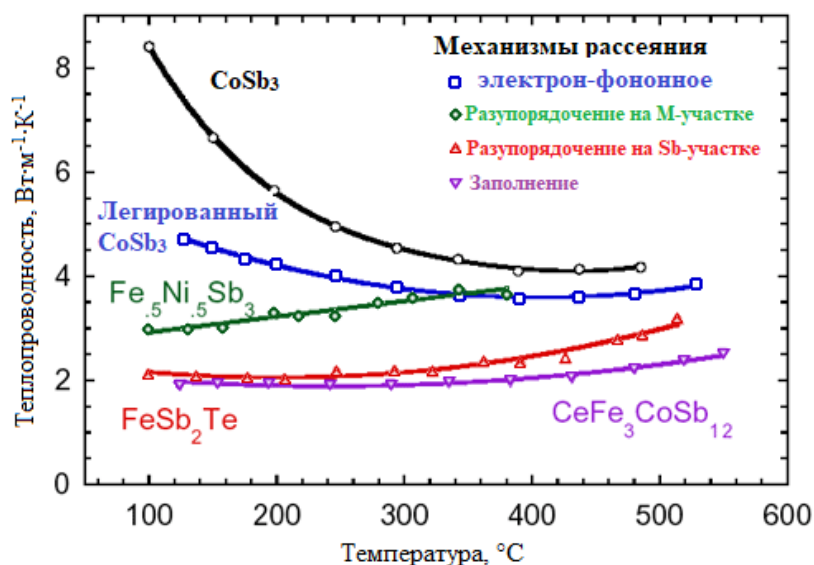


Рисунок 1.5 – Влияние различных механизмов рассеяния на теплопроводность скуттерудитов [38,68]

Эти заполняющие ионы добавляют дополнительные электроны, которые требуют компенсации катионов в других частях структуры для баланса заряда, создавая дополнительный источник беспорядка решетки. В случае  $\text{CoSb}_3$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  часто используется для замены  $\text{Co}^{3+}$ . Преимущество такого частичного заполнения заключается в том, что концентрация свободных носителей заряда может быть настроена путем незначительного изменения химического состава от сбалансированного по заряду. Этот подход приводит к небольшому валентному дисбалансу, который обеспечивает избыток носителей заряда, приводя таким образом к улучшению электрических транспортных свойств. Основной характеристикой чистых бинарных скуттерудитов с точки зрения электротранспорта является высокая подвижность носителей, более сходная с подвижностью металлов, чем с подвижностью полупроводников. Это условие одинаково для обоих случаев соединений p- и n-типа, и при данной плотности носителей подвижность дырок обычно выше, чем подвижность электронов.[69] Высокая подвижность приводит к ограничению различных механизмов рассеяния, обусловленных чистотой материала, размером зерен, фононными или примесными взаимодействиями. Как уже сообщалось, наличие наполнителей вводит в систему легирование заряда: частичное заполнение легко приводит к увеличению на несколько порядков плотности носителей, перемещая поведение соединения из полупроводникового в металлическое. Этот эффект обычно приводит к резкому снижению

величины Зеебека, как упомянуто выше, говоря о зависимости термоэлектрических параметров от плотности носителей. Однако случай скуттерудитов своеобразен, что объясняется большой эффективной массой носителей. В чистых бинарных соединениях коэффициенты Зеебека удивительно велики с величинами 200 – 500 В/К при 300 К. Даже для образцов с электронной плотностью порядка  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  коэффициент Зеебека обычно оказывается больше – 100 В/К.[70,71] При увеличении температуры режим проводимости переходит от примесного к собственному, и коэффициент Зеебека быстро уменьшается. Наличие наполнителя индуцирует значительное изменение структуры электронных полос, обусловленное взаимодействием электронной конфигурации наполнителей с жесткой клеткой, выполненной из ковалентных связей, что приводит к увеличению плотности носителей. Однако полосы, полученные в нижней части проводящей полосы, вводимой наполнителем, обычно являются «плоскими», что соответствует увеличению эффективной массы носителей обоих типов (электронов и дырок), что приводит к снижению электропроводности, но, в то же время, позволяет избежать резкого подавления, ожидаемого для коэффициента Зеебека при новой концентрации носителей типа «металл». Таким образом, несмотря на ухудшенную подвижность, повышение плотности носителей в сочетании с большим коэффициентом Зеебека сохраняет высокие коэффициенты мощности.

Для того чтобы визуализировать и лучше объяснить описанные эффекты, на рисунке 1.6 представлен пример поведения электрического сопротивления и коэффициента Зеебека в зависимости от температуры. Эти графики описывают различия в параметрах, варьирующих уровень легирования материала. Они начинаются с легированного материала, имеющего более низкую проводимость (высокое удельное сопротивление) и самый высокий коэффициент Зеебека, где очевиден переход от примесного к собственному режимам проводимости за счет термической активации носителей. Постепенно повышая уровень легирования, как абсолютные значения, так и температурные характеристики изменяются, демонстрируя металлический тип поведения: электрические сопротивления и коэффициенты Зеебека становятся более постоянными с температурой, и сдвиг между внешним и внутренним режимами практически исчезает.

Описанные ранее характеристики отражают высокую сложность сценария, связанного с термоэлектрическими скуттерудитами: каждое имеющееся решение, предполагает улучшение одних параметров и ухудшение других. Наполнители, воздействуя на легирование заряда, влияют на коэффициент мощности в неблагоприятном направлении, но, с другой стороны, они значительно уменьшают вклад решетки в теплопроводность. Таким образом, цель разработки этого класса материалов может быть

обобщена путем нахождения наилучшего баланса в конечном составе материала с целью получения наилучшего конечного значения  $zT$ : как сообщалось ранее, высокая сложность, вносимая заменами и заполнением пустот, как правило, оказывает большее влияние на теплопроводность, чем на конечный коэффициент мощности, поэтому последние разработки сильно ориентированы в направлении заполненных и многократно заполненных скуттерудитов, часто начиная с замещенных композиций.

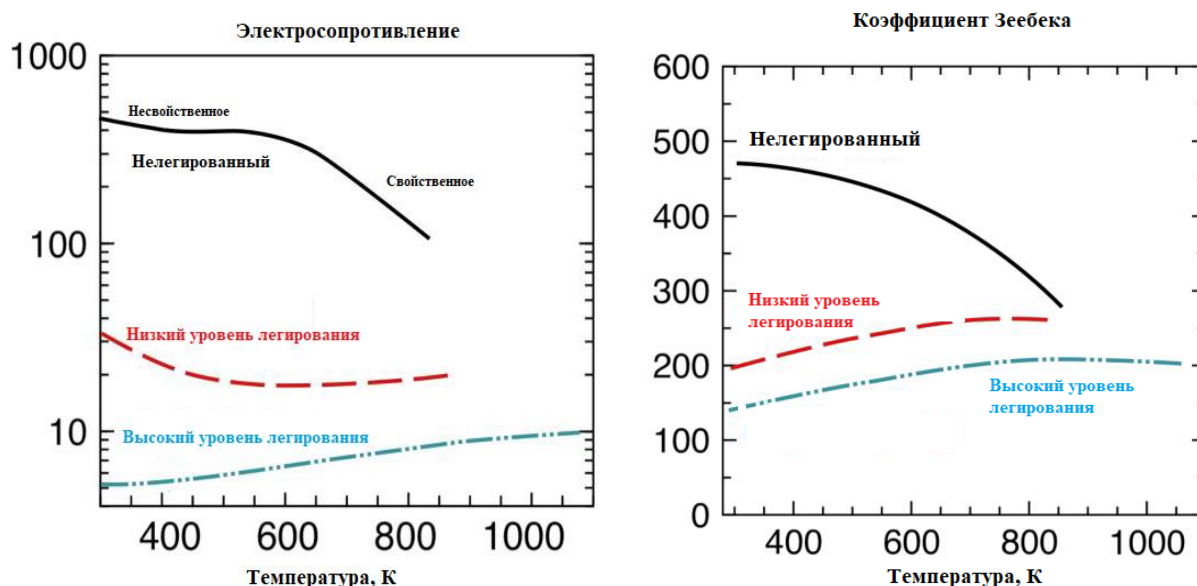


Рисунок 1.6 – Электрические сопротивления и коэффициенты Зеебека в зависимости от температуры, используемые в качестве справочных данных для отображения эффектов легирования в скуттерудите

Рисунок 1.7 представляет собой совокупность значений  $zT$ , измеренных на различных соединениях показывает улучшения, достижимые от чистого  $\text{CoSb}_3$ , где значение  $zT$  сильно ограничено высокой теплопроводностью и температурное поведение следует за зависимостью от концентрации носителя, до наполненных и замещенных композиций.  $zT$  сильно увеличивается, во многих случаях достигая значения 1, а температурная зависимость полностью изменяется, что делает эти материалы пригодными для технологических применений.[53,69,72–74]

В заключение в таблице 1.3 представлены некоторые из последних результатов, полученных на различных соединениях с точки зрения  $zT$ : данные собраны для того, чтобы показать, как различные стратегии улучшения материалов смогли привести этот класс термоэлектриков к важной цели – быть конкурентоспособными с лучшими материалами, разрабатываемыми в настоящее время.

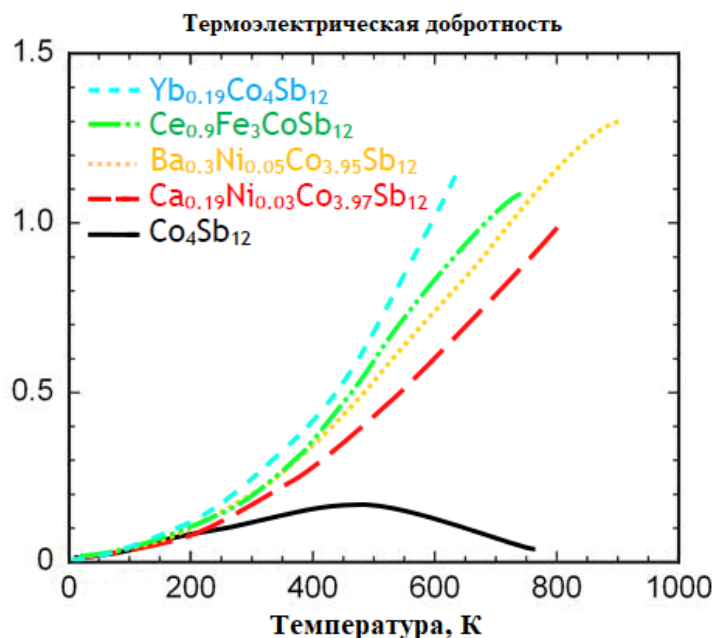


Рисунок 1.7 – Совокупность значений добротности для различных заполненных скаттерудитов

Таблица 1.3 – Максимальные значения  $zT_{\max}$  при соответствующих температурах в скаттерудитных соединениях разных химических составов

Материал	$zT_{\max}$	$T$ , K
$\text{IrSb}_3$	0,15	850
$\text{Mg}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	0,35	600
$\text{Co}_{0.94}\text{Ni}_{0.04}\text{Sb}_3$	0,5	750
$\text{Sm}_{0.7}\text{Fe}_{2.8}\text{Ni}_{1.2}\text{Sb}_{12.8}$	0,55	580
$\text{Nd}_{0.61}\text{Fe}_{2.98}\text{Ni}_{1.02}\text{Sb}_{12}$	0,55	550
$\text{Yb}_{0.77}\text{Fe}_{2.99}\text{Ni}_{1.01}\text{Sb}_{12}$	0,7	600
$\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$	0,75	800

В последнее десятилетие заполненные индием скаттерудиты привлекли серьезное внимание как перспективные термоэлектрические материалы  $n$ -типа. Впервые провели тщательное исследование одиночных заполненных (индиевых) скаттерудитов в 2006 году, констатируя снижение теплопроводности при увеличении уровня заполнения, приводящее к  $zT > 1$ . Затем последовала серия заполненных индием скаттерудитов различных групп, приготовленных различными методами, которые подтвердили, что индий полезен в качестве наполнителя.[75] Эти исследования были расширены до дважды заполненных скаттерудитов In с Sn,[76] с Ba,[77] с Tl,[78] с Pb,[79] с Ce,[80] с Pr,[81] с Nd,[82] с Yb,[83] с Lu [84] и до трижды заполненных скаттерудитов In с Ba и Ce,[85] с Ba и Yb,[86] с La и Yb,[87] с Ce и Yb [17] и Ga и Tl.[88] Существуют также попытки улучшить термоэлектрические свойства путем заполнения и/или легирования, например: подставляя совместно с Fe,[89] Ni [90] и Rh [91] или легирование Sb-участка Ge [64] и Te.[92]

Многие авторы связывают хорошие термоэлектрические характеристики заполненных индием скуттерудитов с низкой теплопроводностью, возникающей в результате усиленного рассеяния фононов на низкоэнергетических колебаниях слабо связанных атомов индия, дребезжащих в больших икосаэдрических пустотах решетки, и/или усиленного граничного рассеяния фононов на нановключениях InSb или вторичных фазах с размерами зерен 10 – 80 нм, таким же эффектом обладает галий.

В ряде докладов описываются попытки легирования  $\text{CoSb}_3$  Те с использованием различных процедур синтеза.[93–95] Замещение Те на Sb-участке обеспечивает один дополнительный электрон. Это приводит к увеличению как концентрации носителей заряда, так и их эффективной массы. Кроме того, наличие Те на Sb-участке приводит к снижению теплопроводности решетки за счет электрон-фононного рассеяния.

Методы изготовления скуттерудитов можно разделить на две основные группы: нехимические и химические методы. К нехимическим методам получения можно отнести распыление газа, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, селективное лазерное плавление, спиннингование расплава, механическое легирование. Ко второй группе относятся гидротермальный, сольвотермический, золь-гель и соосаждение.

Газовое распыление – это процесс, при котором для диспергирования жидкого металла используется высокоскоростная газовая среда (обычно аргон, азот, гелий или воздух). Этот метод существует с 1872 года, когда он был запатентован Марриотом из Хаддерсфилда и использовался для распыления цинкового порошка с помощью пара.[96] В настоящее время с использованием технологии газового распыления можно получать множество различных товарных металлов и сплавов высокой чистоты (99,99 %), включая медь и ее сплавы, алюминий и его сплавы на его основе, титан и его сплавы на его основе, припой, никель и его сплавы на его основе, редкоземельные металлы, тугоплавкие металлы и драгоценные металлы. Контролируя различные параметры процесса, можно получить конечный порошок, отличающийся по размеру и распределению частиц, форме частиц и морфологии поверхности. Порошки могут производиться как в лабораторных масштабах (доли килограмма), так и в промышленных масштабах (единичные партии весом до нескольких тонн), что открывает значительный потенциал для масштабирования.[96]

В частности, газовое распыление было использовано для изготовления термоэлектрического  $\text{In}_{0.2}\text{Fe}_{0.28}\text{Co}_{3.72}\text{Sb}_{12}$  *p*-типа.[97] Порошки элементов расплавили вместе, после чего расплав распылили струей газообразного аргона. Часть полученного порошка отжигали в течение 6 дней при температуре 873 К. Затем порошки уплотняли при температуре 673 – 873 К методом горячего прессования. Распыленный порошок представлял собой многофазную композицию. Основные фазы соответствовали  $\text{CoSb}_2$ , Sb

и CoSb, в то время как CoSb<sub>3</sub> соответствовал лишь очень малой доле. И наоборот, отожженный порошок соответствовал чистой фазе скуттерудита. Что касается порошка, подвергнутого распылению, то температура затвердевания  $\geq 773$  К привела к получению полностью уплотненных образцов с чистым скуттерудитовым составом. Что касается отожженного порошка, фазовый состав не изменился независимо от температуры затвердевания. Однако полное уплотнение образцов было получено только при 873 К. Что касается исследуемого сплава, то наибольший  $zT$  достиг 0,19 при 733 К для отожженного порошка. Однако существующие исследования показали, что для скуттерудитов  $p$ -типа с оптимизированным химическим составом может быть получен  $zT$ , равный 0,7. В другом исследовании скуттерудиты  $n$ -типа с очень похожим составом (In<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,28</sub>Co<sub>3,72</sub>Sb<sub>12</sub>) были изготовлены с помощью газового распыления.[98] Все детали изготовления и отжига были идентичны тем, что были описаны в предыдущем исследовании. Также была выявлена очень похожая зависимость между фазовым составом и уплотнением от температуры затвердевания. Однако для композиции был получен значительно более высокий  $zT$ , который соответствовал 0,6 при 733 К для отожженного порошка, что указывает на то, что газовое распыление с последующей кратковременной стадией спекания может быть полезным способом получения скаттерудитов с умеренными термоэлектрическими свойствами в более крупном масштабе. В недавнем исследовании процесс изготовления был расширен с производительностью до 3 кг сплава на партию без необходимости какого-либо дополнительного отжига после газового распыления.[99] Исходные материалы сначала отжигали при температуре 1373 К в течение 1 часа в индукционной печи в атмосфере аргона, а затем расплав распыляли струей газообразного аргона. Для получения конечных материалов с высоким содержанием скуттерудитовой фазы ( $\geq 95$  %) было проведено горячее прессование под действием тока при температуре 853 К в течение 20 мин. Из многочисленных сплавов, полученных в этом исследовании, были получены оптимальные термоэлектрические свойства для материалов  $n$ -типа In<sub>0,24</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> ( $zT = 0,94$  при 623 К) и  $p$ -типа MM<sub>0,6</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Sb<sub>12</sub> ( $zT = 0,7$  при 673 К), где MM обозначает соединение с приблизительным составом 66 % Ce и 33 % La.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез соответствует синтезу соединений за счет распространения волны химической реакции (волны горения) через уплотненную порошковую смесь. Требование заключается в том, что реакция между исходными материалами должна быть экзотермической. Реакция инициируется на поверхности образца после нагрева его небольшой части с последующим распространением фронта реакции по образцу, который нагревает соседние области. Хотя горение и самораспространяющийся высокотемпературный синтез кажутся очень

похожими, между ними существует существенное различие. В теории горения важно определить процесс, который происходит на фронте горения, поскольку он определяет характер горения (его скорость). Это также важно для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, хотя фазовые и структурные превращения в продуктах сгорания имеют первостепенное значение.[100] Таким образом, теория самораспространяющегося высокотемпературного синтеза установила связь между процессами горения, синтеза и структурообразования. Несмотря на то, что синтез, связанный с экзотермическими процессами, уже исследовался в 19-м и 20-м веках, самораспространяющийся высокотемпературный синтез был открыт только в 1967 году и тогда назывался “феноменом твердого пламени”.[101] После этого технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза была успешно использована для лабораторного изготовления сплавов и производства материалов в промышленных масштабах. Примером промышленного производства является реакционная камера емкостью 150 л с единовременной загрузкой 500 кг реагентов.

Скуттерудиты, легированные Te,  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$ , где  $x = 0, 0,3, 0,4$  и  $0,6$ , были изготовлены с помощью комбинации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и плазменно-активированного спекания.[102] Для этого были приготовлены гранулы из смеси чистых элементов холодного прессования. Полученные сплавы были измельчены и затем отверждены. Материалы, полученные после самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и плазменно-активированного спекания, соответствовали однофазным чистым скуттерудитам с высокой химической однородностью. Размер зерен в конечном материале был относительно высоким, поскольку он приблизительно соответствовал  $2 - 5$  мкм, хотя нанопоры размером  $20 - 100$  нм были равномерно распределены по границам зерен. Таким образом, образец с самым высоким содержанием легирования, т.е.  $\text{Co}_4\text{Sb}_{11,4}\text{Te}_{0,6}$ , показал  $zT$ , равный  $0,98$  при  $820$  К, что обусловлено относительно высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью. Материал также имеет более высокое абсолютное значение коэффициента Зеебека, чем аналогичные образцы, изготовленные традиционным способом плавления-закалки-отжига-искрового плазменного спекания.[103] Считается, что нанопоры, которые образуются на границах зерен, могут действовать как энергетические фильтры, рассеивающие электроны низкой энергии и тем самым повышающие коэффициент Зеебека.

Другой пример скуттерудитов  $n$ -типа, полученных с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, соответствовал  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12-2x}\text{Se}_x\text{Te}_x$ , где  $x = 0,2, 0,4$  и  $0,6$ . [104] Для получения гранул из смесей элементарных порошков, которые впоследствии использовались для инициирования самораспространяющегося



высокотемпературного синтеза, применялось холодное прессование. Затем полученные сплавы измельчали и отжигали в течение 24 часов при температуре 873 К для получения однородных материалов. Был использован метод импульсного плазменного спекания для консолидации. Полученные термоэлектрические материалы соответствовали практически чистой фазе скуттерудита с незначительными примесями фаз CoSe и CoSe<sub>2</sub>. Таким образом,  $zT$ , соответствующий 1,22, был получен для материала с наибольшим легированием, что соответствует текущему рекорду для материалов на основе скуттерудита, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Селективное лазерное плавление – это относительно новая концепция процесса аддитивного производства, основанная на послойном изготовлении деталей или изделий, имеющих форму, близкую к сетчатой. Метод был разработан в 1995 году в Институте лазерных технологий Фраунгофера в Аахене, Германия. Метод селективного лазерного плавления основан на послойном нанесении порошка и последующем полном лазерном расплавлении. Благодаря механизму плавления/затвердевания можно изготавливать полностью плотные детали без какой-либо дополнительной последующей обработки (например, пропитки и спекания).

Примером скуттерудита  $n$ -типа, изготовленного с использованием селективного лазерного плавления, может служить сплав Co<sub>4</sub>Sb<sub>11.4</sub>Te<sub>0.6</sub>. [105] Легированный порошок для процесса селективного лазерного плавления был получен из элементарных порошков холодного прессования и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Таким образом, для селективного лазерного плавления используется чистый порошок сплава скуттерудита. Однако после селективного лазерного плавления фазовый состав становится сложным, в нем преобладают CoSb<sub>2</sub> и Sb и лишь небольшая доля CoSb<sub>3</sub>, что связано с быстрым плавлением и затвердеванием, происходящими в процессе. После дополнительного отжига при 723 К в течение 4 ч образец восстанавливает свой прежний фазовый состав, сохраняя лишь незначительные количества CoSb<sub>2</sub>. Такой быстрый фазовый переход возможен благодаря образованию тонкой структуры, которая уменьшает расстояние диффузии между Sb и CoSb<sub>2</sub>. Наибольшее значение  $zT$ , полученное в этом исследовании, соответствовало 0,56 при 823 К, что составляет примерно половину от максимального значения  $zT$ , полученного для того же состава, хотя и с использованием технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и искрового плазменного спекания. Причина такого рода различий объясняется значительно более низкой электропроводностью образца после селективного лазерного плавления. Это, в свою очередь, объясняется наличием в структуре микротрещин, которые ухудшают ее транспортные свойства. Несмотря на относительно низкие термоэлектрические свойства,

эта работа доказывает, что скуттерудиты могут быть успешно напечатаны с помощью технологии селективного лазерного плавления.

В другом исследовании материалы на основе скуттерудита ( $\text{Yb}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12,1}$ ,  $\text{In}_{0,5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12,1}$  и  $\text{Ce}_{0,95}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12,1}$ ) были успешно изготовлены с использованием упрощенной технологии селективного лазерного плавления с последующим искровым плазменным спеканием.[106] Авторы использовали различные составы элементарных порошков, которые загружали в квадратную графитовую матрицу размером  $40 \times 40$  мм, где конечная толщина соответствовала 2 мм. Затем образцы порошка помещали в заполненную аргоном камеру для лазерного плавления. Плавление осуществлялось путем сканирования поверхности порошка лазером мощностью 150 Вт. После пленочной обработки образцы в основном содержали фазу  $\text{CoSb}_3$  с примесями  $\text{Sb}$  и  $\text{CoSb}_2$ , хотя результаты также показали, что применение чрезвычайно короткого процесса отжига (6 мин при 883 К) приводит к образованию чистой фазы скуттерудита. Поэтому образцы после пленочной обработки измельчали в мелкий порошок и уплотняли с помощью искрового плазменного спекания при 883 К в течение 10 минут. Таким образом, были получены чистые скуттерудиты с плотностью, превышающей 97 %. Скуттерудиты показали максимальный  $zT$ , равный 1,23 при 850 К для  $\text{Yb}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12,1}$ , 1,09 при 700 К для  $\text{In}_{0,5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12,1}$  и 0,79 при 750 К для  $\text{Ce}_{0,95}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12,1}$ . Значения  $zT$  были сопоставимы с аналогичными заполненными скуттерудитами, которые были синтезированы традиционным способом путем плавления, закалки и отжига.

Спиннингование расплава разработано в конце 1960-х годов для быстрого охлаждения расплавленных металлов. Быстрое затвердевание происходит, когда расплав стекает на быстро вращающееся колесо, которое обычно вращается со скоростью 5000 – 7000 оборотов в минуту.[107] Скорость охлаждения расплава чрезвычайно высока (около  $10^6 \text{ K s}^{-1}$ ), так что материалы с нанокристаллической и аморфной фазами могут быть получены в виде тонких лент. Хотя спиннингование в основном используется для получения аморфных металлов или металлических стекол, в ряде работ этот метод использовался для получения термоэлектрических сплавов, таких как  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , [108]  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ , [109]  $\text{AgSbTe}_2$ , [110] клатратов [111] и силицидов марганца.[112]

Например, скуттерудиты  $n$ -типа, изготовленными с использованием спиннингования, могут служить сплавы  $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ , где  $x = 0,1, 0,2$  и  $0,3$ . [113] Подготовка сплавов для спиннингования требует значительных затрат времени и энергии, поскольку для этого требуется следующий многостадийный процесс: (а) плавление и отжиг исходных материалов при 1373 К в течение 30 ч с последующей закалкой, (б) отжиг при 953 К в течение 168 ч, и (с) искровое плазменное спекание при температуре 903 К в течение 7

мин.[114] Из полученных сплавов были изготовлены ленты толщиной 8 – 10 мкм и шириной 1,5 – 2 мм. Следует отметить, что микроструктура и фазовый состав лент сложны и в значительной степени связаны со скоростью охлаждения расплава в течение спиннингования, которая регулируется скоростью вращения колеса. Более того, даже для вышеупомянутых тонких лент были выявлены существенные различия в микроструктуре обеих поверхностей, а именно свободной поверхности и контактной поверхности.[115] Как правило, можно утверждать, что увеличение скорости охлаждения приводит к получению более «тонкой» микроструктуры (вплоть до аморфной). Несмотря на то, что сплав, используемый для обработки спиннингования, соответствует чистой фазе скуттерудита, получаемые ленты представляют собой смесь  $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ , Sb,  $\text{CoSb}_2$  и  $\text{YbSb}_2$ . Отмечено, что чистые скуттерудиты образуются после спекания лент с использованием искрового плазменного спекания при температуре 823 К и 5-минутной выдержке. Такое поведение может быть объяснено однородным распределением элементов и очень тонкой структурой лент. Наибольшая термоэлектрическая добротность  $zT = 1,2$  была получена для  $\text{Yb}_{0,3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  при температуре 800 К. Основная причина высокой теплопроводности связана со свойствами теплопередачи. Очень низкая теплопроводность достигается благодаря наличию наноструктуры размером 10 – 20 нм, которая очень эффективно рассеивает фононы. Более высокие термоэлектрические характеристики были получены этим методом в сплаве  $\text{Yb}_{0,3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12,6}$ , где было достигнуто  $zT = 1,3$  при 800 К.[116] Разница соответствовала добавлению небольшого количества Sb для корректировки электрических свойств скуттерудитов. Общее время изготовления также было значительно меньше 40 часов благодаря использованию для спиннингования сплава после плавления и отжига при 1373 К в течение 20 часов с последующей закалкой. В другом исследовании сплав  $\text{Yb}_{0,25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  использовался для оценки влияния различных способов обработки на структуру, микроструктуру и, следовательно, термоэлектрические свойства скуттерудитовых соединений, полученных из расплава.[117] Аналогичная доля наполнителя Yb, выявленная в сплавах, изготовленных традиционным способом, и сплавах, формованных из расплава (общее время изготовления составило 110 и 14 часов соответственно), указывает на то, что растворение Yb может быть значительно улучшено в сплаве с тонкой микроструктурой. Авторы связали этот факт с повышенной диффузионной способностью по границам зерен в быстро затвердевающем соединении по сравнению с традиционно синтезируемым. Однако самая высокая доля наполнителя из Yb и, следовательно, наилучшие термоэлектрические свойства ( $zT = 0,9$  при 773 К) были получены для расплавленного литого сплава, который был дополнительно отожжен в течение 4 дней перед окончательным отверждением.

В другом примере скуттерудиты  $p$ -типа  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  были изготовлены с использованием спиннингования.[118] Сплав для спиннингования был получен путем плавления и отжига при 1373 К в течение 20 ч с последующей закалкой. Как упоминалось ранее, материал, полученный из расплава, не является однофазным скуттерудитом и также состоит из некоторых примесных фаз. В данном случае он в основном соответствовал  $\text{Sb}$ ,  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{Sb}_2$ . Ленты были измельчены перед окончательным уплотнением с помощью искрового плазменного спекания. Следует отметить, что полученные материалы соответствовали чистым скуттерудитам с высокой элементной однородностью. Размер зерен значительно превышал аналогичный показатель для скуттерудитов  $n$ -типа, хотя они все еще были субмикронного размера (300 – 500 нм). Однако после проведения ПЭМ-исследований были обнаружены равномерно распределенные нановключения  $\text{FeSb}_2$  диаметром от 5 до 50 нм. Наибольший  $zT$  для этих скуттерудитов  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$   $p$ -типа, изготовленных с использованием спиннингования и искрового плазменного спекания, приблизительно соответствовал 0,9 при 800 К. Более высокое значение  $zT$ , равное 1,0 при 800 К, было получено для химически оптимизированных скуттерудитов  $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{3,4}\text{Co}_{0,6}\text{Sb}_{12}$ , изготовленных по той же методике.[118] Сравнение влияния способа изготовления спиннингования и искрового плазменного спекания на термоэлектрические свойства с аналогичными сплавами, изготовленными традиционным способом, показывает, что спиннингование оказывает незначительное влияние на свойства, связанные с переносом электроэнергии. Однако значительный потенциал этого способа связан со значительным снижением теплопередающих свойств, благодаря чему могут быть получены высокие значения  $zT$ .

Механоактивация обычно соответствует процессу измельчения шарами, при котором происходит твердофазная реакция между свежими поверхностями частиц порошка реагентов.[107] Первоначально этот метод был разработан в середине 1960-х годов для получения жаропрочных сплавов на основе железа и никеля, упрочненных оксидно-дисперсионным методом, для применения в газовых турбинах.[119] Он привлек значительное внимание, особенно со стороны ученых-материаловедов и металлургов, как мощный инструмент для изготовления широкого спектра передовых материалов.

Попытка получения скуттерудитов с помощью механоактивации из элементарных порошков  $\text{Co}$  и  $\text{Sb}$  была представлена в работе.[120] Следует отметить, что даже после длительного измельчения невозможно было получить чистую фазу  $\text{CoSb}_3$  только методом механоактивации, поскольку разложение фазы  $\text{CoSb}_3$  наблюдалось после 25 часов измельчения. Для получения материала с чистой фазой потребовался дополнительный отжиг. Результаты показали, что для достижения поставленной цели достаточно общего

времени в 11 ч (10 ч механоактивации и 1 ч отжига при температуре 973 К в вакууме). Для сравнения, для достижения аналогичного результата при использовании элементарных порошков Co и Sb без предварительной обработки требуется механоактивация не менее 18 часов отжига в твердом состоянии. В другом исследовании авторы попытались изготовить скуттерудиты на основе  $\text{FeSb}_3$ , наполненные La, в которых в качестве реактивов использовались чистые элементарные порошки.[121] После 20-часового измельчения легированные порошки подвергали термообработке при температуре 923 К и давлении 50 МПа в течение 2 часов в атмосфере аргона. Что касается самого высокого содержания La, то в консолидированных материалах были обнаружены лишь незначительные количества примесных фаз, а именно Sb и  $\text{FeSb}_2$ . Наивысший  $zT$ , соответствующий 0,41, был получен для сплава  $\text{La}_{1,5}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  при температуре 750 К.

Преимуществом механоактивации является возможность получения наноразмерных частиц легированных порошков. Элементарные порошки Co и Sb подвергали термической обработке в течение 15 ч, после чего их уплотняли с помощью искрового плазменного спекания при температуре 573 – 873 К и давлении 50 МПа в течение 5 мин.[122] Варьируя температуру спекания, можно было получить конечные материалы с размером зерен от 50 нм при температуре 573 К до 300 нм при температуре 873 К. Все образцы имели фазовый состав чистого скуттерудита. Наибольший заявленный  $zT$  был получен для образца, спеченного при самой низкой температуре 573 К, и соответствовал 0,052 при 676 К.

### 1.2.2 Галогенидные перовскиты

Первые термоэлектрические исследования проводились на гибридных галогенидных перовскитах свинца, именно на них была обнаружена сверхнизкая теплопроводность, что и побудило исследователей к их дальнейшему исследованию в качестве термоэлектрических материалов.[123] Но с учетом растущего внимания к экологической устойчивости, важно, чтобы термоэлектрические материалы не содержали токсичных элементов. Исследование 2017 года, в котором дали теоретический прогноз неорганическим галогенидным перовскитам, в том числе состава  $\text{CsSnI}_3$  с теплопроводностью  $0.38 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ , положили начало активным исследованиям перовскитов на основе олова.[124] Однако работы по ним встречались и раньше, в работе [125] были исследованы полиморфные превращения перовскитов состава  $\text{CsSnI}_3$ . Установили, что галогенидные перовскиты на основе олова обладают тремя полиморфными модификациями: стабильной при температурах выше 450 К кубической модификацией В- $\alpha$  ( $Pm\bar{3}m$ ), тетрагональная модификация В- $\beta$  ( $P4/mbm$ ), наблюдаемая в температурном интервале 350 – 450 К, и низкотемпературная

орторомбическая модификация В- $\gamma$  ( $Pnma$ ). Под воздействием воздуха орторомбическая модификация практически сразу начинает переходить в широкозонную желтую модификацию  $\Upsilon$  ( $Pnma$ ). При этом дальнейшая выдержка на воздухе этой фазы приводит к образованию двойного перовскита  $Cs_2SnI_6$ , а нагрев выше 425 К приводит к переходу в кубическую модификацию В- $\alpha$ . Таким образом, низкая стабильность, несколько полиморфных превращений, отсутствие понимания механизмов деградации/окисления затрудняли исследования этого типа материалов.

Для решения данной проблемы большее количество работ направлены на исследования данных материалов на атомическом уровне с помощью многомасштабных теоретических расчетов.[126] Помимо этого, проводятся практические работы по изучению процессов деградации/окисления и фазовых переходов в данных материалах.[127,128] Параллельно ведутся работы, которые направлены на поиск методов стабилизации тонких пленок и объемных перовскитов. Замена ионов олова в структуре другими ионами, например германием, может повысить стабильность перовскита.[129] При этом включение германия снижает теплопроводность и повышает электропроводность, что привело к значению термоэлектрической эффективности  $zT = 0.123$  при 473 К.

В качестве способа повышения стабильности тонкопленочных перовскитов применяются защитные слои из органического или неорганического полимера, которые наносят на поверхность перовскитов для защиты от влаги и кислорода.[130] Добавление других элементов или соединений может повысить стабильность перовскитов за счет модификации структуры, также влияет частичная или полная замена цезия органическими катионами.[131–133] В 2023 году была опубликована работа по исследованию влияния состава катиона на электрофизические свойства перовскитов на основе олова.[134] В ней показано, что объединение двух типов катиона (органического-неорганического) обладает потенциалом для разработки новых составов перовскитов на основе олова. Лучшим, из исследованных составов, оказался  $MA_{0,2}Cs_{0,8}SnI_3$  (таблица 1).

Также на стабильность перовскита может повлиять тщательный контроль условий синтеза и обработки.[135–137] В работе [137] добились повышения стабильности путем изменения порядка осаждения материалов-прекурсоров. Тангу и др. удалось снизить деградацию электропроводности на порядок после часа выдержки на воздухе. При этом с помощью изменения/контроля процессов получения можно не только повышать их стабильность к условиям окружающей среды, но также настраивать термоэлектрические свойства (таблица 1.4). Например, в производстве тонкопленочных образцов состава  $CH_3NH_3SnI_3$  использование антирастворителя способствует улучшению термоэлектрических характеристик. Связано это с тем, что тонкие пленки с

антирастворителем демонстрируют высокую связанность в зернах, а также поверхностное самолегирование в результате окисления  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$ , которое приводит к повышению электропроводности.[138]

Таблица 1.4 – Термоэлектрические свойства при комнатной температуре (300 К) для перовскитов, полученных различными методами синтеза

Перовскит	Метод получения	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\kappa$ , Вт/мК	$zT$	Лит.
$\text{CsSnI}_3$	центрифугирование	107	105	0.68	0.05	[139]
$\text{CsSnI}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$		56	317	0.28	0.09	
$\text{CsSnI}_3$	центрифугирование	114	115	-	-	[140]
$\text{CsSnI}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$		63	50			
$\text{CsSnI}_3/\text{NiO}_x$		84	180			
$\text{CsSnI}_3/\text{SnO}_2$		87	190			
$\text{CsSnI}_3/\text{TiO}_2$		88	100			
$\text{CsSnI}_3/\text{ZnO}$		108	55			
$\text{CsSnI}_3/\text{ZrO}_2$		80	288			
$\text{CsSnI}_3$	последовательное нанесение соосаждением	135	9	0.34	0.01	[141]
$\text{CsSnI}_{2.99}\text{Cl}_{0.01}$		148	19	0.38	0.03	
$\text{CsSnI}_{2.995}\text{Cl}_{0.005}$		145	12	0.39	0.02	
$\text{CsSnI}_{2.97}\text{Cl}_{0.03}$		126	28	0.41	0.03	
$\text{CsSnI}_{2.95}\text{Cl}_{0.05}$		117	66	0.4	0.07	
$\text{CsSnI}_3$	центрифугирование	110	79	-	-	[142]
$\text{CsSnI}_3/\text{PEDOT:PEG}$		84	217			
$\text{CsSnI}_3$	центрифугирование	115	123	0.36	0.14	[143]
$\text{CsSnI}_3$	механосинтез + физическое осаждение из газовой фазы	118	50	0.68	0.03	[144]
$\text{CsSnI}_3$	последовательное нанесение $\text{CsI-SnI}_2$ термическим испарением	130	14	0.32	0.02	[137]
$\text{CsSnI}_3$	последовательное нанесение $\text{SnI}_2\text{-CsI}$ термическим испарением	128	15	0.28	0.03	
$\text{CsSnI}_3$	центрифугирование	100	105	-	-	[134]
$\text{CsSnI}_3$	вакуумная плавка + ИПС	143	54	-	-	[128]
$\text{CsSnI}_3$	вакуумная плавка	125	86	0.67	0.06	[129]
$\text{CsSn}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{I}_3$		71	210	0.71	0.05	
$\text{CsSn}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{I}_3$		89	188	0.6	0.07	
$\text{CsSn}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}\text{I}_3$		46	172	0.54	0.02	
$\text{CsSnI}_3$	вакуумная плавка + ИПС	48	295	0.79	0.03	[145]
$\text{CsSnBrI}_2$		99	83	0.48	0.05	
$\text{CsSnBr}_2\text{I}$		156	6.86	0.51	0.01	
$\text{CsSnBr}_{2.5}\text{I}_{0.5}$		269	1.23	0.55	0.005	
$\text{CsSnBr}_3$		325	1.69	0.64	0.008	

CsSnI <sub>3</sub>	вакуумная плавка	124	86	0.68	0.06	[146]
CsSnI <sub>3</sub> + 0.1 % PbI <sub>2</sub>		112	97	0.65	0.06	
CsSnI <sub>3</sub> + 0.5 % PbI <sub>2</sub>		106	160	0.67	0.08	
CsSnI <sub>3</sub> + 1 % PbI <sub>2</sub>		132	68	0.6	0.06	
MASnI <sub>3</sub>	центрифугирование	77	23	-	-	[147]
MASn <sub>0.75</sub> Pb <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub>		115	1.3			
MASnI <sub>3</sub>	центрифугирование + отжиг 5 минут (373 K)	66	2.3	-	-	[148]
MASnI <sub>3</sub>	центрифугирование	71	24	-	-	[134]
MA <sub>0.8</sub> Cs <sub>0.2</sub> SnI <sub>3</sub>		76	22			
FA <sub>0.2</sub> MA <sub>0.8</sub> SnI <sub>3</sub>		51	11			
FASnI <sub>3</sub>		61	6			
FA <sub>0.8</sub> MA <sub>0.2</sub> SnI <sub>3</sub>		53	14			
FA <sub>0.8</sub> Cs <sub>0.2</sub> SnI <sub>3</sub>		64	9			
FASnI <sub>3</sub>	центрифугирование	212	2.83	0.14	0.03	[149]
FASnI <sub>3</sub> + 0.01 F4-TCNQ		244	11	0.17	0.12	
FASnI <sub>3</sub> + 0.05 F4-TCNQ		310	14	0.21	0.19	
FASnI <sub>3</sub> + 0.075 F4-TCNQ		256	6	0.22	0.06	
FASnI <sub>3</sub> + 0.1 F4-TCNQ		218	1.1	0.29	0.005	
FASnI <sub>3</sub>	центрифугирование	220	1.8	-	-	[150]
FASnI <sub>3</sub> + 1 F4-TCNQ		158	12	-	-	
FASnI <sub>3</sub> + 1 F4-TCNQ		171	18	-	-	
FASnI <sub>3</sub> + 1 F4-TCNQ		185	14	-	-	
FASnI <sub>3</sub> + 1 F4-TCNQ		200	4.5	-	-	

На основе анализа данных за последние пять лет выявлено, что метод центрифугирования (МЦ) является доминирующим методом синтеза тонких пленок галогенидных перовскитов на основе олова. Этот вывод основан на преобладающей частоте применения метода МЦ в сравнении с другими методами синтеза. Кроме того, обнаружено, что метод МЦ не только является одним из самых простых способов создания тонких пленок, но и обладает наибольшим значением совокупности электрофизических свойств по сравнению с альтернативными методами (рисунок 1.8). Для сравнения были взяты средние значения электропроводности и коэффициента Зеебека при комнатной температуре для тонких пленок (ТП) состава CsSnI<sub>3</sub>, полученных методом центрифугирования (МЦ), [134,139,140,143] методом осаждения из газовой фазы (МОГФ), [144] методом соосаждения (МС) [141] и термическим испарением (ТИ). [137] При этом коэффициент Зеебека практически не отличается при разных методах получения, но значения электропроводности отличаются на порядок. Связано это скорее всего с тем, что различные методы синтеза могут приводить к разной морфологии пленок. Например, тонкопленочные материалы, полученные методами осаждения из газовой фазы, могут иметь более



однородную структуру и меньшие дефекты по сравнению с материалами, полученными методами напыления. Но в целом, различия в электропроводности тонкопленочных материалов, полученных разными способами, обусловлены как особенностями их синтеза и структуры, так и методами измерения их электрических свойств.

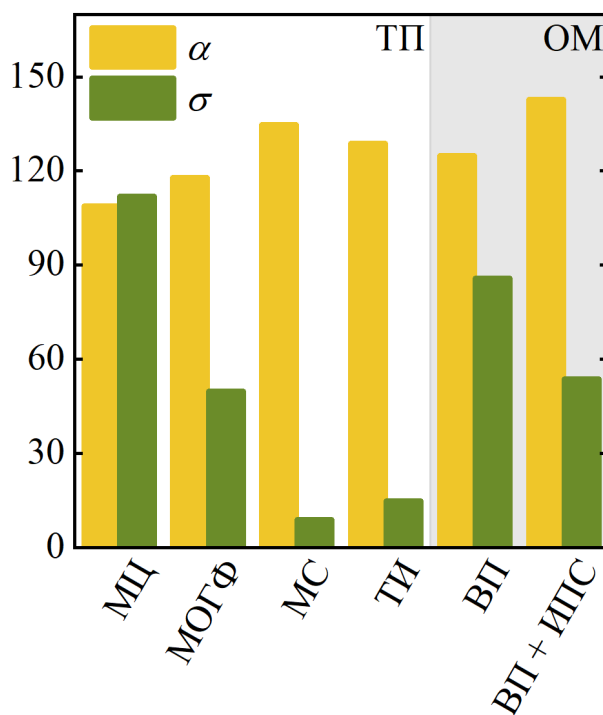


Рисунок 1.8 - Средние значения коэффициента Зеебека и электропроводности галогенидных перовскитов состава  $\text{CsSnI}_3$  при комнатной температуре в зависимости от их методов получения [153]

Помимо этого, на рисунке 1.8 проведено сравнение для объемных материалов (ОМ), полученных просто вакуумным плавлением (ВП) и вакуумным плавлением с последующим искровым плазменным спеканием (ВП + ИПС). В случае объемных материалов соотношения коэффициента Зеебека и электропроводности пропорциональны, то есть чем выше коэффициент Зеебека, тем меньше электропроводность, что может быть связано с концентрацией носителей заряда.

Также имея значения коэффициента Зеебека и электропроводности при любой температуре для образцов можно рассчитать электронный фактор качества  $\beta_E$ . [151] Он описывает полный электронный вклад в термоэлектрическую эффективность и определяется по формуле:

$$\beta_E = \alpha^2 \sigma / \left[ \frac{\alpha_r^2 \exp(2 - \alpha_r)}{1 + \exp[-5(\alpha_r - 1)]} + \frac{\alpha_r \pi^2 / 3}{1 + \exp[5(\alpha_r - 1)]} \right], \quad (1.9)$$

где  $\alpha_r = \frac{|\alpha|}{k_B / e}$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $e$  – заряд электрона.

Наибольшими значениями при комнатной температуре электронного фактора качества обладают материалы с катионом цезия (рисунок 1.9). Значениями выше  $0.2 \text{ мВт м}^{-1}\text{К}^{-2}$  обладают как тонкие пленки, так и объемные материалы состава  $\text{CsSnI}_3$ . Помимо этого тонкая пленка  $\text{FASnI}_3$ , полученная методом центрифугирования с  $0.05 \text{ мг мл}^{-1}$  F4-TCNQ (2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан), с учетом получившейся экспоненциальной зависимости фактора качества от логарифма электропроводности, показывает аномально высокое значение фактора качества, которое составило  $0.5 \text{ мВт м}^{-1}\text{К}^{-2}$  при температуре 300 К. И, как и предсказывалось, материалы с наибольшими значениями электронного фактора качества обладают максимальными значениями термоэлектрической эффективности (рисунок 1.10). На этой же тонкой пленке получено значение  $zT = 0.19$  при 300 К. Термоэлектрическая эффективность галогенидных перовскитов увеличиваются в зависимости от роста температуры. На тонкой пленке состава  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , полученной спрей-пиролизом было зафиксировано значение термоэлектрической эффективности  $zT = 0.04$  при 383 К, это лучшее значение для пленок с катионом МА на основе олова.[152] Объемный образец состава  $\text{CsSn}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{I}_3$ , полученный методом вакуумной плавки, показал значение термоэлектрической эффективности  $zT = 0.14$  при 463 К. Данный результат показывает перспективу использования объемных перовскитах также в качестве низкотемпературной части сегментированный термоэлектрических генераторов.

Природная низкая теплопроводность перовскитов является преимуществом этого класса материалов. Очевидным методом повышения эффективности в их случае является оптимизация их концентрации носителей заряда путем легирования. В работе [154] представили разнообразие стратегий по легированию галогенидных перовскитов, в котором подробно разобрано их влияние на тепловой и электронный транспорт в перовскитах. Они заключили, что огромной эффективностью обладает поверхностное молекулярное легирование, которое было описано ранее в данной работе. Параллельно их исследованию Ланцетта и др. как раз предложили стратегию обработки поверхности перовскитов с использованием молекулярной легирующей добавки, которую можно использовать для получения многих галогенидных перовскитов для их использования в термоэлектричестве.[155]

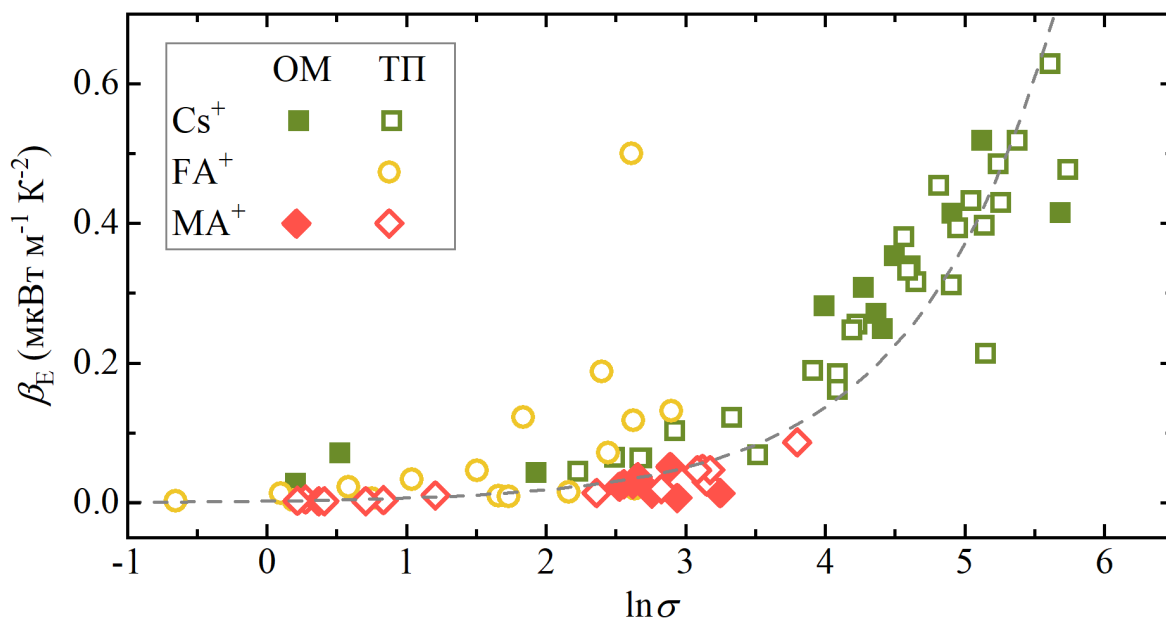


Рисунок 1.9 – Электронный фактор качества галогенидных перовскитов в зависимости от их логарифма электропроводности [153]

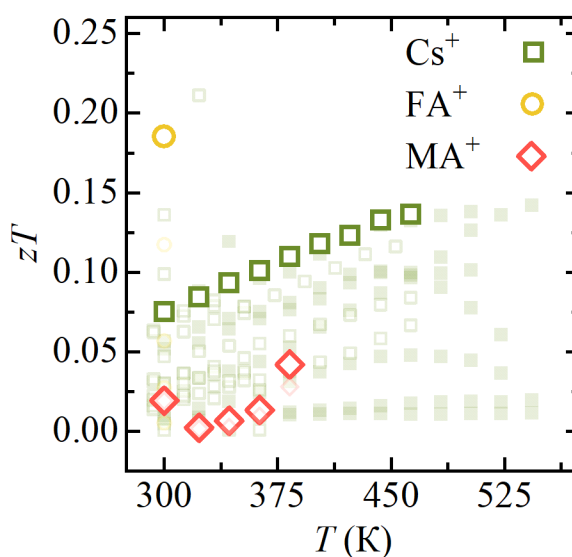


Рисунок 1.10 - Температурные зависимости лучших значений термоэлектрической эффективности для галогенидных перовскитов  $ASnI_3$  ( $A = Cs^+, MA^+, FA^+$ ) [153]

В 2024 году представлена работа по модуляционному легированию монокристаллов гибридных галогенидных перовскитов.[156] Преимущества модуляционного легирования включают возможность точного контроля электронной структуры материала и его термоэлектрических свойств, а также способность адаптироваться к различным типам материалов и конкретным требованиям для конкретных приложений. С помощью представленной стратегии синтезированы монокристаллы  $MAPbX_3$  ( $X = Br, I$ ) с сильным легированием избыточным количеством галогенидных солей свинца, а также моно- и трехвалентными соединениями. В случае моновалентного легирования ионы добавки

выступают в качестве дефектов внедрения, что увеличивает электропроводность почти в 100 раз при 420 К. Трехвалентное легирование повышает электропроводность до  $0.04 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , что в 10 раз больше чем в монокристаллах  $\text{MAPbBr}_3$ .

Легирование перовскитов и изменение их концентрации носителей заряда также оказывает влияние на теплопроводность. Понимание первопричины сверхнизкой теплопроводности перовскитов имеет важное значение при таких модификациях их термоэлектрических свойств. Тхакури и Гири в 2023 представили свое исследование на основе металлических галогенидных перовскитов, в котором установили причины их ультранизкой теплопроводности.[157] В предыдущих исследованиях низкую теплопроводность связывали с эффектом осцилляции атомов внутри кристаллической решетки перовскита, что вело к рассеянию теплоносящих фононов.[124,145] Исследование Тхакури и Гири установили, что ангармоничность в фоновых модах перовскита является ключевым фактором, определяющим сверхнизкую теплопроводность в этих материалах. Колебательная связь "гостевой атом-матрица" в сильно ангармоничных материалах, таких как металлические галогенидные перовскиты, может также приводить к конкурирующим эффектам, когда гостевые атомы могут способствовать переносу тепла за счет упрочнения колебательных мод каркаса матрицы. Механизм теплопереноса в металлических галогенидных перовскитах может регулироваться изменением ангармоничности кристаллической структуры, что подтверждается результатами исследования. Эти выводы указывают на новый механизм теплопереноса в кристаллических твердых телах, где "гостевой атом-матрица" вибрационное взаимодействие может усиливать теплоперенос. Полученное фундаментальное понимание теплопереноса в металлических галогенидных перовскитах является очень важным исследованием и может привести к разработке новых материалов для различных устройств.

Несмотря на растущее ежегодно количество практических исследований галогенидных перовскитов, прогресс в достижении повышения их эффективности еще не так велик, для их практического применения. Поэтому теоретические исследования новых составов перовскитов для термоэлектричества неоценимы, поскольку они позволяют предсказывать свойства материалов еще до их синтеза и экспериментального исследования. Это способствует оптимизации химического состава материалов, а также пониманию физических механизмов, лежащих в их основе. Теоретические модели помогают исследователям выявить потенциально перспективные материалы с высокой термоэлектрической эффективностью, что может быть важным для различных отраслей. Кроме того, теоретические расчеты значительно сокращают время и затраты, затрачиваемые на экспериментальное исследование, что экономит ресурсы и облегчает

поиск новых материалов. Таким образом, теоретические исследования играют ключевую роль на пути развития и повышения эффективности галогенидных перовскитов.

В гибридных галогенидных перовскитах составов  $\text{FASnI}_3/\text{Br}_3/\text{Cl}_3$  предсказаны высокие значения термоэлектрических параметров при комнатной температуре, таких как  $zT > 0.99/0.96/0.93$ ,  $PF > 1.9/1.2/0.90 \times 10^{10} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  с уровнем легирования  $\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что делает их жизнеспособным материалом для термоэлектрических применений.[158] Наиболее исследованными как теоретически, так и практически на данный момент являются гибридные галогенидные перовскиты на основе свинца или олова.[159] Однако токсичность и низкая стабильность этих перовскитов побуждает проводить исследования перовскитов на основе других металлов. Перспективными термоэлектрическими материалами также являются галогенидные материалы на основе германия,[160–164] кадмия,[165–168] магния,[169] тулия,[170] цинка,[171] иттербия,[172] титана,[173] калия,[174] индия,[175] и др. И с каждым годом количество теоретических исследований галогенидных перовскитов неуклонно растет. В случае перовскита на основе германия  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$  в результате теоретических расчетов установлено, что подвижность основных носителей заряда почти не зависят от температуры в *n*-типе, в то время как в *p*-типе они проявляют очень слабую зависимость.[176] При этом значения термоэлектрической эффективности  $zT > 0.9$  при комнатной температуре и с уровнем легирования  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  указывает на то, что они также являются подходящим материалом для термоэлектрических применений.

Особый интерес также представляют двойные галогенидные перовскиты, которые отличаются высокой стабильностью, отличными эксплуатационными характеристиками и экологичностью.[177] В качестве термоэлектрического материала был исследован продукт окисления орторомбического перовскита  $\text{CsSnI}_3$  (рисунок 1.11(а)) двойной перовскит  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  (рисунок 1.11(б)).[144] После 7 дней на воздухе тонкая пленка двойного перовскита показала отрицательные значения коэффициента Зеебека, что говорило о смене типа проводимости в перовските. При этом абсолютные значения коэффициента Зеебека двойного перовскита  $\alpha_{\text{Cs}_2\text{SnI}_6} = -277 \text{ мкВ/К}$  были выше, чем у орторомбического перовскита  $\alpha_{\text{CsSnI}_3} = 118 \text{ мкВ/К}$ . Также двойной перовскит отличался низкой теплопроводностью  $\kappa = 0.33 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  при 300 К. Однако значения электропроводности около нуля привели к низкому значению эффективности  $zT = 0.0011$  при 473 К. Несмотря на полученный результат двойной перовскит  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  также синтезировали целенаправленно для изучения в качестве термоэлектрического материала. Объемные материалы были получены методом вакуумной плавкой.[178] Коэффициент Зеебека объемного материала был в три раза выше, чем у окисленной пленки, и составил  $\alpha = -665 \text{ мкВ/К}$  при комнатной температуре. Более

высокие значения электропроводности и такая же теплопроводность по расчетам ведет к  $zT = 0.6$  при 420 К, что является максимальным значением эффективности для всех перовскитов. Поэтому исследование двойных галогенидных перовскитов также является перспективным направлением.

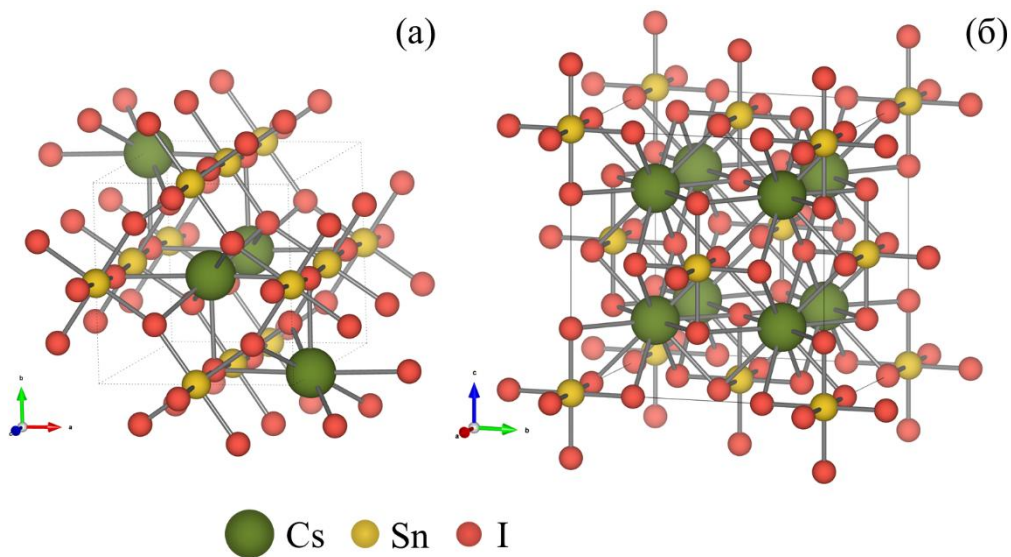


Рисунок 1.11 – Кристаллическая структура (а) B- $\gamma$  CsSnI<sub>3</sub> и (б) Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> [153]

Расчеты двойных перовскитов состава (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> показали, что данные материалы являются прямозонными полупроводниками с запрещенной зоной 3.708 эВ с возможностью применения в термоэлектричестве. Предсказанные значения термоэлектрической эффективности  $zT$  составляют 2.23 для  $p$ -типа и 1 для  $n$ -типа при комнатной температуре, что указывает на их перспективу в создании термоэлектрических устройств.[179] Также значения выше единицы для  $p$ - и  $n$ -типа наблюдаются в перовскитах состава (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AgInBr<sub>6</sub>, помимо этого он термодинамически стабилен.[180]

За последние два года большое количество теоретических исследований направлено на исследования определенного типа галогенидных двойных перовскитов, в которых на позициях катиона находится Rb или Cs. Расчёты термоэлектрических свойств двойных перовскитов составов Rb<sub>2</sub>AgAlZ<sub>6</sub> (Z = Br, I) и Rb<sub>2</sub>NaCoX<sub>6</sub> (X = Cl, Br, I) подчёркивает их высокий потенциал в области термоэлектричества.[181,182] Исследования показали, что эти материалы обладают высокими значениями термоэлектрической эффективности при низких температурах. Например, Rb<sub>2</sub>AgAlI<sub>6</sub> демонстрирует значение  $zT$  более единицы при комнатной температуре, что делает его привлекательным для использования в термоэлектрических устройствах.[181] Помимо этого, двойные перовскиты Rb<sub>2</sub>NaCoX<sub>6</sub> обладают сходными характеристиками прямозонных полупроводников с энергетическим диапазоном от 0.755 до 1.825 эВ, обеспечивают высокую тепловую стабильность и

потенциал для *n*-типа допирования.[182] Также проведены расчеты для двойных перовскитов состава  $A_2\text{AuSc}X_6$  ( $A = \text{Cs, Rb}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ). Хотя предсказанные значения термоэлектрической эффективности данных составов при комнатной температуре не такие высокие, как у вышеперечисленных,  $zT \leq 0.54$ , но они также обладают высокой структурной стабильностью и могут быть использованы в качестве термоэлектрических материалов.[183] Исследования двойных перовскитов составов  $\text{Rb}_2\text{AgIn}(\text{Cl/Br/I})_6$  показало, что эти материалы являются прямыми полупроводниками *p*-типа проводимости.[184] Хнуна и Пачуау предсказывают для этих материалов высокие значения коэффициента Зеебека и термоэлектрическую эффективность выше единицы.[185] Помимо этих составов за последние два года также исследовали гибридно-галогенидные перовскиты различных составов и модификаций, такие как  $\text{Rb}_2\text{AgAs}X_6$  ( $X = \text{Br, Cl, I}$ ),[186]  $\text{Rb}_2\text{GeSn}X_6$  ( $X = \text{Br, Cl}$ ),[187]  $\text{CsInTi}X_6$  ( $X = \text{Br, I, Cl}$ ),[188]  $\text{CsRbPt}X_6$  ( $X = \text{Br, Cl, I}$ ),[189]  $\text{Cs}_2\text{TlBi}X_6$  ( $X = \text{Br, Cl, I}$ ),[190]  $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ ,[191]  $\text{K}_2\text{NaSb}Z_6$  ( $Z = \text{Br, I}$ ),[192]  $\text{K}_2\text{CuSb}X_6$  ( $X = \text{Br, Cl, I}$ ),[193]  $\text{K}_2\text{ScAg}Z_6$  ( $Z = \text{Br, Cl, I}$ ),[194]  $\text{Na}_2\text{AgAs}X_6$  ( $X = \text{Br, Cl}$ ),[195]  $\text{Na}_2\text{AgSb}X_6$  ( $X = \text{Br, Cl, I, F}$ ).[196] Эти результаты представляют важный вклад в разработку новых термоэлектрических материалов и расширение их применения в практике.

### 1.3 Заключение по обзору литературы и постановка задачи

Скуттерудиты и галогенидные перовскиты представляют собой яркие примеры систем, физические свойства которых можно описать в рамках концепции ФСЭК, и в последние годы существенные усилия исследователей направлены на оптимизацию термоэлектрических свойств этих материалов.

Для заполненных скуттерудитов был получен  $zT$ , превышающий единицу [3,5,6,16], что достигается за счет того, что при заполнении октаэдрических пустот кристаллической решетки теплопроводность решетки значительно снижается наряду с заметным увеличением электропроводности. Однако, при превышении предела растворимости (максимального уровня заполнения пустот) наблюдается формирование вторичных фаз, которые сложным образом влияют на термоэлектрические свойства. Кроме этого, использование различных способов синтеза скуттерудитов позволяет синтезировать образцы с разными особенностями микроструктуры [12], что также влияет на их термоэлектрические свойства. Необходимо отметить, что мультизаполнение, то есть одновременное введение нескольких наполнителей, стало эффективной стратегией для балансировки высокой электропроводности, большого значения коэффициента Зеебека и низкой теплопроводности, что позволяет достичь значений  $zT$  выше 1,5 для *n*-типа и 1,0 для

*p*-типа скуттерудитов.[5,6,16] Особый интерес исследователей вызывают In-заполненные скуттерудиты  $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  ( $0,16 \leq x_{\text{max}} \leq 0,27$ ) [10,81,203–205], где включения вторичной фазы InSb формируются преимущественно на границах зерен основной фазы скуттерудита [9,81] и в целом благотворно влияют на термоэлектрические свойства.

Для решения проблемы структурной нестабильности галогенидных перовскитов были исследованы составы со смешанными катионами, включая гибридные органо-неорганические соединения, такие как  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  (где  $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ).[131] Предполагалось, что катион  $\text{MA}^+$  может повышать стабильность этих материалов за счет снятия напряжений в кристаллической решётке, что должно замедлять процесс окисления  $\text{Sn}^{2+}$ , однако последующие работы показали, что этот эффект ограничен. Необходимо также отметить, что на сегодняшний день исследования Sn-содержащих перовскитов в основном сосредоточены на тонких плёнках и монокристаллах, тогда как поликристаллические материалы остаются малоизученными.

Анализ литературных данных указывает на ряд невыясненных вопросов и нерешенных проблем как для скуттерудитных соединений, так и для галогенидных перовскитов, которые стимулировали постановку следующих основных задач для данной диссертационной работы: а) установление зависимости термоэлектрических свойств от микроструктуры и распределения вторичных фаз в  $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ , где  $x$  существенно превышает предел заполнения; б) синтезировать и изучить влияние замещения Sb на Te на предел заполнения в комплексных скуттерудитах  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-z+\delta}\text{Te}_z$ ; в) разработать низкотемпературный метод синтеза объемных образцов перовскитов  $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$ , который позволяет сохранять валентное состояние  $\text{Sn}^{2+}$  и изучить их термоэлектрические свойства.



## ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Исходные материалы

Для получения скуттерудитов состава  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$  были использованы элементные индий In (99,99 %; High Purity Chemicals; куски), кобальт Co (99,95%; Rare Metallic Co., Ltd.; куски) и сурьма Sb (99,999 %; High Purity Chemicals; куски). Для получения перовскитов  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  были использованы гранулы MAI (чистота 99,998 %, GracellSolar), гранулы CsI (чистота 99,998 %, ООО «Ланхит», Россия) и гранулы  $\text{SnI}_2$  (чистота 99,999 %, ООО «Ланхит», Россия).

### 2.2 Индукционная плавка (ИП)

Одним из классических методов получения скуттерудитов является индукционная плавка с последующим размолотом и консолидацией. Индукционная плавка обеспечивает быстрый нагрев и высокую чистоту получаемых материалов, что особенно важно для оптимизации термоэлектрических свойств скуттерудитов. В методе используется переменное магнитное поле, которое создает вихревые электрические поля, под действием электродвижущей силы индукции в телах протекают вихревые токи, которые по закону Джоуля-Ленца выделяют теплоты. Исходные компоненты в переменном магнитном поле нагреваются от выделяющейся теплоты. Под воздействием высокой температуры исходные компоненты переходят в жидкое состояние, смешиваются и вступают в химическую реакцию, образуя однородный скуттерудит. Скуттерудиты состава  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$  на первом этапе получения расплавляли в тигле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в течение 2 минут с последующей закалкой в медной форме цилиндрической формы (рисунок 2.1). Апробированные режимы подбирались в соответствии с температурами плавления исходных компонентов, а также с учетом давления насыщенных паров. Сурьма добавлялась с завышением по массе 2 – 10 %.

Преимуществами индукционной плавки являются: (1) высокая чистота получаемого материала за счет минимального контакта с загрязняющими средами; (2) возможность точного контроля температуры, необходимой для синтеза сложных фаз; (3) равномерность химического состава благодаря интенсивному перемешиванию в жидкой фазе. А сочетание индукционной плавки с последующими методами обработки, такими как закалка или прессование, улучшает механические и термоэлектрические свойства полученных скуттерудитов.

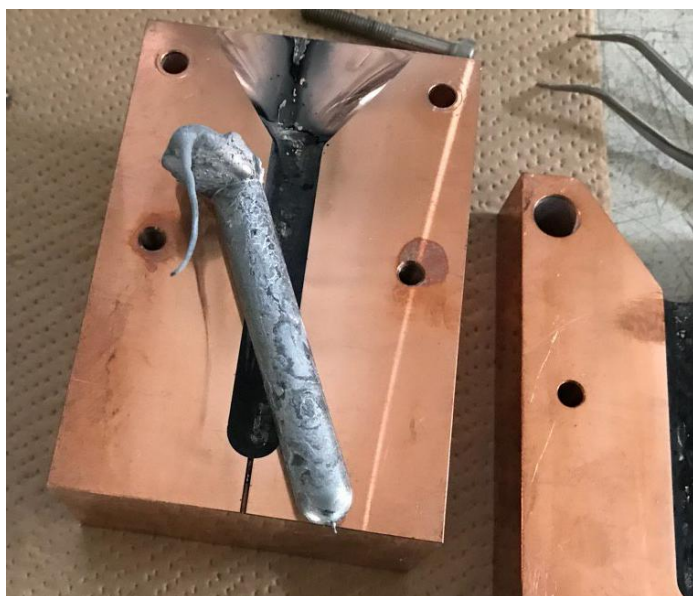


Рисунок 2.1 – Фотография слитка скуттерудита после индукционной плавки

### 2.3 Механический помол (МП)

Механический помол представляет собой процесс обработки материалов, в ходе которого исходные компоненты измельчаются до порошкообразного состояния и смешиваются. Исходные слитки скуттерудита предварительно подготавливаются в агатовой ступе в виде крупных частиц (до 5 мм). В данной работе была использована шаровая планетарная мельница PULVERISETTE 7 Planetary Micro Mill (Fritsch, Германия), с помощью которой подготовленные крупные частицы скуттерудита измельчались в стальных барабанах (объемом 45 мл) мелющими телами (стальные шары диаметром 10 мм). Измельчение достигается при столкновении мелющих тел с частицами материала за счет импульса силы и трения. Сдвиговые деформации разрушают границы зерен, что способствует измельчению. При этом в планетарной мельнице мелющие тела движутся сложными траекториями в результате одновременного вращения барабанов и основания мельницы, что обеспечивает более интенсивный помол (рисунок 2.2). Для избежания окисления в процессе помола барабаны с частицами скуттерудита закрываются в перчаточном боксе с контролируемой атмосферой аргона. Длительность помола, частота вращения и соотношение масс материала и шаров тщательно регулируются, чтобы достичь оптимального размера частиц (обычно в нанометровом или микрометровом диапазоне) и предотвратить перегрев или загрязнение.

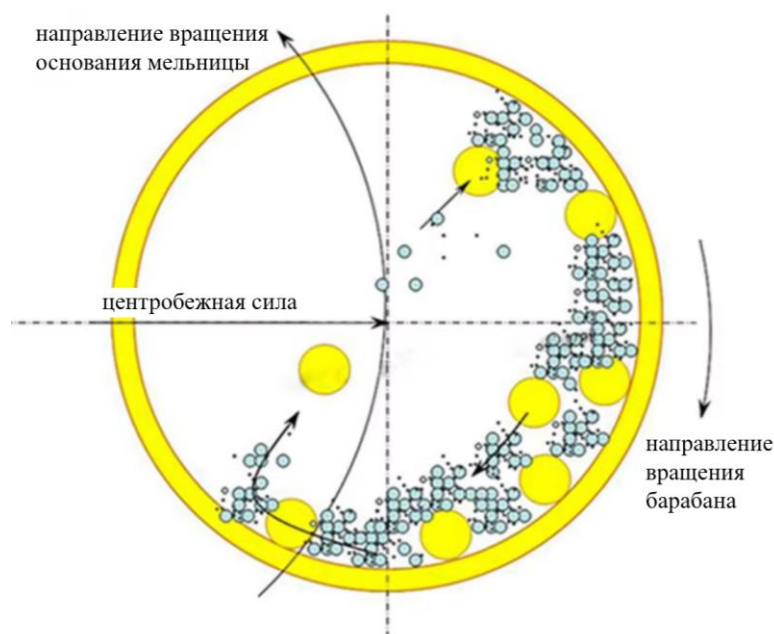


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение процесса измельчения в планетарной мельнице

## 2.4 Спиннингование расплава (СП)

Спиннингование расплава является одним из новых методов получения термоэлектрических материалов. Данная технология позволяет получить аморфные (или близкие к аморфным) тонкие ленты из расплавленных материалов с использованием центробежной силы. Расплавленный материал постепенно подается на быстро вращающийся диск, где центробежная сила вытягивает расплав в тонкие ленты (рисунок 2.3). Одновременно с вытягиванием и разрывом расплава на отдельные струйки происходит быстрое охлаждение материала, что позволяет фиксировать его форму и структуру. Подбирая скорость охлаждения лент, можно получить аморфные или наноструктурированные материалы, обладающие уникальными термоэлектрическими свойствами. В частности, ленты, полученные данным методом, могут демонстрировать низкую теплопроводность за счет наноструктурных эффектов и дефектов в кристаллической решетке, что повышает их термоэлектрическую эффективность. Ключевыми параметрами процесса являются температура расплава, скорость вращения барабана и свойства материала, такие как вязкость и поверхностное натяжение. От них зависит толщина лент, их структура и распределение размеров.

В данной работе использовалась установка Melt Spinner SC (Edmund Buhler, Германия), предварительно разбитые слитки помещали в кварцевую трубку, расплавляли и впрыскивали под давлением аргона высокой чистоты на медный ролик, вращающийся с

линейной скоростью  $30 - 40 \text{ мс}^{-1}$ . Данная скорость является оптимальной для получения скуттерудитов с балансом в толщине лент, скорости охлаждения и стабильности процесса.

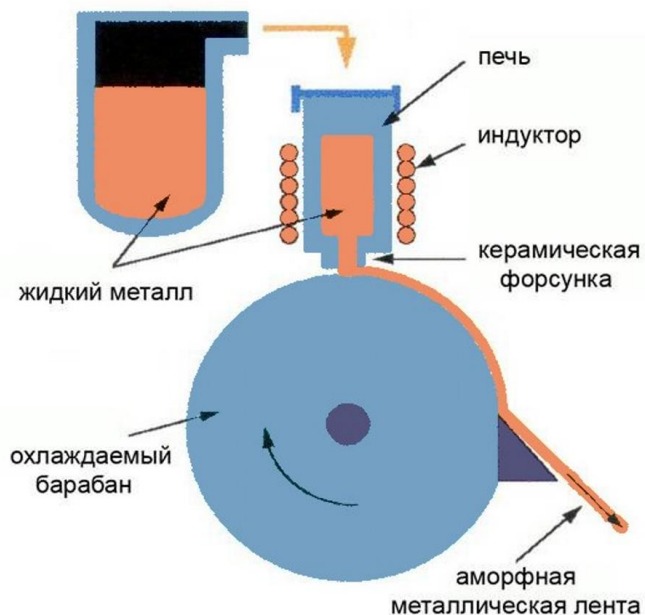


Рисунок 2.3 – Схематическое изображение процесса спиннингования расплава

## 2.5 Искровое плазменное спекание (ИПС) и реакционное искровое плазменное спекание (РИПС)

Объемные материалы в данной работе были получены с помощью метода компактирования, а именно искровое плазменное спекание (ИПС). Для реализации этого метода используется установка ИПС Spark Plasma Sintering – Dr. Sinter. Принцип действия данного метода заключается в одновременном применении давления и тока. Благодаря давлению частицы порошкообразного образца находятся в тесном контакте между собой, импульсы тока создают локальное повышение температуры, что приводит к плавлению поверхности частиц, образуя сеть микросварки, которая делает образец компактным. Конструктивная схема представлена на рисунке 2.4.

Искровое плазменное спекание является эффективным методом получения различных объемных материалов с высокой плотностью. Реакционное искровое плазменное спекание в системах экзотермической реакции включает в себя обработку исходной порошковой смеси, которая обеспечивает химическую трансформацию с выделением дополнительной энергии в процессе искрового плазменного спекания.[211] В случае твердофазного синтеза (ТФС) происходит термическая обработка порошков при

температурах ниже плавления менее тугоплавких компонентов. Термодинамической движущей силой спекания является уменьшение свободной поверхностной энергии системы. Процесс уплотнения может происходить как с применением внешней нагрузки, так и без нее. Спекание приводит к улучшению физико-механических свойств материалов.

Если процесс спекания применяется к реакционноспособным системам, рассматривается так называемый процесс реактивного спекания или реактивного связывания. В случае медленной реакции, управляемой извне, тепло, выделяющееся во время экзотермической реакции, рассеивается, и температура среды для спекания становится равной температуре в печи, что называется процессом реактивного спекания с внешним управлением. Например, такой подход используется для изготовления керамики с реакционной связью. Поскольку как реакции, так и спекание регулируются сходными диффузионными механизмами, в этом случае скорости спекания и реакции сопоставимы и относительно медленны, что приводит к типичному времени обработки, достигающему нескольких часов.

В случае самоподдерживающегося реакционного спекания локальная температура во время обработки может быть значительно выше температуры окружающей среды (например, в печи). Для достижения самоподдерживающегося реакционного спекания было использовано несколько подходов. Ограничивающий путь включает локальное инициирование реакции раскаленной металлической проволокой с последующим распространением реакции по всей среде; после некоторой временной задержки прикладывается внешняя нагрузка для уплотнения среды. Никакого дополнительного внешнего источника тепла, например печи, не требуется. Обратите внимание, что в такой схеме недостаточно времени для эффективного спекания с помощью твердофазных диффузионных механизмов, и уплотнение полностью происходит за счет вязкого течения жидкого металла и пространственной перегруппировки зерен.

Реакционное искровое плазменное спекание представляет собой метод, в котором среда нагревается в результате прохождения тока через среду для реактивного спекания. Последнее позволяет нагревать образцы быстрее и более равномерно по объему по сравнению с обычным нагревом в печи. Очевидным достоинством РИПС является сокращение числа стадий технологического процесса, что в принципе позволяет получать более чистые материалы. Для получения материалов с помощью РИПС смеси порошков элементарных металлов синтез необходимого соединения может происходить как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), когда в смеси порошков инициируется экзотермический химический процесс типа горения, приводящий к образованию соединения.

Следующим этапом в работе после спекания является проверка пористости, которая происходит путем измерения массы спекенного объемного образца на воздухе и в дистиллированной воде с последующим определением их объема и плотности.

Плотность образцов вычисляется по формуле:

$$d = \frac{m}{V}, \quad (2.1)$$

где  $m$  – масса образца с открытыми порами, г;

$V$  – объем образца, см<sup>3</sup>.

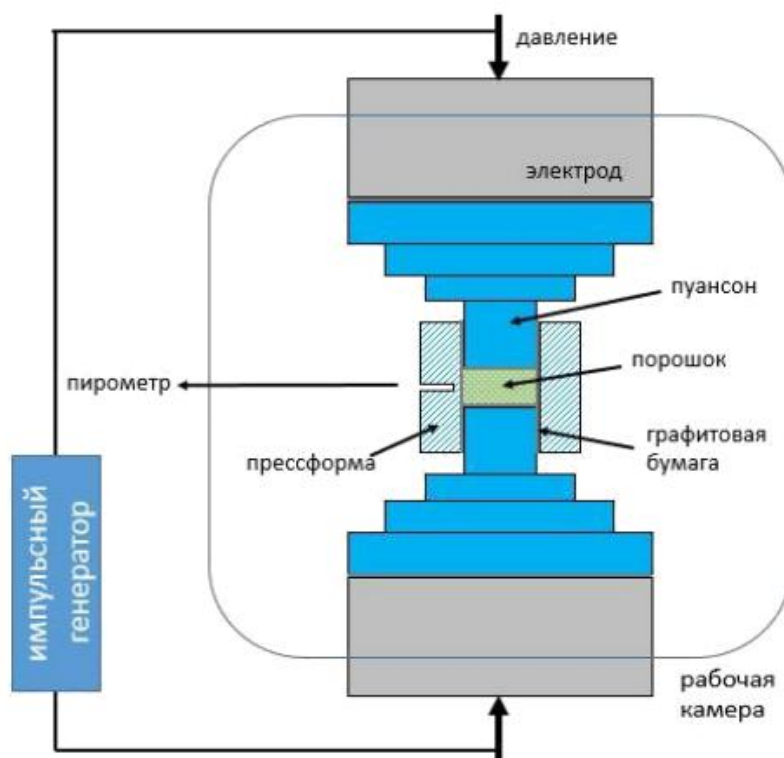


Рисунок 2.4 – Конструктивная схема установки ИПС

Объем образца вычисляется по формуле:

$$V = \frac{m_a - m_в}{d_в}, \quad (2.2)$$

где  $m_a$  – масса образца с закрытыми порами на воздухе, г;

$m_в$  – масса образца с закрытыми порами в воде, г;

$d_в$  – плотность воды, г/см<sup>3</sup>.

Относительную плотность образца можно вычислить по формуле:

$$D = \frac{d}{d_k} 100\% \quad (2.3)$$

где  $d$  – плотность образца, рассчитанная по формуле 2.1, г/см<sup>3</sup>;

$d_k$  – теоретическая плотность компактного материала заданного состава, г/см<sup>3</sup>.

Теоретическую плотность объемного материала  $\rho_k$  можно рассчитать по формуле:

$$d_k = \frac{1}{\frac{m_A}{d_A} + \frac{m_B}{d_B}} \quad (2.4)$$

где  $m_A$  и  $m_B$  – массовые доли компонентов, %;

$d_A$  и  $d_B$  – плотности компонентов, г/см<sup>3</sup>.

## 2.6 Структурные исследования

Данные порошковой рентгеновской дифракции были получены с помощью дифрактометра "ДРОН-3" (ИЦ "Буревестник", Россия) с излучением Cu-K $\alpha$ . Дифрактометр ДРОН-3, представленный на рисунке 2.5, предназначен для выполнения широкого круга рентгеноструктурных исследований монокристаллов и поликристаллов различных материалов. Применение специальных приставок делает возможным проведение исследований с охватом области углов, начиная с 12 минут; в температурных интервалах от +20 до +2000 °С и от +20 до –180 °С. Основными частями дифрактометра ДРОН-3 являются: собственно рентгеновский аппарат, гониометрический блок, блок автоматического управления, электронно-вычислительное устройство, устройство вывода информации.

Для проведения рентгенографических работ исследуемое вещество (0,5 – 0,05 г) истирается в пудру и наносится на специальные держатели. Отдельное зерно размером 0,1 – 0,2 мм может исследоваться в камере Гандольфи без растирания. Анализируемый материал не расходуется и может быть использован для дальнейших исследований. Ритвельд анализ в соответствии с шаблонами порошковой дифракции было выполнено с использованием пакета программного обеспечения собственной разработки. Относительная погрешность определения объемных долей фаз, по оценкам, находилась в пределах 5 – 10 %, в то время как неопределенность в параметре кристаллической решетки находилась в диапазоне  $0,0010 \leq a \leq 0,0015$ .



Рисунок 2.5 – Дифрактометр ДРОН-3

Морфология и химический состав порошков, лент и объемных образцов были проанализированы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ; Vega 3 SB, Tescan, Чехия) и энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС; X-act, Oxford Instruments, Великобритания) (рисунок 2.6). На точность анализа ЭДС влияют многие факторы; неопределенность полученных значений фактического содержания компонентов в образцах оценивалась в 10-15 %.

Микроструктурные особенности объемных образцов были также подтверждены методом дифракции обратноотраженных электронов (ЭОРД) с шагом 400 нм с использованием СЭМ-датчика Vega 3 LMN (Tescan, Чехия), оснащенного детектором NordLysMax2 ЭОРД (Oxford Instruments, Великобритания). Данные ЭОРД были обработаны с использованием MTEX toolbox с открытым исходным кодом.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ; JEM2100, JEOL, Япония) (рисунок 2.7). и ЭДС были выполнены с использованием прозрачной фольги, полученной из исследуемых образцов с использованием традиционной ионно-лучевой техники, и материалов с полированной поверхностью. Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM-1400 обладает высокими рабочими характеристиками и высококонтрастной электронной оптикой, а также имеет максимальное ускоряющее напряжение 120 кВ и великолепные функции по получению оцифрованного изображения. Помимо этого, он также расширяемый до аналитической конфигурации и является удобным прибором для применений в исследованиях различных типов образцов, таких как биологические образцы и полимеры, а также идеален для материаловедения.





Рисунок 2.6 – Сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA 3 SB



Рисунок 2.7 – Просвечивающий электронный микроскоп JEM-1400

Рамановская спектроскопия выполнялась на спектрометре Thermo DXR (США) при возбуждении излучением твёрдотельного лазера с длиной волны 532 нм. Для предотвращения деградации образцов измерения проводились при низкой мощности возбуждения и с минимальным временем экспозиции.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС) использовалась для анализа химического состояния поверхности. Измерения проводились на электронном спектрометре *PREVAC EA15* (Польша). В качестве источника первичного излучения применялось рентгеновское излучение Al-K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  эВ, мощность 150 Вт). Во время регистрации спектров давление в аналитической камере не превышало  $5 \times 10^{-9}$  мбар. Калибровка шкалы энергий связи (BE) выполнялась по линиям Ag 3d $_{5/2}$  (368,3 эВ) и Au 4f $_{7/2}$  (84,0 эВ) с использованием эталонных фольг серебра и золота.

## 2.7 Исследование транспортных свойств

Полученные консолидированные образцы во всех сериях разрезали с помощью струнной пилы на диски ( $\varnothing 10 \times 1$  мм<sup>3</sup>) для измерения коэффициента температуропроводности и бруски ( $10 \times 3 \times 1$  мм<sup>3</sup>) для измерения электросопротивления и коэффициента Зеебека. Электрофизические свойства образцов были измерены одновременно с помощью четырехзондового метода на постоянном токе в режиме с коммутацией тока через образец и дифференциального метода на самодельном измерительном устройстве в атмосфере гелия. Измерения на данном приборе проходят три этапа, за первый этап реализуется расчет абсолютного значения коэффициента термоэдс, а за два последующих рассчитывается удельное электросопротивление.

Абсолютный коэффициент термоэдс образцов основан на эффекте Зеебека и определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (2.5)$$

где  $\Delta V$  – разность потенциалов, В;

$\Delta T$  – разность температур на спаях термопар.

На основе измерений напряжений для противоположных направлений тока через образец ( $\Delta I = I_1 - I_2$ ,  $I_1 = +I$ ,  $I_2 = -I$ ) на последующих двух этапах рассчитывается удельное электросопротивление:

$$\rho = \frac{\Delta V}{\Delta I} \frac{0,1S}{l}, \quad (2.6)$$

где  $S$  – размер поперечного сечения образца, мм<sup>2</sup>;

$l$  – расстояние между контактами, мм.

Кроме того, электрофизические свойства образцов были измерены на лабораторной установке в ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Россия) и на ZEM-2 в Национальном институте материаловедения (Цукуба, Япония).[212] Электрофизические свойства образцов измерялись циклами с нагревом и охлаждением, что показало высокую воспроизводимость данных.

Общая теплопроводность рассчитывается на основе измерений коэффициента температуропроводности,  $a$ , удельной теплоемкости,  $C_p$ , и плотности,  $d$ :

$$\kappa = a C_p d. \quad (2.7)$$

Удельная теплоемкость образцов рассчитывалась с использованием модели Дебая.

Коэффициент температуропроводности был измерен методом лазерной вспышки на приборе HyperFlash LFA 467 (Netzsch, Германия) в непрерывном потоке аргона. Для определения температуропроводности использовался метод вспышки, который основан на том, что фронтальная сторона плоскопараллельного образца твердого тела нагревается коротким световым импульсом, после чего возникает повышение температуры на задней поверхности образца, которое измеряется с помощью инфракрасного детектора. Анализируя полученное изменение температуры во времени, может быть определена температуропроводность  $a$  и удельная теплоемкость  $C_p$ . При адиабатических условиях температуропроводность вычисляют по формуле:

$$a = \frac{0,1388 \cdot l^2}{t_{0,5}}, \quad (2.8)$$

где  $l$  – толщина образца, мм;

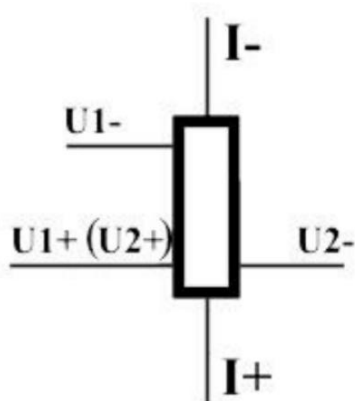
$t_{0,5}$  – время достижения 50 % значения от максимальной температуры, с.

Теплопроводность решетки,  $\kappa_{lat}$ , была получена путем вычитания электронного вклада,  $\kappa_{el}$ , из общей теплопроводности. Электронная теплопроводность была оценена с использованием закона Видемана–Франца:  $\kappa_{el} = LT\sigma$ , где  $L$  - число Лоренца. Число Лоренца

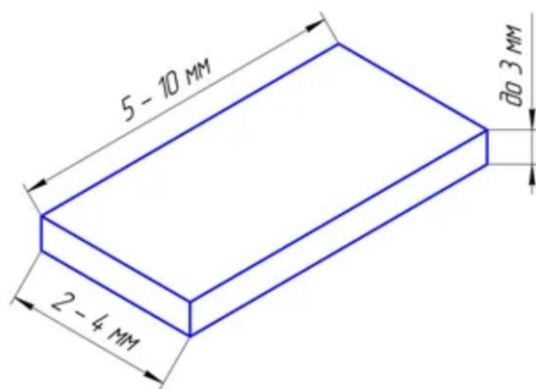
было оценено как функция температуры по экспериментальным значениям коэффициента Зеебека в рамках модели эффективной массы.

Постоянная Холла была измерена при 290 К двумя различными методами с использованием лабораторной системы (Cryotel, Россия). Для обоих методов использовались пять медных контактов и сила тока 10 мА (рисунок 2.8а). Образец должен быть в форме параллелепипеда с размерами в пределах представленных на рисунке 2.8б. В первом случае образец был выровнен перпендикулярно магнитному полю,  $H$ , и удельное сопротивление  $\rho$ , наряду с удельным сопротивлением Холла  $\rho_H$ , было измерено в диапазоне магнитного поля  $\pm 8$  Тл. Постоянную Холла определяли по наклону полученной зависимости удельного сопротивления Холла  $\rho_H(H)$  от поля.

Другой подход был реализован с помощью так называемого метода ступенчатого вращения в фиксированном магнитном поле с напряженностью 1 Тл. Постоянная Холла была рассчитана по угловой зависимости удельного сопротивления Холла  $\rho_H(\varphi)$  при приложении магнитного поля перпендикулярно оси вращения. Данные  $\rho_H(\varphi)$  были получены путем изменения угла между нормалью к плоскости образца  $n$  и магнитным полем  $H$  в результате изменения скалярного произведения  $(n, H)$ , которое, в свою очередь, модулирует сигнал Холла, используя гармонический простой синусоидальный закон  $\rho_H(\varphi) = \rho_{H0} + \rho_{H1} \sin(\varphi - \varphi_0)$ , где  $\rho_{H0}$  - постоянная величина смещения, а  $\rho_{H1}$  - основная составляющая сигнала Холла. Амплитуда гармонического члена  $\rho_{H1}$  была использована для вычисления коэффициента Холла  $R_H = \rho_{H1}/H$ . Конечное значение  $R_H$  было рассчитано как среднее значение по результатам обоих измерений двумя методами. Концентрация носителей Холла,  $n_H$ , и подвижность носителей Холла,  $\mu_H$ , были рассчитаны в соответствии со следующими уравнениями:  $n_H = 1/eR_H$  и  $\mu_H = \sigma R_H$  соответственно. Точность измерения Холла была в пределах 5 %.



(а)



(б)

Рисунок 2.8 – (а) Принципиальная схема установки образца и (б) форма образца для измерения

## ГЛАВА 3. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ : РОЛЬ ВКЛЮЧЕНИЙ $\text{InSb}$ , ЗАВЫШЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ $\text{Sb}$ И УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ

### 3.1 Введение

За последнее десятилетие был достигнут значительный прогресс в отношении скуттерудитов как  $p$ -, так и  $n$ -типа. Наиболее заметное улучшение термоэлектрических характеристик было достигнуто в мультizaполненных скуттерудитах с элементами различной массы и размера в месте расположения раттлеров (в пустоте), рассеивающими фононы в широком диапазоне энергий и, таким образом, приводящими к еще большему снижению теплопроводности. Таким образом, для многих скуттерудитов был получен  $zT$ , превышающий единицу [3,5,6,16,197]. Среди различных видов заполненных скуттерудитов большое внимание уделялось заполненным скуттерудитам, в которых может быть реализован еще один дополнительный механизм снижения теплопроводности решетки для достижения  $zT > 1$  [10,203,204,206–208]. Первоначально в атомах при переходе в зону заполнения, теплопроводность решетки значительно снижается наряду с заметным увеличением электропроводности. Однако, при превышении предела растворимости (максимального уровня заполнения ячейки)  $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  ( $0,16 \leq x_{\max} \leq 0,27$ ) [10,81,203–205], включения вторичной фазы  $\text{InSb}$  образуются преимущественно на границах зерен основной фазы скуттерудита [9,81,206–209]. Это приводит к еще более выраженному снижению теплопроводности решетки и удельного электрического сопротивления (так называемый композиционный эффект) [213]. Оба механизма обеспечивают превосходную термоэлектрическую производительность заполненных скуттерудитов и  $zT$ , равную 1,4–1,5 при 700 К [12,207]. Однако, образование осадков  $\text{InSb}$ , очевидно, приводит к дефициту  $\text{Sb}$  в скуттерудитной фазе и, следовательно, к образованию примесной фазы  $\text{CoSb}_2$ , что обычно приводит к снижению транспортных свойств материала [81,203,206,214]. Более того, само содержание  $\text{Sb}$  играет важную роль в термоэлектрических свойствах  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  скуттерудита [215]. Таким образом, компенсация потерь  $\text{Sb}$  имеет решающее значение для сохранения большого количества  $\text{InSb}$ , осаждающихся вместе с чистой фазой в заполненной скуттерудитовой матрице [81,207]. Помимо осцилляции раттлеров, скуттерудиты демонстрируют сильную взаимосвязь между структурой и свойствами. Таким образом, использование различных способов изготовления позволяет создавать пористую архитектуру [208,216], иерархическую структуру [199] или наноструктурированные массивы [12,198] которые также могут способствовать улучшению транспортных свойств

скуттерудитов. Более того, такие методы обработки, как измельчение в шаровой мельнице или спиннингование, которые, как сообщается, важны для снижения теплопроводности кристаллической решетки за счет рассеяния фононов на границах зерен, также могут влиять на распределение выделений вторичной фазы, образующихся на месте, и, следовательно, на технические характеристики материала [11,118,217].

Чтобы выявить объективное влияние условий обработки, включений InSb и их распределения на транспортные свойства однозаполненных скуттерудитов, подготовлены три набора объемных образцов с номинальным составом  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ . Благодаря преобладанию Sb над стехиометрией удалось получить образцы с минимально возможным содержанием фазы  $\text{CoSb}_2$ . В то же время использование различных методов пробоподготовки и условий обработки позволило получить образцы не только с различной микроструктурой, но и с различным распределением выделений InSb и/или пористой структурой. В образцах, полученных методом спиннингования, были обнаружены включения InSb не только на границах зерен, но и в самих зернах, что привело к резкому снижению теплопроводности и высокому значению  $zT$ , близкому к наилучшему значению, о котором сообщалось для индий-заполненных скуттерудитов.

### 3.2 Получение образцов

Слиток с номинальным составом  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$  был изготовлен обычным методом индукционной плавки из элементарного In (99,9 %, куски), Co (99,95 %, куски) и Sb (99,9995 %, куски), как сообщалось ранее [207]. Сырье взвешивали в соответствии с требуемой стехиометрией и расплавляли в тигле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в течение 2 минут с последующей закалкой в медной форме цилиндрической формы. Для того чтобы компенсировать потерю Sb во время индукционной плавки и образование осадков InSb, перед плавлением в композицию добавляли избыток Sb  $\approx 10$  масс.%. Полученный слиток разрезали на несколько частей и половину из них дополнительно отжигали при температуре 973 К в течение 5 часов.

Два слитка (один отожженный и один не отожженный) были измельчены шариками с использованием планетарной микромельницы Pulverisette 7 (Fritsch, Германия) с шариками из нержавеющей стали (диаметром 10 мм и соотношением порошка к шарикам 1:5) и банок (объемом 45 мл) при 400 об/мин в течение 60 мин. Объемные образцы были приготовлены из полученных порошков методом искрового плазменного спекания с использованием универсального термомеханического тренажера Gleeble 3800 (Dynamic Systems Inc., США). Порошки помещали в цилиндрическую графитовую матрицу диаметром 10 мм, которую помещали в камеру и вакуумировали до высокого вакуума.

Затем через верхний и нижний поршни прикладывали одноосное давление. Образцы сжимали при комнатной температуре в течение 1 мин, а затем давление повышали до 50 МПа. Затем температуру образцов постепенно повышали до 903 К со скоростью нагрева  $50 \text{ K мин}^{-1}$ . После выдержки в течение 10 мин давление снижали до 10 МПа и образцы свободно охлаждали до комнатной температуры. Спрессованные образцы цилиндрической формы имели размеры  $\varnothing 10 \text{ мм}$  и высоту  $\approx 12 \text{ мм}$ . После SPS образцы отжигали при 773 К в течение 10 ч в вакуумированной кварцевой трубке. Эти два образца были помечены ВМАГ и ВМГ (отожженный после IM и не отожженный после IM) соответственно.

Другой набор образцов был приготовлен из того же порошка (измельченного в шаровой мельнице). Образцы были спечены с использованием системы Dr Sinter-1080 SPS (Fuji-SPS, Япония) с параметрами, точно такими же, как и для первого набора образцов. Эти два образца были отожжены при 873 К в течение 5 ч в вакуумированной кварцевой трубке и помечены как ВМА и ВМ (отожженный после IM и не отожженный после IM) соответственно. Следует отметить, что температура отжига была намеренно выбрана такой, чтобы она была выше температуры плавления фазы InSb, чтобы добиться формирования пористой структуры, как показано в предыдущей работе.

Оставшиеся индуктивно расплавленные слитки (опять же, один отожженный, а другой не отожженный) подвергали спиннингованию расплава (Melt Spinner MSP 10, Edmund Buhler GmbH, Германия). Слитки помещали в кварцевую трубку, расплавляли и впрыскивали под давлением 0,04 МПа аргона высокой чистоты на медный ролик, вращающийся с линейной скоростью  $30 - 40 \text{ мс}^{-1}$ . Образцы были спечены непосредственно из полученных лент с использованием той же машины и параметров, что и для второго набора образцов. Эти два образца были дополнительно отожжены после ИПС при 773 К в течение 10 ч в вакуумированной кварцевой трубке и помечены как МСА и MS (отожженный после IM и не отожженный после IM) соответственно.

### 3.3 Структурные исследования

Непосредственно после индукционной плавкой слиток состоял в основном из Sb, CoSb<sub>2</sub>, CoSb, InSb и небольшого количества фазы CoSb<sub>3</sub> (рисунок 3.1а и таблица 3.1). После отжига образовалась заполненная фаза скуттерудита со вторичной фазой InSb; однако незначительный след фазы Sb все еще оставался в образце. Спиннингование расплава отлитого слитка привело к еще более выраженному разложению и, фактически, образованию трехфазного образца CoSb<sub>2</sub>–CoSb–Sb (рисунок 3.1б). В свою очередь, спиннингование расплава отожженного слитка также привел к разложению фазы CoSb<sub>3</sub> на

CoSb<sub>2</sub>, CoSb и Sb с несколько большим количеством InSb и  $\approx 4$  об. % CoSb<sub>3</sub>, остающегося в образце (рисунок 3.1б и таблица 3.1). Это было вполне ожидаемо из фазовой диаграммы In–Co–Sb, учитывая быстрое затвердевание во время отжига расплава [81]. Таким образом, для всех образцов, за исключением BMAG и BMA, стадию спекания можно рассматривать как так называемую реактивный ИПС, где образование фазы CoSb<sub>3</sub> происходит наряду с процессами уплотнения и роста зерен. Здесь хочется упомянуть, что существует множество сообщений, предполагающих, что ИПС можно использовать не только как стадию уплотнения, но и как стадию химической реакции, которая позволяет получать однофазный материал в объемной форме из предварительного сплава или даже сырья [211,218].

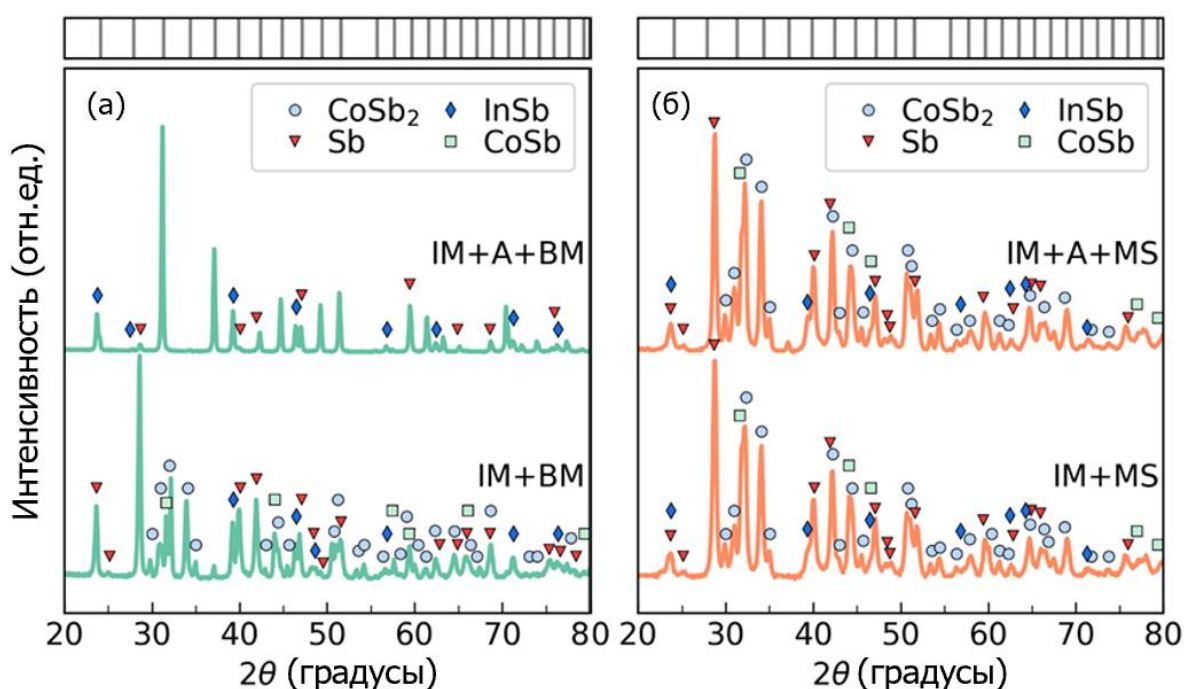


Рисунок 3.1 - Дифрактограммы для образцов с номинальным составом In<sub>1</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12+δ</sub> (а) до искрового плазменного спекания, после индукционной плавки и измельчения (IM + BM), индукционной плавки, отжига и измельчения (IM + A + BM), (б) индукционной плавки и спиннингования (IM + MS), индукционная плавка, отжига и спиннингования (IM + A + MS). Брэгговские отражения для фазы CoSb<sub>3</sub> обозначены галочками в верхней части рисунка. Первый и второй наборы образцов были получены путем спекания порошков, дифрактограммы которых показаны на рисунке (а). Третий набор образцов был изготовлен путем спекания лент, дифрактограммы которых показаны на рисунке (б) [224]

Более того, можно ожидать, что образцы, подвергнутые реакционному способному ИПС, будут иметь иную микроструктуру (обычно гораздо меньший размер зерен) по сравнению с образцами, полученными с помощью обычного ИПС, как будет продемонстрировано позже. Все образцы после спекания и отжига имели относительно высокую плотность и состояли в основном из фазы скуттерудита CoSb<sub>3</sub> со следами вторичной фазы InSb (рисунок 3.2). Параметр элементарной ячейки,  $a$ , был рассчитан



методом Ритвельда по шаблонам ПРФА, показанным на рисунке 3.2 (рисунок 3.3, таблица 3.2). Для всех образцов значение  $a$  оценивается как 0,9050(5) нм, что хорошо согласуется с ранее представленными данными для заполненных скуттерудитов [75,205–207].

Таблица 3.1 - Фазовый состав образцов с номинальным составом  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$  перед искровым плазменным спеканием согласно уточнению рентгеновской дифракционной картины

Фаза	Метод получения							
	IM+BM		IM+A+BM		IM+MS		IM+A+MS	
	Кол-во (об.%)	Пер.р. (нм)	Кол-во (об.%)	Пер.р. (нм)	Кол-во (об.%)	Пер.р. (нм)	Кол-во (об.%)	Пер.р. (нм)
$\text{CoSb}_3$	5,7	$a=0,9042$	80,3	$a=0,9051$	0	-	3,6	$a=0,9050$
$\text{CoSb}_2$	27,8	$a=0,5577$ $b=0,6385$ $c=0,3375$	0	-	40,9	$a=0,5587$ $b=0,6391$ $c=0,3367$	41,7	$a=0,5588$ $b=0,6391$ $c=0,3369$
$\text{CoSb}$	9,5	$a=0,6869$ $c=0,5194$	0	-	15,7	$a=0,3852$ $c=0,5202$	12,3	$a=0,3853$ $c=0,5200$
$\text{InSb}$	14,8	$a=0,6475$	17,2	$a=0,6479$	4,6	$a=0,6466$	5,7	$a=0,6465$
$\text{Sb}$	42,2	$a=0,4296$ $c=1,1298$	2,5	-	38,8	$a=0,4279$ $c=1,1316$	36,7	$a=0,4279$ $c=1,1318$

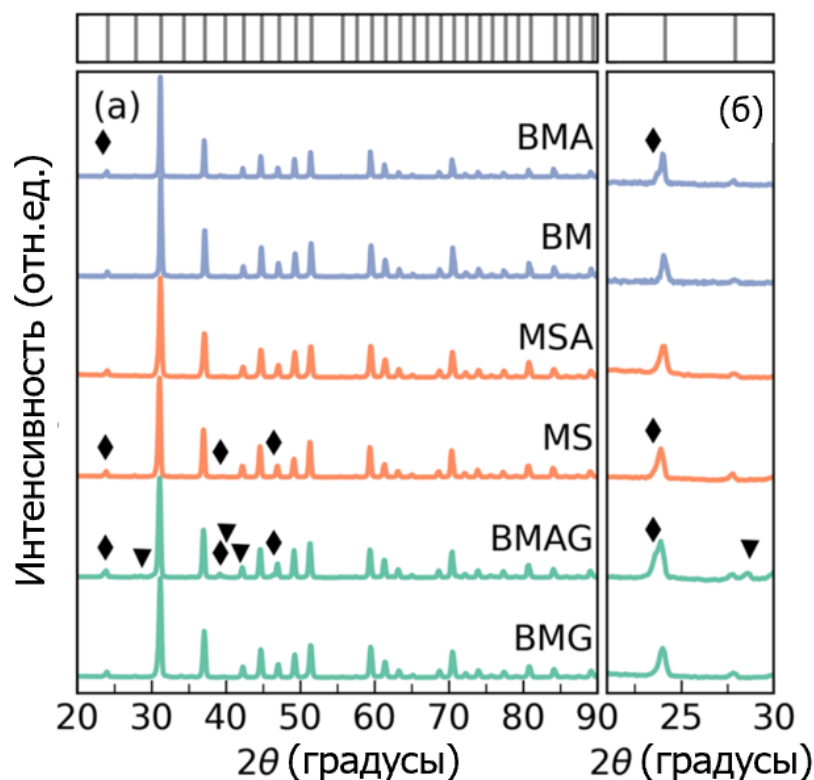


Рисунок 3.2 - (а) Дифрактограммы образцов  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ , полученные различными методами. (б) Увеличенный участок (а) в диапазоне  $2\theta$  от  $21^\circ$  до  $30^\circ$ , где вторичные фазы  $\text{InSb}$  и  $\text{Sb}$  имеют наиболее интенсивные отражения. Вторичные фазы  $\text{Sb}$  и  $\text{InSb}$  обозначены сплошным черным треугольником ( $\blacktriangledown$ ) и ромбом ( $\blacklozenge$ ) соответственно. Брэгговские отражения для  $\text{CoSb}_3$  обозначены линиями в верхней части рисунка [224]

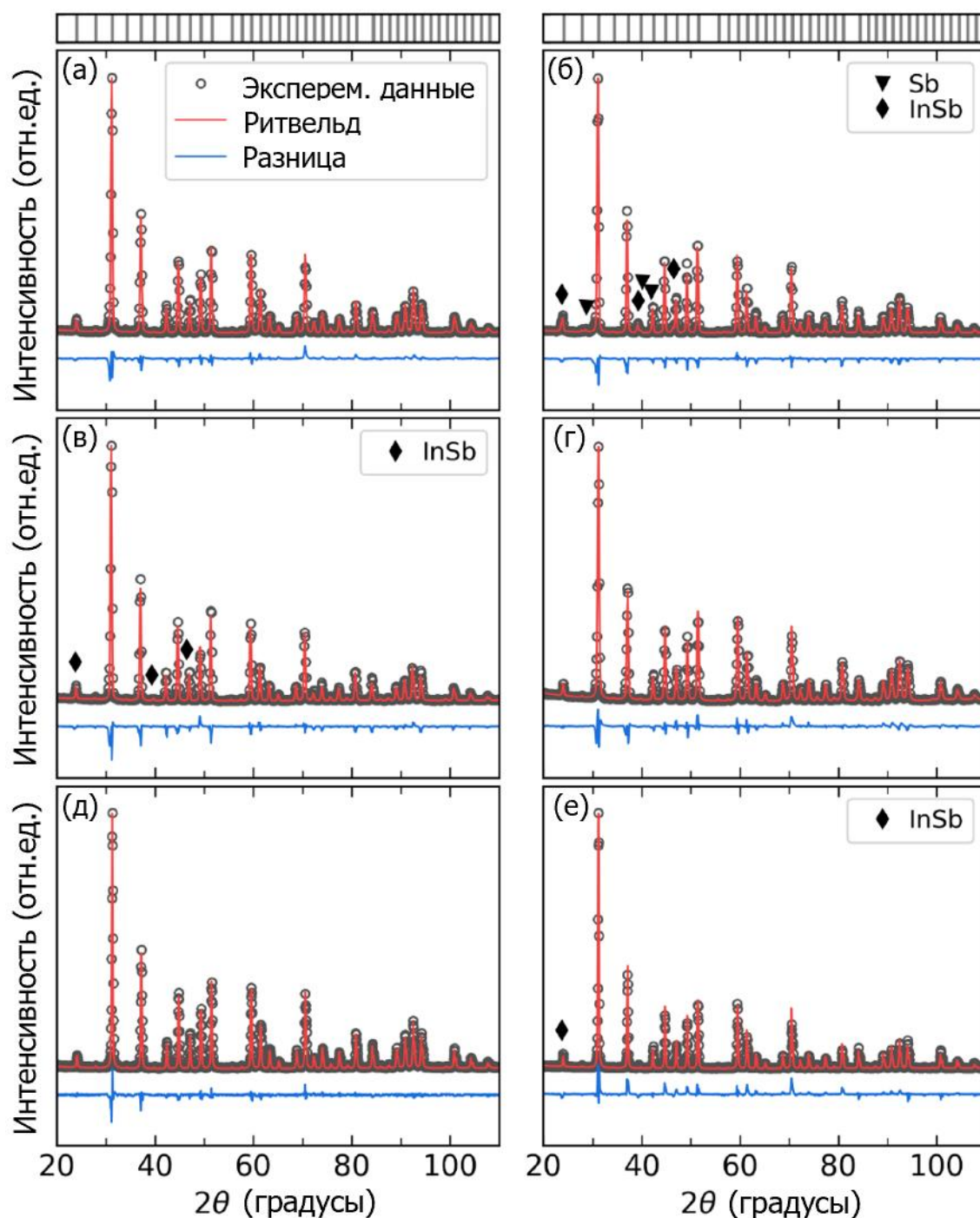


Рисунок 3.3 - Уточнение по методу Ритвельда для образцов: (а) BMG, (б) BMAG, (в) MS, (г) MSA, (д) BM и (е) BMA после искрового плазменного спекания и отжига. Отражения Брэгга для фазы  $\text{CoSb}_3$  обозначены метками в верхней части рисунка [224]

Более того, это значение параметра элементарной ячейки соответствует максимальной доле индия в положении 2а в элементарной ячейке, что также подтверждается анализом ЭДС (таблица 3.3). Как упоминалось ранее, предел внедрения индия в пустоты ( $x_{\text{max}}$ ) структуры  $\text{CoSb}_3$  составляет около  $x_{\text{max}} = 0,22\text{--}0,27$  [10,75,81,204,207]. Для всех образцов этот предел был достигнут, и, таким образом, присутствие фазы InSb было вполне ожидаемым. Стоит отметить, что в пределах предела

рентгеновского обнаружения все полученные образцы не содержат фазы  $\text{CoSb}_2$ , которая обычно ухудшает электрический перенос основной фазы и образуется из-за недостатка Sb в матрице скуттерудита, связанного с образованием включений  $\text{InSb}$  [12,81,206,208,214]. Однако в наших образцах, образование фазы  $\text{CoSb}_2$  подавлялось сверхстехиометрией Sb.

Таблица 3.2 – Коэффициенты достоверности уточненных спектров показаны на рисунке 3.5:  $R$ -коэффициент интенсивности,  $R_p$ ,  $R$ -коэффициент взвешенного профиля,  $R_{wp}$ , ожидаемый  $R$ -коэффициент,  $R_{exp}$ , и степень соответствия,  $GoF$  ( $=R_{wp}/R_{exp}$ )

Код	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$R_{exp}$ (%)	$GoF$
BMG	8,3	11,7	2,5	4,7
BMAG	7,6	10,1	2,8	3,6
MS	9,0	12,6	2,9	4,3
MSA	7,9	10,9	3,3	3,3
BM	9,1	12,0	10,1	1,2
BMA	10,4	14,8	8,0	1,9

Таблица 3.3 - Коды, номинальный и фактический составы (из анализа ЭДС), нормализованные для 4 атомов Co, фазовый состав, параметры кристаллической решетки, размер кристаллов  $D_c$  (из уточнения Ритвельда, показанного на рисунок 3.5), средний размер зерен  $D_g$  (из анализа ЭОРД, показанного на рисунке 3.3) и относительная плотность  $d$  образцов  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ , полученных различными методами

Код	Номинальный состав	Актуальный состав	Фазовый состав (об.%)	$a$ (Å)	$D_c$ (нм)	$D_g$ (мкм)	$d$ (%)
BMG	$\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$	$\text{In}_{0,23}\text{Co}_4\text{Sb}_{12,39}$	100 $\text{CoSb}_3$	9,044	$165 \pm 50$	6,0	97
BMAG		$\text{In}_{0,22}\text{Co}_4\text{Sb}_{12,35}$	94,5 $\text{CoSb}_3$ , 4,3 $\text{InSb}$ , 1,2 Sb	9,048	>500	20,3	98
BM		$\text{In}_{0,22}\text{Co}_4\text{Sb}_{12,40}$	100 $\text{CoSb}_3$	9,050	~300	-	93
BMA		$\text{In}_{0,23}\text{Co}_4\text{Sb}_{12,33}$	100 $\text{CoSb}_3$ + traces of $\text{InSb}$	9,051	>500	-	95
MS		$\text{In}_{0,29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12,43}$	99,3 $\text{CoSb}_3$ , 0,7 $\text{InSb}$	9,050	100-300	9,6	95
MSA		$\text{In}_{0,25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12,46}$	100 $\text{CoSb}_3$	9,050	$120 \pm 40$	10,4	93

Еще один момент, который нужно отметить, заключается в том, что в образцах MS и MSA содержание индия в матрице скуттерудита несколько выше. Одной из возможных причин этого является несколько более низкое соотношение Co/Sb серии MS по сравнению с соотношением серии BM, которое определяет предел растворимости In в скуттерудите в соответствии с данными о фазовых равновесиях In–Co–Sb [205,207]. Другая возможная причина заключается в том, что микроструктура, сформировавшаяся во время спиннингования (малый размер зерен, большое количество субзерен) может в некоторой степени ускорить диффузию In внутри фазы скуттерудита.

Все образцы имели различную микроструктуру (рисунки 3.4, 3.5, таблица 3.4), что в основном объясняется различными условиями обработки, использованными для их изготовления. Образец BMG имел плотную микроструктуру без пустот и относительно однородный размер зерен (рисунки 3.4а и 3.5а) со средним размером зерен 6 мкм (таблица 3.4). Кроме того, зерна в образце BMG значительно мельче, чем в отожженном образце BMAG, полученного индукционной плавкой (рисунки 3.4б и 3.5б). Такой малый размер зерен для образца BM был обусловлен отсутствием отжига перед индукционным плавлением и реакционным спеканием, во время которых у зерен не было достаточно времени для роста. Аналогичная микроструктура уже была обнаружена у заполненных скуттерудитов, полученных путем длительного или высокоэнергетического измельчения шариков с последующим горячим прессованием [6,12].

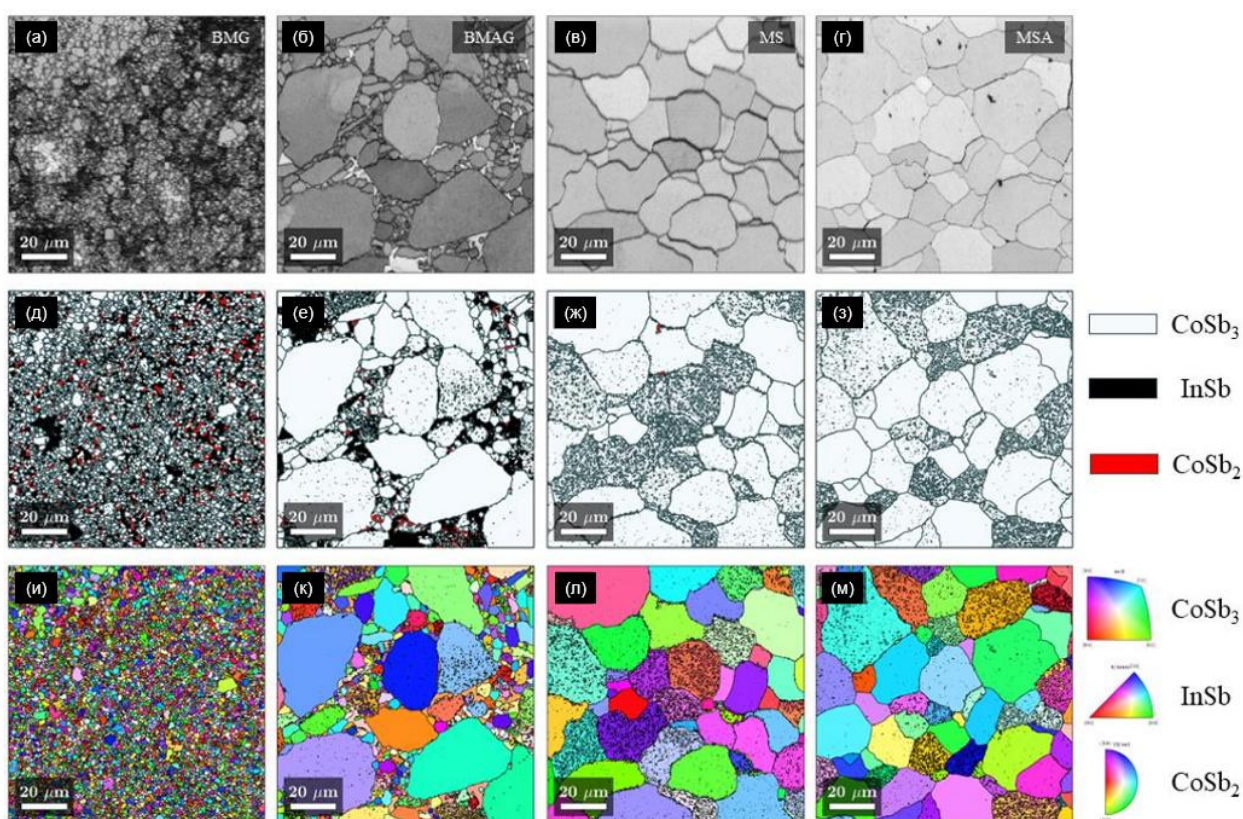


Рисунок 3.4 – Микроструктуры ЭОРД образцов  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ , полученных различными методами: (а – г) изображения с полосовым контрастом; (д – з) изображения с фазовым контрастом  $\text{CoSb}_3$  бледно-голубого цвета,  $\text{InSb}$  черного и  $\text{CoSb}_2$  красного цвета; (и - м) изображения с ориентационным контрастом для BMG (а, д, и), образцы BMAG (б, е, к), MS (в, ж, л) и MSA (г, з, м) соответственно [224]

Образец BMAG, в свою очередь, имеет средний размер зерен  $\approx 20$  мкм (таблица 3.4) и неоднородное распределение зерен по размерам, как с мелкими зернами ( $< 1$  мкм), так и с крупными зернами размером 10-30 мкм, что также соответствует результатам, полученным для скуттерудитов обычными методами [3,6]. Микроструктура и средний размер зерен



образцов ВМ и ВМА аналогичны образцам BMG и BMAG, соответственно. Однако, поскольку высокотемпературный отжиг проводился непосредственно перед ИПС, в обоих образцах наблюдалось большое количество пор и пустот (рисунки 3.5в и 3.5г).

Таблица 3.4 – Рассчитанные на основе данных ЭОРД средний размер зерна  $D_g$  и длина границ зерен GB для образцов  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ , полученных различными методами

Свойства	Код образца			
	BMG	BMAG	MS	MSA
Средний размер зерна $D_g$ (мкм)	6,0	20,3	9,6	10,4
Длина границ зерен GB (мкм)	23738	8401	9452	8956

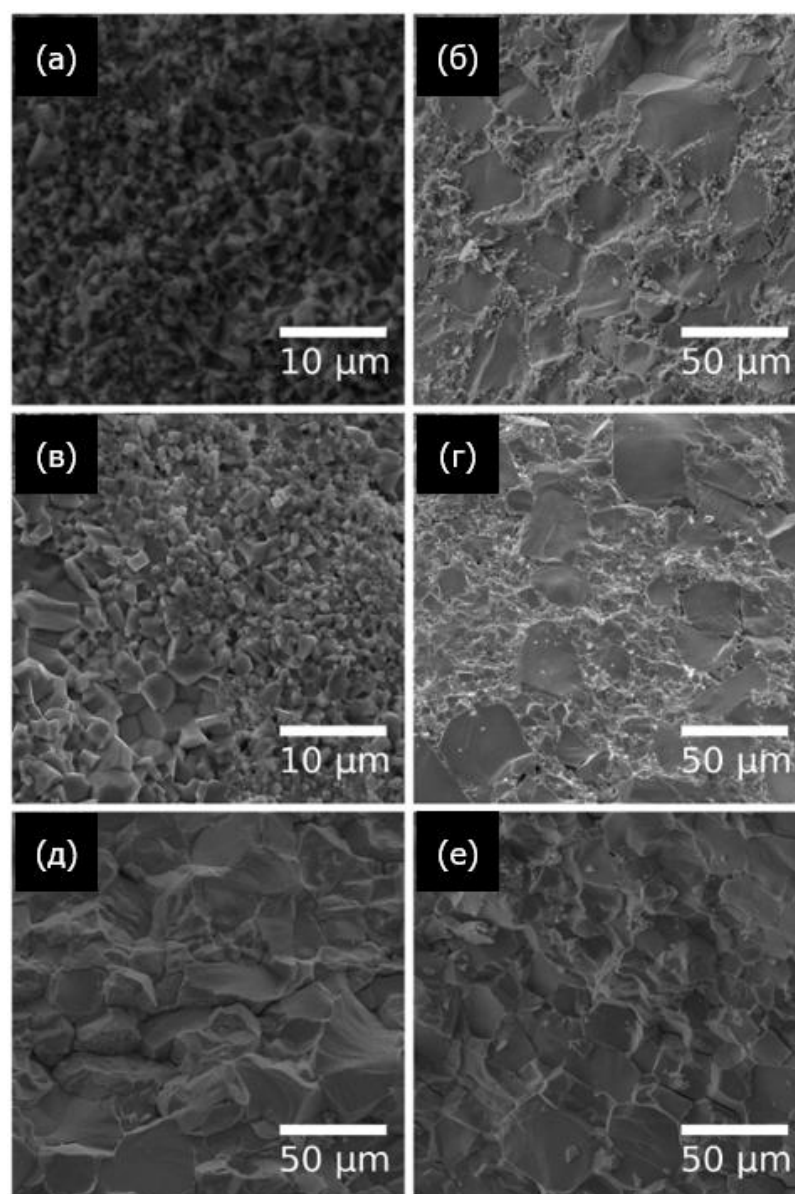


Рисунок 3.5 – СЭМ-изображения поверхностей излома образцов (a) BMG, (b) BMAG, (c) ВМ, (d) ВМА, (e) MS и (f) MSA после искрового плазменного спекания и отжига [224]

С другой стороны, микроструктура серии MS несколько иная, с плотно уложенными бесформенными зёрнами среднего размера  $\approx 10$  мкм (таблица 3.4), независимо от того,

использовался ли для изготовления отоженный или не отоженный слиток (3.5д, е, 3.4в и г). Этого вполне можно было ожидать, учитывая, что для серии ВМ разница в фазовом составе перед спеканием разительна, в то время как для серии MS в обоих случаях фазовый состав перед спеканием практически одинаков и представляет собой набор из нескольких фаз (рисунок 3.1). Однако более важным является то, что условия обработки влияют не только на микроструктуру скуттерудита, но и на форму и распределение включений InSb, которые играют важную роль в электрическом/тепловом переносе, о чем будет рассказано ниже.

Чтобы оценить и сравнить распределение осадков InSb в различных образцах, были проведены тщательные исследования СЭМ/ЭДС и ПЭМ. Важно отметить, что изображения СЭМ, представленные на рисунок 3.6 были сделаны в так называемом режиме контраста с каналированием электронов [219], который позволяет видеть зерна различной ориентации. Другими словами, различные цвета зерен на рисунок 3.6 представляют различную ориентацию зерен, а не разные фазы, как можно было бы ожидать от изображений СЭМ в обычном режиме обратного рассеяния электронов. Таким образом, такой анализ позволил нам установить, что для образца ВМГ включения InSb охватывают группы плотно уложенных зерен основной фазы скуттерудита, как показано на рисунке 3.6а (рисунки 3.4а и 3.7). В то же время в образце ВМАГ фаза InSb обволакивает зерна основной фазы скуттерудита, что также наблюдалось во многих предыдущих исследованиях заполненных скуттерудитов (рисунки 3.6б, 3.4б и 3.8) [81,206,209].

ПЭМ-анализ показал, что некоторое количество индия было окислено и вместе с осадками InSb на границах зерен также находится незначительное количество оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  (рисунки 3.6в, 3.9а, б). По всем аспектам, относящимся к размеру зерен, форме и распределению включений InSb, образцы ВМ и ВМА соответствуют образцам ВМГ и ВМАГ соответственно, только с одним дополнением, которое представляет собой значительное количество пор (рисунки 3.10 и 3.11). Для серии MS распределение включений InSb совершенно иное (рисунки 3.6г – е). Прежде всего, важно отметить, что фаза InSb не обволакивает зерна, а располагается вдоль их границ в виде небольших точечных включений (рисунки 3.6г и д, 3.12, 3.13). Это может быть связано со значительно более высокой скоростью затвердевания во время отжима расплава по сравнению с индукционной плавкой [209]. Более того, некоторые точечные включения расположены не только на границах зерен, но и в теле зерен. Судя по наблюдениям, СЭМ и ПЭМ, это, скорее всего, результат миграции границ зерен во время спекания образцов (рисунки 3.6д и е). Насколько нам известно, образование этих точечных включений на границах зерен, а также

в телах зерен характерно для скуттерудитов, изготовленных методом формования из расплава [118,217].

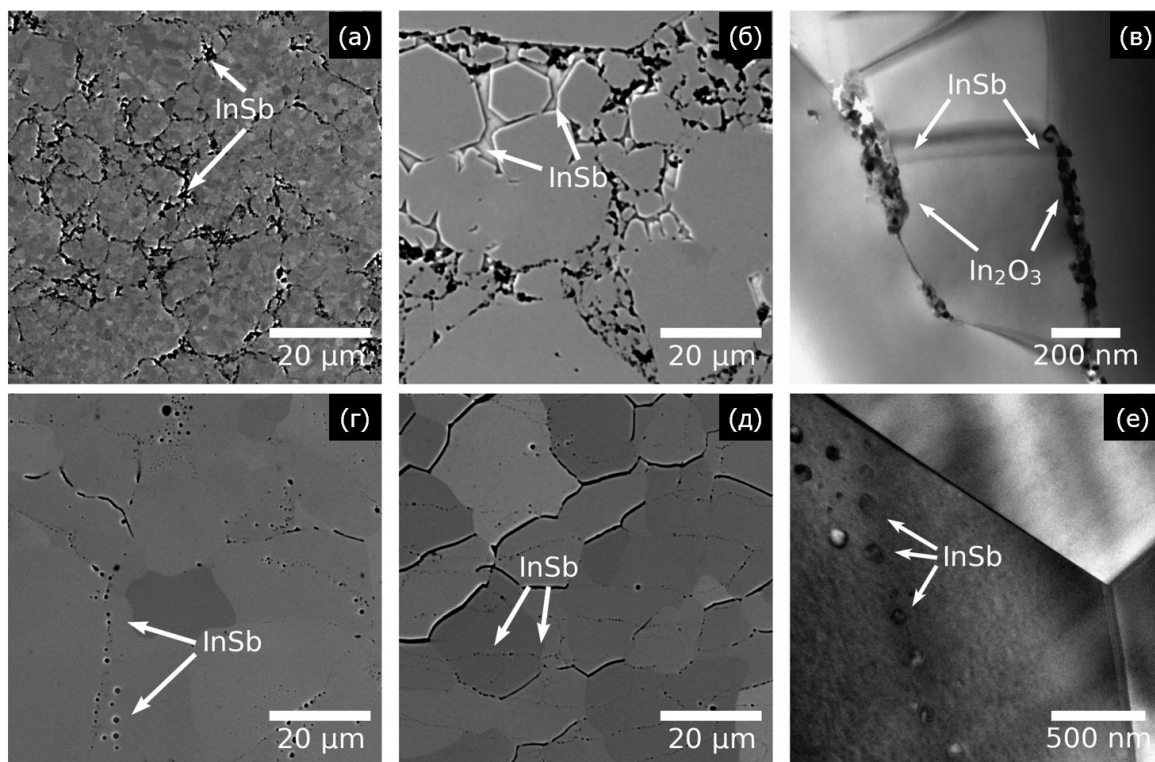


Рисунок 3.6 - СЭМ-микрофотографии полированных поверхностей образцов (a) BMG, (b) BMAG, (d) MS и (e) MSA в режиме контрастирования с использованием электронного канала. ПЭМ-изображения образцов (c) BMAG и (f) MSA [224]

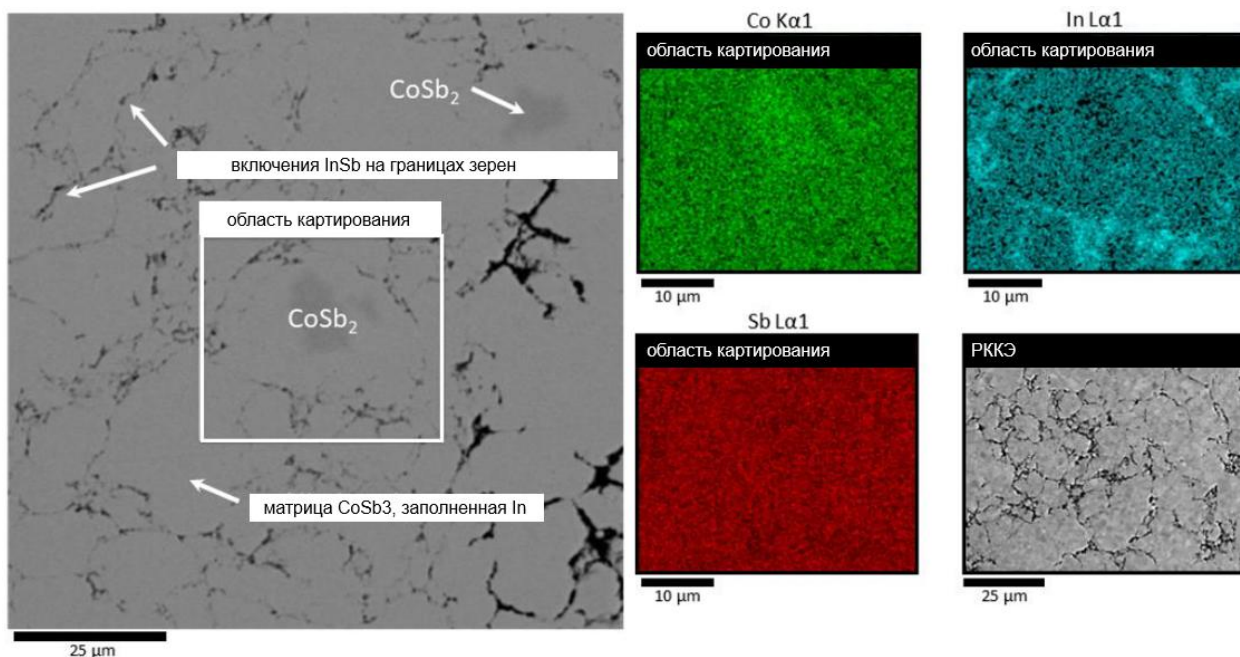


Рисунок 3.7 – СЭМ-изображение полированной поверхности образца BMG и соответствующие карты ЭДС области, обозначенной белым прямоугольником. В правом нижнем углу также показана СЭМ-микрофотография в РККЭ [224]

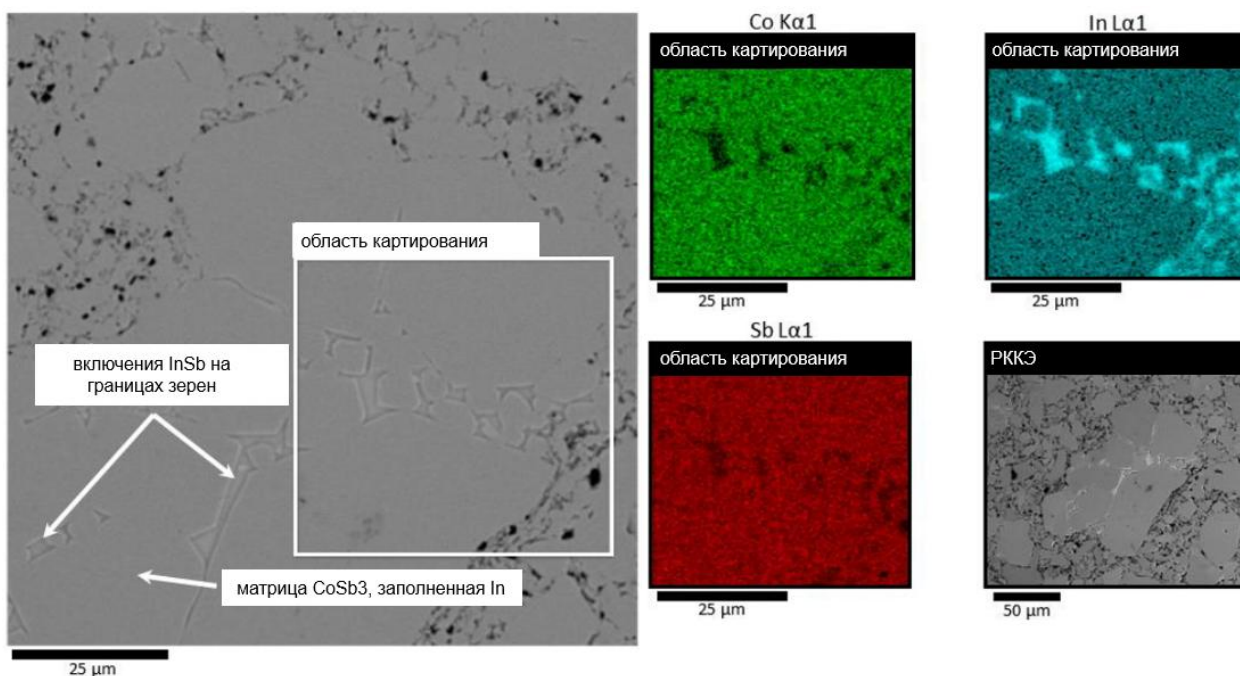


Рисунок 3.8 – СЭМ-изображение полированной поверхности образца ВМАГ и соответствующие карты ЭДС области, обозначенной белым прямоугольником. В правом нижнем углу также показана СЭМ-микрофотография в РККЭ [224]

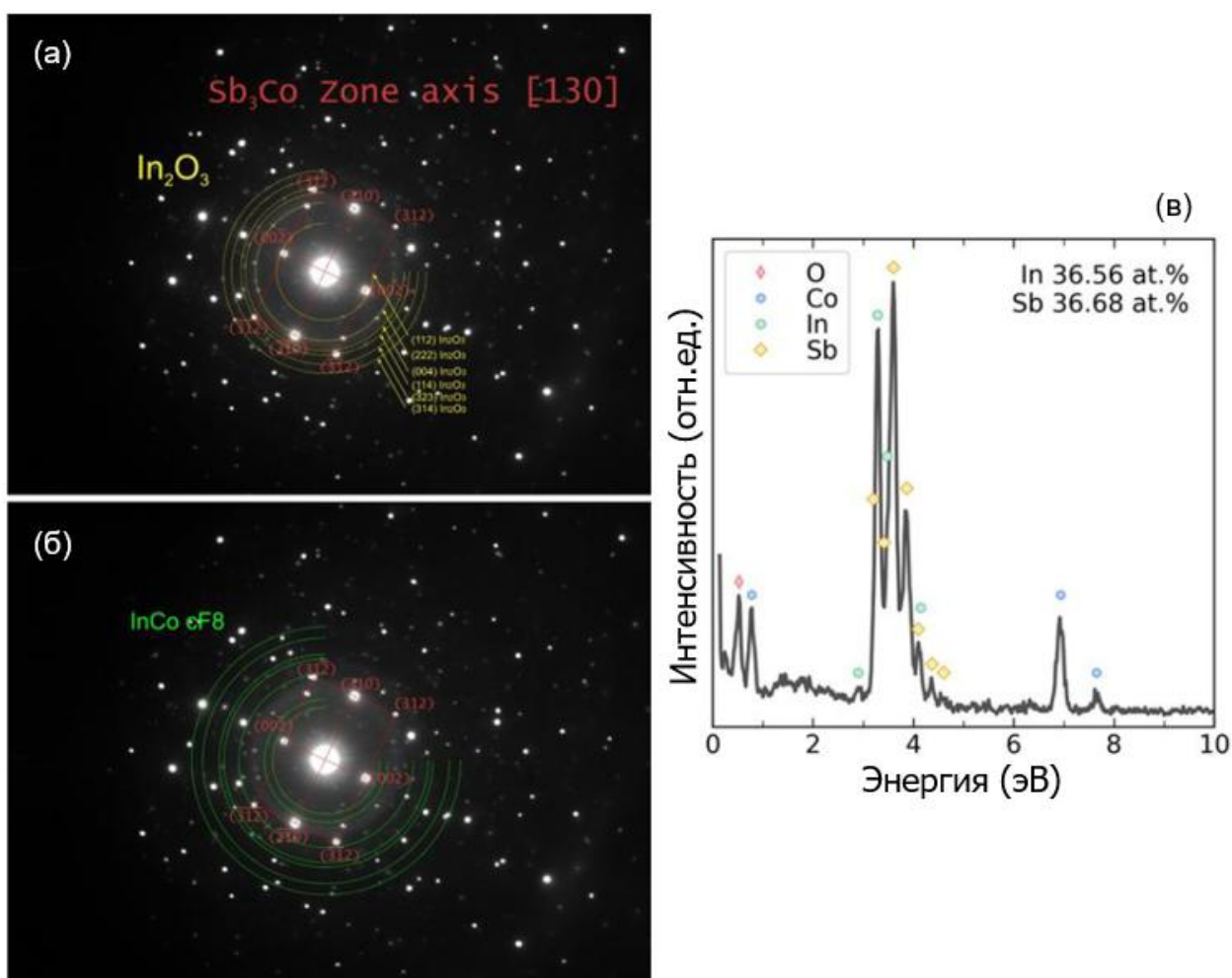


Рисунок 3.9 – (а, б) Индексированные электронограммы для включений, представленных на рис. 3.6в, и (с) типичный ЭДС-спектр включений, показанных на рис. 3.6е [224]



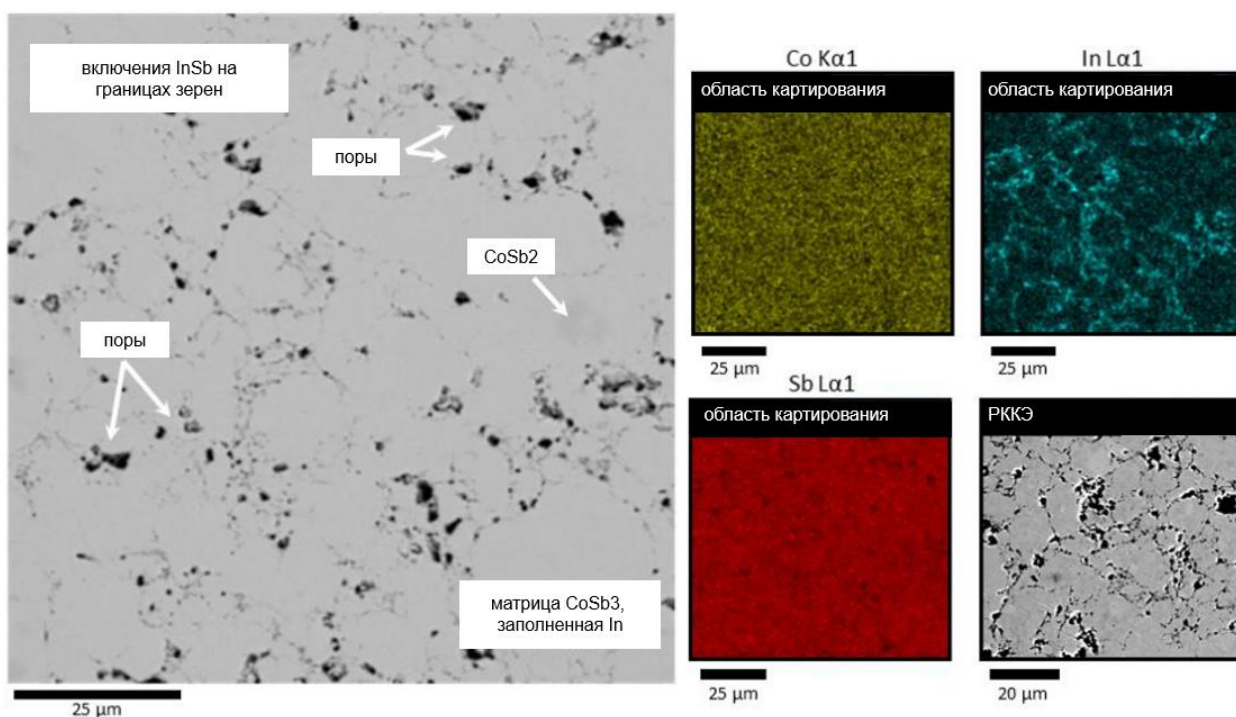


Рисунок 3.10 – СЭМ-изображение полированной поверхности образца ВМ и соответствующие карты ЭДС области. В правом нижнем углу также показана СЭМ-микрофотография в РККЭ [224]

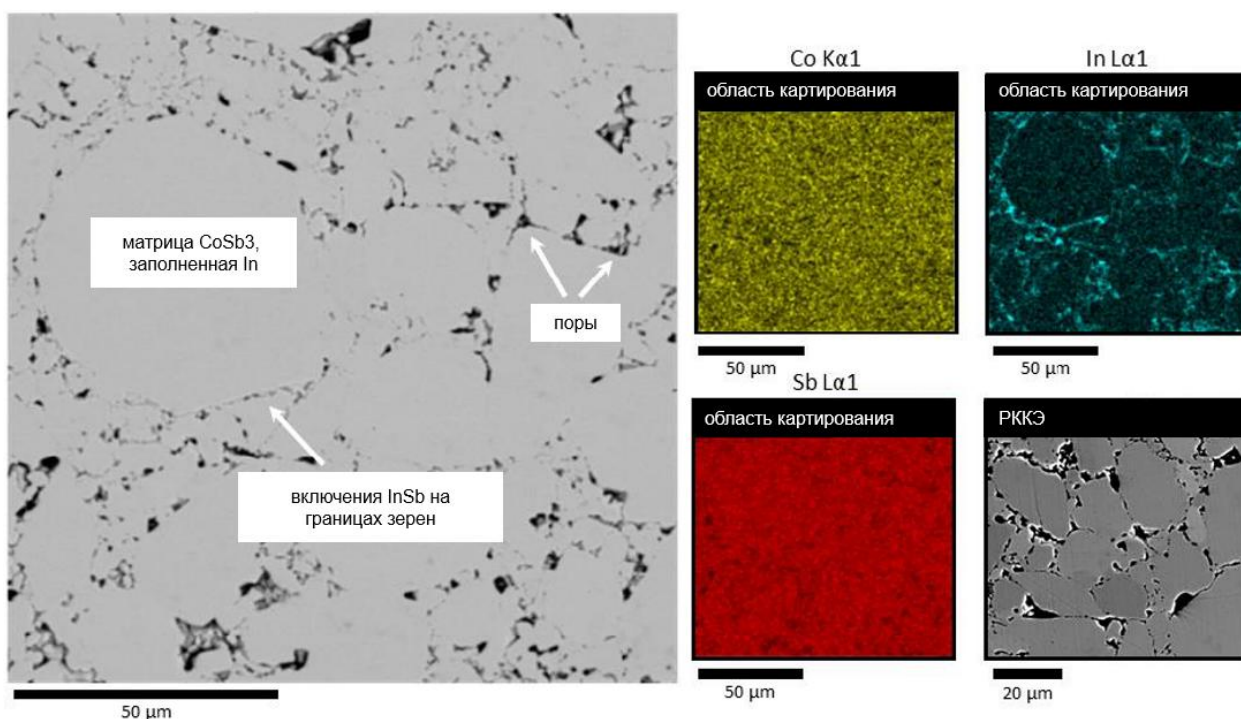


Рисунок 3.11 – СЭМ-изображение полированной поверхности образца ВМА и соответствующие карты ЭДС области. В правом нижнем углу также показана СЭМ-микрофотография в РККЭ [224]

Также хочется отметить, что анализ ЭДС показал, что во всех образцах, за исключением ВМА/ВМАГ, небольшое количество фазы  $\text{CoSb}_2$  все еще сохраняется (рисунки 3.7 – 3.13), несмотря на сверхстехиометрию Sb, но это количество значительно

ниже, чем наблюдаемое в других исследованиях. Все обсуждаемые особенности микроструктур образцов, несомненно, повлияют на перенос электронов и фононов главным образом за счет рассеяния носителей заряда и фононов в различных центрах рассеяния (границы зерен, поры, включения, вторичные фазы и дребезжание в пустоте), как будет рассмотрено ниже.

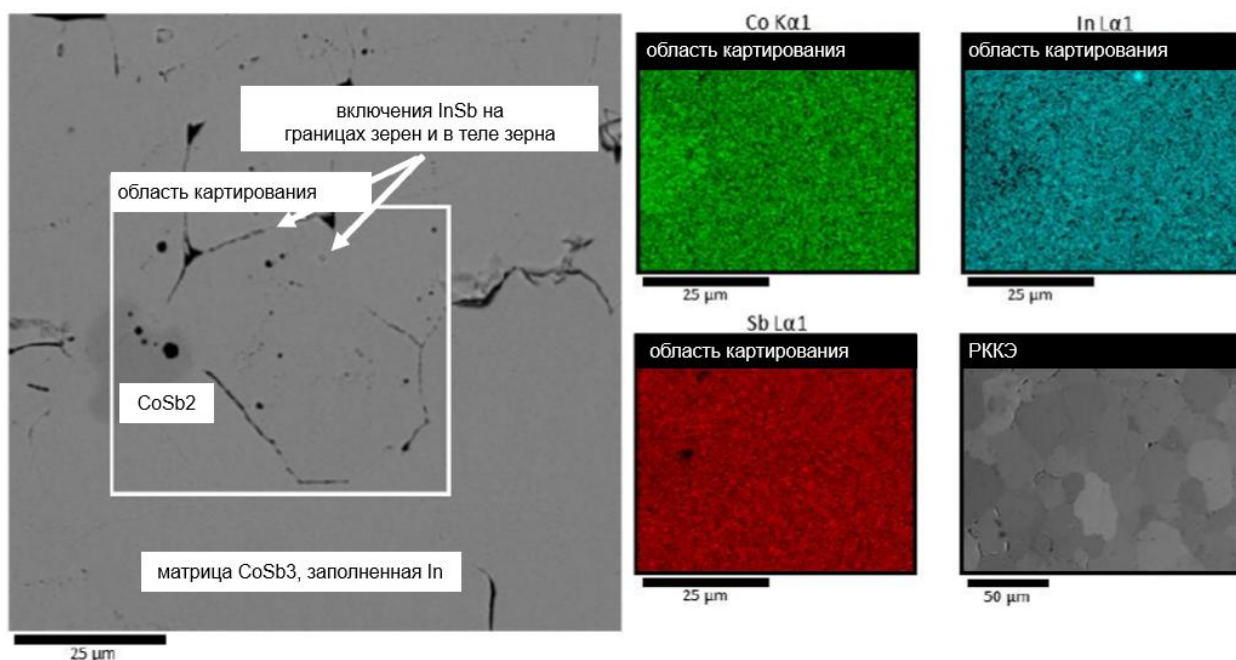


Рисунок 3.12 – СЭМ-изображение полированной поверхности образца MS и соответствующие карты ЭДС области, обозначенной белым прямоугольником. В правом нижнем углу также показана СЭМ-микрофотография в РККЭ [224]

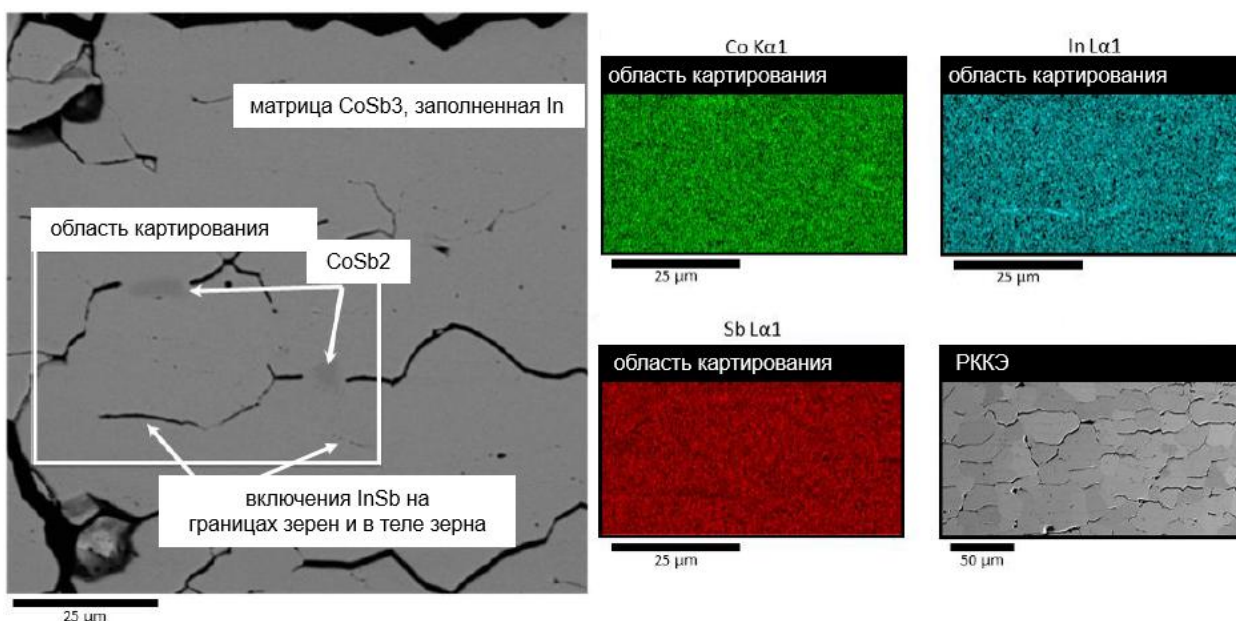


Рисунок 3.13 – СЭМ-изображение полированной поверхности образца MSA и соответствующие карты ЭДС области, обозначенной белым прямоугольником. В правом нижнем углу также показана СЭМ-микрофотография в РККЭ [224]

### 3.4 Транспортные свойства

Электропроводность всех образцов проявляла металлоподобное поведение во всем измеренном диапазоне температур, как и ожидалось для сильно легированных полупроводников (рисунок 3.14а). Однако абсолютные значения довольно заметно варьировались в зависимости от способа приготовления. Таким образом, самая высокая электропроводность при комнатной температуре ( $1100 - 1200 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) была достигнута для образцов MS и MSA, в то время как образцы BMA и BMAG демонстрировали более низкие значения – около  $1000 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . В свою очередь, образцы BMG и BM продемонстрировали еще более низкие значения между  $600$  и  $800 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Тем не менее, все эти значения находятся в диапазоне от  $600$  до  $1200 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , что соответствует самому высокому уровню заполнения пустот скуттерудита (рисунок 3.15а).

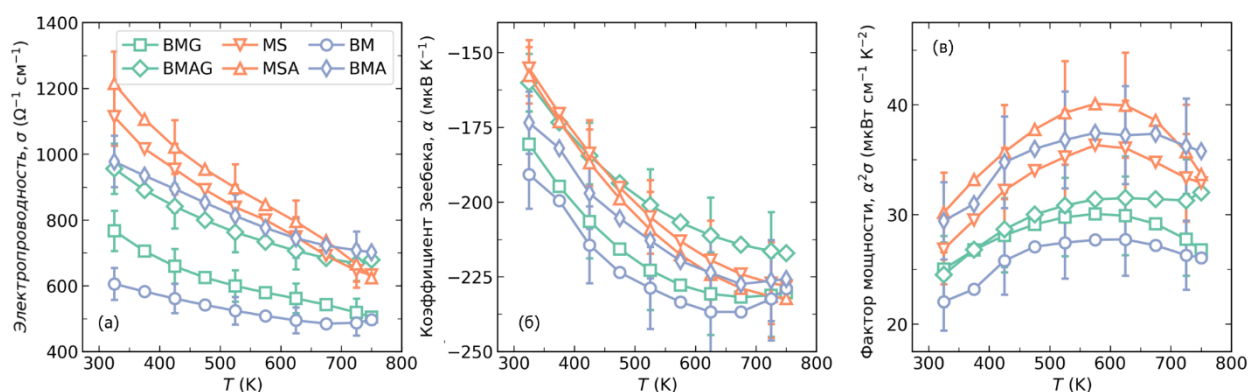


Рисунок 3.14 – Температурная зависимость (а) электропроводности  $\sigma$ , (б) коэффициента Зеебека  $\alpha$  и (в) коэффициента мощности  $\alpha^2\sigma$  для образцов  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ , полученных различными методами [224]

Более тщательный анализ свойств электрического переноса был проведен с учетом данных о подвижности носителей заряда,  $\mu_n$ , и концентрации,  $n_n$  (таблица 3.5). Зависимости сопротивления Холла от магнитного поля и угла на рисунках 3.16 и 3.17. Следует иметь в виду, что  $\sigma = e n_n \mu_n$  ( $e$  - заряд электрона), и, таким образом, разница в  $\sigma$  между образцами может быть объяснена с учетом нескольких факторов: (1) немного различающееся количество In в положении раттлера, как упоминалось ранее, влияет на концентрацию носителей заряда, поскольку один атом в положении заполнения пустоты добавляет в систему один дополнительный электрон [81,220]; (2) различные микроструктуры, в частности, размер зерен, приводят к различным значениям  $\mu_n$ , поскольку  $\mu_n \sim L_g$ , где  $L_g$  - размер зерна; (3) размер и распределение выделений InSb также влияют на перенос электронов за счет рассеяния носителей заряда.



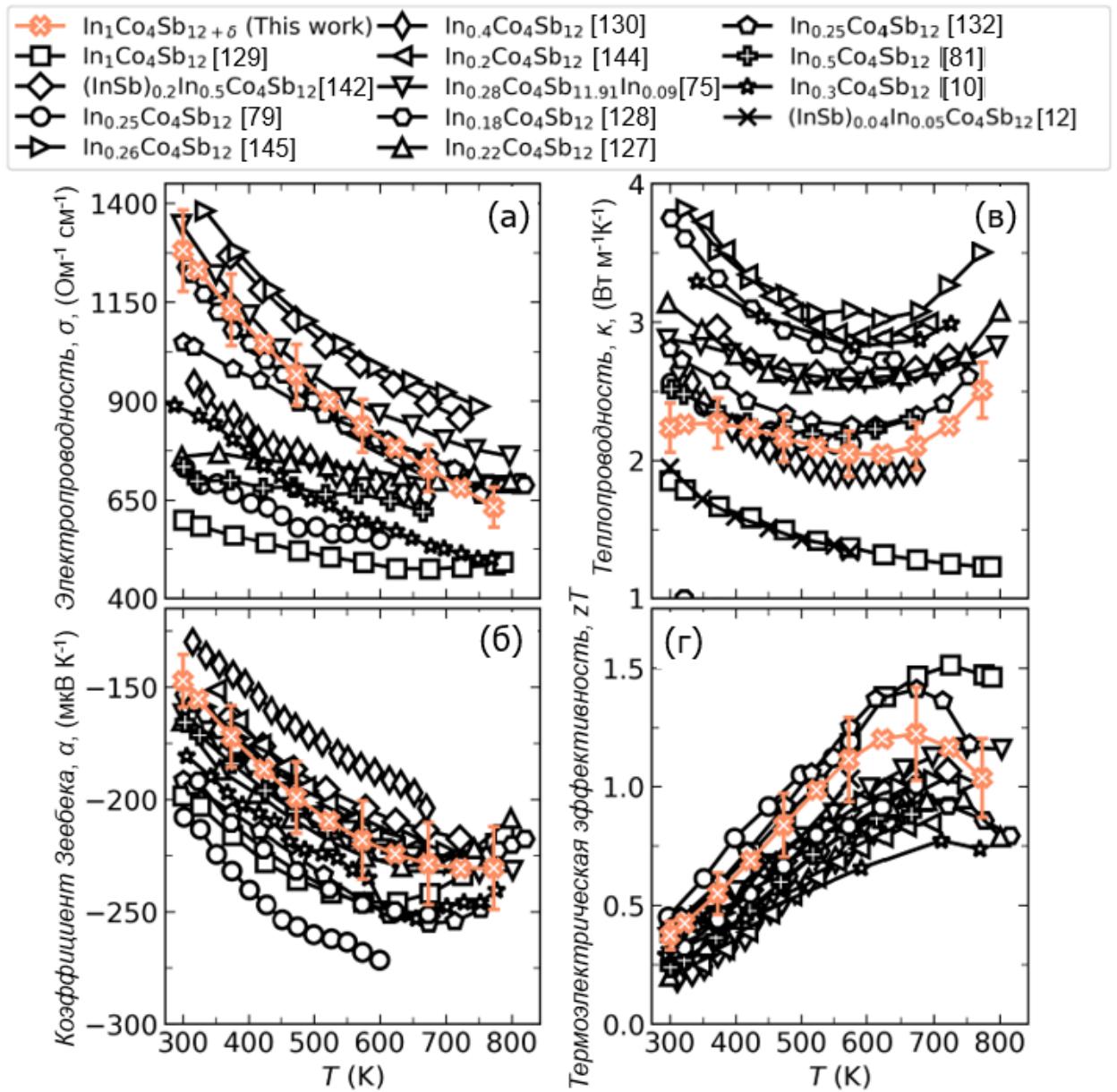


Рисунок 3.15 – (а) Электропроводность,  $\sigma$ , (б) коэффициент Зеебека,  $\alpha$ , (с) общая теплопроводность,  $\kappa_{\text{tot}}$ , (д) термоэлектрическая эффективность,  $zT$  для  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ , полученных в этой работе (метод MSA), и для других In-заполненных скуттерудитов  $\text{CoSb}_3$ , приведенных для сравнения [224]

Учитывая все вышеизложенное, образцы MS и MSA с относительно крупными зернами размером  $\approx 10$  мкм, немного большим количеством In в матрице (таблица 3.3) и нановключениями на границах зерен и в их телах (рисунок 3.6г – е) должны демонстрировать более высокий уровень  $n_H$  и, тем не менее, аналогичный  $\mu_H$  как было подтверждено в ходе эксперимента (таблица 3.5). В этом контексте очевидно, что образец BMG (и, вероятно, BM) демонстрировал более низкие значения  $n_H$  и  $\mu_H$  (таблица 3.5) и, следовательно,  $\sigma$  (рисунок 3.14а), из-за меньшего размера зерен и меньшего количества In в пустотах (таблица 3.3). Значения  $n_H$  и  $\mu_H$ , полученные для всех образцов в данной работе,

сопоставимы с данными, представленными для других In-заполненных скуттерудитов (рисунок 3.19).

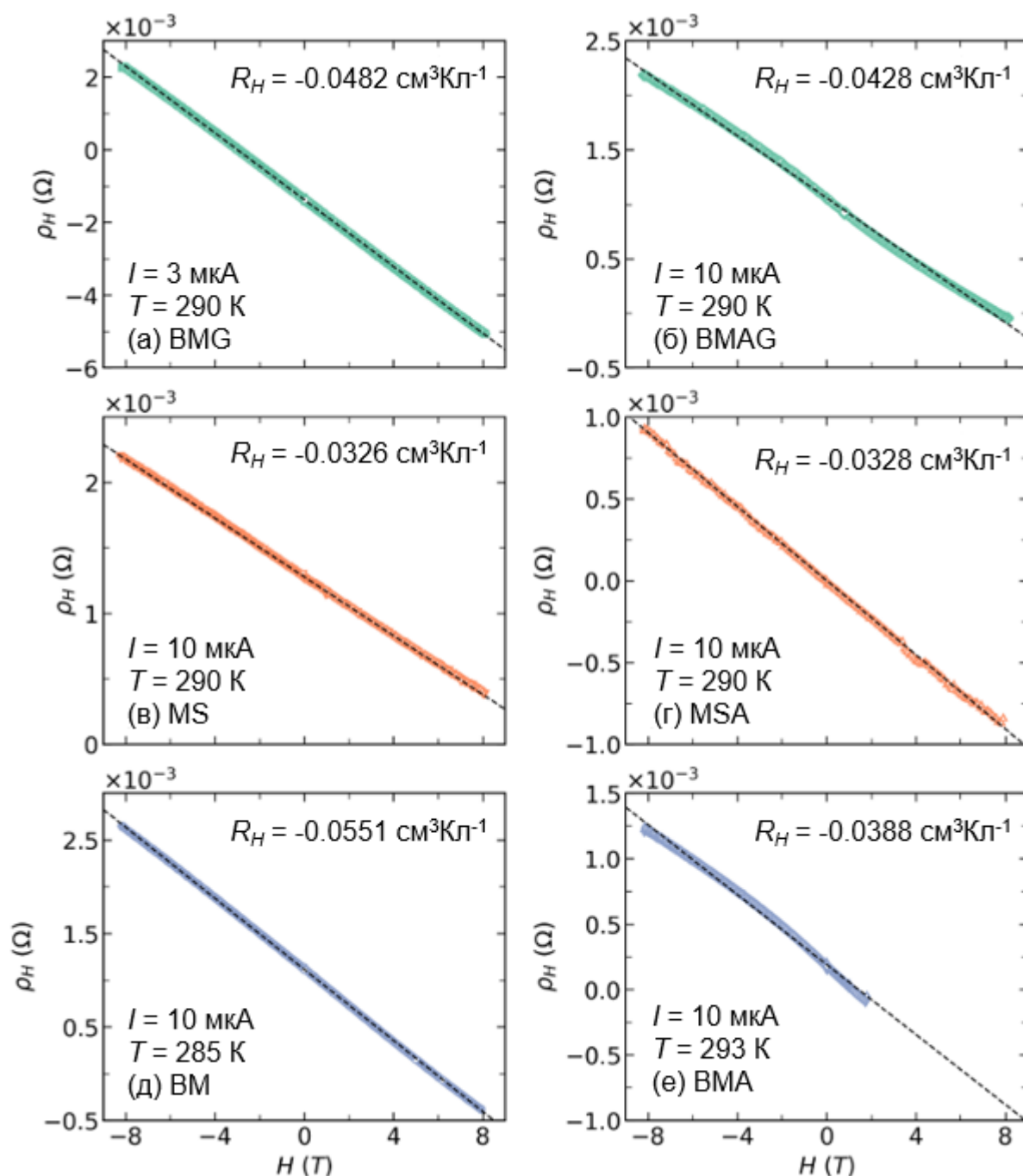


Рисунок 3.16 – Зависимость сопротивления Холла от магнитного поля для образцов (а) BMG, (б) BMAG, (в) MS, (г) MSA, (д) BM и (е) BMA. Пустые символы обозначают экспериментально измеренные точки; черные пунктирные линии обозначают линейную подгонку. Здесь  $R_H$  определяется по наклону полученной линии [224]

Значения коэффициента Зеебека а демонстрировали обратную тенденцию – то есть выборки с самыми высокими значениями  $\sigma$  демонстрировали самые низкие значения  $a$  (рисунок 3.14b). Наряду с этим, все образцы демонстрировали отрицательные значения коэффициента Зеебека во всем диапазоне температур, что указывает на поведение полупроводников n-типа. Более того, с повышением температуры абсолютные значения

коэффициента Зеебека линейно увеличивались для всех образцов, как и ожидалось для вырожденных полупроводников с  $f T n^{-2/3}$  ( $T$  - абсолютная температура, а  $n$  - концентрация носителей заряда). Однако при высоких температурах ( $T > 600$  К) а выравнился и начал уменьшаться, что, скорее всего, объясняется возбуждением неосновных носителей заряда, как широко сообщалось для термоэлектриков на основе  $\text{CoSb}_3$  (рисунок 3.15б)[6].

Таблица 3.5 – Коды, концентрация холловских носителей и подвижность холловских носителей в образцах  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ , полученных различными методами

Код	$n_H (10^{20} \text{ см}^{-3})$	$\mu_H (\text{см}^2 \text{Вт}^{-1} \text{с}^{-1})$
BMG	1,29	40,9
BMAG	1,37	51,4
BM	1,13	33,6
BMA	1,49	40,9
MS	1,89	36,5
MSA	1,90	42,1

Этот эффект более очевиден при анализе температурной зависимости коэффициента мощности, где его величина увеличивалась почти линейно с температурой, а затем начала уменьшаться, достигнув пика (рисунок 3.14в). В целом, образцы, подготовленные методами MS, MSA и BMA, достигли коэффициента мощности  $35 - 40 \text{ мВт см}^{-1} \text{К}^{-2}$  при 600 К, что является одним из наилучших значений, зарегистрированных для заполненных скуттерудитов [6,10,12].

Общая теплопроводность всех образцов колебалась от 1,5 до 4  $\text{Втм}^{-1} \text{К}^{-1}$  и демонстрировала отрицательную температурную зависимость вплоть до температуры, при которой биполярный вклад начинает играть заметную роль (рисунок 3.18а). Это соответствует результатам для других заполненных скуттерудитов и в несколько раз ниже, чем для чистого  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  (рисунок 3.15в)[221]. Такое значительное снижение теплопроводности в первую очередь объясняется рассеянием высокочастотных фононов атомами индия в пустотах [81]. Кроме того, как сообщалось ранее, включения  $\text{InSb}$  играют значительную роль в рассеянии фононов средней и длинной длины волны [207,222]. В свою очередь, разница в значениях теплопроводности между исследуемыми образцами, вероятно, возникает из-за других механизмов рассеяния, связанных с микроструктурой (границами зерен и пораами) и, следовательно, условия обработки. Таким образом, самая низкая теплопроводность решетки, составляющая  $1,5 - 2 \text{ Втм}^{-1} \text{К}^{-1}$  при комнатной температуре, была достигнута для образцов BM и MSA (рисунок 3.18б).

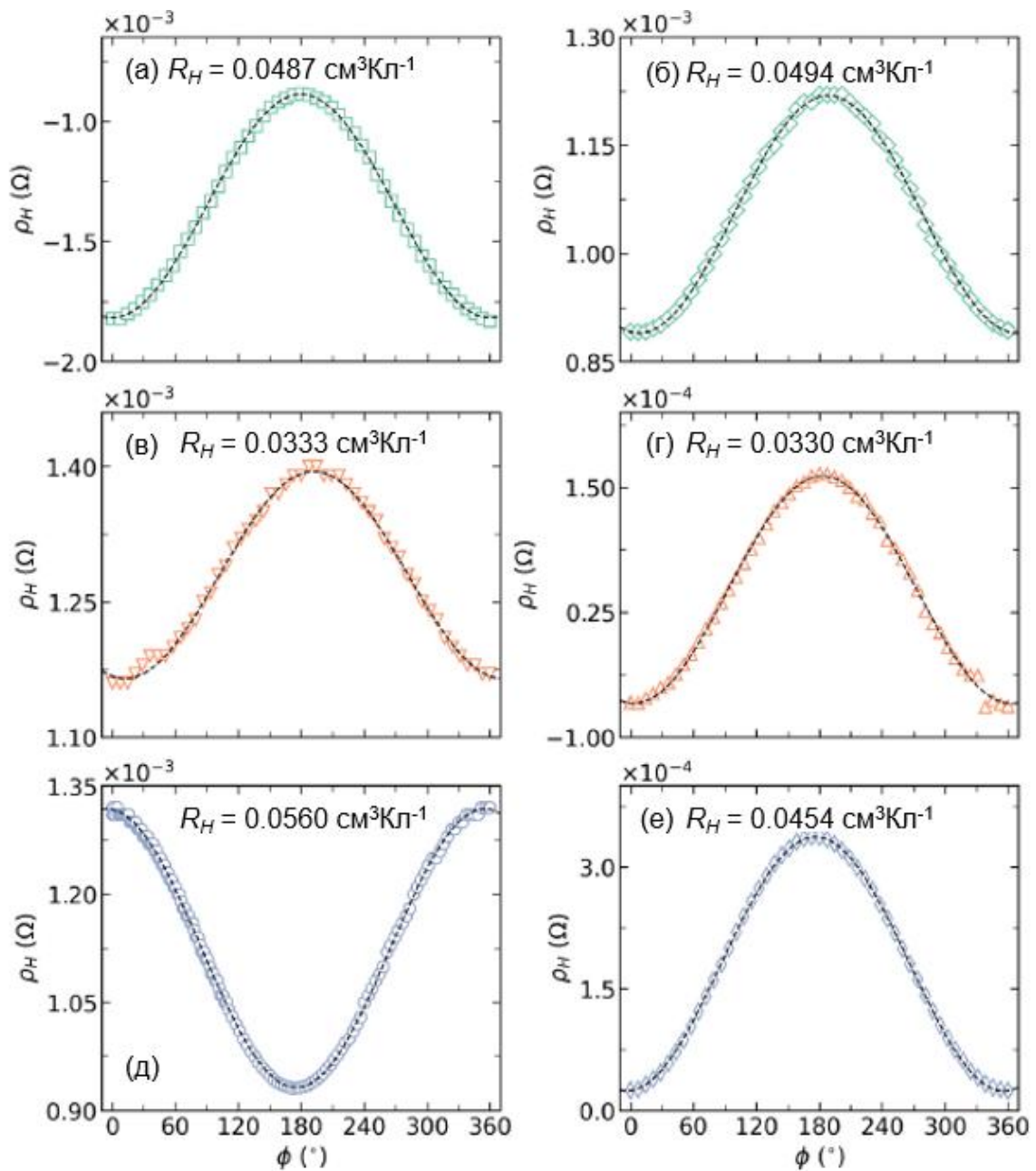


Рисунок 3.17 – Угловая зависимость сопротивления Холла в магнитном поле 1 Тл для образцов: (а) BMG, (б) BMAG, (в) MS, (г) MSA, (д) BM, (е) BMA. Пустые символы – экспериментально измеренные точки; чёрные пунктирные линии – аппроксимация по гармоническому закону  $\rho_H(\varphi) = \rho_{H0} + \rho_{H1}\sin(\varphi - \varphi_0)$ ,  $R_H = \rho_{H1}/H$  [224]

Для образца BM низкий  $\kappa_{\text{реш}}$  в основном объясняется малым размером зерен и пористой структурой, образовавшейся во время высокотемпературного отжига при 873 К ( $T_{\text{пл}}(\text{InSb}) = 800$  К). Образование пор приводит к дополнительному снижению теплопроводности и может быть грубо объяснено и оценено с помощью модели Эйкена [223]. Для образца MSA причина низкой теплопроводности решетки иная и, скорее всего, связана с различным распределением, размерами и формами выделений InSb, расположенных не только на границах зерен, но также и в телах зерен (рисунок 3.6д). Для всех образцов теплопроводность увеличивалась при  $T > 600$  К. Учитывая, что как  $\kappa_{\text{реш}}$ ,

так и  $\kappa_{эл}$  уменьшались с повышением температуры, этот рост при высоких температурах объясняется увеличением вклада биполярной проводимости в общую теплопроводность, как упоминалось выше. Общее выражение для биполярной теплопроводности записывается как  $\kappa_{бип} = \sigma_d \sigma_{эл} (\alpha_d - \alpha_{эл})^2 T / \sigma$ , где  $\alpha_{эл}$  и  $\alpha_d$  это коэффициенты Зеебека электронов и дырок соответственно, а  $\sigma$  представляет собой сумму электронной проводимости  $\sigma_{эл}$  и дырочной проводимости  $\sigma_d$ . Чтобы извлечь вклад биполярной теплопроводности, был построен график  $\kappa_{реш} + \kappa_{эл}$  ( $\kappa_{реш} + \kappa_{бип} = \kappa - \kappa_{эл} = \kappa - \sigma LT$ ) и рассчитали вклад решетки, используя степенной закон  $\kappa_{реш} = T^{-1}$  (сплошные линии на рисунке 3.18б). Соответственно, биполярная теплопроводность возникла при  $T > 600$  К, когда присутствуют как дырки, так и электроны, что вносит свой вклад в электропроводность и коэффициент Зеебека (рисунок 3.14).

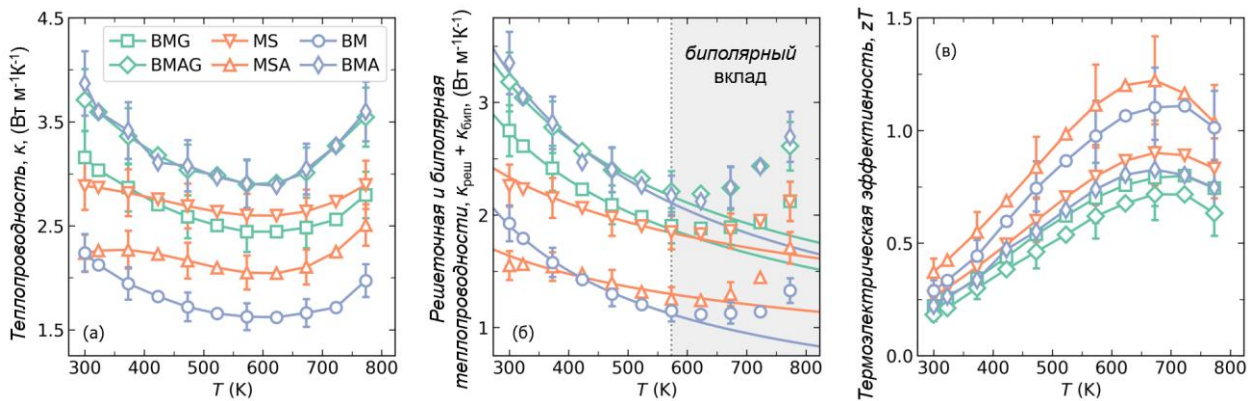


Рисунок 3.18 – Температурная зависимость (а) общей теплопроводности  $\kappa$ , (б) решеточной и биполярной теплопроводностей ( $\kappa_{реш} + \kappa_{бип}$ ) и (в) показателя качества  $zT$  для образцов  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ , полученных различными методами. Сплошные линии в (б) представляют вклад решетки в теплопроводность, соответствующий степенному закону  $\kappa_{реш} = T^{-1}$  [224]

Для всех образцов с одинаковым номинальным составом  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$  максимальное значение  $zT$  варьируется от 0,7 до 1,3 при 673 К (рисунок 3.18в) [224-229]. Это также может быть продемонстрировано литературными данными для заполненного  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ , где соединения с более или менее аналогичным номинальным химическим составом проявляли  $zT$  в диапазоне от 0,7 до 1,5 при 673 К (рисунок 3.15г). Такой разброс значений в первую очередь объясняется микроструктурой (размером зерен и пористостью), размером и распределением включений  $\text{InSb}$ , которые, в свою очередь, определяются условиями обработки. Таким образом, в этой работе самый высокий  $zT_{\text{max}}$ , равный  $\approx 1,3$  при 673 К, был достигнут для образца MSA, и несколько более низкий  $zT_{\text{max}}$  был также получен для образца BM при той же температуре. Достигнутое значение  $zT = 1,3$  является одним из самых высоких из когда-либо зарегистрированных значений для заполненных  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  скаттерудитов, изготовленных различными методами (рисунок 3.15г).



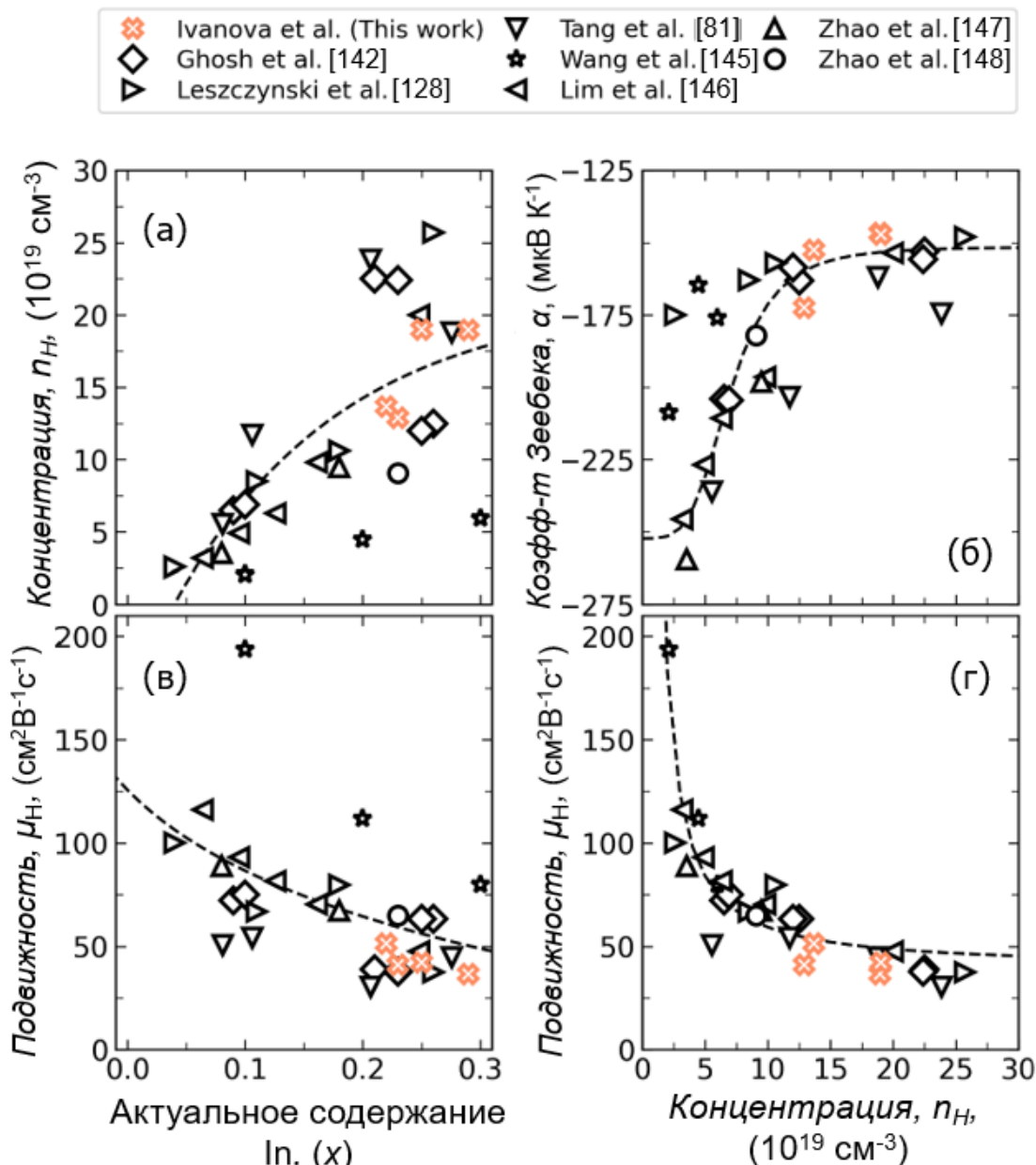


Рисунок 3.19 – (а) Концентрация носителей заряда,  $n_H$ , и (б) подвижность носителей,  $\mu_H$ , в зависимости от фактического содержания In в матрице  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ . (в) Коэффициент Зеебека,  $\alpha$ , и (г) подвижность носителей,  $\mu_H$ , в зависимости от концентрации носителей заряда. Оранжевые кресты представляют данные для образцов  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ , полученных в данной работе (методы MS, MSA, BMG и BMAG), а также для других In-заполненных скуттерудитов  $\text{CoSb}_3$ , представленных для сравнения.[81,204,220,224–227] Черные пунктирные линии служат ориентиром [224]

### Выводы к главе 3

Три набора образцов были изготовлены с использованием индукционной плавки с последующими различными видами обработки, включая шаровой помол, спиннингование, ИПС и высокотемпературный отжиг. Рентгенофазовый и энергодисперсионный анализы показывают, что максимальный предел растворимости In в пустотах  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  был достигнут для всех образцов. Более того, по-видимому, образцы серии MS имели несколько более

высокое содержание In в пустотах из-за более низкого соотношения Co/Sb и/или ускоренной диффузии индия внутри скуттерудитовой фазы во время спиннингования. В свою очередь, повышенная стехиометрия Sb привела к заметному снижению содержания фазы  $\text{CoSb}_2$  (обычно наблюдаемому в таких образцах) наряду с образованием включений фазы InSb. Было также показано, что при использовании различных условий обработки можно получить совершенно разные микроструктуры. Например, с одной стороны, отсутствие отжига после индукционной плавки и реакционного плазменного спекания после него позволяет получить мелкозернистый образец того же химического состава, что и в случае, когда включена стадия отжига. Отжиг таких образцов с использованием ИПС при температуре, превышающей температуру плавления включений InSb, привел к образованию пористой структуры, что приводит к существенному снижению теплопроводности и, следовательно, к увеличению  $zT$  [216]. С другой стороны, использование спиннингования после индукционной плавки привело к значительному изменению размера, формы и распределения включений InSb, что также влияет как на электрический, так и на тепловой перенос. Для всех образцов, упомянутых выше, были измерены термоэлектрические свойства, и максимальное значение  $zT$ , составляющее около 1,3, было получено при температуре 673 К для образца, полученного с использованием индукционной плавки с последующим отжигом, спиннингованием и ИПС.

## ГЛАВА 4. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И МЕХАНИЗМЫ ДЕГРАДАЦИИ/ОКИСЛЕНИЯ В БЕЗСВИНЦОВЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТАХ CsSnI<sub>3</sub>

### 4.1 Введение

В последние годы значительно возрос интерес к гибридным органо-неорганическим и полностью неорганическим перовскитным материалам, которые нашли широкое применение в различных оптоэлектронных устройствах [230]. Несмотря на то, что свинцовые перовскиты демонстрируют выдающиеся эксплуатационные характеристики, их токсичность представляет собой серьёзное препятствие для коммерциализации [231,232]. Это стимулировало активные исследования в области перовскитов на основе олова, которые, помимо превосходных оптических свойств, характеризуются исключительно низкой теплопроводностью – менее  $1 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  [233]. Такое сочетание свойств делает их весьма перспективными для термоэлектрических применений.

Ученые классифицировали галогенидные перовскиты как материалы с ФСЭК структурой [234]. Такая структура сочетает эффективный перенос заряда, характерный для кристаллов, с подавлением фононной теплопроводности, свойственным стеклообразным материалам [2]. Подобное уникальное сочетание свойств предопределяет высокий потенциал термоэлектрической эффективности, особенно в классе безсвинцовых галогенидных перовскитов [235].

Неорганический перовскит CsSnI<sub>3</sub> демонстрирует благоприятное сочетание полупроводниковых характеристик для термоэлектрических применений, включая сравнительно высокую электропроводность ( $\sim 10^1 \text{ См/см}$  при комнатной температуре) и низкую ширину запрещённой зоны (1,25 эВ). Однако быстрое окисление ионов Sn<sup>2+</sup> до Sn<sup>4+</sup> при контакте с воздухом или влагой существенно ограничивает развитие перовскитов на основе олова в термоэлектрических системах. Значительные исследовательские усилия направлены на стабилизацию тонких плёнок, что позволяет повысить их устойчивость и пригодность для оптоэлектронных устройств [137,141,155,236,237]. В настоящее время эти подходы, разработанные для тонкоплёночных структур, применяются для стабилизации объёмных перовскитных материалов [129].

Тем не менее, остаётся существенный пробел в исследованиях, касающихся динамики окисления и деградации в объёмных перовскитах и их влияния на транспортные характеристики. Изучение этих процессов в объёмных образцах является необходимым для

комплексной оценки пригодности перовскитов в термоэлектрических устройствах, рассчитанных на длительную эксплуатацию в стандартных условиях.

Неорганический перовскит  $\text{CsSnI}_3$  характеризуется рядом преимуществ с точки зрения структурной стабильности и химического состава. Несбалансированное сосуществование различных фаз  $\text{CsSnI}_3$  при комнатной температуре оказывает влияние на стабильность электрических свойств при многократных циклах нагрева и охлаждения [125]. В процессе переходов между фазами происходят структурные перестройки атомов, приводящие к макроскопическим изменениям структуры материала [238].

Формирование естественного окисленного слоя может играть роль стабилизирующей пассивирующей плёнки [239]. Поэтому важно исследовать динамику изменений структурных и транспортных свойств объёмных термоэлектрических материалов  $\text{CsSnI}_3$  при циклическом воздействии внешней окислительной среды (воздуха) и нагрева.

В настоящей работе проведено исследование взаимосвязи между процессами окисления и деградации и электротранспортными свойствами полностью неорганического безсвинцового перовскита  $\text{CsSnI}_3$ . Был выполнен комплексный анализ эволюции фазового состава и состояния поверхности объёмных полупроводников  $\text{CsSnI}_3$ , полученных методом искрового плазменного спекания. Оценено влияние внешних коррозионных факторов (атмосферы воздуха и влажности) путём анализа структурных изменений и вариаций элементного состава. Полученные результаты сопоставлены со стабильностью транспортных характеристик  $\text{CsSnI}_3$  (в частности, электропроводности), а также с его термоэлектрическими параметрами – коэффициентом Зеебека и фактором мощности.

## 4.2 Получение образцов

Образцы  $\text{CsSnI}_3$  были синтезированы с использованием тщательно контролируемой процедуры, включающей стадии вакуумного саморасплава и последующего искрового плазменного спекания. Высокочистые гранулы  $\text{CsI}$  и  $\text{SnI}_2$  были точно отмерены и смешаны в стехиометрическом соотношении в перчаточном боксе, заполненном аргоном высокой чистоты (99,998 %), чтобы исключить загрязнение и окисление. Полученные смеси герметично запаивались в вакуумированные кварцевые ампулы с внутренним диаметром 10 мм и толщиной стенки 1,5 мм.

Запаянные ампулы подвергались контролируемой термообработке: постепенному нагреву до 923 K со скоростью  $100 \text{ K} \cdot \text{ч}^{-1}$ , выдержке при этой температуре в течение 24 часов и последующему медленному охлаждению до комнатной температуры прямо в печи.

Открытие кварцевых ампул после саморасплава проводилось внутри аргонового перчаточного бокса. Полученные слитки вручную измельчались в порошок, который далее подвергался искровому плазменному спеканию при давлении 30 МПа, температуре 573 К и продолжительности 5 минут в вакуумной атмосфере. Подготовка пресс-формы осуществлялась в аргоновом боксе, после чего форма упаковывалась в вакуумные пакеты для переноса в установку ИПС. После спекания формы вновь помещались в вакуумные пакеты и транспортировались обратно в перчаточный бокс. В результате были получены плотно спечённые цилиндрические образцы диаметром 12,7 мм и толщиной 2 мм.

Следует подчеркнуть, что высокая чувствительность образцов  $\text{CsSnI}_3$  к воздействию влаги требует строгого соблюдения мер предосторожности на всех этапах синтеза и измерений. Любой контакт с растворителями или влажностью окружающей среды должен быть полностью исключён, чтобы сохранить структурную целостность и физико-химические свойства образцов.

### 4.3 Структурные исследования

Оценка изменения фазового состава объёмного образца  $\text{CsSnI}_3$  проводилась на основе анализа рентгеновских дифракционных спектров (рисунок 4.1). После выдержки объёмных образцов  $\text{CsSnI}_3$  в окислительной атмосфере воздуха (при комнатных условиях: 22–25 °С, относительная влажность 20–45 %) в течение различных промежутков времени была определена динамика фазовых переходов.

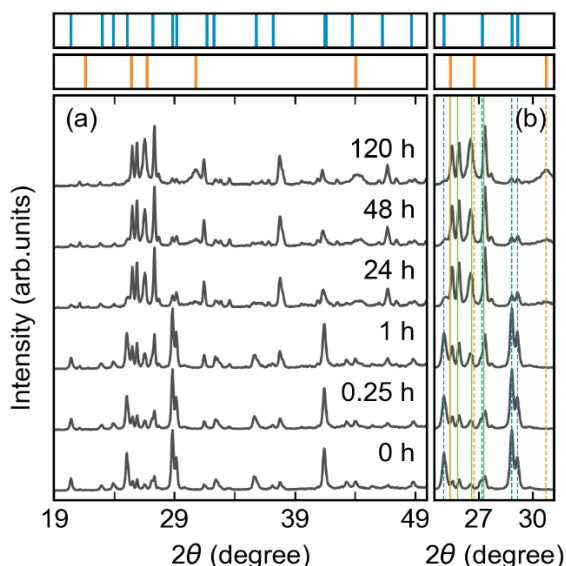


Рисунок 4.1 – (а) Рентгеновские дифрактограммы образца с номинальным составом  $\text{CsSnI}_3$  после выдержки в атмосферных условиях в течение различных промежутков времени. (б) Увеличенный фрагмент участка (а) в диапазоне углов  $2\theta$  от 24,5° до 31,2°, содержащий наиболее интенсивные пики различных модификаций  $\text{CsSnI}_3$  [128]

Первое измерение было выполнено непосредственно после первого контакта таблетки с атмосферой, после хранения в инертной среде. Для «исходного» образца были идентифицированы две фазы: чёрная орторомбическая перовскитная фаза  $\text{CsSnI}_3$  с пространственной группой  $Pnam$  (PDF# 01-080-2139) и жёлтая орторомбическая фаза  $\text{Y-CsSnI}_3$  с пространственной группой  $Pnma$  (PDF# 01-071-1898). Анализ отношения интенсивностей основных дифракционных пиков показал, что состав образца включает около 79 % чёрной фазы и 21 % жёлтой фазы  $\text{CsSnI}_3$  (рисунок 4.2). Исследования проводились на массивных таблетированных образцах. Глубина проникновения излучения  $\text{Cu-K}\alpha$ , рассчитанная по закону Бугера–Ламберта для  $\text{CsSnI}_3$ , составляет примерно 5 мкм. Следовательно, присутствие жёлтой фазы в «исходном» образце может быть связано с быстрыми процессами окисления, происходящими даже при кратковременном контакте с воздухом. С увеличением времени выдержки образцов на воздухе содержание фазы  $\text{Y-CsSnI}_3$  заметно возрастало. После 24 часов окисления жёлтая фаза становилась доминирующей, составляя около 76 % от общего объёма. Параллельно с переходом  $\text{CsSnI}_3$  из чёрной в жёлтую фазу наблюдалось появление кубической фазы  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  (PDF# 01-073-0330). Этот процесс указывает на окисление ионов  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$  [240]. Дальнейшее непрерывное воздействие воздуха в течение 120 часов приводило к изменению фазового состава: доля  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  увеличивалась до 24 %, доля  $\text{Y-CsSnI}_3$  немного снижалась до 72 %, а количество чёрной фазы  $\text{CsSnI}_3$  существенно уменьшалось до 5 %.

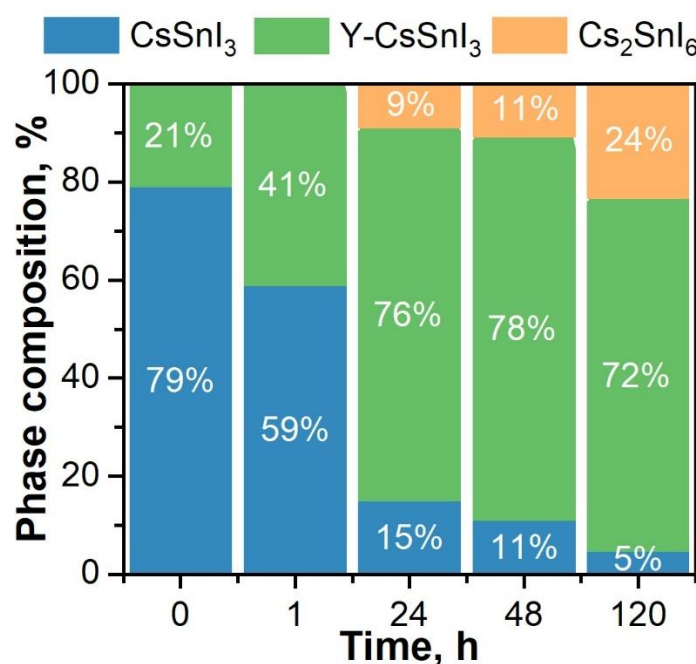


Рисунок 4.2 - Фазовый состав объёмного образца  $\text{CsSnI}_3$ , определённый методом рентгеновской дифракции после выдержки в атмосфере воздуха в течение различных промежутков времени [128]

Для анализа изменений химического состава поверхности объёмных образцов  $\text{CsSnI}_3$  были проведены измерения методом рамановской спектроскопии (рисунок 4.3). Глубина проникновения видимого света с длиной волны 532 нм для  $\text{CsSnI}_3$  составляет менее 300 нм, что соответствует расчётной глубине поля микроскопа. Регистрация спектров осуществлялась в геометрии обратного рассеяния с использованием дифракционной решётки с числом штрихов 1200 линий/мм и прямоугольной апертуры размером  $50 \times 1000$  мкм. В качестве источника излучения применялся твердотельный лазер с длиной волны 532 нм; фокусировка луча осуществлялась через объектив с увеличением  $100\times$  и числовой апертурой 0,75. Мощность излучения на поверхности образца составляла 3 мВт. Каждое измерение проводилось с экспозицией 5 секунд, повторённой 12 раз.

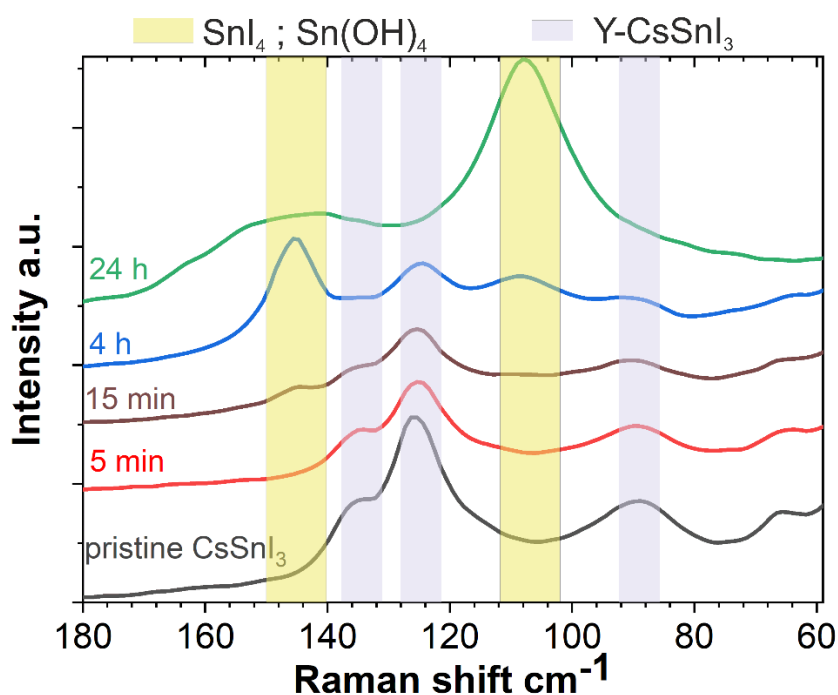


Рисунок 4.3 – Рамановские спектры образца с номинальным составом  $\text{CsSnI}_3$  после выдержки в атмосфере воздуха в течение различных промежутков времени [128]

В связи с быстрым окислением поверхности измерения выполнялись с короткими интервалами: первоначально в «исходном» состоянии, а затем после 5 минут, 15 минут, 4 часов и 24 часов выдержки на воздухе. Для поверхности исходного образца в спектрах наблюдались пики, характерные для фазы  $\text{Y-CsSnI}_3$ , расположенные при 135, 125 и 89  $\text{cm}^{-1}$  [241]. Уже через 15 минут воздействия внешней среды фиксировались новые полосы, соответствующие соединениям  $\text{SnI}_4$  и  $\text{Sn(OH)}_4$ , с характерными пиками при 145 и 108  $\text{cm}^{-1}$ , что указывает на начало процессов растворения перовскита во влаге воздуха. Наличие продуктов окисления и гидролиза свидетельствует о взаимодействии материала с влагой и кислородом атмосферы [242,243]. После 24 часов выдержки в воздушной среде в спектрах

наблюдались интенсивные пики, соответствующие продуктам окисления, тогда как сигналы, характерные для фазы  $\text{Y-CsSnI}_3$ , практически полностью исчезали.

Для детального анализа поверхностных свойств образцов был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) с применением излучения  $\text{Al-K}\alpha$ . Калибровка спектров проводилась по линии  $\text{C } 1s$ , для которой было принято значение энергии связи 285,0 эВ. В качестве эталона использовался образец в «исходном» состоянии, который хранился в инертной атмосфере до момента измерения и подвергался кратковременному воздействию воздуха (не более 10 с) при загрузке в вакуумную камеру РФС-системы. Исследование влияния процессов окисления проводилось после 96-часовой выдержки образца в атмосфере воздуха с уровнем относительной влажности около 20 %. На основании интегральных интенсивностей линий  $\text{C } 1s$ ,  $\text{O } 1s$ ,  $\text{Sn } 3d_{3/2}$  и  $\text{Cs } 3d_{3/2}$ , с учётом соответствующих факторов чувствительности (1, 2,93, 25,05 и 16,46 соответственно), был выполнен анализ изменения элементного состава (таблица 4.1). Повышенное содержание углерода в исходном образце объясняется условиями проведения искрового плазменного спекания, в ходе которого происходило взаимодействие с углеродной матрицей. Оба исследованных образца демонстрировали несбалансированное соотношение концентраций  $\text{Cs}$ ,  $\text{Sn}$  и  $\text{I}$  по сравнению со стехиометрическим составом объёмного  $\text{CsSnI}_3$ . При этом атомная концентрация олова превышала содержание цезия в 6,6–6,9 раз. Можно предположить, что избыточное количество олова на поверхности участвует в реакции с кислородом, что приводит к формированию продуктов окисления.

Таблица 4.1 – Данные РФС по элементному составу исходного и выдержанного (после 96 часов) образцов  $\text{CsSnI}_3$

	Концентрация (ат. %)				
	O	C	Sn	Cs	I
Исходный	14,24	76,72	5,48	0,79	2,77
После 96 часов	8,33	86,5	3,18	0,48	1,51

В случае олова, для которого характерны лишь незначительные химические сдвиги, определение его химического состояния обычно проводится с использованием модифицированного параметра Оже ( $\alpha'$ ). Данный параметр представляет собой сумму кинетической энергии одного из основных Оже-пигов и энергии связи (ВЕ) основной фотоэлектронной линии, что выражается как  $\alpha' = E_{\text{MNN}} + E_{\text{BE}}$ , где  $E_{\text{MNN}}$  – положение максимума Оже-эмиссии в координатах кинетической энергии, а  $E_{\text{BE}}$  – энергия связи соответствующей фотоэлектронной линии. На рисунке 4.4 приведены спектры в областях  $\text{Sn } 3d$  и  $\text{Sn}_{\text{MNN}}$ . Для «исходного» образца значение модифицированного параметра  $\alpha'$



составило  $919,45 \pm 0,6$ , а для образца после 96 часов выдержки –  $919,36 \pm 0,6$ . Эти результаты свидетельствуют о том, что химическое состояние олова на поверхности обоих образцов остаётся одинаковым. Абсолютные значения  $\alpha'$ , представленные на диаграмме Вагнера, указывают на то, что состояние олова в исследованных образцах соответствует промежуточной степени окисления между SnO и SnO<sub>2</sub> (соответственно, валентности +2 и +4) [244]. Спектры O 1s (рисунок 4.5) демонстрируют наличие двух типов связей металл–кислород (Me–O): – связь Me–O–H, характеризующаяся пиком при 532.6 эВ, – и связь Me–O, проявляющаяся при 531 эВ. Наблюдаемая картина указывает на формирование оксидов олова (SnO и SnO<sub>2</sub>), а также гидроксида олова (Sn(OH)<sub>4</sub>) на поверхности как исходных, так и выдержанных образцов. Проведённый анализ показывает, что даже минимальный контакт с атмосферой вызывает изменения в поверхностных свойствах перовскитов CsSnI<sub>3</sub>, что свидетельствует о мгновенном начале процессов окисления при воздействии воздуха.

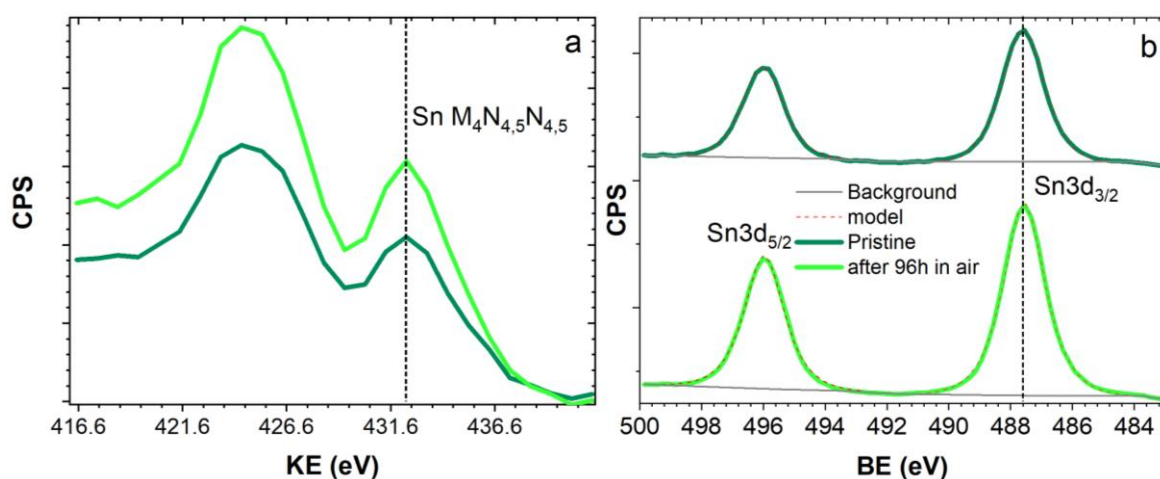


Рисунок 4.4 – Спектры (a) Sn<sub>MNN</sub> и (b) Sn 3d, зарегистрированные на поверхности объёмных образцов CsSnI<sub>3</sub> [128]

Элементный анализ (рисунки 4.6 – 4.10 и Таблица 4.2), выполненный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) для поверхностей образцов при длительном воздействии воздуха, подтвердил наличие областей с повышенным содержанием олова и кислорода. Картирование распределения элементов показало равномерное распределение компонентов в образце, не подвергавшемся воздействию воздуха (рисунок 4.6). Результаты энергодисперсионного анализа подтвердили соответствие элементного состава номинальному стехиометрическому составу исследуемого соединения.

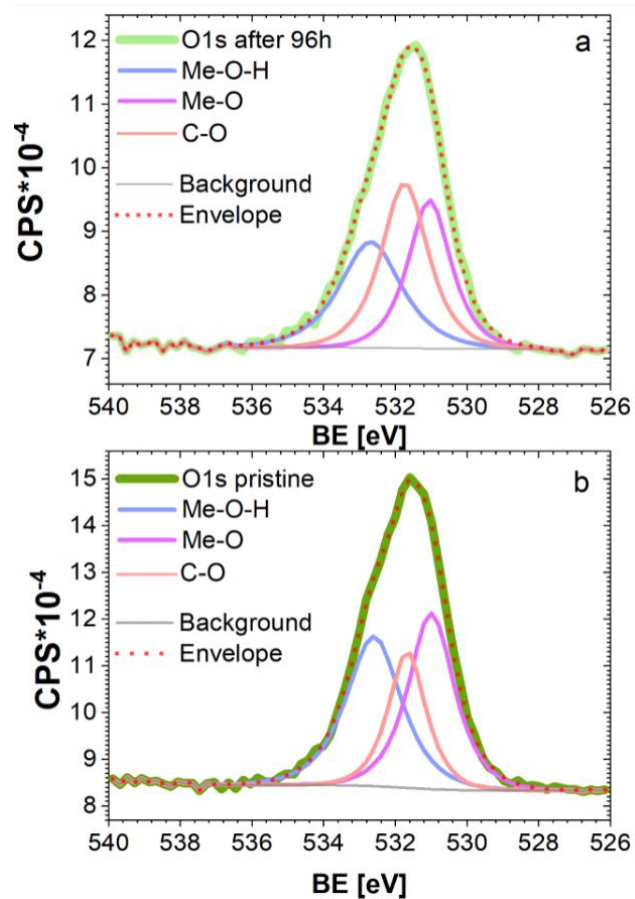


Рисунок 4.5 – Спектры O 1s, зарегистрированные для (а) выдержанного и (б) исходного объёмных образцов CsSnI<sub>3</sub> [128]

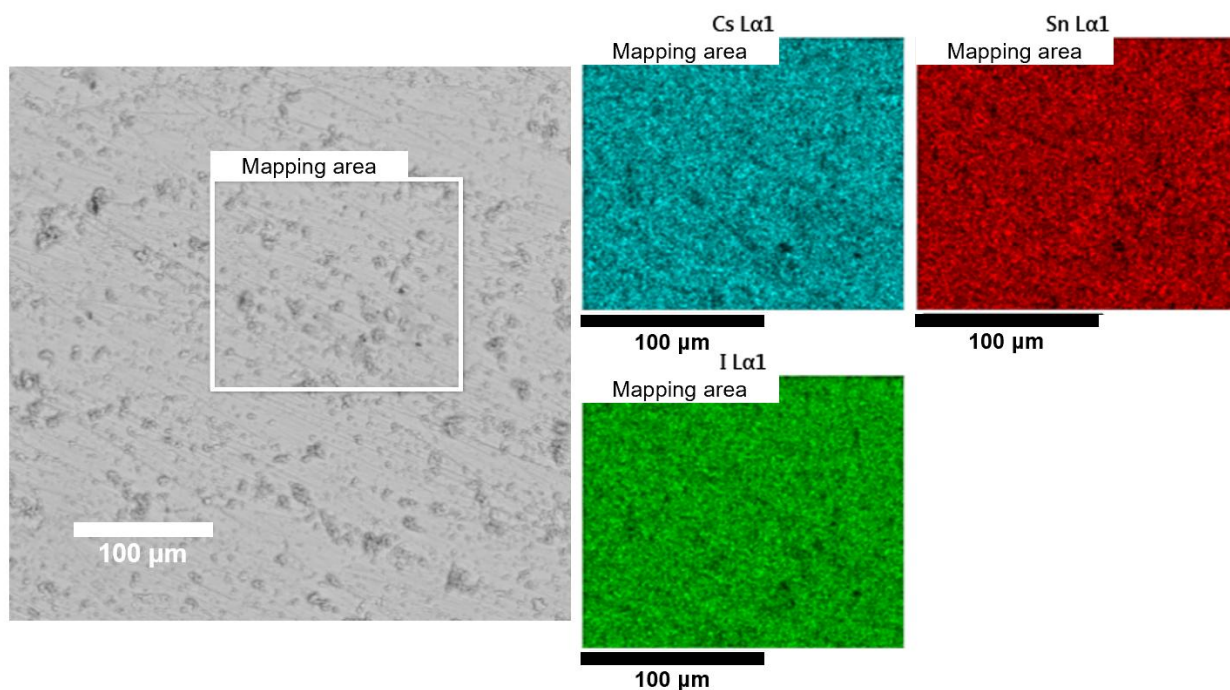


Рисунок 4.6 - СЭМ-изображение полированной поверхности образца CsSnI<sub>3</sub> без воздействия воздуха и соответствующие ЭДС-карты распределения элементов в области, обозначенной белым прямоугольником [128]

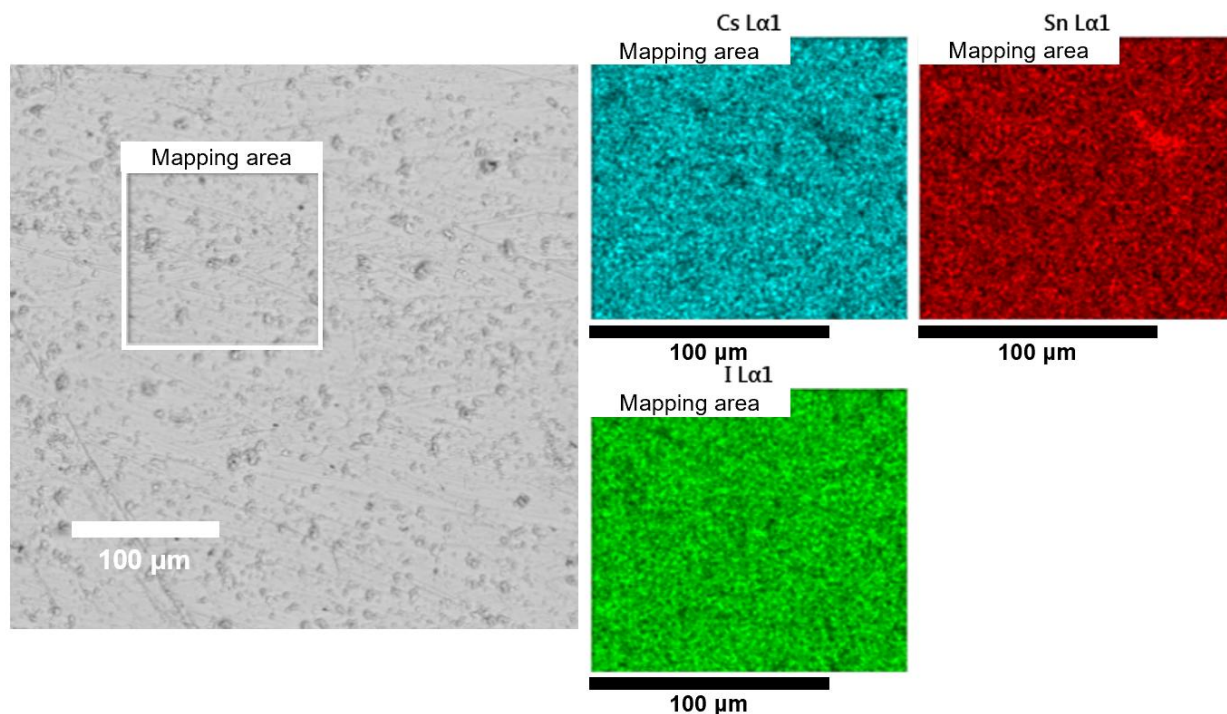


Рисунок 4.7 - СЭМ-изображение полированной поверхности образца  $\text{CsSnI}_3$  после 1 часа на воздухе и соответствующие ЭДС-карты распределения элементов в области, обозначенной белым прямоугольником [128]

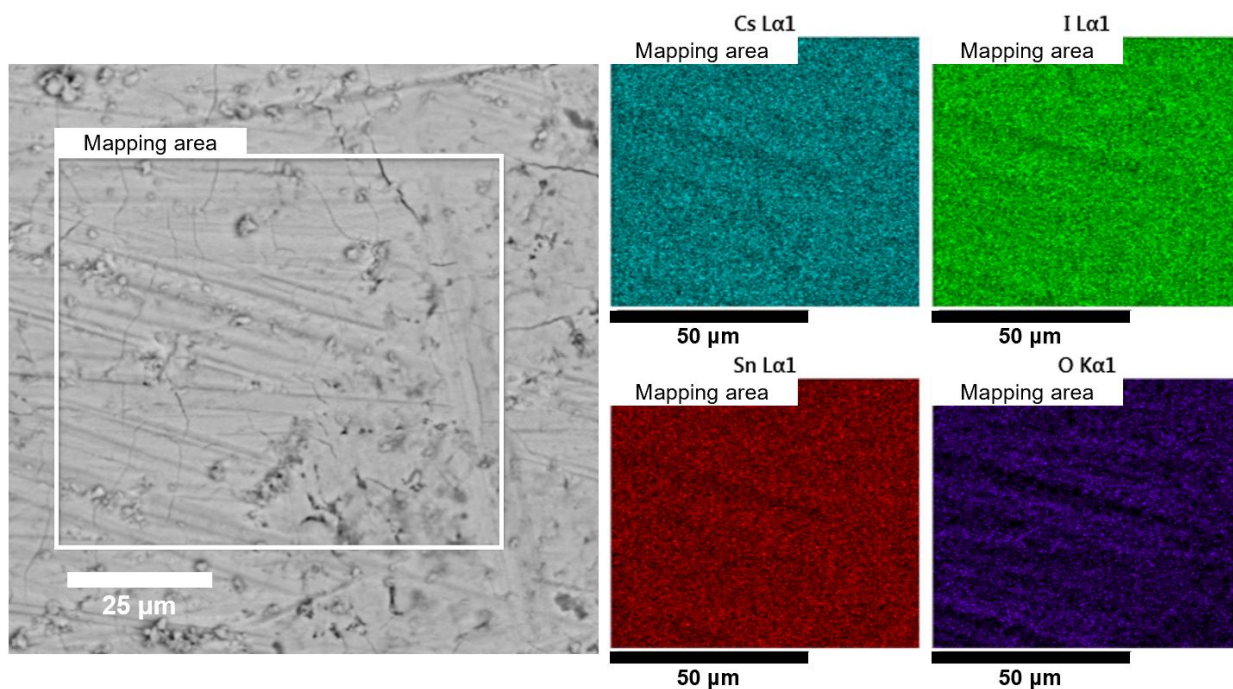


Рисунок 4.8 - СЭМ-изображение полированной поверхности образца  $\text{CsSnI}_3$  после 24 часов на воздухе и соответствующие ЭДС-карты распределения элементов в области, обозначенной белым прямоугольником [128]



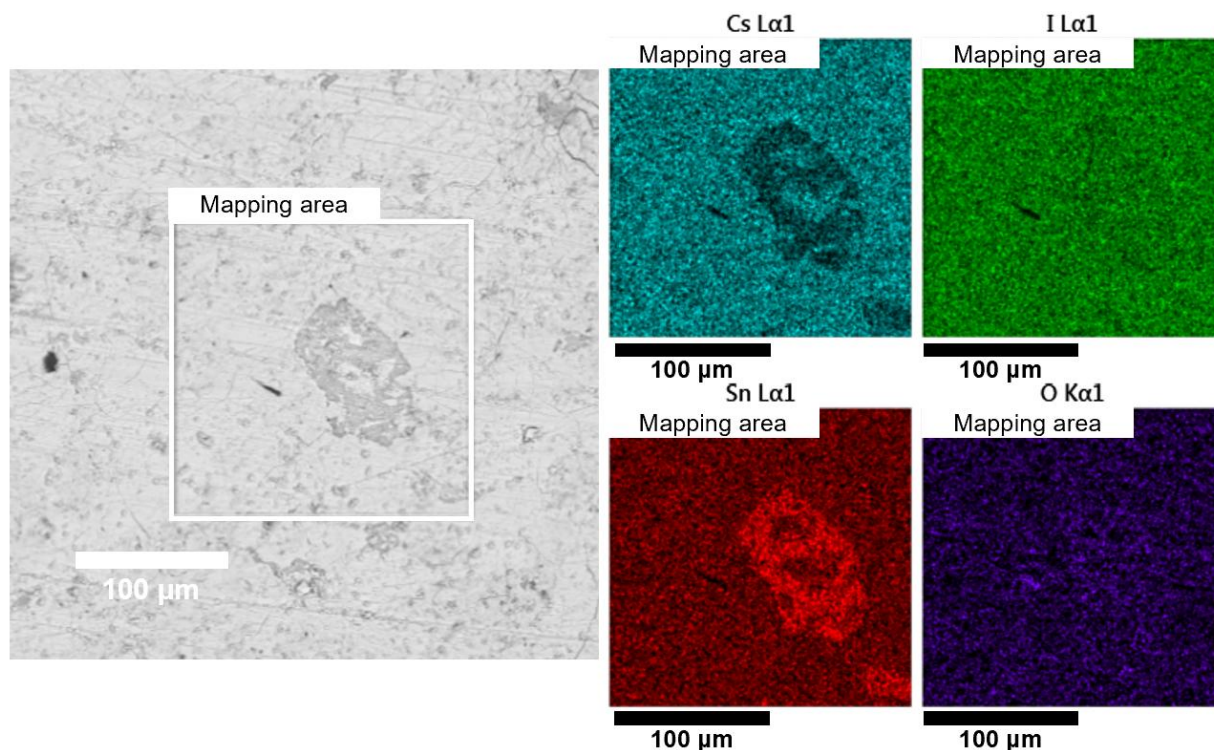


Рисунок 4.9 - СЭМ-изображение полированной поверхности образца  $\text{CsSnI}_3$  после 48 часов на воздухе и соответствующие ЭДС-карты распределения элементов в области, обозначенной белым прямоугольником [128]

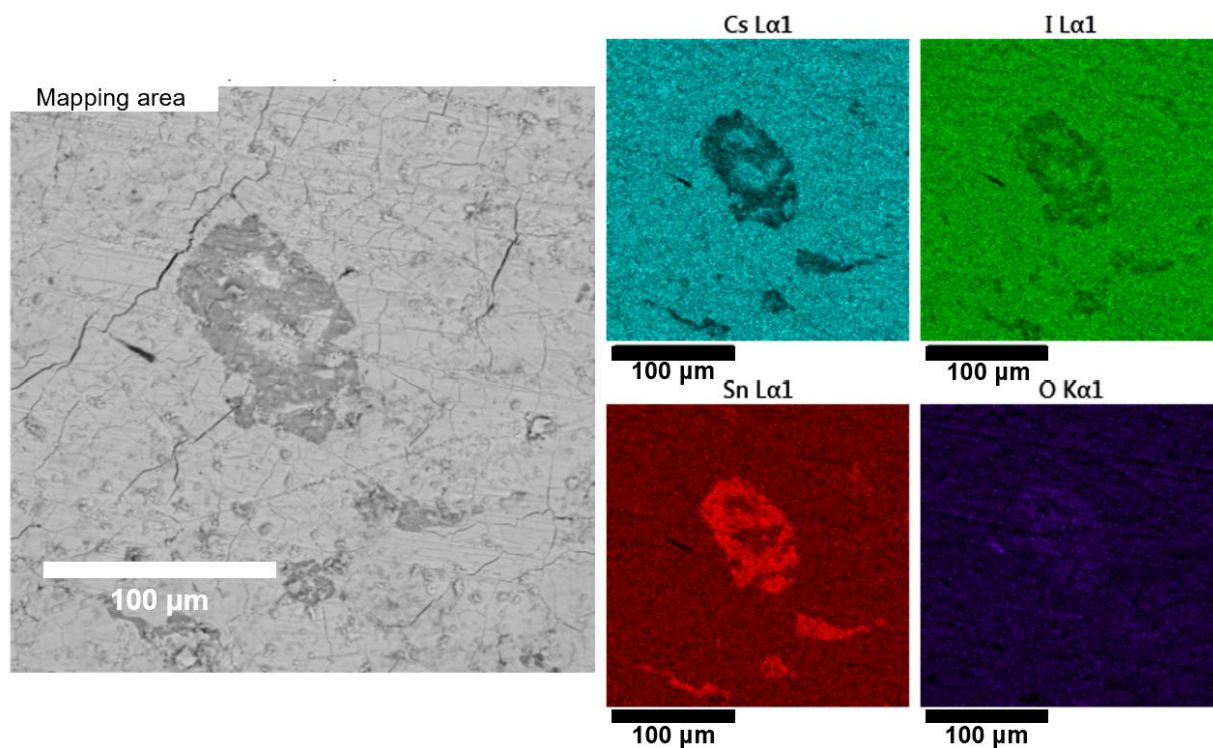


Рисунок 4.10 - СЭМ-изображение полированной поверхности образца  $\text{CsSnI}_3$  после 120 часов на воздухе и соответствующие ЭДС-карты распределения элементов в области, обозначенной белым прямоугольником [128]

Таблица 4.2 – Время выдержки, фактический состав (по данным ЭДС-анализа), фазовый состав и относительная плотность образцов CsSnI<sub>3</sub> после различных интервалов выдержки в атмосфере воздуха

Время выдержки (ч)	Актуальный состав	Фазовый состав, (вес.%)	Плотность (г см <sup>-3</sup> )
0	Cs <sub>0,94</sub> Sn <sub>1,04</sub> I <sub>3,02</sub>	79 % CsSnI <sub>3</sub> , 21 % Y-CsSnI <sub>3</sub>	4,45
1	Cs <sub>0,92</sub> Sn <sub>1,06</sub> I <sub>3,02</sub>	58,8 % CsSnI <sub>3</sub> , 41,2 % Y-CsSnI <sub>3</sub>	4,46
24	Cs <sub>0,94</sub> Sn <sub>1,04</sub> I <sub>3,02</sub>	14,9 % CsSnI <sub>3</sub> , 76,1 % Y-CsSnI <sub>3</sub> , 9,1 % Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	4,47
48	Cs <sub>0,94</sub> Sn <sub>1,02</sub> I <sub>3,04</sub>	10,7 % CsSnI <sub>3</sub> , 78,6 % Y-CsSnI <sub>3</sub> , 10,7 % Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	4,55
120	Cs <sub>0,94</sub> Sn <sub>1,04</sub> I <sub>3,02</sub>	4,5 % CsSnI <sub>3</sub> , 72 % Y-CsSnI <sub>3</sub> , 23,5 % Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	4,33

По мере увеличения времени выдержки на воздухе элементное соотношение в образцах оставалось практически неизменным, за исключением заметного повышения содержания кислорода на поверхности (рисунки 4.7–4.10). После 24 часов воздействия воздуха наблюдалось охрупчивание поверхности, которое усиливалось при дальнейшем увеличении времени экспозиции. Кроме того, спектроскопический анализ после 48 часов выдержки выявил появление вторичной фазы, преимущественно оловосодержащей, что указывает на возможное формирование соединения SnI<sub>4</sub>. С увеличением времени выдержки доля вторичных фаз, обогащённых оловом, возрастала, что свидетельствует об активизации процессов поверхностного окисления и деградации структуры.

#### 4.4 Транспортные свойства

Измерения электрических транспортных свойств проводились как при нагреве, так и при охлаждении образцов. Для проверки стабильности синтезированных материалов и оценки воспроизводимости результатов было выполнено несколько термических циклов (рисунок 4.11). Как показано на рисунке 4.12а, электропроводность образцов демонстрирует металлический тип поведения во всём исследованном температурном диапазоне. Повышение электропроводности, наблюдаемое в перовскитном материале после 14 часов выдержки на воздухе, объясняется внутренним процессом самолегирования, характерным для перовскитов на основе олова [141,245]. Данный процесс связан с окислением ионов Sn<sup>2+</sup> до Sn<sup>4+</sup>, что приводит к увеличению концентрации носителей заряда [246]. В результате происходит заметное возрастание электропроводности материала. Однако после 96 часов хранения при комнатных условиях наблюдается резкое снижение электропроводности, что,

вероятно, связано с уменьшением подвижности носителей заряда [247]. Согласно данным ЭДС-картирования и рамановской спектроскопии, в процессе окисления и частичного разложения на поверхности объёмного образца  $\text{CsSnI}_3$  формируются кластеры фазы  $\text{SnI}_4$ . Эти кластеры могут выступать в роли центров рассеяния носителей заряда с низкой подвижностью ( $\sim 2 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при комнатной температуре) [248]. Кроме того, снижение подвижности носителей заряда может быть обусловлено охрупчиванием материала  $\text{CsSnI}_3$ , возникающим в результате длительного воздействия воздуха.

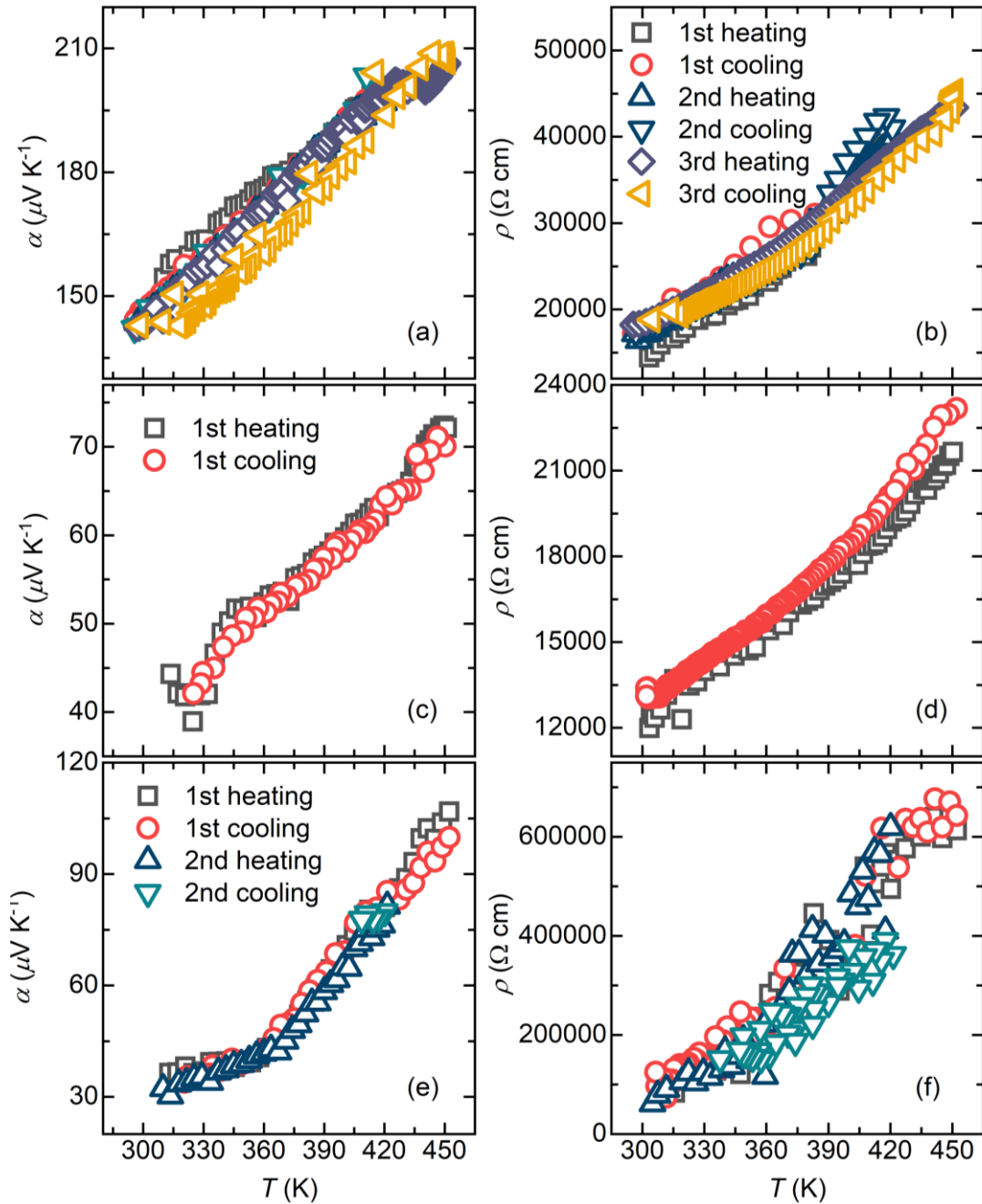


Рисунок 4.11 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления ( $\rho$ ) и коэффициента Зеебека ( $\alpha$ ) для образцов  $\text{CsSnI}_3$ : (a, b) – исходного, (c, d) – после 14 часов и (e, f) – после 96 часов выдержки на воздухе [128]

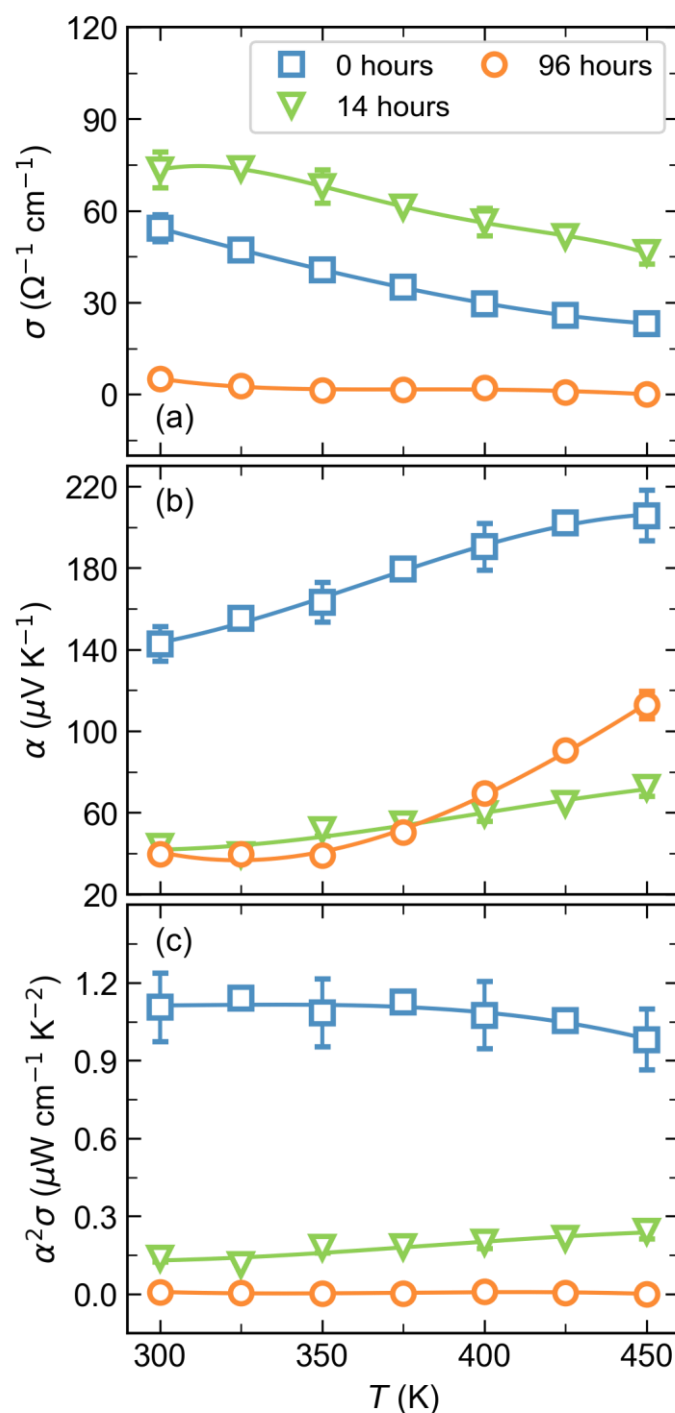


Рисунок 4.12 – Температурная зависимость (а) электрической проводимости ( $\sigma$ ), (b) коэффициента Зеебека ( $\alpha$ ) и (c) фактора мощности ( $\alpha^2\sigma$ ) для перовскита CsSnI<sub>3</sub> [128]

В противоположность снижению электропроводности, стабильность коэффициента Зеебека при длительной выдержке на воздухе (Рисунок 4.12b) указывает на существенное уменьшение подвижности носителей заряда. Электрические свойства CsSnI<sub>3</sub> в его чёрной фазе, характеризующейся *p*-типом проводимости [145,146], заметно отличаются от свойств двойного перовскита Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>, обладающего *n*-типом проводимости [178]. После четырёх суток выдержки на воздухе значения коэффициента Зеебека сохраняли положительный

знак, что свидетельствует о сохранении *p*-типа проводимости в образцах. Такое устойчивое поведение можно связать с эффектом поверхностной пассивации, происходящим в объёмном материале CsSnI<sub>3</sub>. Хотя процесс пассивации приводит к значительному снижению электропроводности, он не изменяет тип проводимости. Подобных изменений свойств не наблюдалось в тонкоплёночных структурах CsSnI<sub>3</sub>. Согласно литературным данным [249], полное превращение CsSnI<sub>3</sub> в Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> может происходить в течение сравнительно короткого времени — менее 48 часов хранения в воздушной атмосфере. Данное наблюдение подчёркивает сложную взаимосвязь между морфологией материала, поверхностными процессами и его электрическим поведением, что открывает перспективные направления для целенаправленной модификации перовскитных материалов с целью оптимизации их свойств для различных применений.

Сопоставление полученных экспериментальных данных с литературными источниками представляет определённые трудности (рисунок 4.13). В настоящей работе рассмотрены несколько значимых экспериментальных исследований, посвящённых термоэлектрическим свойствам галогенидных перовскитов. В работах других авторов объёмные образцы были синтезированы методом саморасплава при практически идентичных условиях и исследованы с использованием аналогичных измерительных установок. Однако в указанных публикациях не сообщается, подвергались ли образцы воздействию воздуха перед проведением измерений [129,146]. Значения электропроводности (84–86 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) и коэффициента Зеебека (123–124 мкВ·К<sup>-1</sup>) при комнатной температуре, представленные в этих исследованиях, близки к результатам, полученным для исходного образца в настоящей работе — 53 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> и 143 мкВ·К<sup>-1</sup>, соответственно (таблица 4.3). В настоящем исследовании после стадии саморасплава слитки подвергались измельчению и последующему уплотнению методом искрового плазменного спекания. В результате электропроводность полученных образцов оказалась на 35 % ниже, а коэффициент Зеебека — на 15 % выше, чем указано в литературе, что в целом демонстрирует хорошее согласие полученных данных. Незначительные расхождения могут быть обусловлены различиями в структуре материала, определяемыми условиями синтеза, а также возможным кратковременным воздействием воздуха при транспортировке образцов к измерительным установкам.

В исследовании [145] метод синтеза отличался лишь температурой спекания, при этом авторы отметили, что образцы не подвергались воздействию воздуха более 3 минут. Однако значения электропроводности, полученные в данной работе (295 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при комнатной температуре), на 75–85 % превышали результаты, представленные в работах других авторов, а также в настоящем исследовании, тогда как коэффициент Зеебека был в



три раза ниже (таблица 4.3). Такое существенное расхождение в величинах может свидетельствовать о деградации материала. Несмотря на то, что значение коэффициента Зеебека после 14 часов выдержки на воздухе ( $44 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ ) оказалось сопоставимым с результатами работы [145] ( $48 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ ), значения электропроводности – как для объёмных образцов, так и для тонких плёнок – были значительно ниже [139,141,144]. Следует отметить, что свойства тонкоплёночных материалов сильно зависят от метода синтеза. Однако, как указывалось ранее, процессы окисления и деградации в таких структурах протекают значительно быстрее, чем в объёмных образцах. Следовательно, выявленные расхождения могут быть обусловлены различной степенью окисления или деградации материала в ходе измерений. Эти результаты подчёркивают исключительную важность исключения контакта образцов с воздухом при исследовании стабильности перовскитных материалов [128, 250].

Несмотря на то, что материал после длительного воздействия воздуха сохраняет отдельные признаки фаз  $\text{CsSnI}_3$  и  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , его фактор мощности ( $\alpha^2\sigma$ ) значительно снижается — до  $\sim 10^{-3} \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ , что резко контрастирует с величиной  $1,2 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ , зарегистрированной для исходного образца (рисунок 4.12с).

Таблица 4.3 – Сравнение характерных значений электрической проводимости ( $\sigma$ ) и коэффициента Зеебека ( $\alpha$ ) для перовскита  $\text{CsSnI}_3$ , определённых экспериментальными методами

Тип образца $\text{CsSnI}_3$	Метод синтеза	$\sigma$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (комнатная температура)	$\alpha$ , $\text{мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ (комнатная температура)	Источник
эта работа	саморасплав + ИПС	53	143	[128]
объёмный	саморасплав	86	123	[146]
объёмный	саморасплав	84	124	[129]
объёмный	саморасплав + ИПС	295	48	[145]
пленка	механоактивация + вакуумное осаждение	41	27	[144]
пленка	центрифугирование	105	106	[139]
пленка	термическое осаждение	8	155	[141]

В последнее время активно развиваются подходы к повышению стабильности оловосодержащих галогенидных перовскитов путём поверхностной пассивации и создания композитных структур. Развивая данное направление, была предложена и реализована стратегия пассивации через введение низкоразмерных сульфидных добавок в объёмную матрицу  $\text{CsSnI}_3$  [252].

В указанной работе исследовано влияние включений нанолент титан(IV) трисульфида ( $\text{TiS}_3$ ) на структурную и функциональную стабильность  $\text{CsSnI}_3$ . Добавление

малых количеств  $\text{TiS}_3$  (3–7 мас.%) при синтезе приводило к формированию на поверхности перовскита тонкого сульфидного слоя, выполняющего функции пассивирующей оболочки. Наличие сернистых вакансий и высокая химическая активность  $\text{TiS}_3$  обеспечивали эффективное связывание кислорода и влаги, препятствуя окислению  $\text{Sn}^{2+}$  в  $\text{Sn}^{4+}$  и тем самым подавляя образование фазы  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .

Проведённые рентгенофазовый и Раман-анализ показали, что даже после 24 часов экспозиции на воздухе в композитах  $\text{CsSnI}_3\text{--TiS}_3$  сохраняется преобладание чёрной орторомбической модификации  $\text{CsSnI}_3$ , тогда как в исходном материале уже через час наблюдается существенная доля продуктов деградации. Электрические измерения подтвердили, что при содержании 3–5 мас.%  $\text{TiS}_3$  значения электропроводности и коэффициента Зеебека остаются стабильными при хранении образцов на воздухе в течение не менее 20 часов, что ранее было невозможно достичь для чистого  $\text{CsSnI}_3$ . При этом снижение коэффициента Зеебека вследствие частичной рекомбинации носителей компенсируется уменьшением решёточной теплопроводности примерно на 25 %, что обеспечивает сохранение уровня  $zT$  на уровне 0,05–0,06 при 420 К в условиях открытой атмосферы.

Особое внимание было уделено механизмам стабилизации, связанным с химическим взаимодействием  $\text{TiS}_3$  и перовскита. Установлено, что в процессе спекания возможно частичное замещение серой иода вблизи границ раздела, а также формирование тонкого газофазного слоя  $\text{H}_2\text{S}$ , способствующего восстановлению  $\text{Sn}^{2+}$  и поддержанию восстановительной атмосферы в микропорах материала. Таким образом,  $\text{TiS}_3$  выполняет одновременно роль пассивирующего агента и стабилизатора химического потенциала, предотвращая необратимую деградацию перовскитной матрицы.

С практической точки зрения предложенный подход открывает путь к созданию устойчивых безсвинцовых термоэлектрических композитов на основе  $\text{CsSnI}_3$ , которые сохраняют стабильные транспортные свойства при длительном воздействии кислорода и влаги. Полученные результаты свидетельствуют о том, что пассивация сульфидными нанодобавками может стать универсальным методом повышения стабильности оловосодержащих перовскитов без необходимости введения токсичных элементов или сложных герметичных структур.

В совокупности результаты данной работы демонстрируют, что переход от чистых галогенидных перовскитов к композитным системам с низкоразмерными пассивирующими компонентами является перспективным направлением дальнейшего развития термоэлектрических материалов нового поколения.

## Выводы к главе 4

В данной работе исследована эволюция структурных, химических и транспортных свойств объёмного перовскита  $\text{CsSnI}_3$ , полученного методом искрового плазменного спекания. Анализ, выполненный с использованием рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии, показал быстрые изменения фазового состава, а также протекание процессов окисления и разложения в приповерхностных областях материала при воздействии воздуха. Изменения фазового состава происходили поэтапно и находились в прямой зависимости от длительности воздействия воздушной атмосферы. В исходном образце преобладала чёрная орторомбическая фаза  $\text{CsSnI}_3$  ( $\text{Pnam}$ ). После 24 часов хранения на воздухе основная фаза на поверхности объёмного  $\text{CsSnI}_3$  трансформировалась в жёлтую орторомбическую фазу ( $\text{Pnma}$ ), составлявшую около 76 %. Эти фазовые переходы сопровождались окислительными процессами, связанными с превращением ионов  $\text{Sn}^{2+}$  в  $\text{Sn}^{4+}$ . Расчёт фазового состава показал, что содержание фазы  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  достигало 9,1 % после 24 часов выдержки и увеличивалось до 23,5 % после 120 часов.

Метод рамановской спектроскопии позволил выявить изменения химического состава поверхности, указывающие на образование продуктов разложения, вызванных гидролизом и окислением. Формирование соединений  $\text{SnI}_4$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  происходило уже при кратковременном воздействии ( $< 1$  часа) воздуха.

Воздействие воздушной атмосферы вызывало повышение электропроводности вследствие процессов самолегирования, обусловленных окислением  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$  и увеличением концентрации носителей заряда. После 96 часов выдержки наблюдалось существенное снижение электропроводности, вызванное рассеянием носителей на окисленной поверхности, где присутствовали продукты разложения ( $\text{SnI}_4$ ). Снижение подвижности носителей заряда также связано с охрупчиванием материала и распространением эффектов поверхностного окисления вглубь образца. Расчёт коэффициента Зеебека для фазы  $\text{Y-CsSnI}_3$  показал сохранение  $p$ -типа проводимости даже после длительного воздействия воздуха, что указывает на наличие эффекта поверхностной пассивации. Несмотря на уменьшение электропроводности, тип проводимости не изменился. Полученные результаты подчёркивают сложность управления свойствами перовскитных материалов, связанную с их морфологией, взаимодействием с поверхностью и условиями синтеза. Стабилизация электрических характеристик после образования окисленных поверхностных областей и фазовых превращений демонстрирует высокий потенциал объёмных термоэлектриков  $\text{CsSnI}_3$ , а также необходимость разработки эффективных методов пассивации.

## ГЛАВА 5. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$ ОТ СОСТАВА: ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И ТЕПЛОВОГО ПЕРЕНОСА

### 5.1 Введение

Для решения проблемы структурной нестабильности и склонности к окислению перовскитов  $\text{Sn}^{2+}$  исследователи изучали составы со смешанными катионами, включая гибридные органо-неорганические соединения, такие как  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  (где  $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ).[131] Ранние исследования предполагали, что катион  $\text{MA}^+$  может повышать стабильность этих материалов благодаря своей гибкости, которая способствует снятию напряжений в кристаллической решётке и потенциально замедляет окисление  $\text{Sn}^{2+}$ . Однако последующие работы показали, что этот эффект ограничен в рабочих условиях.[251] Эти ограничения подчёркивают необходимость более глубокого понимания влияния стратегий со смешанными катионами на внутреннюю стабильность и термоэлектрические свойства оловосодержащих перовскитов, особенно в объёмной форме.

На сегодняшний день исследования Sn-перовскитов в основном сосредоточены на тонких плёнках и монокристаллах, тогда как поликристаллические материалы остаются малоизученными.[153, 253] Тонкие плёнки и монокристаллы часто удобнее для изучения фундаментальных свойств, таких как подвижность носителей заряда и теплопроводность, что важно для оптимизации термоэлектрических материалов. Однако объёмные материалы представляют интерес благодаря большему объёму и потенциалу для масштабируемого производства. В данной работе мы исследуем объёмные свойства серии  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$ , уделяя особое внимание влиянию смешанного катионного состава на их термоэлектрические характеристики, структурную стабильность и долговременную устойчивость.

### 5.2 Получение образцов

Соединения  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  были синтезированы методом механико-химического размола в шаровой мельнице. Стехиометрические смеси исходных реагентов – гранул  $\text{MAI}$  (чистота 99,998 %, GratecellSolar), гранул  $\text{CsI}$  (чистота 99,998 %, ООО «Ланхит», Россия) и гранул  $\text{SnI}_2$  (чистота 99,999 %, ООО «Ланхит», Россия) – загружались в шаровую мельницу и обрабатывались при скорости 400 об/мин с соотношением массы шаров к порошку 1:5. Процесс проводился в 20 циклов, каждый из которых включал 5 минут активного помола и

2-минутную паузу для предотвращения перегрева. После размолва полученные порошки прессовались в холодном состоянии под одноосным давлением 250 МПа в течение 5 минут с использованием цилиндрической матрицы из высокопрочной нержавеющей стали (внутренний диаметр 10 мм). Затем спрессованные образцы герметично запаивались в кварцевые ампулы и спекались при 433 К (160 °С) в течение 5 часов в вакууме без приложения внешнего давления.

Фазовый состав и кристаллическую структуру синтезированных образцов  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  исследовали методом рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре TDM-20 (Dandong Tongda Science & Technology Co., Ltd., Китай) с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$ ). Морфологию и химический состав объемных образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM; Vega 3 SB, Tescan, Чехия) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX; x-act, Oxford Instruments, Великобритания).

Электрические транспортные свойства, включая удельную электропроводность ( $\sigma$ ) и коэффициент Зеебека ( $\alpha$ ), измеряли соответственно четырех зондовым методом и дифференциальной техникой. Подготовку образцов для измерений проводили в аргоновой атмосфере перчаточного бокса для предотвращения окисления. Спеченные образцы разрезали на прямоугольные бруски размером  $3 \times 10 \times 1,5$  мм с помощью ручной проволоочной пилы, после чего контактные поверхности полировали для обеспечения надежного электрического контакта. Измерения выполняли в гелиевой атмосфере в температурном диапазоне от 280 до 420 К. Теплопроводность ( $\kappa$ ) рассчитывали по измеренным значениям температуропроводности ( $\chi$ ), удельной теплоемкости ( $C_p$ ) и плотности ( $d$ ) с использованием соотношения  $\kappa = \chi \cdot C_p \cdot d$ . Плотность образцов определяли по методу Архимеда, используя изопропиловый спирт в качестве рабочей жидкости. Измерения температуропроводности проводили методом лазерной вспышки на приборе LFA 447 NanoFlash (Netzsch, Германия). Удельную теплоемкость смешанных образцов  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  оценивали методом линейной интерполяции между теплоемкостью  $\text{CsSnI}_3$ , рассчитанной по модели Дебая и экспериментально измеренной теплоемкостью  $\text{MASnI}_3$ , полученной на системе измерения физических свойств PPMS-9T (Quantum Design). Интерполяция проводилась в предположении идеального смешения, где теплоемкость смешанной системы  $C_p(x)$  выражается как:

$$C_p(x) = (1-x) \cdot C_p(\text{CsSnI}_3) + x \cdot C_p(\text{MASnI}_3),$$

где  $x$  – мольная доля  $\text{MASnI}_3$  в смеси.

Данный подход справедлив при отсутствии значительных отклонений от идеальности, таких как фазовые переходы или сильное взаимодействие между компонентами, которые могли бы привести к нелинейной зависимости теплоемкости.

Суммарная погрешность всех измерений, участвующих в расчете добротности  $zT$ , оценивается в 16%, с учетом погрешностей измерений электропроводности, коэффициента Зеебека, температуропроводности и теплоемкости.

### 5.3 Структурные исследования

Рентгеновские дифракционные картины (XRD) порошковых образцов  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ ), полученных методом шарового помола, подтверждают формирование однофазной орторомбической перовскитной структуры (PDF#01-080-2139) во всем диапазоне составов (рисунок 5.1). Наблюдается систематический сдвиг дифракционных пиков в сторону меньших углов  $2\theta$  (например, основного пика при  $\sim 27^\circ$ ) с увеличением содержания  $\text{MA}^+$ , что свидетельствует о расширении элементарной ячейки. Этот эффект объясняется частичным замещением меньших ионов  $\text{Cs}^+$  (ионный радиус  $\sim 1.67 \text{ \AA}$ ) более крупными катионами  $\text{MA}^+$  (эффективный ионный радиус  $\sim 2.17 \text{ \AA}$ ), приводящим к расширению кристаллической решетки. Во всех образцах отсутствуют пики, соответствующие побочным фазам, что подтверждает формирование непрерывного твердого раствора и отсутствие фазового расслоения.

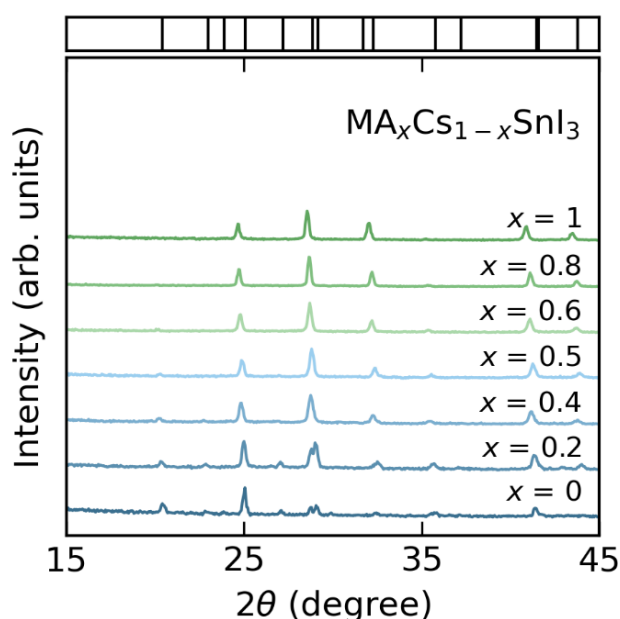


Рисунок 5.1 – Рентгеновские дифрактограммы (XRD) перовскитов  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  для различных составов ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ ) после помола. Пунктирная линия указывает референсный угол для фазового сравнения [254]

Аналогичная тенденция наблюдается после спекания без давления: все составы  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  сохраняют орторомбическую перовскитную структуру с систематическим смещением дифракционных пиков в сторону меньших углов (рисунок 5.2). Важно отметить, что в спеченных образцах не обнаружено пиков, соответствующих непрореагировавшим исходным веществам или возможным продуктам разложения, что указывает на полноту реакции и высокую фазовую чистоту.

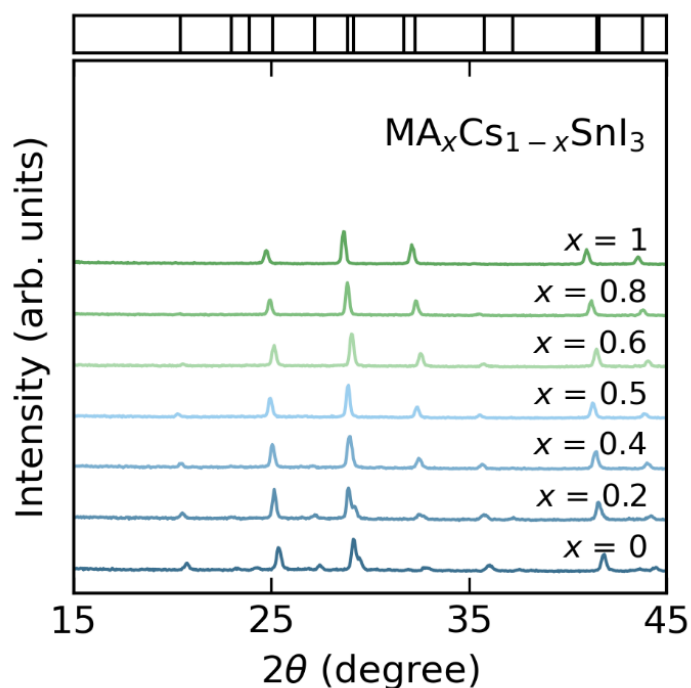


Рисунок 5.2 – Рентгеновские дифрактограммы (XRD) перовскитов  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  для различных составов ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ ) после спекания. Пунктирная линия указывает референсный угол для фазового сравнения [254]

Рентгенофазовый анализ (XRD) образцов, синтезированных методом механического легирования с последующим спеканием без давления (BM+PLS), выявляет характерное поведение при деградации (рисунок 5.3). В нелегированном составе ( $x = 0$ ) наблюдается быстрое превращение из желтой перовскитной фазы  $\text{Y-CsSnI}_3$  (PDF# 01-071-1898) в двойной перовскит  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  (PDF# 01-073-0330). Желтая фаза остается обнаруживаемой после 1 часа нахождения на воздухе, но полностью преобразуется в  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  в течение 6 часов. По сравнению с объемными образцами, синтезированными альтернативными методами, наблюдаются значительные различия в кинетике деградации. В случае плавления с последующим искровым плазменным спеканием (VM+SPS) желтая фаза сохраняется до 120 часов, а образцы, полученные методом вакуумного плавления и беспрессового спекания (VM+PLS), остаются стабильными не менее 24 часов.[128,254] Эти различия, вероятно, связаны с: (i) меньшей плотностью образцов BM+PLS, что может ускорять диффузию

кислорода и влаги; (ii) уменьшенной удельной поверхностью из-за длительного механического легирования; (iii) вариациями концентрации дефектов и характеристик границ зерен, обусловленных методом синтеза.

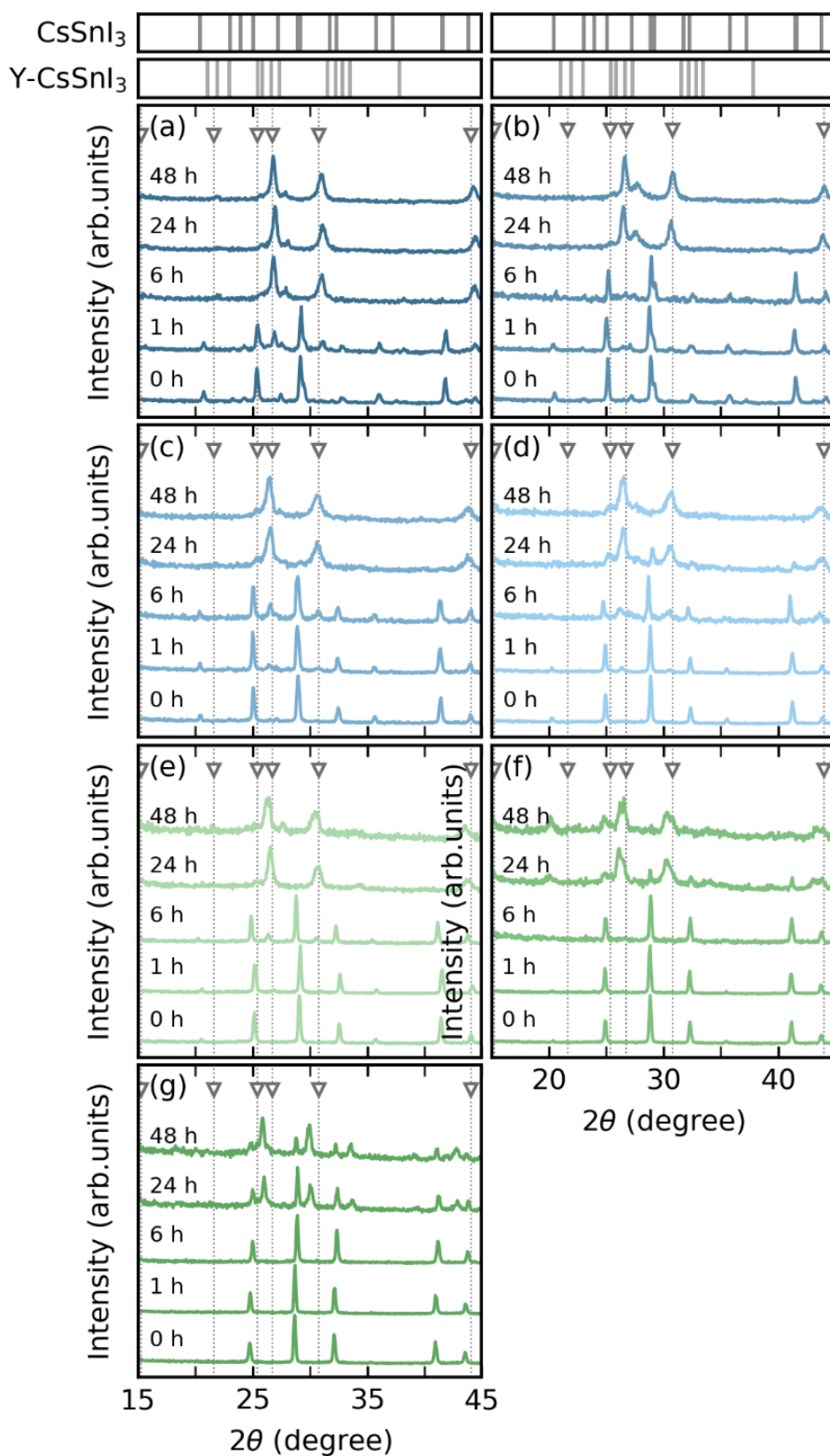


Рисунок 5.3 – Рентгеновские дифрактограммы образцов  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0,2$ , (c)  $x = 0,4$ , (d)  $x = 0,5$ , (e)  $x = 0,6$ , (f)  $x = 0,8$  и (g)  $x = 1$ , полученных методом BM+PLS, после выдержки в атмосферном воздухе в течение 0, 1, 6, 24 и 48 часов [254]



Стабильность образцов VM+SPS объясняется их плотной микроструктурой и низкой удельной поверхностью, что ограничивает проникновение кислорода и влаги в объем материала. Кроме того, высокотемпературная обработка в процессе SPS способствует термодинамической стабилизации желтой фазы. В отличие от этого, наноструктурированные образцы BM+PLS обладают сильно развитой поверхностью, что облегчает быстрое взаимодействие с окружающей средой и ускоряет превращение в двойную перовскитную фазу. Дополнительный вклад вносят различия в дефектной структуре, особенно в концентрации вакансий олова и плотности границ зерен.

Наблюдается зависимость от состава тенденция в поведении при деградации: образцы с содержанием МА выше  $x > 0,4$  полностью минуют желтую перовскитную фазу, претерпевая прямое превращение из орторомбической структуры в двойную перовскитную. Этот переход обусловлен комбинацией стереохимических и термодинамических эффектов, вызванных крупными катионами  $MA^+$ , которые вносят значительные искажения в октаэдры  $SnI_6$ , снижают энергетический барьер фазового перехода и повышают гигроскопичность. В совокупности эти факторы способствуют быстрой реорганизации в более стабильный двойной перовскит в условиях окружающей среды. [131,145] Хотя все образцы, содержащие МА, преимущественно сохраняют орторомбическую фазу после 6 часов воздействия, только  $MA_{0,8}Cs_{0,2}SnI_3$  и  $MA_{0,8}SnI_3$  остаются полностью стабильными в течение этого периода. Примечательно, что у  $MA_{0,8}Cs_{0,2}SnI_3$  орторомбическая фаза почти полностью исчезает после 24 часов, и через 48 часов обнаруживается только двойной перовскит. В отличие от этого,  $MA_{0,8}SnI_3$  продолжает демонстрировать сосуществование обеих фаз даже после 24 часов и сохраняет орторомбическую фазу спустя 48 часов.

Исследование морфологии излома перовскитных образцов  $MA_xCs_{1-x}SnI_3$  методом сканирующей электронной микроскопии выявило выраженную зависимость микроструктуры от состава (рисунок 5.4). Для составов с  $x=0,2, 0,5$  и  $1$  наблюдается образование хорошо выраженных кристаллических зерен размером от  $1$  до  $20$  мкм с угловатой морфологией (рисунок 5.4b, d, g). Примечательно, что рентгенофазовый анализ всех образцов демонстрирует идентичные дифракционные картины, несмотря на эти морфологические различия (рисунок 5.1). Это указывает на сохранение базовой перовскитной структуры во всем диапазоне составов, причем морфологические вариации отражают особенности поверхностной микроструктуры и неоднородности, не обнаруживаемые методом XRD. Составы с промежуточным содержанием  $MA^+$  ( $x = 0,4$  и  $0,8$ ) демонстрируют существенно иную морфологическую картину (рисунок 5.4c, f). В этих образцах преобладают обширные области с неупорядоченной структурой, где четкие границы зерен отсутствуют, а поверхность излома выглядит "непрерывной".

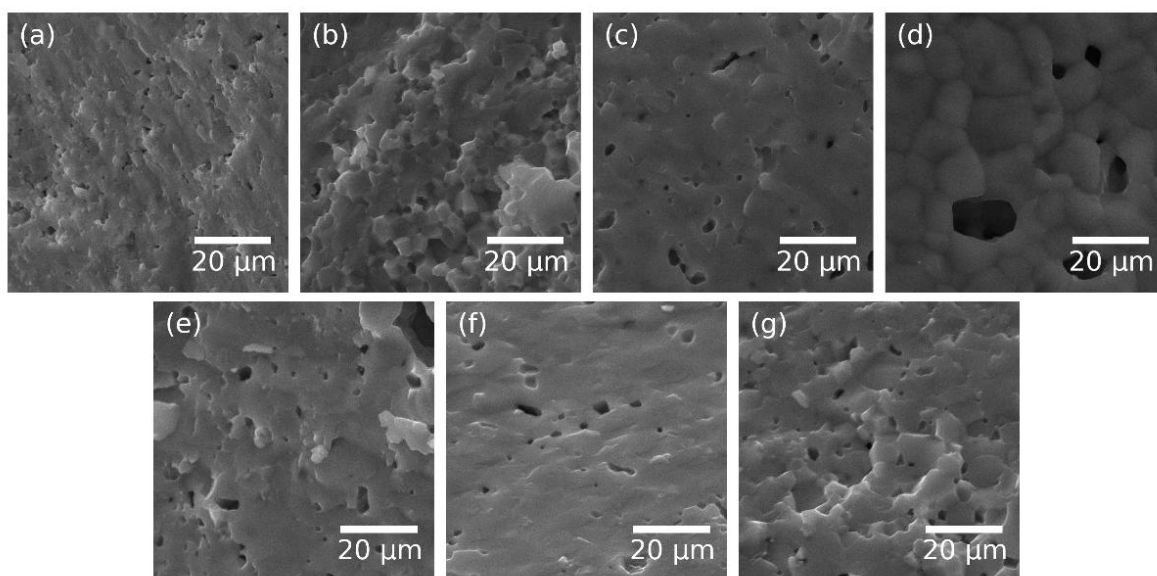


Рисунок 5.4 – СЭМ-изображения образцов  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.2$ , (c)  $x = 0.4$ , (d)  $x = 0.5$ , (e)  $x = 0.6$ , (f)  $x = 0.8$  и (g)  $x = 1$  после BM+PLS [254]

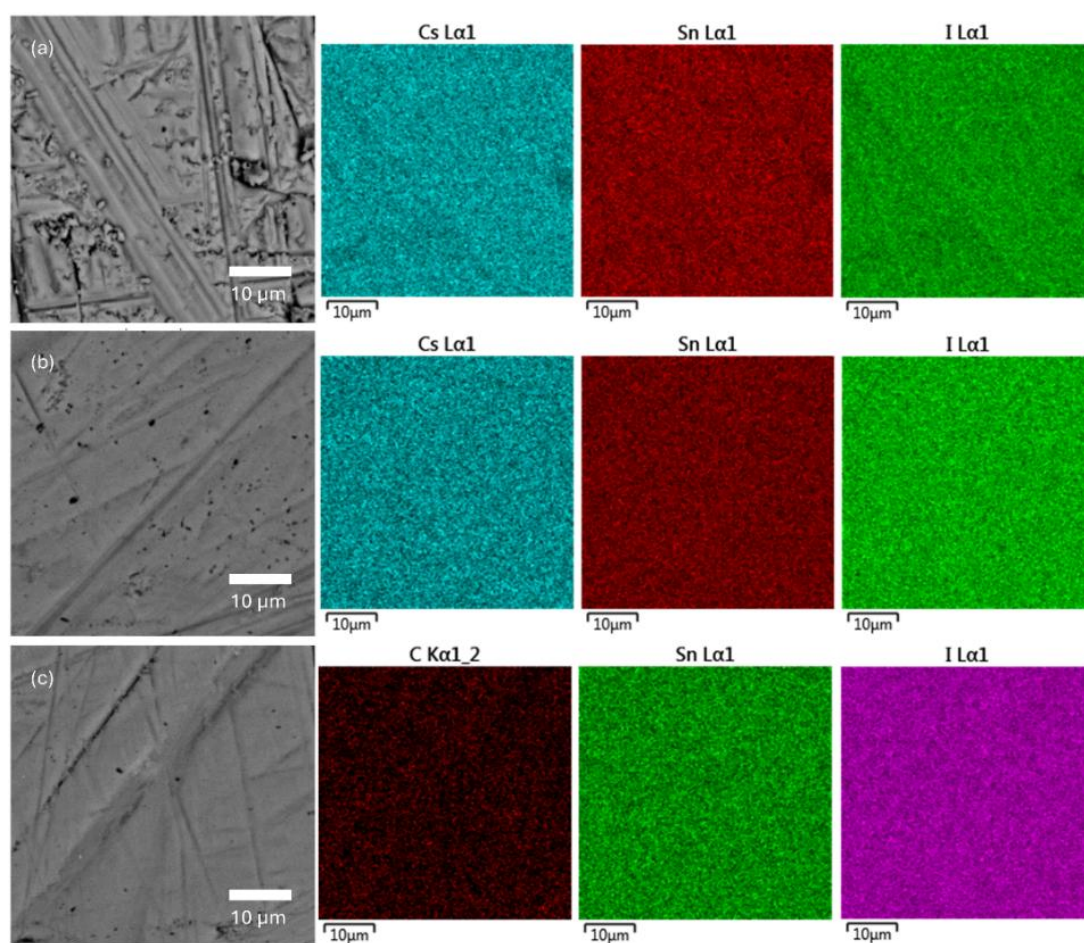


Рисунок 5.5 – EDX-картирование образцов  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.5$ , (c)  $x = 1$  после BM+PLS [254]

EDX-анализ подтверждает химическую однородность областей во всех составах  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), исключая наличие фазовых примесей (рисунок 5.5). Хотя элементное картирование выполнялось для каждого образца, мы приводим репрезентативные данные для  $x = 0, 0,5$  и  $1$ , так как все составы демонстрируют одинаковую однородность. Образование таких неупорядоченных областей может быть связано с кинетическими факторами при кристаллизации данных составов.

Особый интерес представляет морфология чистого  $\text{CsSnI}_3$  и состава с  $x = 0,6$  (рисунок 5.4а, е), которые демонстрируют смешанную структуру. Помимо монокристаллических блоков с минимальным количеством границ, эти образцы содержат области с неупорядоченной структурой. Примечательно, что наблюдаемые морфологические различия хорошо коррелируют с данными по электропроводности: составы с более выраженной кристаллическостью демонстрируют более высокие значения проводимости по сравнению с образцами, содержащими обширные неупорядоченные области.

#### 5.4 Транспортные свойства

Электрофизические свойства перовскитов  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  демонстрируют четкую обратную зависимость между электропроводностью и коэффициентом Зеебека, что характерно для полупроводникового поведения (рисунок 5.6). Наибольшая электропроводность наблюдается для составов  $x = 0$  и  $0,6$  со значениями  $93$  и  $80 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре соответственно (рисунок 5.6а). Эти составы также показывают наименьшие коэффициенты Зеебека  $39 \text{ мкВ/К}$  (рисунок 5.6б), что объясняется их хорошо развитой кристаллической микроструктурой (рисунок 5.4). Микроструктура с крупными кристаллитами и минимальным количеством границ зерен способствует эффективному транспорту зарядов, но ограничивает генерацию термоэлектрического напряжения. Составы с промежуточными значениями  $x = 0,2, 0,4$  и  $0,5$  демонстрируют более сложную микроструктуру, содержащую как кристаллические зерна, так и неупорядоченные области. Для них характерны значения проводимости в диапазоне  $67 - 43 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  и соответствующие более высокие коэффициенты Зеебека ( $47 - 52 \text{ мкВ/К}$ ), что отражает умеренное рассеяние носителей и усиленные энергозависимые транспортные явления. Состав  $x = 0,8$  с наименьшей проводимостью ( $43 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) и наибольшим коэффициентом Зеебека ( $64 \text{ мкВ/К}$ ) демонстрирует наиболее выраженный эффект неупорядоченной структуры. Отсутствие дальнедействующей кристаллическости приводит к значительному рассеянию носителей, что подавляет проводимость, но усиливает термоэдс.  $\text{MASnI}_3$

проявляет нелинейное поведение с резким ростом коэффициента Зеебека от 51 мкВ/К при 300 К до 175 мкВ/К при 423 К, что указывает на вовлечение альтернативных транспортных механизмов, таких как термическая активация или электронный фазовый переход.

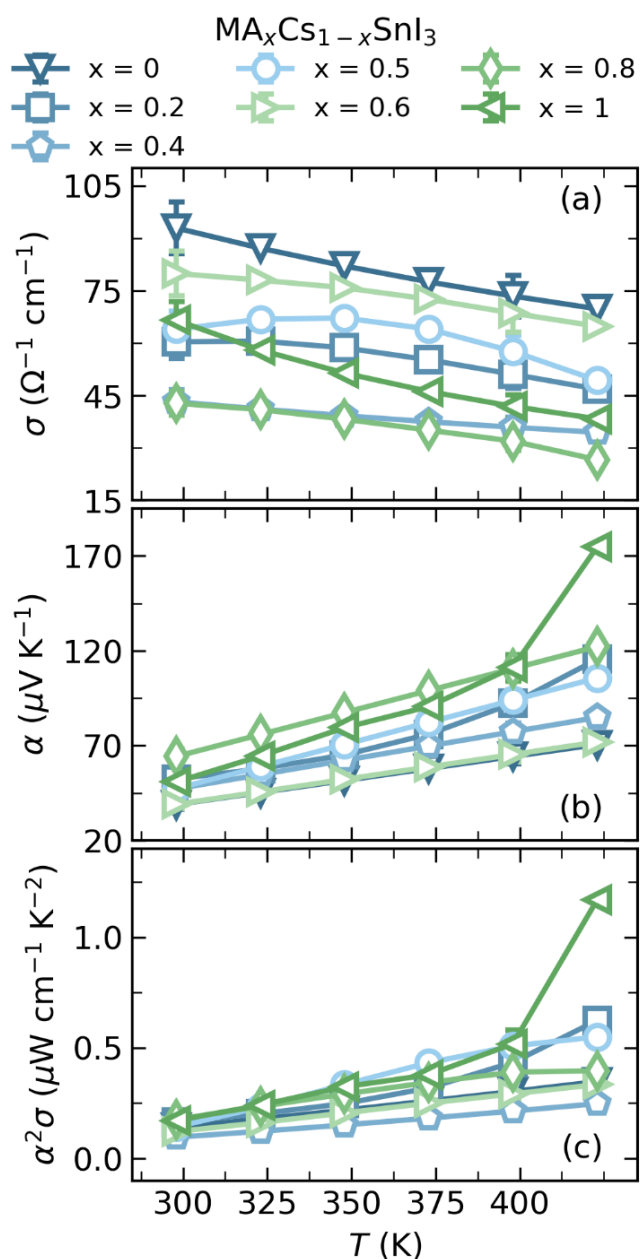


Рисунок 5.6 – Температурная зависимость (а) электропроводности,  $\sigma$ , (б) коэффициента Зеебека,  $\alpha$  и (с) фактора мощности,  $\alpha^2\sigma$  для образцов  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) после BM+PLS [254]

Электропроводность  $\text{MASnI}_3$  находится в среднем диапазоне значений, представленных в литературе (рисунок 5.7а). Хотя в некоторых исследованиях сообщается об исключительно высокой проводимости для объемных материалов ( $200 - 300 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ), [145] большинство полученных результатов попадают в диапазон  $40 - 120 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . [134,137,138,144,256,257] При комнатной температуре  $\text{MASnI}_3$  демонстрирует

относительно низкий коэффициент Зеебека. Однако его экспоненциальный рост с повышением температуры приводит к значениям, которые являются одними из самых высоких из когда-либо зарегистрированных (рисунок 5.7с).

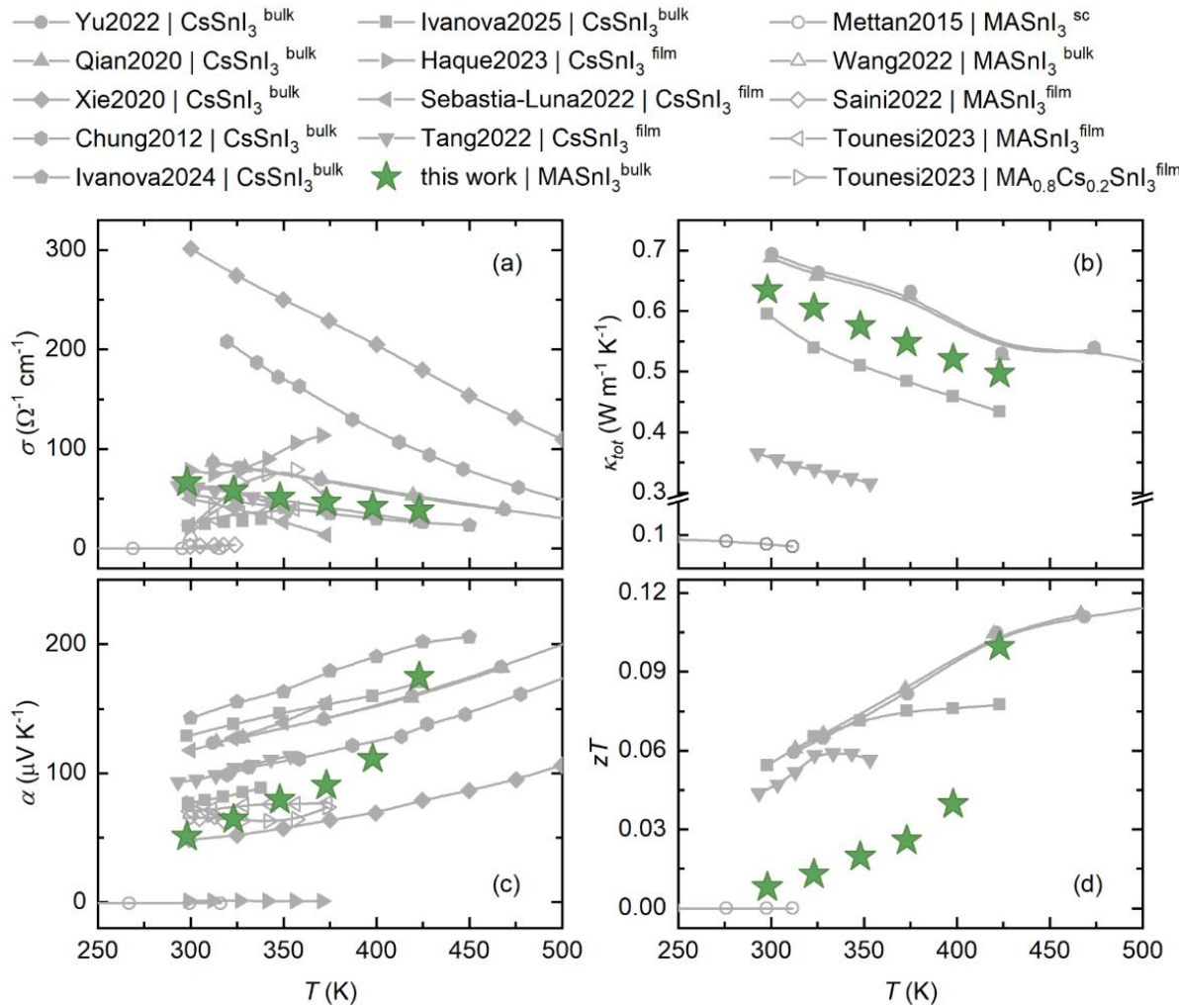


Рисунок 5.7 – Литературное сравнение температурных зависимостей  $\text{MASnI}_3$ , показывающее (а) электропроводность, (б) общую теплопроводность, (с) коэффициент Зеебека и (д) термоэлектрическую добротность в сравнении с  $\text{CsSnI}_3$  (объемные материалы и пленки; сплошные символы) и  $\text{MASnI}_3$  (объемные, монокристаллические и пленки; открытые символы) из ссылок [22, 55, 58, 67, 69, 74]

Наибольшие значения фактора мощности достигаются для составов  $x = 0,2$  и  $0,5$ , составляя  $0,6 - 0,7 \text{ мВт см}^{-1}\text{К}^{-2}$  при  $423 \text{ К}$  (рисунок 5.6с). Эти составы демонстрируют оптимальный баланс между электропроводностью ( $60 - 67 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) и коэффициентом Зеебека ( $47 - 52 \text{ мВ/К}$ ). В отличие от них, составы  $x = 0$  и  $0,6$ , несмотря на более высокую электропроводность ( $93$  и  $80 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  соответственно), показывают более низкие значения фактора мощности (менее  $0,5 \text{ мВт см}^{-1}\text{К}^{-2}$ ) из-за пониженных коэффициентов Зеебека. Состав  $x = 0,8$  с наибольшим коэффициентом Зеебека ( $64 \text{ мВ/К}$ ) имеет пониженный фактор мощности вследствие малой проводимости ( $43 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ).  $\text{MASnI}_3$  демонстрирует



значительно больший фактор мощности ( $1 \text{ мВт см}^{-1}\text{К}^{-2}$ ), благодаря высокому коэффициенту Зеебека.

На рисунке 5.8а представлены экспериментальные данные по теплоемкости для  $\text{MASnI}_3$  и  $\text{MAPbI}_3$ , а также расчетные значения по модели Дебая для  $\text{CsSnI}_3$  в температурном диапазоне 260 – 350 К. Измерения для  $\text{MASnI}_3$ , выполненные на системе PPMS, хорошо согласуются с литературными данными для  $\text{MAPbI}_3$  [260]. Кривая  $\text{MASnI}_3$  показывает аномалию при более низкой температуре (275 К) по сравнению с  $\text{MAPbI}_3$  (332 К), что указывает на более ранний фазовый переход в оловосодержащем перовските. Для сравнения приведена расчетная теплоемкость  $\text{CsSnI}_3$ , полученная по модели Дебая.

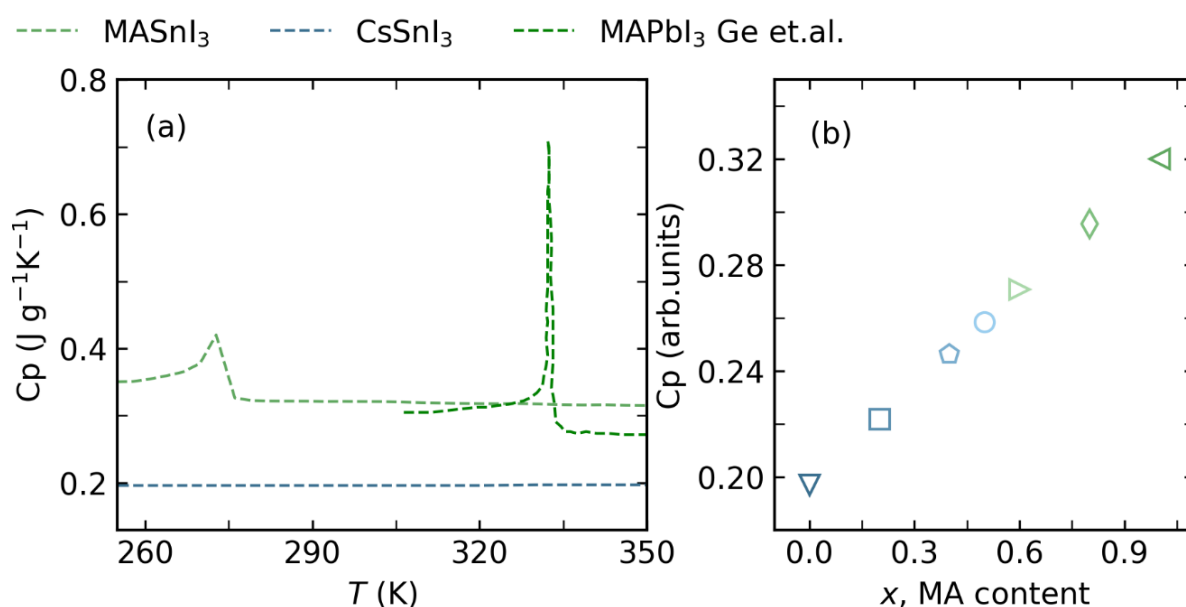


Рисунок 5.8 – (а) Температурная зависимость теплоемкости перовскитов: экспериментальные данные для  $\text{MASnI}_3$  (PPMS), литературные данные для  $\text{MAPbI}_3$ , [17] и расчетные значения для  $\text{CsSnI}_3$  (модель Дебая); (б) Зависимость теплоемкости от состава при 300 К для серии  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  [254]

Рисунок 5.8b демонстрирует интерполированные кривые теплоемкости для всей серии  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Интерполяция, основанная на экспериментальных данных для крайних составов ( $\text{CsSnI}_3$  и  $\text{MASnI}_3$ ), отражает их температурные зависимости. По мере увеличения содержания  $\text{MA}^+$  плотность образцов уменьшается с 4,46 до 3,46  $\text{г/см}^3$ , что объясняется заменой более плотных ионов  $\text{Cs}^+$  на более крупные и менее плотные ионы  $\text{MA}^+$ , а также увеличением пористости и динамического беспорядка, связанного с органическими катионами.

Наименьшие значения теплопроводности (рисунок 5.9а) наблюдались для составов  $x = 0,5$  и  $0,6$ , составляя 0,50 и 0,53  $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при комнатной температуре соответственно.

СЭМ-анализ этих образцов (рисунок 5.4) выявил повышенную пористость и неоднородность микроструктуры, что, вероятно, способствует рассеянию фононов и снижению теплопроводности. Наличие пор и границ зерен может служить эффективными центрами рассеяния для фононов, уменьшая вклад решеточной теплопроводности. Частичное замещение ионов  $\text{Cs}^+$  более крупными и динамически неупорядоченными катионами  $\text{MA}^+$  может способствовать снижению  $\kappa_{\text{lat}}$  за счет усиленного рассеяния фононов. В Pb-содержащих гибридных перовскитах, таких как  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , было показано, что органический катион  $\text{MA}^+$  вызывает резонансное рассеяние фононов, связанное с его вращательным движением, что эффективно подавляет теплопроводность по сравнению с полностью неорганическим аналогом  $\text{CsPbI}_3$ .

Теоретические расчеты фононной динамики в оловосодержащих перовскитах указывают на то, что аналогичный механизм действует и в системе  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$ , где флуктуации массы, локальные деформации решетки и возможный динамический беспорядок, вносимый катионами  $\text{MA}^+$ , могут способствовать рассеянию фононов и снижению решеточной теплопроводности [255]. Анализ временной эволюции среднеквадратичных смещений атомов (RMSD), определяемого выражением

$$\text{RMSD}(t) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2}, \quad (5.3)$$

где  $N$  – число атомов,  $r_i(t)$  – положение атома во времени, позволил выявить особенности термического поведения  $\text{CsSnI}_3$  и  $\text{MASnI}_3$ . Для обоих соединений кривые RMSD выходят на постоянное значение, что указывает на сохранение устойчивости решётки в течение всего моделирования. Однако сравнение абсолютных значений RMSD показывает, что в  $\text{MASnI}_3$  смещения атомов почти в два раза выше, чем в  $\text{CsSnI}_3$ . Данный эффект напрямую связан с динамикой органического катиона  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , обладающего высокой степенью свободы вращения. Траектории атомов азота и углерода демонстрируют характерное вращение органического катиона, которое сохраняется даже при комнатной температуре. В противоположность этому, в  $\text{CsSnI}_3$  движение атомов ограничено колебаниями в узлах кристаллической решётки, что делает структуру более «жесткой». Таким образом, хотя обе структуры сохраняют динамическую устойчивость, гибридное соединение характеризуется повышенной внутренней подвижностью, что может оказывать влияние на тепловые свойства и на процессы переноса носителей заряда.

Плотности фононных состояний для  $\text{CsSnI}_3$  и  $\text{MASnI}_3$  демонстрируют принципиально различное поведение в высокочастотной области спектра (рисунки 5.9, 5.10). В случае  $\text{CsSnI}_3$  спектр определяется в основном колебаниями неорганической

перовскитной решётки, включающей атомы Cs, Sn и I. Для  $\text{MASnI}_3$  дополнительно появляются интенсивные пики, обусловленные внутримолекулярными колебаниями органического катиона  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . Особенно ярко проявляются колебания валентных связей C–H и N–H, а также вращательные моды молекулы  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . Эти моды располагаются в высокочастотной области и отсутствуют в спектре  $\text{CsSnI}_3$ , что подтверждает ключевую роль органической компоненты в формировании вибрационных свойств гибридных перовскитов.

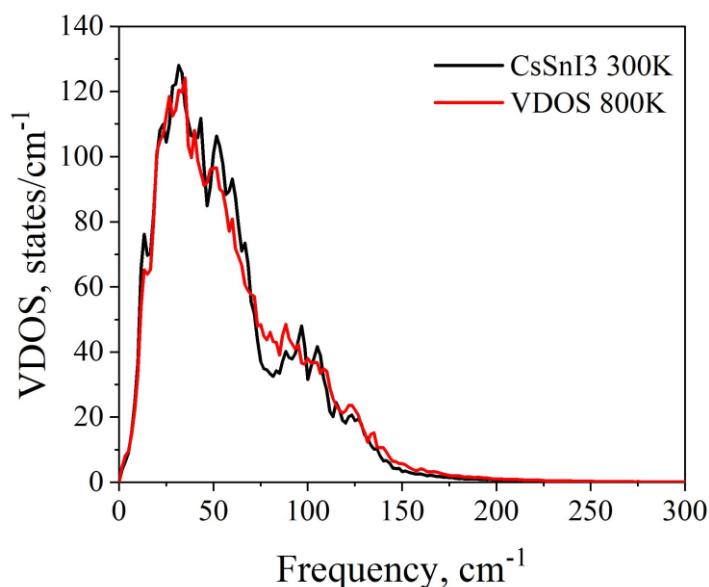


Рисунок 5.9 – Плотность состояний (VDOS) для  $\text{CsSnI}_3$  при 300 и 800 К [255]

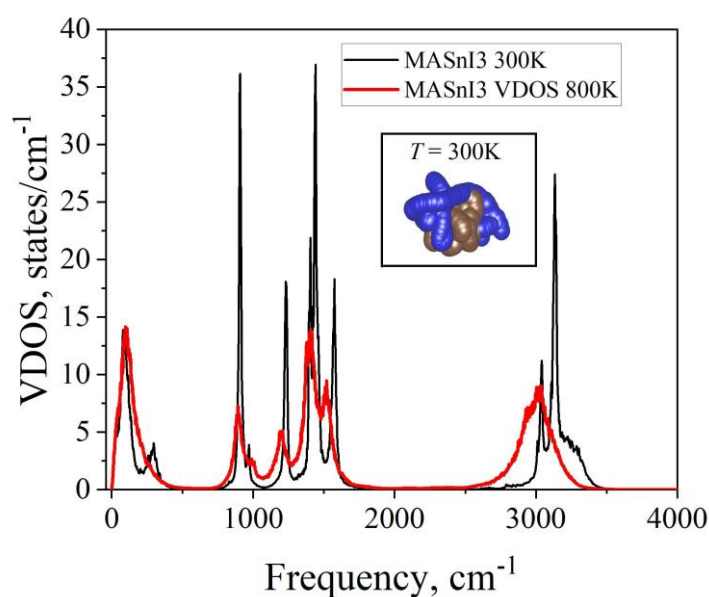


Рисунок 5.10 – Плотность фононных состояний (VDOS) для  $\text{MASnI}_3$  при 300 и 800 К [255]



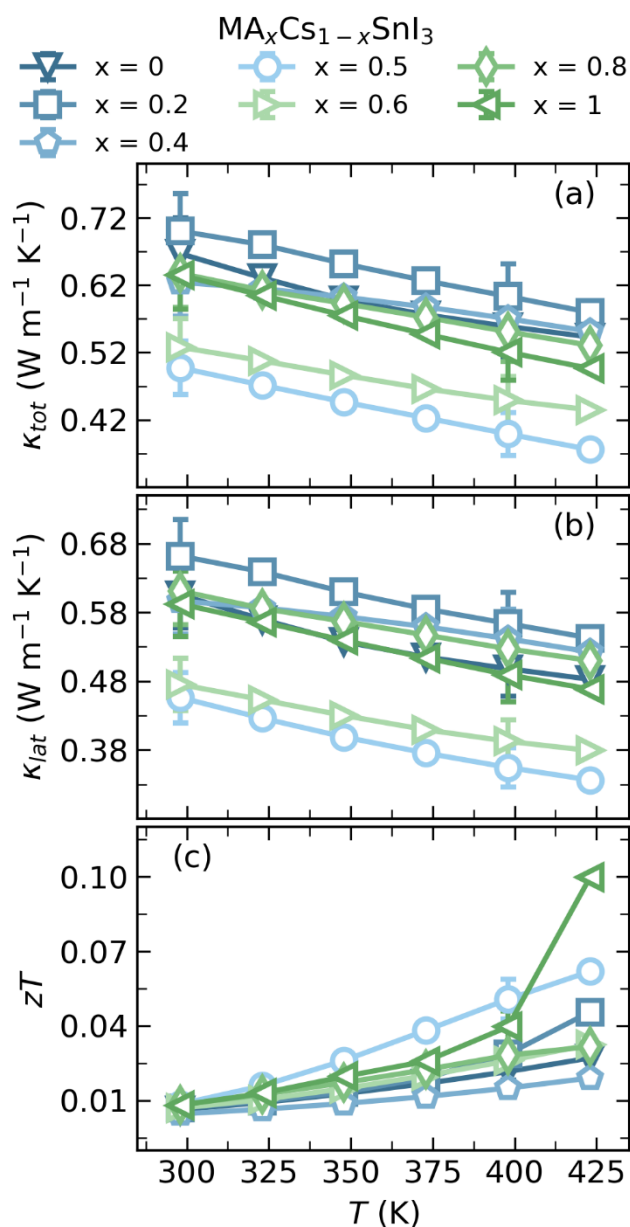


Рисунок 5.11 – Температурная зависимость (а) общей теплопроводности  $\kappa_{\text{tot}}$ , (б) решеточной теплопроводности  $\kappa_{\text{lat}}$  и (с) термоэлектрической эффективности  $zT$  для образцов  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) после BM+PLS [254]

Для составов с  $x = 0,4, 0,8$  и  $1,0$  наблюдались несколько более высокие значения теплопроводности - около  $0,63 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  (рисунок 5.11b). СЭМ-изображения этих образцов демонстрируют более компактную микроструктуру по сравнению с составами  $x = 0,5$  и  $0,6$ , что указывает на уменьшенное рассеяние фононов на структурных дефектах и улучшенный фононный транспорт. Состав  $\text{CsSnI}_3$  показывает теплопроводность  $0,67 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , что согласуется с его относительно плотной микроструктурой. Наибольшее значение теплопроводности в серии -  $0,70 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  - зафиксировано для  $x = 0,2$ . СЭМ-анализ выявляет хорошо спеченную микроструктуру с минимальной пористостью и крупными взаимосвязанными зернами (рисунок 5.4b), что способствует фононному

транспорту за счет снижения рассеяния на границах и порах. До настоящего исследования данные по теплопроводности объемного  $\text{MASnI}_3$  отсутствовали в литературе. При этом количество работ, посвященных изучению тепловых свойств перовскитов, остается критически малым. Полученные в данной работе значения теплопроводности  $\text{MASnI}_3$  хорошо согласуются с литературными данными для  $\text{CsSnI}_3$  (рисунок 5.7b), что свидетельствует о сходном фононном транспорте в этих структурно родственных материалах.

Температурная зависимость термоэлектрической добротности ( $zT$ ) для всех составов  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$  представлена на рисунке 5.11c. Образцы с содержанием MA  $x = 0, 0,4, 0,6$  и  $0,8$  демонстрируют относительно низкие значения  $zT$  ( $<0,04$ ) во всем температурном диапазоне, что обусловлено сочетанием умеренных коэффициентов Зеебека с субоптимальной электропроводностью или теплопереносом. Состав  $x = 0,5$  с наименьшей теплопроводностью в серии достигает более высокого  $zT = 0,06$ . Наилучшие термоэлектрические характеристики наблюдаются для  $\text{MASnI}_3$ , где быстро растущий коэффициент Зеебека при повышенных температурах компенсирует умеренные значения электропроводности и теплопроводности, обеспечивая максимальное  $zT = 0,10$  при 423 К. Это значение является одним из самых высоких показателей для чистых перовскитов (рисунок 5.7), что указывает на перспективность дальнейшей оптимизации состава для улучшения характеристик.

## Выводы к главе 5

В этом исследовании мы систематически исследовали термоэлектрические свойства объемных перовскитов  $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$ , что стало значительным шагом вперед в понимании термоэлектрических характеристик этих материалов в их объемной форме, в отличие от более широко изучаемых тонких пленок и одиночных образцов. кристаллы. Композиции с промежуточным содержанием  $\text{MA}^+$  ( $x = 0,2$  и  $x = 0,5$ ) демонстрируют оптимальный баланс между электропроводностью и коэффициентом Зеебека, что приводит к максимальным значениям коэффициента мощности  $0,6\text{--}0,7 \text{ мВт/см}^{-1}\text{К}^{-2}$  при 423 К. Эти композиции также достигают благоприятных значений термоэлектрической эффективности ( $zT$ ), при котором  $x = 0,5$  достигает  $0,06$ , что указывает на их потенциал для термоэлектрического преобразования энергии в практических объемных применениях.

Напротив, композиции с  $x = 0$ ,  $x = 0,6$  и  $x = 0,8$  демонстрируют либо низкие коэффициенты Зеебека, либо значительно сниженную электропроводность, что ограничивает их термоэлектрические характеристики. Примечательно, что  $\text{MASnI}_3$ ,

несмотря на свои низкие эксплуатационные характеристики при низких температурах, демонстрирует многообещающие низкотемпературные характеристики с быстро растущим коэффициентом Зеебека и значением  $zT$ , достигающим 0,10 при температуре 423 К, что делает его потенциальным кандидатом для широкого применения в термоэлектрических приложениях.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Использование различных условий обработки позволяет получать скуттерудиты  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$  с различными микроструктурами и включениями  $\text{InSb}$  различного размера, формы и распределения, что, в свою очередь, влияет на электрические и тепловые транспортные свойства. Максимальное значение  $zT \sim 1.3$  было получено при 673 К для образца, изготовленного с использованием индуктивного плавления, последующего отжига, спиннингования и искрового плазменного спекания.

2. Использование метода спиннингования расплава с последующим искровым плазменным спеканием позволяет сократить время синтеза скуттерудитов  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$  более чем на порядок (в  $\sim 14$  раз) по сравнению с традиционным твердофазным синтезом.

3. Проведено комплексное исследование процессов деградации и окисления безсвинцового перовскита  $\text{CsSnI}_3$ . Установлено, что при воздействии воздуха происходят многостадийные фазовые переходы — от чёрной орторомбической фазы  $\text{CsSnI}_3$  (Pnam) к жёлтой фазе (Pnma) с последующим образованием вторичных соединений  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ ,  $\text{SnI}_4$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ . Показано, что эти процессы сопровождаются окислением ионов  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$ , изменением морфологии поверхности и снижением электропроводности. При этом коэффициент Зеебека сохраняет положительные значения, что свидетельствует о сохранении  $p$ -типа проводимости и формировании пассивирующего слоя на поверхности материала.

4. Разработан и апробирован низкотемпературный метод синтеза поликристаллических образцов  $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$ , обеспечивающий сохранение валентного состояния  $\text{Sn}^{2+}$  и стабильной перовскитной фазы без перехода в высокотемпературную кубическую модификацию.

5. Показано, что варьирование катионного состава (замещение  $\text{Cs}^+$  на  $\text{MA}^+$ ) влияет на фазовую стабильность и электротранспортные характеристики материала. Рекордное для поликристаллических образцов значение термоэлектрической эффективности ( $zT \approx 0.10$  при 423 К) гибридного перовскита  $\text{MASnI}_3$  достигается за счет быстрого роста коэффициента Зеебека при  $T > 400$  К, который обусловлен отсутствием деградации орторомбической перовскитной структуры до 443 К.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, д.ф.-м.н. Ховайло В.В., за поддержку и научное руководство, а также за предоставленную возможность представить полученные результаты на научных конференциях. Особая признательность выражается сотрудникам НОЦ Энергоэффективности НИТУ МИСИС и лично Карпенкову Д.Ю., а также коллегам из института NIMS – Мори Т., Новицкому А.П., Сергиенко И.А. и другим – за содействие в проведении исследований и подготовке диссертации

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ioffe A.F., Stil'bans L.S., Iordanishvili E.K., Stavitskaya T.S., Gelbtuch A., Vineyard G. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling // *Physics Today*. – 1959. – T. 12. – C. 42.
2. Slack G. A. Thermoelectric Cooling // *CRC Handbook of Thermoelectrics*. – 1995. – C. 407.
3. Rogl G., Grytsiv A., Rogl P., Bauer E., Kerber M.B., Zehetbauer M., Puchegger S. Multifilled nanocrystalline p-type didymium – Skutterudites with  $ZT > 1.2$  // *Intermetallics*. – 2010. – T. 18. – № 12. – C. 2435–2444.
4. Geng H., Ochi T., Suzuki S., Kikuchi M., Ito S., Guo J. Thermoelectric Properties of Multifilled Skutterudites with La as the Main Filler // *J. Electron. Mater.* – 2013. – T. 42. – № 7. – C. 1999–2005.
5. Rogl G., Grytsiv A., Rogl P., Peranio N., Bauer E., Zehetbauer M., Eibl O. n-Type skutterudites (R,Ba,Yb)<sub>y</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (R=Sr, La, Mm, DD, SrMm, SrDD) approaching  $ZT \approx 2.0$  // *Acta Materialia*. – 2014. – T. 63. – C. 30–43.
6. Rogl G., Grytsiv A., Yubuta K., Puchegger S., Bauer E., Raju C., Mallik R.C., Rogl P. In-doped multifilled n-type skutterudites with  $ZT=1.8$  // *Acta Materialia*. – 2015. – T. 95. – C. 201–211.
7. Qin D., Cui B., Meng X., Qin P., Xie L., Zhang Q., Liu W., Cao J., Cai W., Sui J. High thermoelectric performance from high carrier mobility and reduced lattice thermal conductivity in Ba, Yb double-filled Skutterudites // *Materials Today Physics*. – 2019. – T. 8. – C. 128–137.
8. Liu Z., Yang T., Wang Y., Ruan X., Jin C., Xia A. High-performance n-type CoSb<sub>3</sub>-based thermoelectric material with vortex and strip-shaped grain structures // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – T. 43. – № 5. – C. 1985–1991.
9. Li H., Tang X., Zhang Q., Uher C. High performance In<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> thermoelectric materials with in situ forming nanostructured InSb phase // *Applied Physics Letters*. – 2009. – T. 94. – № 10. – C. 102114.
10. Visnow E., Heinrich C.P., Schmitz A., de Boor J., Leidich P., Klobes B., Hermann R.P., Müller W.E., Tremel W. On the True Indium Content of In-Filled Skutterudites // *Inorg. Chem.* – 2015. – T. 54. – № 16. – C. 7818–7827.
11. Li H., Su X., Tang X., Zhang Q., Uher C., Snyder G.J., Aydemir U. Grain boundary engineering with nano-scale InSb producing high performance In<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12+z</sub> skutterudite thermoelectrics // *Journal of Materiomics*. – 2017. – T. 3. – № 4. – C. 273–279.

12. Benyahia M., Ohorodniichuk V., Leroy E., Dauscher A., Lenoir B., Alleno E. High thermoelectric figure of merit in mesostructured  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  *n*-type skutterudite // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – T. 735. – C. 1096–1104.
13. Lei Y., Qiu J., Liu R., Li Y., Gao F., Yong C., Wan R., Hu H. Enhanced thermoelectric figure of merit in indium and ytterbium double-filled skutterudite bulk materials through simultaneously optimising power factor and reducing thermal conductivity // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – T. 43. – № 8. – C. 3370–3375.
14. Rogl G., Grytsiv A., Rogl P., Bauer E., Hohenhofer M., Anbalagan R., Mallik R.C., Schafler E. Nanostructuring of p- and n-type skutterudites reaching figures of merit of approximately 1.3 and 1.6, respectively // *Acta Materialia*. – 2014. – T. 76. – C. 434–448.
15. Rogl G., Ghosh S., Renk O., Yubuta K., Grytsiv A., Schafler E., Zehetbauer M., Mallik R.C., Bauer E., Rogl P. Influence of shear strain on HPT-processed n-type skutterudites yielding  $ZT=2.1$  // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – T. 855. – C. 157409.
16. Rogl G., Grytsiv A., Heinrich P., Bauer E., Kumar P., Peranio N., Eibl O., Horky J., Zehetbauer M., Rogl P. New bulk p-type skutterudites  $\text{DD}_{0.7}\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{12-x}\text{X}_x$  ( $X=\text{Ge}, \text{Sn}$ ) reaching  $ZT>1.3$  // *Acta Materialia*. – 2015. – T. 91. – C. 227–238.
17. Ballikaya S., Uzar N., Yildirim S., Salvador J.R., Uher C. High thermoelectric performance of In, Yb, Ce multiple filled  $\text{CoSb}_3$  based skutterudite compounds // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – T. 193. – C. 31–35.
18. Enhancement of the Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator with Efficient Skutterudite Thermoelectric Couples: Current Status of the Skutterudite Technology Maturation Program | AIAA Propulsion and Energy Forum [Электронный ресурс]. URL: <https://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2016-4817> (дата обращения: 15.01.2025).
19. Holgate T.C., Bennett R., Renomeron L., Keyser S., Chi I., Ni J., Yu K., Caillat T., Pinkowski S. Analysis of Raw Materials Sourcing and the Implications for the Performance of Skutterudite Couples in Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generators // *J. Electron. Mater.* – 2019. – T. 48. – № 11. – C. 7526–7532.
20. The Technology of Discovery | Wiley Online Books [Электронный ресурс]. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119811398#page=277> (дата обращения: 15.01.2025).
21. A. Volta. *Le Opere Di Alessandro Volta*. Edizione Nazionale. Milan. T. 1.
22. Seebeck T.J. *Magnetische polarization of metals and minerals*. *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissen schaften zur Berlin*. 1825.
23. Roget P.M. *Electricity, Galvanism, Magnetism and Electro-Magnetism* by P. M. Roget. Robert Baldwin, 1831. 324 c.

24. Peltier J. Nouvelles expériences sur la caloricité des courans électriques. *Ann. Chim. Phys. Ann.Chim.Phys*, 1834. T. 56. 371–386 c.
25. Rayleigh, Lord. XLIII. On the thermodynamic efficiency of the thermopile // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1885. – T. 20. – № 125. – C. 361–363.
26. Beretta D., Neophytou N., Hodges J.M., Kanatzidis M.G., Narducci D., Martin-Gonzalez M., Beekman M., Balke B., Cerretti G., Tremel W., Zevalkink A., Hofmann A.I., Müller C., Dörling B., Campoy-Quiles M., Caironi M. Thermoelectrics: From history, a window to the future // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2019. – T. 138. – C. 100501.
27. Irfan S., Yan Z., Khan S.B. Advancements in thermoelectric materials: A comprehensive review // *Materials Science for Energy Technologies*. – 2024. – T. 7. – C. 349–373.
28. Liu W.-D., Chen Z.-G., Zou J. Eco-Friendly Higher Manganese Silicide Thermoelectric Materials: Progress and Future Challenges // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – T. 8. – № 19. – C. 1800056.
29. Shi Y., Sturm C., Kleinke H. Chalcogenides as thermoelectric materials // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2019. – T. 270. – C. 273–279.
30. Saini A., Lone U.F. An Analysis of Thermoelectric Properties of Skutterudites // *physica status solidi (b)*. – 2024. – T. 261. – № 2. – C. 2300244.
31. Liu Y., Zhi J., Li W., Yang Q., Zhang L., Zhang Y. Oxide Materials for Thermoelectric Conversion: 15 // *Molecules*. – 2023. – T. 28. – № 15. – C. 5894.
32. Dolyniuk J.-A., Owens-Baird B., Wang J., Zaikina J.V., Kovnir K. Clathrate thermoelectrics // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2016. – T. 108. – C. 1–46.
33. Li W., Ghosh S., Liu N., Poudel B. Half-Heusler thermoelectrics: Advances from materials fundamental to device engineering // *Joule*. – 2024. – T. 0. – № 0.
34. Kauzlarich S.M. Zintl Phases: From Curiosities to Impactful Materials // *Chem. Mater.* – 2023. – T. 35. – № 18. – C. 7355–7362.
35. Deng L., Liu Y., Zhang Y., Wang S., Gao P. Organic Thermoelectric Materials: Niche Harvester of Thermal Energy // *Advanced Functional Materials*. – 2023. – T. 33. – № 3. – C. 2210770.
36. Kumar A., Bano S., Govind B., Bhardwaj A., Bhatt K., Misra D.K. A Review on Fundamentals, Design and Optimization to High ZT of Thermoelectric Materials for Application to Thermoelectric Technology // *J. Electron. Mater.* – 2021. – T. 50. – № 11. – C. 6037–6059.
37. Snyder G.J. Application of the compatibility factor to the design of segmented and cascaded thermoelectric generators // *Applied Physics Letters*. – 2004. – T. 84. – № 13. – C. 2436–2438.



38. Snyder G.J., Ursell T.S. Thermoelectric Efficiency and Compatibility // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – T. 91. – № 14. – C. 148301.
39. LeBlanc S., Yee S.K., Scullin M.L., Dames C., Goodson K.E. Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2014. – T. 32. – C. 313–327.
40. Han C., Sun Q., Li Z., Dou S.X. Thermoelectric Enhancement of Different Kinds of Metal Chalcogenides // *Advanced Energy Materials.* – 2016. – T. 6. – № 15. – C. 1600498.
41. Feng J., Li J., Liu R. Low-Temperature Thermoelectric Materials and Applications // *Nano Energy.* – 2024. – C. 109651.
42. Dashevsky Z. Application of Lead Chalcogenides in Thermoelectric Devices // *Lead Chalcogenides.* Routledge, 2002. 31 c.
43. Laing C.C., Shen J., Quintero M.A., Weiss B.E., Xia Y., Li Z., He J., Wolverton C., Kanatzidis M.G. Homologous Alkali Metal Copper Rare-Earth Chalcogenides  $A_2Cu_2nLn_4Q_{7+n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) // *Chem. Mater.* – 2022. – T. 34. – № 7. – C. 3409–3422.
44. Zhao L.-D., Lo S.-H., Zhang Y., Sun H., Tan G., Uher C., Wolverton C., David V.P., Kanatzidis M.G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals // *Nature.* – 2014. – T. 508. – № 7496. – C. 373–377.
45. Lin H., Tan G., Shen J.-N., Hao S., Wu L.-M., Calta N., Malliakas C., Wang S., Uher C., Wolverton C., Kanatzidis M.G. Concerted Rattling in  $CsAg_5Te_3$  Leading to Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Performance // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2016. – T. 55. – № 38. – C. 11431–11436.
46. Tan G., Hao S., Zhao J., Wolverton C., Kanatzidis M.G. High Thermoelectric Performance in Electron-Doped  $AgBi_3S_5$  with Ultralow Thermal Conductivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – T. 139. – № 18. – C. 6467–6473.
47. Pei Y., Chang C., Wang Z., Yin M., Wu M., Tan G., Wu H., Chen Y., Zheng L., Gong S., Zhu T., Zhao X., Huang L., He J., Kanatzidis M.G., Zhao L.-D. Multiple Converged Conduction Bands in  $K_2Bi_8Se_{13}$ : A Promising Thermoelectric Material with Extremely Low Thermal Conductivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – T. 138. – № 50. – C. 16364–16371.
48. Wang X.W., Lee H., Lan Y.C., Zhu G.H., Joshi G., Wang D.Z., Yang J., Muto A.J., Tang M.Y., Klatsky J., Song S., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z.F. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy // *Applied Physics Letters.* – 2008. – T. 93. – № 19. – C. 193121.
49. Brown S.R., Kauzlarich S.M., Gascoin F., Snyder G.J.  $Yb_{14}MnSb_{11}$ : New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation // *Chem. Mater.* – 2006. – T. 18. – № 7. – C. 1873–1877.

50. Kauzlarich S.M., Brown S.R., Snyder G.J. Zintl phases for thermoelectric devices // Dalton Trans. – 2007. – № 21. – С. 2099–2107.
51. Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M. Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // MRS Bulletin. – 2006. – Т. 31. – № 3. – С. 199–205.
52. Feldman J.L., Singh D.J., Mazin I.I., Mandrus D., Sales B.C. Lattice dynamics and reduced thermal conductivity of filled skutterudites // Phys. Rev. B. – 2000. – Т. 61. – № 14. – С. R9209–R9212.
53. Sales B.C., Mandrus D., Williams R.K. Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials // Science. – 1996. – Т. 272. – № 5266. – С. 1325–1328.
54. Sales B.C. Electron Crystals and Phonon Glasses: A New Path to Improved Thermoelectric Materials // MRS Bulletin. – 1998. – Т. 23. – № 1. – С. 15–21.
55. Carlini R., Fanciulli C., Boulet P., Record M.C., Romaka V.V., Rogl P.F. Skutterudites for Thermoelectric Applications: Properties, Synthesis and Modeling // Alloys and Intermetallic Compounds. CRC Press, 2017. 32 с.
56. Braun D., Jeitschko W. LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> with filled CoAs<sub>3</sub>-type structure and isotypic lanthanoid–transition metal polyphosphides // Acta Cryst B. – 1977. – Т. 33. – № 11. – С. 3401–3406.
57. Jacobsen M.K., Liu W., Li B. Enhancement of thermoelectric performance with pressure in Ce<sub>0.8</sub>Fe<sub>3</sub>CoSb<sub>12.1</sub> // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2014. – Т. 75. – № 9. – С. 1017–1023.
58. Сплав Внедрения На Основе Скуттерудита, Способ Его Получения И Термоэлектрическое Преобразовательное Устройство, Изготовленное С Использованием Такого Сплава.
59. Rowe D.M. Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano. CRC Press, 2018. 1016 с.
60. Nolas G.S., Cohn J.L., Slack G.A. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites // Phys. Rev. B. – 1998. – Т. 58. – № 1. – С. 164–170.
61. Morelli D.T., Meisner G.P., Chen B., Hu S., Uher C. Cerium filling and doping of cobalt triantimonide // Phys. Rev. B. – 1997. – Т. 56. – № 12. – С. 7376–7383.
62. Artini C., Zanicchi G., Costa G.A., Carnasciali M.M., Fanciulli C., Carlini R. Correlations between Structural and Electronic Properties in the Filled Skutterudite Sm<sub>y</sub>(Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1–x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> // Inorg. Chem. – 2016. – Т. 55. – № 5. – С. 2574–2583.
63. Dordevic S.V., Dilley N.R., Bauer E.D., Basov D.N., Maple M.B., Degiorgi L. Optical properties of  $\text{M}\{\text{Fe}\}_4\{\text{P}\}_{12}$  filled skutterudites // Phys. Rev. B. – 1999. – Т. 60. – № 16. – С. 11321–11328.

64. Chandra Mallik R., Mueller E., Kim I.-H. Thermoelectric properties of indium filled and germanium doped  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  skutterudites // Journal of Applied Physics. – 2012. – T. 111. – № 2. – C. 023708.
65. Singh D.J., Du M.-H. Properties of alkaline-earth-filled skutterudite antimonides:  $\text{A}_{\text{Fe,Ni}}\text{Sb}_{12}$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$ ) // Phys. Rev. B. – 2010. – T. 82. – № 7. – C. 075115.
66. Mandrus D., Sales B.C., Keppens V., Chakoumakos B.C., Dai P., Boatner L.A., Williams R.K., Thompson J.R., Darling T.W., Migliori A., Maple M.B., Gajewski D.A., Freeman E.J. Filled Skutterudite Antimonides: Validation of the Electron-Crystal Phonon-Glass Approach to New Thermoelectric Materials // MRS Online Proceedings Library. – 1997. – T. 478. – № 1. – C. 199–209.
67. Li J.Q., Zhang Z.P., Luo R.M., Ao W.Q., Liu F.S. Solvothermal synthesis of nano-sized skutterudite  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$  powders // Powder Diffraction. – 2013. – T. 28. – № S1. – C. S17–S21.
68. Puyet M., Lenoir B., Dauscher A., Dehmas M., Stiewe C., Müller E. High temperature transport properties of partially filled  $\text{Ca}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  skutterudites // Journal of Applied Physics. – 2004. – T. 95. – № 9. – C. 4852–4855.
69. Uher C. Structure-Property Relations in Skutterudites // Chemistry, Physics, and Materials Science of Thermoelectric Materials: Beyond Bismuth Telluride / под ред. Kanatzidis M.G., Mahanti S.D., Hogan T.P. Boston, MA: Springer US, 2003. C. 121–146.
70. Thompson D.R., Liu C., Yang J., Salvador J.R., Haddad D.B., Ellison N.D., Waldo R.A., Yang J. Rare-earth free *p*-type filled skutterudites: Mechanisms for low thermal conductivity and effects of Fe/Co ratio on the band structure and charge transport // Acta Materialia. – 2015. – T. 92. – C. 152–162.
71. Caillat T., Borshchevsky A., Fleurial J. -P. Properties of single crystalline semiconducting  $\text{CoSb}_3$  // Journal of Applied Physics. – 1996. – T. 80. – № 8. – C. 4442–4449.
72. Tröster T. Optical Studies of Non-Metallic Compounds under Pressure // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / под ред. Gschneidner K.A., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V.K. Elsevier, 2003. T. 33. C. 515–589.
73. Nolas G.S., Kaeser M., Littleton R.T. IV, Tritt T.M. High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials // Applied Physics Letters. – 2000. – T. 77. – № 12. – C. 1855–1857.
74. Tang X., Chen L., Goto T., Hirai T. Effects of Ce filling fraction and Fe content on the thermoelectric properties of Co-rich  $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  // Journal of Materials Research. – 2001. – T. 16. – № 3. – C. 837–843.

75. He T., Chen J., Rosenfeld H.D., Subramanian M.A. Thermoelectric Properties of Indium-Filled Skutterudites // *Chem. Mater.* – 2006. – T. 18. – № 3. – C. 759–762.
76. Godart C., Lopes E., Gonçalves A. Thermoelectric Promise of  $(\text{In}_{-x}\text{Sn}_x)\text{Co}_{-4}\text{Sb}_{-12}$  Materials // *Acta Physica Polonica A.* – 2008. – T. 1. – № 113. – C. 403–406.
77. Zhao W., Wei P., Zhang Q., Dong C., Liu L., Tang X. Enhanced Thermoelectric Performance in Barium and Indium Double-Filled Skutterudite Bulk Materials via Orbital Hybridization Induced by Indium Filler // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – T. 131. – № 10. – C. 3713–3720.
78. Harnwungmoung A., Kurosaki K., Kosuga A., Ishimaru M., Plirdpring T., Yimnirun R., Jutimoosik J., Rujirawat S., Ohishi Y., Muta H., Yamanaka S. Enhancement of thermoelectric properties of  $\text{CoSb}_3$ -based skutterudites by double filling of Tl and In // *Journal of Applied Physics.* – 2012. – T. 112. – № 4. – C. 043509.
79. Deng L., Jia X.P., Ma H.A., Su T.C., Jie K., Guo X. The thermoelectric properties of  $\text{In}_x\text{M}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Ba}$  and  $\text{Pb}$ ) double-filled skutterudites // *Solid State Communications.* – 2013. – T. 163. – C. 15–18.
80. Термоэлектрические свойства скуттерудитов  $\text{Ce}_x\text{Nd}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ . – C. 966–969.
81. Tang Y., Qiu Y., Xi L., Shi X., Zhang W., Chen L., Tseng S.-M., Chen S., Snyder G.J. Phase diagram of In–Co–Sb system and thermoelectric properties of In-containing skutterudites // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – T. 7. – № 2. – C. 812–819.
82. Tang G., Zhang D., Chen G., Xu F., Wang Z. Thermoelectric properties in double-filled skutterudites  $\text{In}_x\text{Nd}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  // *Solid State Communications.* – 2012. – T. 152. – № 24. – C. 2193–2196.
83. Peng J., He J., Su Z., Alboni P.N., Zhu S., Tritt T.M. High temperature thermoelectric properties of double-filled  $\text{In}_x\text{Y}_{by}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  skutterudites // *Journal of Applied Physics.* – 2009. – T. 105. – № 8. – C. 084907.
84. Tang G.D., Wang Z.H., Xu X.N., He Y., Qiu L., Du Y.W. Low Thermal Conductivity and Enhanced Thermoelectric Performance in In and Lu Double-Filled  $\text{CoSb}_3$  Skutterudites // *J. Electron. Mater.* – 2011. – T. 40. – № 5. – C. 611–614.
85. Kim S.-Y., Choi S.-M., Seo W.-S., Lim Y.S., Lee S., Kim I.-H., Cho H.K. An Optimization of Composition Ratio among Triple-Filled Atoms in  $\text{In}_{0.3-x-y}\text{Ba}_x\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  System // *Journal of Nanomaterials.* – 2013. – T. 2013. – C. e973060.
86. Ballikaya S., Wang G., Sun K., Uher C. Thermoelectric Properties of Triple-Filled  $\text{Ba}_x\text{Y}_{by}\text{In}_z\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  Skutterudites // *J. Electron. Mater.* – 2011. – T. 40. – № 5. – C. 570–576.

87. Lee J.-K., Choi S.-M., Seo W.-S., Lim Y.-S., Lee H.-L., Kim I.-H. Thermoelectric properties of Spark Plasma Sintered  $\text{In}_x\text{Y}_{1-x}\text{La}_{0.3-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  skutterudite system // *Renewable Energy*. – 2012. – T. 42. – C. 36–40.
88. Li G., Kurosaki K., Ohishi Y., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric Properties of Group 13 Elements-Triple Filled Skutterudites: Nominal  $\text{In}_x\text{Ga}_{0.02}\text{Ti}_{0.20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  // *Materials Transactions*. – 2014. – T. 55. – № 8. – C. 1232–1236.
89. Eilertsen J., Trottmann M., Populoh S., Berthelot R., Cooke C.M., Cinibulk M.K., Pokrant S., Weidenkaff A., Subramanian M.A. Attrition-enhanced nanocomposite synthesis of indium-filled, iron-substituted skutterudite antimonides for improved performance thermoelectrics // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. – 2013. – T. 1490. – C. 27–32.
90. Ros V.D., Leszczynski J., Lenoir B., Dauscher A., Candolfi C., Masschelein P., Bellouard C., Stiewe C., Mueller E., Hejtmanek J. Thermoelectric Properties of  $\text{In}_x\text{Co}_{4-y}\text{Ni}_y\text{Sb}_{12}$  Skutterudite Compounds // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. – 2007. – T. 1044. – C. 1044.
91. Eilertsen J., Rouvimov S., Plachinda P., Hendricks T.J., Subramanian M. Thermoelectric and Structural Characterization of  $\text{In}_x\text{Rh}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  ( $0 < x < 0.2$ ) Skutterudites // *Microscopy and Microanalysis*. – 2010. – T. 16. – № S2. – C. 1504–1505.
92. Qin Z., Cai K.F., Chen S., Du Y. Preparation and electrical transport properties of In filled and Te-doped  $\text{CoSb}_3$  skutterudite // *J Mater Sci: Mater Electron*. – 2013. – T. 24. – № 10. – C. 4142–4147.
93. Duan B., Zhai P., Liu L., Zhang Q., Ruan X. Synthesis and high temperature transport properties of Te-doped skutterudite compounds // *J Mater Sci: Mater Electron*. – 2012. – T. 23. – № 10. – C. 1817–1822.
94. Wojciechowski K.T. Effect of tellurium doping on the thermoelectric properties of  $\text{CoSb}_3$  // *Materials Research Bulletin*. – 2002. – T. 37. – № 12. – C. 2023–2033.
95. Wojciechowski K.T., Toboła J., Leszczyński J. Thermoelectric properties and electronic structure of  $\text{CoSb}_3$  doped with Se and Te // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – T. 361. – № 1. – C. 19–27.
96. Neikov O.D., Yefimov N.A., Naboychenko S. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications*. Elsevier, 2009. 644 c.
97. Schmitz A., Schmid C., de Boor J., Stiewe C., Müller E. Influence of Annealing and Sintering on the Thermoelectric and Mechanical Properties of Gas Atomized p-type Skutterudites // *Materials Today: Proceedings*. – 2015. – T. 2. – № 2. – C. 705–713.
98. Schmitz A., Schmid C., Stiewe C., Boor J. de, Müller E. Annealing and sintering effects in thermoelectric skutterudites synthesized by gas atomization.

99. Stiewe C., Sottong R., Boor J. de, Müller E. Upscaled Synthesis of n- and p-Type Thermoelectric Skutterudite Single Legs by Gas Atomization and Current-Assisted Sintering.
100. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Y.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: History, Theory, Technology, and Products. Elsevier, 2017. 468 c.
101. Merzhanov A.G. History and recent developments in SHS // *Ceramics International*. – 1995. – T. 21. – № 5. – C. 371–379.
102. Liang T., Su X., Yan Y., Zheng G., Zhang Q., Chi H., Tang X., Uher C. Ultra-fast synthesis and thermoelectric properties of Te doped skutterudites // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – T. 2. – № 42. – C. 17914–17918.
103. Li X.Y., Chen L.D., Fan J.F., Zhang W.B., Kawahara T., Hirai T. Thermoelectric properties of Te-doped CoSb<sub>3</sub> by spark plasma sintering // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – T. 98. – № 8. – C. 083702.
104. Kruszewski M.J., Ciupiński Ł., Zybała R. Review of rapid fabrication methods of skutterudite materials // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – T. 44. – C. 3475–3482.
105. Yan Y., Ke H., Yang J., Uher C., Tang X. Fabrication and Thermoelectric Properties of n-Type CoSb<sub>2.85</sub>Te<sub>0.15</sub> Using Selective Laser Melting // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2018. – T. 10. – № 16. – C. 13669–13674.
106. Chen F., Liu R., Yao Z., Xing Y., Bai S., Chen L. Scanning laser melting for rapid and massive fabrication of filled skutterudites with high thermoelectric performance // *J. Mater. Chem. A*. – 2018. – T. 6. – № 16. – C. 6772–6779.
107. El-Eskandarany M.S. Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy. Elsevier, 2015. 350 c.
108. Xie W., Wang S., Zhu S., He J., Tang X., Zhang Q., Tritt T.M. High performance Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanocomposites prepared by single-element-melt-spinning spark-plasma sintering // *J Mater Sci*. – 2013. – T. 48. – № 7. – C. 2745–2760.
109. Wang S., Li H., Qi D., Xie W., Tang X. Enhancement of the thermoelectric performance of  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> by in situ nanostructures and minute Cd-doping // *Acta Materialia*. – 2011. – T. 59. – № 12. – C. 4805–4817.
110. Du B., Li H., Xu J., Tang X., Uher C. Enhanced thermoelectric performance and novel nanopores in AgSbTe<sub>2</sub> prepared by melt spinning // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – T. 184. – № 1. – C. 109–114.
111. Prokofiev A., Ikeda M., Makalkina E., Svagera R., Waas M., Paschen S. Melt Spinning of Clathrates: Electron Microscopy Study and Effect of Composition on Grain Size // *J. Electron. Mater.* – 2013. – T. 42. – № 7. – C. 1628–1633.

112. Luo W., Li H., Yan Y., Lin Z., Tang X., Zhang Q., Uher C. Rapid synthesis of high thermoelectric performance higher manganese silicide with *in-situ* formed nano-phase of MnSi // Intermetallics. – 2011. – T. 19. – № 3. – C. 404–408.
113. Li H., Tang X., Su X., Zhang Q., Uher C. Nanostructured bulk  $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  with high thermoelectric performance prepared by the rapid solidification method // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – T. 42. – № 14. – C. 145409.
114. Tang X.F., Chen L.D., Goto T., Hirai T., Yuan R.Z. Synthesis and thermoelectric properties of filled skutterudite compounds  $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  by solid state reaction // Journal of Materials Science. – 2001. – T. 36. – № 22. – C. 5435–5439.
115. Li H., Tang X., Su X., Zhang Q. Preparation and thermoelectric properties of high-performance Sb additional  $\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12+y}$  bulk materials with nanostructure // Applied Physics Letters. – 2008. – T. 92. – № 20. – C. 202114.
116. Li H., Tang X., Zhang Q., Uher C. Rapid preparation method of bulk nanostructured  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12+y}$  compounds and their improved thermoelectric performance // Applied Physics Letters. – 2008. – T. 93. – № 25. – C. 252109.
117. Aversano F., Branz S., Bassani E., Fanciulli C., Ferrario A., Boldrini S., Baricco M., Castellero A. Effect of rapid solidification on the synthesis and thermoelectric properties of Yb-filled  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  skutterudite // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – T. 796. – C. 33–41.
118. Tan G., Liu W., Wang S., Yan Y., Li H., Tang X., Uher C. Rapid preparation of  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  skutterudite by melt spinning: rich nanostructures and high thermoelectric performance // J. Mater. Chem. A. – 2013. – T. 1. – № 40. – C. 12657–12668.
119. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. – 2001. – T. 46. – № 1. – C. 1–184.
120. Yang J., Chen Y., Peng J., Song X., Zhu W., Su J., Chen R. Synthesis of  $\text{CoSb}_3$  skutterudite by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – T. 375. – № 1. – C. 229–232.
121. Bao S., Yang J., Zhu W., Fan X., Duan X., Peng J. Preparation and thermoelectric properties of La filled skutterudites by mechanical alloying and hot pressing // Materials Letters. – 2006. – T. 60. – № 16. – C. 2029–2032.
122. Liu W.-S., Zhang B.-P., Li J.-F., Zhao L.-D. Thermoelectric property of fine-grained  $\text{CoSb}_3$  skutterudite compound fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – T. 40. – № 2. – C. 566.

123. Pisoni A., Jaćimović J., Barišić O.S., Spina M., Gaál R., Forró L., Horváth E. Ultra-Low Thermal Conductivity in Organic–Inorganic Hybrid Perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – T. 5. – № 14. – C. 2488–2492.
124. Lee W., Li H., Wong A.B., Zhang D., Lai M., Yu Y., Kong Q., Lin E., Urban J.J., Grossman J.C., Yang P. Ultralow thermal conductivity in all-inorganic halide perovskites // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* – 2017. – T. 114. – № 33. – C. 8693–8697.
125. Chung I., Song J.-H., Im J., Androulakis J., Malliakas C.D., Li H., Freeman A.J., Kenney J.T., Kanatzidis M.G.  $\text{CsSnI}_3$ : Semiconductor or Metal? High Electrical Conductivity and Strong Near-Infrared Photoluminescence from a Single Material. High Hole Mobility and Phase-Transitions // *Journal of the American Chemical Society.* – 2012. – T. 134. – № 20. – C. 8579–8587.
126. Shi W., Yao M., Wu X., Zhou T., Yong X., Deng T., Ma H., Xi J. Atomistic Insights into the Origin of High-Performance Thermoelectric Response in Hybrid Perovskites // *Advanced Science.* – 2023. – T. 10. – № 20. – C. 2300666.
127. Lanzetta L., Webb T., Zibouche N., Liang X., Ding D., Min G., Westbrook R.J.E., Gaggio B., Macdonald T.J., Islam M.S., Haque S.A. Degradation mechanism of hybrid tin-based perovskite solar cells and the critical role of tin (IV) iodide: 1 // *Nat Commun.* – 2021. – T. 12. – № 1. – C. 2853.
128. **Ivanova A.**, Golikova M., Luchnikov L., Gostishchev P., Shetinin I., Voronov V., Saranin D., Khovaylo V. Phase transitions and degradation/oxidation mechanisms in lead-free  $\text{CsSnI}_3$  halide perovskites // *Clean Energy.* – 2024. – T. 8. – № 3. – C. 109–115.
129. Qian F., Hu M., Gong J., Ge C., Zhou Y., Guo J., Chen M., Ge Z., Padture N.P., Zhou Y., Feng J. Enhanced Thermoelectric Performance in Lead-Free Inorganic  $\text{CsSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{I}_3$  Perovskite Semiconductors // *J. Phys. Chem. C.* – 2020. – T. 124. – № 22. – C. 11749–11753.
130. Zheng Y., Fang Z., Shang M.-H., Du Z., Yang Z., Chou K.-C., Yang W., Wei S., Hou X. Enhancing the Stability of Orthorhombic  $\text{CsSnI}_3$  Perovskite via Oriented  $\pi$ -Conjugated Ligand Passivation // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – T. 12. – № 30. – C. 34462–34469.
131. Wang F., Ma J., Xie F., Li L., Chen J., Fan J., Zhao N. Organic Cation-Dependent Degradation Mechanism of Organotin Halide Perovskites // *Advanced Functional Materials.* – 2016. – T. 26. – № 20. – C. 3417–3423.
132. Gupta S., Cahen D., Hodes G. How  $\text{SnF}_2$  Impacts the Material Properties of Lead-Free Tin Perovskites // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – T. 122. – № 25. – C. 13926–13936.
133. Cao F., Tian W., Wang M., Wang M., Li L. Stability enhancement of lead-free  $\text{CsSnI}_3$  perovskite photodetector with reductive ascorbic acid additive // *InfoMat.* – 2020. – T. 2. – № 3. – C. 577–584.



134. Tounesi R., Hernandez L.H., Lanzetta L., Jang S., Davaasuren B., Haque M.A., Baran D. Influence of A-Site Cation Composition on the Electronic Properties of Halide Tin Perovskites // *ACS Appl. Electron. Mater.* – 2023.
135. Baranwal A.K., Saini S., Wang Z., Hamada K., Hirotani D., Nishimura K., Kamarudin M.A., Kapil G., Yabuki T., Iikubo S., Shen Q., Miyazaki K., Hayase S. Effect of Precursor Solution Aging on the Thermoelectric Performance of CsSnI<sub>3</sub> Thin Film // *J. Electron. Mater.* – 2020. – T. 49. – № 5. – C. 2698–2703.
136. Aftab A., Ahmad Md.I. Role of additives SnX<sub>2</sub> (X = F, Cl) and anti-solvents on the microstructure of PV absorber FASnI<sub>3</sub> // *Materials Letters.* – 2020. – T. 275. – C. 128071.
137. Tang W., Liu T., Fenwick O. High thermoelectric performance based on CsSnI<sub>3</sub> thin films with improved stability // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2022. – T. 10. – № 13. – C. 7020–7028.
138. Saini S., Matsumoto I., Kishishita S., Baranwal A.K., Yabuki T., Hayase S., Miyazaki K. Use of anti-solvent to enhance thermoelectric response of hybrid halide perovskite thin films // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2022. – T. 61. – № SE. – C. SE1019.
139. Baranwal A.K., Saini S., Wang Z., Hirotani D., Yabuki T., Iikubo S., Miyazaki K., Hayase S. Interface engineering using Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scaffold to enhance the thermoelectric performance of CsSnI<sub>3</sub> thin film // *Organic Electronics.* – 2020. – T. 76. – C. 105488.
140. Baranwal A.K., Saini S., Sanehira Y., Kapil G., Kamarudin M.A., Ding C., Sahamir S.R., Yabuki T., Iikubo S., Shen Q., Miyazaki K., Hayase S. Unveiling the Role of the Metal Oxide/Sn Perovskite Interface Leading to Low Efficiency of Sn-Perovskite Solar Cells but Providing High Thermoelectric Properties // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2022. – T. 5. – № 8. – C. 9750–9758.
141. Liu T., Zhao X., Li J., Liu Z., Liscio F., Milita S., Schroeder B.C., Fenwick O. Enhanced control of self-doping in halide perovskites for improved thermoelectric performance // *Nature Communications.* – 2019. – T. 10. – № 1. – C. 5750.
142. Haque M.A., Zhu T., Hernandez L.H., Tounesi R., Combe C., Davaasuren B., Emwas A.-H., de Arquer F.P.G., Sargent E.H., Baran D. Inorganic Tin Perovskites with Tunable Conductivity Enabled by Organic Modifiers: arXiv:2303.16851. arXiv, 2023.
143. Saini S., Baranwal A.K., Yabuki T., Hayase S., Miyazaki K. Growth of halide perovskites thin films for thermoelectric applications // *MRS Advances.* – 2019. – T. 4. – № 30. – C. 1719–1725.
144. Sebastia-Luna P., Pokharel U., Huisman B.A.H., Koster L.J.A., Palazon F., Bolink H.J. Vacuum-Deposited Cesium Tin Iodide Thin Films with Tunable Thermoelectric Properties // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2022. – T. 5. – № 8. – C. 10216–10223.

145. Xie H., Hao S., Bao J., Slade T.J., Snyder G.J., Wolverton C., Kanatzidis M.G. All-Inorganic Halide Perovskites as Potential Thermoelectric Materials: Dynamic Cation off-Centering Induces Ultralow Thermal Conductivity // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – T. 142. – № 20. – C. 9553–9563.
146. Yu S., Qian F., Hu M., Ge Z., Feng J., Chong X. Enhanced thermoelectric performance in inorganic CsSnI<sub>3</sub> perovskite by doping with PbI<sub>2</sub> // *Materials Letters*. – 2022. – T. 308. – C. 131127.
147. Haque M.A., Hernandez L.H., Davaasuren B., Villalva D.R., Troughton J., Baran D. Tuning the Thermoelectric Performance of Hybrid Tin Perovskites by Air Treatment // *Advanced Energy and Sustainability Research*. – 2020. – T. 1. – № 2. – C. 2000033.
148. Saini S., Baranwal A.K., Yabuki T., Hayase S., Miyazaki K. Hybrid-Halide Perovskite Thin Film Growth for Thermoelectric Applications // *Journal of Electronic Materials*. – 2020. – T. 49. – № 5. – C. 2890–2894.
149. Zheng L., Zhu T., Li Y., Wu H., Yi C., Zhu J., Gong X. Enhanced thermoelectric performance of F4-TCNQ doped FASnI<sub>3</sub> thin films // *J. Mater. Chem. A*. – 2020. – T. 8. – № 47. – C. 25431–25442.
150. Chen R., Yan Y., Tang J., Zeng H., Yao Q., Chen L., Liang Z. Efficient p-Type Doping of Tin Halide Perovskite via Sequential Diffusion for Thermoelectrics // *Small Science*. – 2022. – T. 2. – № 6. – C. 2200004.
151. Zhang X., Bu Z., Shi X., Chen Z., Lin S., Shan B., Wood M., Snyder A.H., Chen L., Snyder G.J., Pei Y. Electronic quality factor for thermoelectrics // *Science Advances*. – 2020. – T. 6. – № 46. – C. eabc0726.
152. Karim A.M.M.T., Khan M.K.R., Hossain M.S. Evaluation of the Thermoelectric Properties and Thermal Conductivity of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-xCl<sub>x</sub> Thin Films Prepared by Chemical Routes // *ACS Omega*. – 2021. – T. 6. – № 26. – C. 16775–16782.
153. **Ivanova A.S.**, Khanina A.S., Gostishchev P.A., Saranin D.S. Halide Perovskites: New Materials for Thermoelectric Application // *Nanotechnol Russia*. – 2024. – T. 19. – № 1. – C. S1–S11.
154. Chen R., Chen L., Liang Z. Strategic Doping in Metal Halide Perovskites for Thermoelectrics // *Advanced Functional Materials*. – 2023. – T. 33. – № 44. – C. 2303774.
155. Lanzetta L., Gregori L., Hernandez L.H., Sharma A., Kern S., Kotowska A.M., Emwas A.-H., Gutiérrez-Arzaluz L., Scurr D.J., Piggott M., Meggiolaro D., Haque M.A., De Angelis F., Baran D. Dissociative Host-Dopant Bonding Facilitates Molecular Doping in Halide Perovskites // *ACS Energy Lett*. – 2023. – T. 8. – № 7. – C. 2858–2867.

156. Ahmadian-Yazdi M.-R., Lin S., Cai Z. Unveiling heavy heterovalent doping-modulated microstructure and thermoelectric performance in bulk hybrid perovskite single crystals // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – T. 487. – C. 150477.
157. Thakur S., Giri A. Origin of Ultralow Thermal Conductivity in Metal Halide Perovskites // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2023. – T. 15. – № 22. – C. 26755–26765.
158. Pachori S., Agarwal R., Prakash B., Kumari S., Verma A.S. Fundamental Physical Properties of Nontoxic Tin-Based Formamidinium FASnX<sub>3</sub> (X = I, Br, Cl) Hybrid Halide Perovskites: Future Opportunities in Photovoltaic Applications // *Energy Technology*. – 2022. – T. 10. – № 2. – C. 2100709.
159. Zhou Y., Wang J., Luo D., Hu D., Min Y., Xue Q. Recent progress of halide perovskites for thermoelectric application // *Nano Energy*. – 2022. – T. 94. – C. 106949.
160. Jong U.-G., Yu C.-J., Kye Y.-H., Hong S.-N., Kim H.-G. Manifestation of the thermoelectric properties in Ge-based halide perovskites // *Phys. Rev. Mater.* – 2020. – T. 4. – № 7. – C. 075403.
161. Hamideddine I., Zitouni H., Tahiri N., El Bounagui O., Ez-Zahraouy H. A DFT study of the electronic structure, optical, and thermoelectric properties of halide perovskite KGeI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> materials: photovoltaic applications // *Appl. Phys. A*. – 2021. – T. 127. – № 6. – C. 443.
162. Bouhmaidi S., Marjaoui A., Talbi A., Zanouni M., Nouneh K., Setti L. A DFT study of electronic, optical and thermoelectric properties of Ge-halide perovskites CsGeX<sub>3</sub> (X=F, Cl and Br) // *Computational Condensed Matter*. – 2022. – T. 31. – C. e00663.
163. Hamideddine I., Jebari H., Tahiri N., El Bounagui O., Ez-Zahraouy H. The investigation of the electronic, optical, and thermoelectric properties of the Ge-based halide perovskite AGeI<sub>2</sub>Br (a = K, Rb, Cs) compound for a photovoltaic application: First principles calculations // *International Journal of Energy Research*. – 2022. – T. 46. – № 14. – C. 20755–20765.
164. Maskar E., Lamrani A.F., Belaiche M., Es-Smairi A., Laref A., Prasad M., Sivakumar J., Rai D.P. Structural, mechanical, electronic, optical, and thermoelectric analysis of cubic-tetragonal halide perovskites CsGeX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) // *Indian J Phys.* – 2024. – T. 98. – № 5. – C. 1661–1675.
165. Agbaoye R.O., Adebambo P.O., Adebayo G.A. First principles comparative studies of thermoelectric and other properties in the cubic and hexagonal structure of CsCdCl<sub>3</sub> halide perovskites // *Computational Condensed Matter*. – 2019. – T. 21. – C. e00388.
166. Singh J., Kaur H., Singh G., Tripathi S.K. High thermoelectric performance in cubic inorganic halide perovskite material AgCdX<sub>3</sub> (X = F and Cl) from first principles // *Materials Today Energy*. – 2021. – T. 21. – C. 100820.

167. Berri S., Bouarissa N. Ab initio study of fundamental properties of  $ACdX_3$  ( $A = K, Rb, Cs$ ; and  $X = F, Cl, Br$ ) halide perovskite compounds // emergent mater. – 2023. – T. 6. – № 3. – C. 1009–1025.
168. Jabar A., Benyoussef S., Bahmad L. On the Structural, Magnetic, Electronic, Optical, and Thermoelectric Characteristics of the Solar Perovskite  $CsCdI_3$ : DFT and SCAPS-1D Studies // Trans. Electr. Electron. Mater. – 2024.
169. Sharma R., Dey A., Ahmed Dar S., Srivastava V. A DFT investigation of  $CsMgX_3$  ( $X = Cl, Br$ ) halide perovskites: Electronic, thermoelectric and optical properties // Computational and Theoretical Chemistry. – 2021. – T. 1204. – C. 113415.
170. Ali M.A., Alam N., Meena, Ali S., Dar S.A., Khan A., Murtaza G., Laref A. A theoretical study of the structural, thermoelectric, and spin-orbit coupling influenced optoelectronic properties of  $CsTmCl_3$  halide perovskite // International Journal of Quantum Chemistry. – 2020. – T. 120. – № 7. – C. e26141.
171. Sun H.-L., Yang C.-L., Wang M.-S., Ma X.-G., Yi Y.-G. High thermoelectric efficiency fluoride perovskite materials of  $AgMF_3$  ( $M = Zn, Cd$ ) // Materials Today Energy. – 2021. – T. 19. – C. 100611.
172. Ullah R., Reshak A.H., Ali M.A., Khan A., Murtaza G., AL-Anazy M., Althib H., Flemban T.H. Pressure-dependent elasto-mechanical stability and thermoelectric properties of  $MYbF_3$  ( $M = Rb, Cs$ ) materials for renewable energy // International Journal of Energy Research. – 2021. – T. 45. – № 6. – C. 8711–8723.
173. Ullah Khan N., Abdullah, Ayaz Khan U., Tirth V., Y. Al-Humaidi J., S. Refat M., Algahtani A., Zaman A. Investigation of structural, opto-electronic and thermoelectric properties of titanium based chloro-perovskites  $XTiCl_3$  ( $X = Rb, Cs$ ): a first-principles calculations // RSC Advances. – 2023. – T. 13. – № 9. – C. 6199–6209.
174. Alresheedi F., Yasin R., Nazir S., Noor N.A., Laref A., Riaz S., Naseem S. A comparative DFT study of  $CdKF_3$  and  $CdKCl_3$  halide perovskite materials for energy harvesting applications // Results in Physics. – 2023. – T. 55. – C. 107137.
175. Behera D., Geleta T.A., Allaoui I., Khuili M., Mukherjee S.K., Akila B., Al-Qaisi S. First-principle analysis of optical and thermoelectric properties in alkaline-based perovskite compounds  $AlnCl_3$  ( $A = K, Rb$ ) // Eur. Phys. J. Plus. – 2024. – T. 139. – № 2. – C. 127.
176. Joshi T.K., Shukla A., Sharma G., Verma A.S. Computational determination of structural, electronic, optical, thermoelectric and thermodynamic properties of hybrid perovskite  $CH_3CH_2NH_3GeI_3$ : An emerging material for photovoltaic cell // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – T. 251. – C. 123103.

177. Chu L., Ahmad W., Liu W., Yang J., Zhang R., Sun Y., Yang J., Li X. Lead-Free Halide Double Perovskite Materials: A New Superstar Toward Green and Stable Optoelectronic Applications // *Nano-Micro Lett.* – 2019. – T. 11. – № 1. – C. 16.
178. Bhui A., Ghosh T., Pal K., Singh Rana K., Kundu K., Soni A., Biswas K. Intrinsically Low Thermal Conductivity in the n-Type Vacancy-Ordered Double Perovskite Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>: Octahedral Rotation and Anharmonic Rattling // *Chem. Mater.* – 2022. – T. 34. – № 7. – C. 3301–3310.
179. Rani U., Kamlesh P.K., Singh R., Kumar T., Gupta R., Al-Qaisi S., Kaur K., Verma A.S. Exploring properties of organometallic double perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub>: A novel material for energy conversion devices // *Mod. Phys. Lett. B.* – 2024. – T. 38. – № 18. – C. 2450144.
180. Rani U., Kamlesh P.K., Agrawal R., Shukla A., Singh Verma A. Emerging Study on Lead-Free Hybrid Double Perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AgInBr<sub>6</sub>: Potential Material for Energy Conversion between Heat and Electricity // *Energy Technology.* – 2022. – T. 10. – № 9. – C. 2200002.
181. Mera A., Zelai T., Rouf S.A., Kattan N.A., Mahmood Q. First-principles calculations to investigate mechanical, thermoelectric and optical performance of inorganic double perovskites Rb<sub>2</sub>AgAlZ<sub>6</sub> (Z = Br, I) for energy harvesting // *Journal of Materials Research and Technology.* – 2023. – T. 24. – C. 5588–5597.
182. Kumari S., Rani U., Rani M., Singh R., Kamlesh P.K., Kumari S., Kumar T., Verma A.S. Computational investigation of the fundamental physical properties of lead-free halide double perovskite Rb<sub>2</sub>NaCoX<sub>6</sub> (X = Cl, Br, and I) materials: Potential prospects for sustainable energy // *Mod. Phys. Lett. B.* – 2024. – C. 2450323.
183. Mahmud S., Ali M.A., Hossain M.M., Uddin M.M. DFT aided prediction of phase stability, optoelectronic and thermoelectric properties of A<sub>2</sub>AuScX<sub>6</sub> (A= Cs, Rb; X= Cl, Br, I) double perovskites for energy harvesting technology // *Vacuum.* – 2024. – T. 221. – C. 112926.
184. Kattan N.A., Mahmood Q., Nazir G., Rehman A., Sfina N., Al-anazy M.M., Sofi S.A., Morsi M., Amin M.A. Modifying electronic bandgap by halide ions substitution to investigate double perovskites Rb<sub>2</sub>AgInX<sub>6</sub> (X = Cl, Br, I) for solar cells applications and thermoelectric characteristics // *Materials Today Communications.* – 2023. – T. 34. – C. 105166.
185. Hnuna L., Pachua Z. Electronic, optical and thermoelectric properties of halide double perovskites Rb<sub>2</sub>AgInX<sub>6</sub> (X = Cl, Br, I) // *Phys. Scr.* – 2023. – T. 98. – № 3. – C. 035814.
186. Nazir G., Mahmood Q., Hassan M., AL-Anazy M.M., Kattan N.A., Sfina N., Amin M.A., Mera A., Somaily H.H. Tuning of band gap by anions (Cl, Br, I) of double perovskites

Rb<sub>2</sub>AgAsX<sub>6</sub> (Cl, Br, I) for solar cells and thermoelectric applications // *Phys. Scr.* – 2023. – T. 98. – № 2. – C. 025811.

187. Ali M.A., Alothman A.A., Mushab M., Khan A., Faizan M. DFT Insight into Structural, Electronic, Optical and Thermoelectric Properties of Eco-Friendly Double Perovskites Rb<sub>2</sub>GeSnX<sub>6</sub> (X = Cl, Br) for Green Energy Generation // *J Inorg Organomet Polym.* – 2023. – T. 33. – № 11. – C. 3402–3412.

188. Harbi A., Moutaabbid M. Optoelectronic and transport properties of new perovskites CsInTiX<sub>6</sub> (X = Br, I and Cl) for thermoelectric and photovoltaic applications // *Polyhedron.* – 2023. – T. 233. – C. 116316.

189. Harbi A., Bouhmaidi S., Pingak R.K., Setti L., Moutaabbid M. First-principles calculations to investigate optoelectronic, thermoelectric and elastic properties of novel lead-free halide perovskites CsRbPtX<sub>6</sub> (X = Cl, Br and I) compounds for solar cells applications // *Physica B: Condensed Matter.* – 2023. – T. 668. – C. 415242.

190. Abdina Z.U., Qasim I., Rashid M. Systematic Study of Optoelectronic and Thermoelectric Properties of New Halide Double Perovskites Cs<sub>2</sub>TlBiX<sub>6</sub> (X=Cl, Br and I) for Energy Harvesting Applications. 2023.

191. Elfatouaki F., Farkad O., Takassa R., Hassine S., Choukri O., Ouahdani A., Ibnouelghazi E.A., Abouelaoualim D., Outzourhit A. Optoelectronic and thermoelectric properties of double halide perovskite Cs<sub>2</sub>AgBiI<sub>6</sub> for renewable energy devices // *Solar Energy.* – 2023. – T. 260. – C. 1–10.

192. Boutramine A., Al-Qaisi S., Samah S., Iram N., Alrebdi T.A., Bouzgarrou S., Verma A.S., Belhachi S., Sharma R. Optoelectronic and thermoelectric properties of new lead-free K<sub>2</sub>NaSbZ<sub>6</sub> (Z = Br, I) halide double-perovskites for clean energy applications: a DFT study // *Opt Quant Electron.* – 2024. – T. 56. – № 3. – C. 417.

193. Al-Qaisi S., Mahmood Q., Kattan N.A., Alhassan S., Alshahrani T., Sfina N., Brini S., Hakamy A., Mera A., Amin M.A. Tuning of band gap by variation of halide ions in K<sub>2</sub>CuSbX<sub>6</sub> (X = Cl, Br, I) for solar cells and thermoelectric applications // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2023. – T. 174. – C. 111184.

194. Niaz S., Khan M.A., Noor N.A., Ullah H., Neffati R. Bandgap tuning and thermoelectric characteristics of Sc-based double halide perovskites K<sub>2</sub>ScAgZ<sub>6</sub> (Z = Cl, Br, I) for solar cells applications // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2023. – T. 174. – C. 111115.

195. Charef S., Assali A., Boukortt A. Optoelectronic and thermoelectric properties of novel double halide perovskites Na<sub>2</sub>AgAsX<sub>6</sub> (X = Cl, Br) for efficient green solar cells // *Materials Today Communications.* – 2024. – T. 38. – C. 108065.

196. Kumari S., Kamlesh P.K., Kumari L., Kumar S., Kumari S., Singh R., Gupta R., Chauhan M.S., Rani U., Verma A. Progress in theoretical study of lead-free halide double perovskite  $\text{Na}_2\text{AgSbX}_6$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$ ) thermoelectric materials // *Journal of Molecular Modeling*. – 2023. – T. 29. – C. null.
197. Rogl G., Rogl P. Skutterudites, a most promising group of thermoelectric materials // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2017. – T. 4. – C. 50–57.
198. Toprak M.S., Stiewe C., Platzek D., Williams S., Bertini L., Müller E., Gatti C., Zhang Y., Rowe M., Muhammed M. The Impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric  $\text{CoSb}_3$ .
199. Zhang J., Zhang L., Ren W., Gou W., Zhang J., Geng H. Multiple-Filling-Induced Full-Spectrum Phonon Scattering and Band Convergence Leading to High-Performance n-Type Skutterudites // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2021. – T. 13. – № 25. – C. 29809–29819.
200. Shi X., Yang J., Salvador J.R., Chi M., Cho J.Y., Wang H., Bai S., Yang J., Zhang W., Chen L. Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – T. 133. – № 20. – C. 7837–7846.
201. Dahal T., Kim H.S., Gahlawat S., Dahal K., Jie Q., Liu W., Lan Y., White K., Ren Z. Transport and mechanical properties of the double-filled *p*-type skutterudites  $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.22}\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  // *Acta Materialia*. – 2016. – T. 117. – C. 13–22.
202. Zhang L., Duan F., Li X., Yan X., Hu W., Wang L., Liu Z., Tian Y., Xu B. Intensive suppression of thermal conductivity in  $\text{Nd}_{0.6}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12-x}\text{Gex}$  through spontaneous precipitates // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – T. 114. – № 8. – C. 083715.
203. He T., Chen J., Rosenfeld H.D., Subramanian M.A. Thermoelectric Properties of Indium-Filled Skutterudites // *Chem. Mater.* – 2006. – T. 18. – № 3. – C. 759–762.
204. Leszczynski J., Ros V.D., Lenoir B., Dauscher A., Candolfi C., Masschelein P., Hejtmanek J., Kutorasinski K., Tobola J., Smith R.I., Stiewe C., Müller E. Electronic band structure, magnetic, transport and thermodynamic properties of In-filled skutterudites  $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – T. 46. – № 49. – C. 495106.
205. Grytsiv A., Rogl P., Michor H., Bauer E., Giester G.  $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  Skutterudite: Phase Equilibria and Crystal Structure // *J. Electron. Mater.* – 2013. – T. 42. – № 10. – C. 2940–2952.
206. Mallik R.C., Stiewe C., Karpinski G., Hassdorf R., Müller E. Thermoelectric Properties of  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  Skutterudite Materials with Partial In Filling and Excess In Additions // *J. Electron. Mater.* – 2009. – T. 38. – № 7. – C. 1337–1343.

207. V. Khovaylo V., A. Korolkov T., I. Voronin A., V. Gorshenkov M., T. Burkov A. Rapid preparation of  $\text{In}_{x}\text{Co}_{4}\text{Sb}_{12}$  with a record-breaking  $\text{ZT} = 1.5$ : the role of the In overfilling fraction limit and Sb overstoichiometry // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – T. 5. – № 7. – C. 3541–3546.
208. Gostkowska-Lekner N., Trawinski B., Kosonowski A., Bochentyn B., Lapinski M., Miruszewski T., Wojciechowski K., Kusz B. New synthesis route of highly porous  $\text{In}_{x}\text{Co}_{4}\text{Sb}_{12}$  with strongly reduced thermal conductivity // *J Mater Sci*. – 2020. – T. 55. – № 28. – C. 13658–13674.
209. Sesselmann A., Dasgupta T., Kelm K., Müller E., Perlt S., Zastrow S. Transport properties and microstructure of indium-added cobalt–antimony-based skutterudites // *Journal of Materials Research*. – 2011. – T. 26. – № 15. – C. 1820–1826.
210. Noel N.K., Stranks S.D., Abate A., Wehrenfennig C., Guarnera S., Haghighirad A.-A., Sadhanala A., Eperon G.E., Pathak S.K., Johnston M.B., Petrozza A., Herz L.M., Snaith H.J. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications // *Energy Environ. Sci*. – 2014. – T. 7. – № 9. – C. 3061–3068.
211. Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Moskovskikh D.O., Yermekova Zh.S. Reactive spark plasma sintering of exothermic systems: A critical review // *Ceramics International*. – 2022. – T. 48. – № 3. – C. 2988–2998.
212. Burkov A.T., Heinrich A., Konstantinov P.P., Nakama T., Yagasaki K. Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100-1300 K // *Meas. Sci. Technol*. – 2001. – T. 12. – № 3. – C. 264.
213. *System-Materials Nanoarchitectonics* / под ред. Wakayama Y., Ariga K. Tokyo: Springer Japan, 2022.
214. Leszczyński J., Szczypka W., Candolfi C., Dauscher A., Lenoir B., Koleżyński A. HPHT synthesis of highly doped  $\text{In}_{x}\text{Co}_{4}\text{Sb}_{12}$  – Experimental and theoretical study // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – T. 727. – C. 1178–1188.
215. Liu W.-S., Zhang B.-P., Li J.-F., Zhao L.-D. Effects of Sb compensation on microstructure, thermoelectric properties and point defect of  $\text{CoSb}_{3}$  compound // *J. Phys. D: Appl. Phys*. – 2007. – T. 40. – № 21. – C. 6784.
216. Khan A.U., Kobayashi K., Tang D.-M., Yamauchi Y., Hasegawa K., Mitome M., Xue Y., Jiang B., Tsuchiya K., Golberg D., Bando Y., Mori T. Nano-micro-porous skutterudites with 100% enhancement in ZT for high performance thermoelectricity // *Nano Energy*. – 2017. – T. 31. – C. 152–159.



217. Guo L., Wang G., Peng K., Yan Y., Tang X., Zeng M., Dai J., Wang G., Zhou X. Melt spinning synthesis of *p*-type skutterudites: Drastically speed up the process of high performance thermoelectrics // Scripta Materialia. – 2016. – Т. 116. – С. 26–30.
218. Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Räthel J., Herrmann M. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments // Advanced Engineering Materials. – 2014. – Т. 16. – № 7. – С. 830–849.
219. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer, 2017. 554 с.
220. Ghosh S., Meledath Valiyaveetil S., Shankar G., Maity T., Chen K.-H., Biswas K., Suwas S., Mallik R.C. Enhanced Thermoelectric Properties of In-Filled Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> with InSb Nanoinclusions // ACS Appl. Energy Mater. – 2020. – Т. 3. – № 1. – С. 635–646.
221. Sharp J.W., Jones E.C., Williams R.K., Martin P.M., Sales B.C. Thermoelectric properties of CoSb<sub>3</sub> and related alloys // Journal of Applied Physics. – 1995. – Т. 78. – № 2. – С. 1013–1018.
222. Gharleghi A., Hung P.-C., Lin F.-H., Liu C.-J. Enhanced ZT of In<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>–InSb Nanocomposites Fabricated by Hydrothermal Synthesis Combined with Solid–Vapor Reaction: A Signature of Phonon-Glass and Electron-Crystal Materials // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Т. 8. – № 51. – С. 35123–35131.
223. Eucken A. Heat Transfer in Ceramic Refractory Materials: Calculation from Thermal Conductivities of Constituents // Fortschg. Gebiete Ingenieurw., B3, Forschungsheft. – 1932. – Т. 16. – С. 353–360.
224. **A. Ivanova**, A. Novitskii, I. Serhienko, G. Guelou, T. Sviridova, S. Novikov, M. Gorshenkov, A. Bogach, A. Korotitskiy, A. Voronin, A. Burkov, T. Mori and V. Khovaylo, Thermoelectric properties of In<sub>1</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12+δ</sub>: role of in situ formed InSb precipitates, Sb overstoichiometry, and processing conditions, Journal of Materials Chemistry A. – 2023. – Т. 11. – №. 5. – С. 2334-2342.
225. **Иванова А.**, Новицкий А., Ховайло В., Thermoelectric properties of multiple filled CoSb<sub>3</sub>-based skutterudites, XVIII Interstate Conference «Thermoelectric and Their Applications-2023»: Сборник тезисов. – Санкт Петербург, 2023. – С. 33.
226. **Ivanova A.S.**, Ivanov O.N., Novitskii A.P., Repnikov N.I., Khovaylo V.V., Influence of preparation route on thermoelectric properties of In<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12+δ</sub> skutterudite compounds, Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума. – Минск: ИВЦ Минфина, 2023. – С.357.

227. **Иванова А.С.**, Карпенков Д.Ю., Ховайло В.В., Сверхбыстрое получение скуттерудитов *p*-типа с элементами *p*-группы методом спиннингования расплава и роль предела заполнения в этих материалах, XXIII Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–23): Сборник тезисов докладов. – Екатеринбург, 2023. – С. 122.
228. **A. Ivanova**, A. Novitskii, I. Serhiienko, A. Voronin, V. Khovaylo, Influence of *p*-block elements overfilling on thermoelectric properties of CoSb<sub>3</sub> skutterudites, Virtual Conference on Thermoelectrics 2021: Book of abstracts. – 2021. – С. 167.
229. Novitskii A., **Ivanova A.**, Serhiienko I., Voronin A., Burkov A., Khovaylo V.V., Mori T., Thermoelectric properties of In<sub>1</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12+δ</sub>: role of in situ formed InSb precipitates, Sb overstoichiometry, and processing conditions, The 7<sup>th</sup> Southeast Asia Conference on Thermoelectrics (SACT 2022): Abstract Book. – Thailand, 2022. – С. 30.
230. Saikia D., Betal A., Bera J., Sahu S. Progress and challenges of halide perovskite-based solar cell- a brief review // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2022. – Т. 150. – С. 106953.
231. Dou J., Bai Y., Chen Q. Challenges of lead leakage in perovskite solar cells // Mater. Chem. Front. – 2022. – Т. 6. – № 19. – С. 2779–2789.
232. Dissanayake P.D., Yeom K.M., Sarkar B., Alessi D.S., Hou D., Rinklebe J., Noh J.H., Ok Y.S. Environmental impact of metal halide perovskite solar cells and potential mitigation strategies: A critical review // Environmental Research. – 2023. – Т. 219. – С. 115066.
233. Jin H., Li J., Iocozzia J., Zeng X., Wei P.-C., Yang C., Li N., Liu Z., He J.H., Zhu T., Wang J., Lin Z., Wang S. Hybrid Organic–Inorganic Thermoelectric Materials and Devices // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – Т. 58. – № 43. – С. 15206–15226.
234. Miyata K., Atallah T.L., Zhu X.-Y. Lead halide perovskites: Crystal-liquid duality, phonon glass electron crystals, and large polaron formation // Science Advances. – 2017. – Т. 3. – № 10. – С. e1701469.
235. Herz L.M. Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits // ACS Energy Lett. – 2017. – Т. 2. – № 7. – С. 1539–1548.
236. Yao H., Zhou F., Li Z., Ci Z., Ding L., Jin Z. Strategies for Improving the Stability of Tin-Based Perovskite (ASnX<sub>3</sub>) Solar Cells // Advanced Science. – 2020. – Т. 7. – № 10. – С. 1903540.
237. Wang T., Xu X., Li W., Li Y., Liu Q., Li C., Shan C., Li G., Shi T., Kyaw A.K.K. Simultaneous Enhancement of Thermoelectric Power Factor and Phase Stability of Tin-Based Perovskites by Organic Cation Doping // ACS Appl. Energy Mater. – 2022. – Т. 5. – № 9. – С. 11191–11199.

238. Monacelli L., Marzari N. First-Principles Thermodynamics of CsSnI<sub>3</sub> // *Chem. Mater.* – 2023. – T. 35. – № 4. – C. 1702–1709.
239. Chen M., Ju M.-G., Garces H.F., Carl A.D., Ono L.K., Hawash Z., Zhang Y., Shen T., Qi Y., Grimm R.L., Pacifici D., Zeng X.C., Zhou Y., Padture N.P. Highly stable and efficient all-inorganic lead-free perovskite solar cells with native-oxide passivation: 1 // *Nat Commun.* – 2019. – T. 10. – № 1. – C. 16.
240. Werker W. Die Krystallstruktur des Rb<sub>2</sub>SnJ<sub>6</sub> und Cs<sub>2</sub>SnJ<sub>6</sub> // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.* – 1939. – T. 58. – № 3. – C. 257–258.
241. Kontos A.G., Kaltzoglou A., Siranidi E., Palles D., Angeli G.K., Arfanis M.K., Psycharis V., Raptis Y.S., Kamitsos E.I., Trikalitis P.N., Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G., Falaras P. Structural Stability, Vibrational Properties, and Photoluminescence in CsSnI<sub>3</sub> Perovskite upon the Addition of SnF<sub>2</sub> // *Inorg. Chem.* – 2017. – T. 56. – № 1. – C. 84–91.
242. Huang B.X., Tornatore P., Li Y.-S. IR and Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on tin // *Electrochimica Acta.* – 2001. – T. 46. – № 5. – C. 671–679.
243. Zhu W., Xin G., Scott S.M., Xu W., Yao T., Gong B., Wang Y., Li M., Lian J. Deciphering the degradation mechanism of the lead-free all inorganic perovskite Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>: 1 // *npj Mater Degrad.* – 2019. – T. 3. – № 1. – C. 1–7.
244. Wieczorek A., Lai H., Pious J., Fu F., Siol S. Resolving oxidation states and Sn-halide interactions of perovskites through Auger parameter analysis in XPS: arXiv:2207.14123. arXiv, 2022.
245. Meggiolaro D., Ricciarelli D., Alasmari A.A., Alasmay F.A.S., De Angelis F. Tin versus Lead Redox Chemistry Modulates Charge Trapping and Self-Doping in Tin/Lead Iodide Perovskites // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2020. – T. 11. – № 9. – C. 3546–3556.
246. Euvrard J., Yan Y., Mitzi D.B. Electrical doping in halide perovskites // *Nature Reviews Materials.* – 2021.
247. Su Y., Song K.-K., Zhong M., Shi L.-B., Qian P. Stability and phonon-limited mobility for CsSnI<sub>3</sub> and CsPbI<sub>3</sub> // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2021. – T. 889. – C. 161723.
248. Whall T.E., Juzova V. Narrow-band charge transport in SnI<sub>4</sub> // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1973. – T. 6. – № 14. – C. 2329.
249. Qiu X., Cao B., Yuan S., Chen X., Qiu Z., Jiang Y., Ye Q., Wang H., Zeng H., Liu J., Kanatzidis M.G. From unstable CsSnI<sub>3</sub> to air-stable Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>: A lead-free perovskite solar cell light absorber with bandgap of 1.48 eV and high absorption coefficient // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 2017. – T. 159. – C. 227–234.

250. **Иванова А.**, Новицкий А., Ховайло В., Phase transitions and degradation/oxidation mechanisms in bulk  $\text{CsSnI}_3$  perovskites, XVIII Interstate Conference «Thermoelectric and Their Applications-2023»: Сборник тезисов. – Санкт Петербург, 2023. – С. 34.
251. Agarwal S., Seetharaman M., Kumawat N.K., Subbiah A.S., Sarkar S.K., Kabra D., Namboothiry M.A.G., Nair P.R. On the Uniqueness of Ideality Factor and Voltage Exponent of Perovskite-Based Solar Cells // J. Phys. Chem. Lett. – 2014. – Т. 5. – № 23. – С. 4115–4121.
252. Baranwal A.K., Hayase S. Recent Advancements in Tin Halide Perovskite-Based Solar Cells and Thermoelectric Devices: 22 // Nanomaterials. – 2022. – Т. 12. – № 22. – С. 4055.
253. **Ivanova A.**, Luchnikov L., Muratov D.S., Golikova M., Saranin D., Khanina A., Gostishchev P., Khovaylo V. Stabilization of lead-free bulk  $\text{CsSnI}_3$  perovskite thermoelectrics *via* incorporation of  $\text{TiS}_3$  nanoribbon clusters // Dalton Transactions. – 2025. – V. 54. – P. 7325-7332.
254. **Ivanova A.**, Kutsemako O., Khanina A., Gorbachev P., Golikova M., Shamova I., Volkova O., Luchnikov L., Gostishchev P., Saranin D., Khovaylo V. Composition-dependent thermoelectric properties of hybrid tin perovskites  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$ : insights into electrical and thermal transport performance // Dalton Transactions. – 2025. – Т. 54. – С. 11444.
255. Inerbaev T.M. (private communication).
256. Wang Q., Tang Y., Horita Z., Iikubo S. Structural and thermoelectric properties of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskites processed by applying high pressure with shear strain // Materials Research Letters. – 2022. – Т. 10. – № 8. – С. 521–529.
257. Haque M.A., Zhu T., Hernandez L.H., Tounesi R., Combe C., Davaasuren B., Emwas A.-H., García de Arquer F.P., Sargent E.H., Baran D. Electrical tunability of inorganic tin perovskites enabled by organic modifiers // Cell Reports Physical Science. – 2023. – Т. 4. – № 12. – С. 101703.