

Химические аспекты создания термоэлектрических материалов

А.В.Шевельков

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (495) 939–4778

Проанализирована взаимосвязь между составом, строением и свойствами перспективных термоэлектрических материалов. Рассмотрены различные классы химических соединений, которые служат основой для создания термоэлектриков. Особое внимание уделено химическим задачам, связанным с созданием термоэлектрических материалов нового поколения. Показаны перспективы развития данной области исследований.

Библиография — 201 ссылка.

Оглавление

I. Введение	3
II. Теоретические основы	4
III. Традиционные термоэлектрические материалы и их совершенствование	5
IV. Фононное стекло — электронный кристалл	8
V. Разупорядоченные полупроводники	11
VI. Интерметаллиды	13
VII. Наноблочные оксиды	15
VIII. Наноразмерные термоэлектрические материалы	16
IX. Заключение	18

I. Введение

Запасы ископаемого топлива истощаются, в то время как мировое потребление энергии с каждым годом растет.¹ В этих условиях необходимым становится создание и внедрение альтернативных источников энергии. Явление термоэлектричества, суть которого состоит во взаимопревращении тепловой и электрической энергии, лежит в основе разработки материалов для производства энергии из тепла и для охлаждения под действием электрического тока.

Созданные впервые в 1950-х гг. термоэлектрические материалы становятся все более и более востребованными для производства, превращения и хранения энергии. Постоянно растущий интерес к поиску новых полупроводников для термоэлектрического охлаждения или производства энергии обусловлен тем, что современные «классические» термоэлектрики на основе теллуридов висмута и свинца имеют довольно низкую эффективность. Они не могут работать при температурах ниже 160 К, и их термоэлектрическая добротность (ZT) не превышает 1. Тем не менее они находят практическое применение в самых разных областях — от производства примитивных сумок-холодильников до использования в современных устройствах регулирования температуры или выработки электроэнергии на космических станциях, где надежность приборов гораздо важнее их стоимости.

А.В.Шевельков. Доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии химического факультета МГУ.

Тел. (495) 939–1200, e-mail: shev@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов: химия твердого тела, супрамолекулярная неорганическая химия, химия неорганических материалов, кластеров и фаз Цинтля.

Дата поступления 10 августа 2007 г.

мости. Теоретические расчеты показывают отсутствие ограничений для улучшения термоэлектрической добротности. Следовательно, для достижения высокой эффективности необходимы новые материалы и разработка способов их синтеза.^{2,3}

Термоэлектрические источники энергии должны найти широкое применение в ближайшем будущем, при этом основная цель — решение проблемы превращения паразитного тепла, выделяемого при работе машин, в электрическую энергию. В частности, ожидается, что преобразование отводимого от двигателей внутреннего сгорания автомобиля тепла в электрический ток для питания бортового оборудования приведет к экономии 20–25% топлива. Использование эффективных термоэлектрических охладителей крайне выгодно по нескольким причинам. Во-первых, термоэлектрические устройства по сравнению с традиционными компрессорными холодильными установками необычайно компактны и не содержат подвижных частей, что обеспечивает их высокую надежность (срок службы до 200 000 ч, т.е. около 25 лет); кроме того, они не требуют технического обслуживания. Во-вторых, термоэлектрические охладители могут быть интегрированы в устройства, где требуется локальное охлаждение одной или нескольких частей. В-третьих, термоэлектрические охладители не содержат вредных химических соединений, что обуславливает их экологическую привлекательность. Ожидается, что при достижении $ZT = 3$ эффективность термоэлектрических материалов будет достаточна для повсеместного вытеснения компрессорных холодильных агрегатов термоэлектрическими. В то же время создание термоэлектрических материалов, способных работать при низких (ниже 150 К) температурах, приведет к возникновению новой области науки и техники — сверхпроводниковой электроники.^{4,5}

Для достижения высоких значений термоэлектрической добротности необходимо создать полупроводник, обладаю-

щий высокой электропроводностью, большой термосилой (термоэдс) и низкой теплопроводностью. Сочетание таких свойств — большая редкость, а сами свойства, как правило, тесно связаны между собой, что существенно сужает возможные области поиска новых эффективных материалов. В связи с этим проблема нахождения и оптимизации термоэлектрических материалов всегда была и будет связана с химическим дизайном, включающим сложную и тонкую регулировку свойств на основе знания взаимосвязи структура–свойство для полупроводников и полуметаллов различного строения и с опорой на теоретические концепции химии твердого тела и физики конденсированного состояния.

Настоящий обзор посвящен химическим аспектам разработки новых термоэлектрических материалов. Рассмотрены различные направления, основанные на доминирующих в современной науке подходах. К ним относятся развитие классических представлений Иоффе о термоэлектрических свойствах «тяжелых» полупроводников, создание термоэлектрических материалов на основе концепции «фононное стекло–электронный кристалл» и ее распространения на разупорядоченные полупроводники, а также современные идеи об использовании наноструктурирования. Проанализированы развитие фундаментальных исследований в этой области и перспектива создания новых термоэлектрических материалов.

II. Теоретические основы

Взаимосвязь между электрическим током и теплотой открыта Зеебеком в 1821 г. В 1838 г. Ленц провел экспериментальную демонстрацию такой взаимосвязи: пропускание тока через спай висмутовой и сурьмяной проволок вызывало замерзание нанесенной на него капли воды, при изменении полярности цепи капля таяла. В основе наблюдаемого явления лежит взаимодействие между тепловым и электрическим потоками. Мерой такого взаимодействия служит коэффициент пропорциональности между разностью потенциалов (ΔV), возникающей в неравномерно нагретом проводнике, и разностью температур холодного и горячего концов проводника (ΔT), который называется коэффициентом Зеебека или термоэдс (S)

$$\Delta V = S \Delta T.$$

С эффектом Зеебека тесно связан эффект Пельтье, т.е. выделение или поглощение тепла (в зависимости от знака приложенной разности потенциалов) при пропускании электрического тока через сплав двух неодинаковых проводников. Эти два эффекта лежат в основе работы термоэлектрических холодильников и источников тока.⁶

Простейшее термоэлектрическое устройство показано на рис. 1. Оно состоит из соединенных полупроводников *n*- и *p*-типа. При пропускании электрического тока в направлении от *n*-полупроводника к *p*-полупроводнику носители зарядов удаляются от рабочего контакта, унося с собой тепло, согласно закону Пельтье, и охлаждая сам рабочий контакт (рис. 1, *a*). И наоборот, при нагревании рабочего элемента в цепи возникает электрический ток в результате такого же согласованного движения носителей заряда (рис. 1, *b*). Простейшие устройства объединяют в компактные батареи, собранные последовательно электрически и параллельно термически. Эффективность работы такой батареи зависит в первую очередь от эффективности (добротности) термоэлектрического материала.⁷

Мерой добротности термоэлектрического материала служит безразмерный коэффициент ZT

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

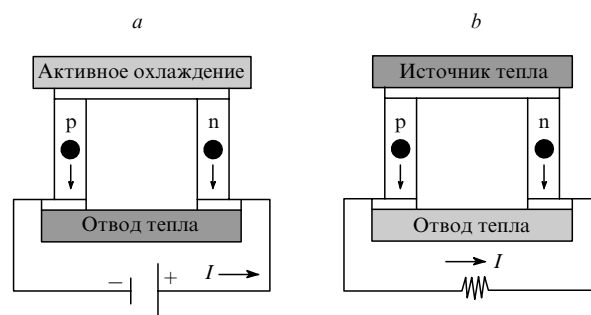


Рис. 1. Схема простейшего термоэлектрического устройства для охлаждения (*a*) и для генерирования тока (*b*).

где T — абсолютная температура, σ — электропроводность материала, κ — его теплопроводность. Произведение $S^2 \sigma$ называют также фактором мощности, он определяет эффективность транспорта носителей заряда. Фактор мощности максимален для допированных полупроводников, у которых концентрация носителей заряда достигает величин порядка $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Причина в том, что, несмотря на более низкую по сравнению с металлами электропроводность полупроводников, последние могут иметь существенно большие значения коэффициента Зеебека. Коэффициент Зеебека металла редко превышает $1 - 5 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$. Напротив, полупроводники могут демонстрировать значения термоэдс, достигающие $\pm 10^3 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ при комнатной температуре, причем знак зависит от типа доминирующих носителей — электроны (отрицательный) или дырки (положительный). Теоретические расчеты показывают, что для достижения $ZT = 1$, что соответствует наибольшему значению для достаточно широко используемых в настоящее время материалов, величина коэффициента Зеебека должна быть не ниже $157 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$.

Одновременно с высоким значением фактора мощности эффективный термоэлектрический материал должен иметь низкую теплопроводность. Теплопроводность полупроводников включает две основные составляющие — решеточную и электронную, которые отражают распространение тепла в твердом веществе соответственно фононами и электронами проводимости. Электронная составляющая (κ_e) связана с электропроводностью соотношением

$$\kappa_e = L_0 \sigma T,$$

где L_0 — идеальное число Лоренца, равное $2.45 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2 \cdot \text{К}^{-2}$. Отсюда следует, что повышение электропроводности может приводить к увеличению теплопроводности. Известно, что для металлов вклад электронной составляющей в теплопроводность может превышать 50%. Решеточная составляющая теплопроводности связана с квантованными колебаниями решетки — фононами. Она максимальна для высокосимметричных упорядоченных кристаллов, составленных из атомов легких элементов с малыми амплитудами тепловых колебаний, где распространение фононов наименее затруднено. Усилить рассеяние фононов и, соответственно, понизить решеточную теплопроводность можно посредством увеличения массы атомов, а также созданием неоднородностей, фазовых границ или резонансных систем. Эффективные термоэлектрические материалы должны иметь теплопроводность не выше $2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Для получения термоэлектрического материала необходимо вещество, обладающее высокой проводимостью полупроводникового типа, высоким коэффициентом Зеебека и низкой, преимущественно решеточной, теплопроводностью. Сочетание низкой теплопроводности и высокой электропро-

водности узкозонного полупроводника — явление редкое, из-за чего выбор объектов для разработки эффективных термоэлектрических материалов весьма ограничен. Таким образом, основная задача состоит в одновременной оптимизации трех указанных свойств, причем механизмы, определяющие понижение теплопроводности и повышение фактора мощности, не должны компенсировать друг друга. Разные химические способы решения этой задачи отражены в последующих разделах обзора.

III. Традиционные термоэлектрические материалы и их совершенствование

К практическому использованию эффекта термоэлектрического охлаждения и обратного ему эффекта термоэлектрической генерации тока подтолкнули прогнозы, сделанные А.Ф.Иоффе в середине 1950-х гг.⁸ Согласно его выводам, эффективные термоэлектрические материалы следует искать среди узкозонных полупроводников, образованных постпереходными элементами 5 и 6 периодов. Такие вещества должны иметь большие значения фактора мощности, обусловленные высокой концентрацией носителей и их большой эффективной массой, но относительно низкую теплопроводность, поскольку их кристаллическая структура построена из тяжелых атомов. Последовавшие за этим прогнозом исследования привели к созданию семейства термоэлектрических преобразователей на основе легированных теллуридов висмута и свинца.² Эти материалы применяются уже в течение полувека без существенного повышения их добротности.

1. Теллуриды висмута и свинца

Теллуриды висмута и свинца оказались первыми соединениями, на основе которых были созданы термоэлектрические материалы. Эти соединения имеют разную кристаллическую структуру. Теллурид висмута Bi_2Te_3 имеет слоистую структуру типа тетрадимита (рис. 2). Чередующиеся вдоль оси c

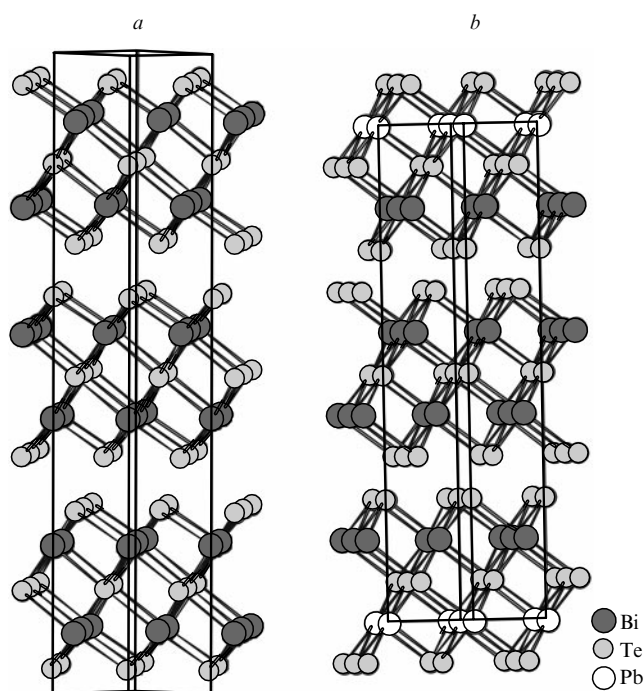


Рис. 2. Кристаллические структуры Bi_2Te_3 (a) и PbBi_4Te_7 (b).

ромбоэдрической решетки слои из атомов висмута и теллура объединены в блоки, содержащие по пять слоев. Внутри блока атомы связаны прочными ковалентными взаимодействиями, тогда как между блоками действуют ван-дер-ваальсовы силы. Совершенно другую структуру имеет PbTe , кристаллизующийся по типу каменной соли. Соединение Bi_2Te_3 характеризуется заметной областью гомогенности и в зависимости от состава внутри этой области имеет разный тип проводимости — p или n .⁹ Варьируя методы синтеза, можно получать Bi_2Te_3 с заданной концентрацией носителей определенного типа. Теплопроводность этого теллурида не зависит от состава. Она сильно анизотропна в монокристаллическом теллуриде висмута, а для керамического образца составляет $\sim 1.9 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что приводит к значению $ZT \approx 0.6$ для оптимальных составов внутри области гомогенности и оптимальной морфологии образца.¹⁰ Введение в Bi_2Te_3 сурьмы или селена позволило заметно снизить теплопроводность и получить для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ и $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ значения ZT , приближающиеся к 1 (рис. 3).^{11–13} Имеющиеся в литературе сведения о дальнейшем легировании твердых растворов противоречивы, однако указания на существенное улучшение термоэлектрической добротности в результате такого легирования отсутствуют.^{14, 15} Для улучшения свойств термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута применяют оптимальные методы синтеза, которые включают горячее прессование, плазменно-искровое спекание и экструзию.^{16, 17}

Термоэлектрические свойства чистого теллурида свинца не представляют особого интереса. Однако легирование донорными или акцепторными добавками приводит к возникновению значительной электропроводности p - или n -типа, а создание твердого раствора $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ вызывает понижение теплопроводности. Наиболее перспективным считается легирование элементами 13-й группы; кроме того, успешно применяется легирование теллуридом сурьмы.^{18, 19} При комнатной температуре термоэлектрическая добротность легированного $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ не превышает 0.1, однако при повышении температуры достигает максимума $ZT = 0.75$ при $T = 700 \text{ К}$ (см. рис. 3).²⁰ Установлено также, что способ приготовления керамического материала существенно влияет на его добротность.^{21, 22} В литературе имеются сведения о «взаимном допировании» Bi_2Te_3 и PbTe . Установлено, что при введении до 1 мол. % теллурида висмута в теллурид свинца сохраняется структурный тип каменной соли. Отмечается, что при таком легировании одновременно происходит увеличение электронного и снижение решеточного

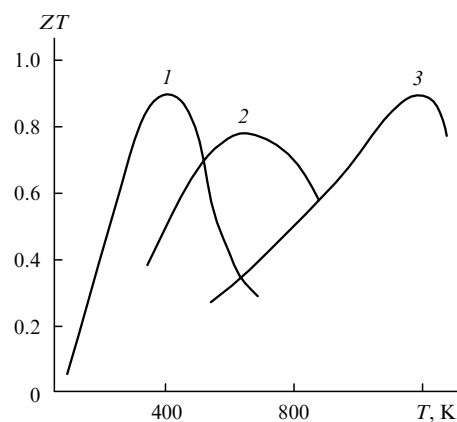


Рис. 3. Зависимости добротности традиционных термоэлектрических материалов от температуры.

1 — Bi_2Te_3 , 2 — PbTe , 3 — $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$.

вклада в теплопроводность, так что суммарная теплопроводность не изменяется, в то время как термоэдс и электропроводность возрастают; в результате термоэлектрическая добротность увеличивается вдвое при комнатной температуре по сравнению с чистым PbTe .²³

Свойствам и особенностям применения термоэлектрических материалов на основе теллурида свинца посвящен недавний обзор²⁴.

2. Сплавы Si—Ge

Особое положение в семействе традиционных термоэлектрических материалов занимают так называемые сплавы Si—Ge, с химической точки зрения представляющие собой твердый раствор $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$.

Элементные кремний и германий кристаллизуются в структурном типе алмаза. Обладая очень прочной и симметричной кристаллической решеткой, они имеют слишком высокую теплопроводность, чтобы быть хорошими термоэлектрическими материалами (150 и $63 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ соответственно при комнатной температуре). Однако теплопроводность можно понизить до значений порядка $5\text{--}10 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ в результате образования твердого раствора.^{25,26} Установлено, что при формировании твердого раствора не происходит упорядочения атомов кремния и германия в кристаллической структуре и не нарушается подвижность носителей заряда. Химическая устойчивость твердого раствора $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ при высоких температурах, в частности по отношению к окислению, создает предпосылки для использования термоэлектрических материалов на его основе при высокой температуре ($1000\text{--}1200 \text{ К}$), при этом эффективность достигает значения 0.9 для $x \approx 0.3$ (см. рис. 3).^{25,27}

Сплавы Si—Ge предназначены только для высокотемпературных применений, поэтому при выборе легирующих добавок во внимание принимаются следующие соображения. Во-первых, легированный сплав должен иметь достаточно высокую химическую устойчивость при $T \leq 1200 \text{ К}$; во-вторых, размер атома не должен быть слишком большим, чтобы не происходило искажения алмазоподобной структуры. В литературе описано легирование сплавов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ разного состава бором. Исследования показывают, что такое легирование приводит к заметному увеличению термоэдс вплоть до $10^3 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$, однако увеличения показателя добротности при этом не происходит, в основном из-за уменьшения электропроводности.²⁸

3. Комплексные халькогениды со сложной структурой

Развитие идей Иоффе о создании термоэлектрических материалов на основе узкозонных полупроводников с участием тяжелых металлов привело к целой серии работ, направленных на поиск соединений с более сложной кристаллической структурой (производной от структуры тетрадимита) среди тройных и четверных селенидов и теллуридов висмута. Практически все соединения такого типа оказываются узкозонными полупроводниками и имеют относительно низкие значения теплопроводности. Варьирование кристаллических структур и входящих в соединение химических элементов предоставляет широкие возможности для оптимизации термоэлектрических свойств материала.

В системе $\text{PbTe—Bi}_2\text{Te}_3$ существует несколько соединений,²⁹ структура которых может быть представлена как срастание слоев вдоль оси c тригональной ячейки. Среди них особый интерес представляет PbBi_4Te_7 , кристаллическая структура которого (см. рис. 2) характеризуется сложным упорядочением слоев (параметр $c = 71.7 \text{ Å}$),³⁰ что предполагает низкую теплопроводность вещества. Соединение

PbBi_4Te_7 — полупроводник n -типа с концентрацией носителей порядка 10^{20} см^{-3} , обладающий высокими электропроводностью и термоэдс; при температуре 600 К достигается максимум термоэлектрической добротности $ZT = 0.5$.^{31,32} Имеются сведения о том, что замена части атомов теллура на селен в PbBi_4Te_7 вызывает уменьшение теплопроводности и увеличение термоэдс.³³ Изоструктурные соединения GeBi_4Te_7 и SnBi_4Te_7 также демонстрируют интересные термоэлектрические свойства, однако с меньшей добротностью, но со смещением максимальных значений ZT в область более низких температур.³² В литературе описаны³⁴ соединения в системах Ge—Bi—Te и Sn—Bi—Te , имеющие такой же тип строения с разным способом чередования блоков в тригональной кристаллической ячейке и различным типом упорядочения атомов разной природы, но их термоэлектрические свойства уступают PbBi_4Te_7 .

Теллурид CsBi_4Te_6 обладает самыми перспективными свойствами среди сложных халькогенидов.³⁵ Это соединение кристаллизуется в новом структурном типе, который можно представить как упорядоченное чередование анионных слоев $\text{Bi}_4\text{Te}_6^{2-}$ со структурой, производной от NaCl , между которыми расположены катионы Cs^+ (рис. 4). В CsBi_4Te_6 формально сосуществуют Bi^{2+} и Bi^{3+} в соотношении $1:3$; более того, анализ кристаллической структуры показывает, что четверть атомов висмута связана в пары Bi—Bi (расстояние Bi—Bi равно 3.24 Å), и такие пары вносят существенный вклад в низкоразмерный анизотропный транспорт носителей заряда.³⁶ Чистый CsBi_4Te_6 является вырожденным полупроводником p -типа со слабой отрицательной температурной зависимостью проводимости, имеющей значение при комнатной температуре порядка $4 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$; термоэдс при той же температуре равна $115 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$. Легирование CsBi_4Te_6 различными добавками приводит к образованию материалов как n -, так и p -типа с увеличением проводимости в два раза, а термоэдс до $150 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ (см.³⁷). В то же время создание более сложных соединений на основе CsBi_4Te_6 путем введения в структуру атомов олова или свинца ухудшает термоэдс почти вдвое.³⁸

Теплопроводность CsBi_4Te_6 находится в пределах $1.3\text{--}1.8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ в зависимости от типа и уровня легирования, что хуже ожидаемых значений, если учесть тот факт, что соединение состоит из тяжелых атомов, а объем его кристаллической ячейки очень велик (3250 Å^3). По-видимому, это можно объяснить существенным вкладом электронной составляющей теплопроводности, сравнимой с фононной составляющей. Несмотря на это, в диапазоне температур $180\text{--}250 \text{ К}$ CsBi_4Te_6 демонстрирует высокие значения термоэлектрической добротности: от 0.4 для чистого соединения до 0.8 для соединения, содержащего 0.03% SbI_3 (рис. 5).³⁷

Следует отметить, что в настоящее время легированный CsBi_4Te_6 — единственный термоэлектрический материал, способный работать при низкой температуре (до $150\text{--}160 \text{ К}$), что определяется особенностями его зонной структуры, в первую очередь вырожденностью запрещенной

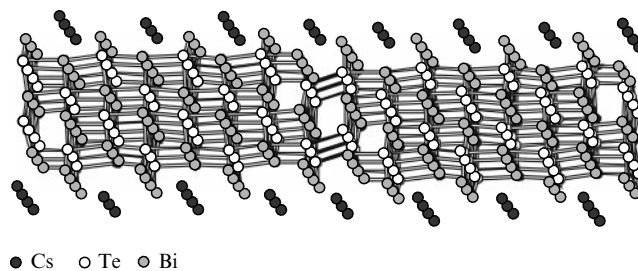


Рис. 4. Кристаллическая структура CsBi_4Te_6 .

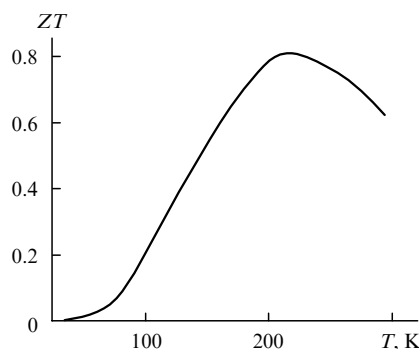


Рис. 5. Зависимость термоэлектрической добротности CsBi_4Te_6 от температуры.

зоны и вкладом димеров Bi–Bi в состояния вблизи уровня Ферми. Однако технологические перспективы этого материала неясны, поскольку его синтез требует использования крайне реакционноспособного металлического цезия или его теллурида в качестве исходного вещества.

Среди других сложных теллуридов можно отметить соединение $\text{Bi}_3\text{Cu}_{14-x}\text{Te}_{12}$, обладающее сложной, трудно поддающейся описанию структурой с объемом элементарной ячейки $\sim 2700 \text{ \AA}^3$ (в зависимости от величины x). По электронному строению этот теллурид следует отнести к вырожденным полупроводникам, однако в отличие от CsBi_4Te_6 он имеет низкое значение термоэдс (около $15 \text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$), из-за чего, несмотря на достаточно низкую теплопроводность ($0.95 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при 300 K), обладает очень низким значением термоэлектрической добротности.³⁹

Не только сложные теллуриды, но и другие халькогениды — сульфиды и селениды — стали объектами изучения при поиске термоэлектрических материалов, несмотря на меньшую атомную массу селена и особенно серы по сравнению с теллуром. Уменьшение массы в общем случае приводит к повышению теплопроводности, которое компенсируется сложностью структур сульфидов и селенидов. Именно для селенидов удалось получить сложные соединения, кристаллические структуры которых представляют собой разные мотивы срастания блоков нескольких типов структур.⁴⁰ Их основными особенностями являются анизотропия, низкая симметрия, чередование атомов разной природы в одной или нескольких кристаллографических позициях, наличие слабо связанных атомов. Свойства таких соединений сильно зависят от состава, например для $\beta\text{-K}_2\text{Bi}_{8-x}\text{Sb}_x\text{Se}_{13}$ значение термоэдс при 300 K меняется от $-400 \text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$ для $x = 5.6$ до $-120 \text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$ для $x = 2.4$, причем теплопроводность сложных селенидов лишь немного превышает значения, характерные для систем на основе теллурида висмута.⁴¹

4. Соединения таллия

В последние годы возник интерес к соединениям таллия как перспективным термоэлектрическим материалам. Тому есть две причины. Во-первых, таллий похож по химическому и кристаллохимическому поведению на некоторые щелочные металлы. Он предпочитительно образует соединения в степени окисления $+1$, его ионный радиус очень близок к ионному радиусу калия, но электроотрицательность высока.⁴² Замена калия на таллий может привести к уменьшению ширины запрещенной зоны соединений в результате существенного уменьшения ионности химической связи и к повышению электропроводности. Во-вторых, таллий — тяжелый элемент, поэтому его введение в полупроводник, в

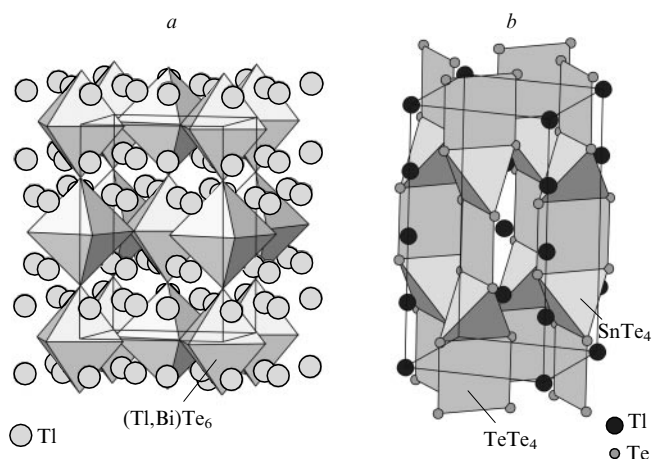


Рис. 6. Кристаллические структуры Tl_9BiTe_6 (a) и Tl_2SnTe_5 (b).

том числе в теллурид висмута или свинца, должно приводить к уменьшению теплопроводности.

Исследование сложных теллуридов таллия показало, что некоторые представители этого класса соединений имеют перспективные термоэлектрические свойства. Внедрением таллия в теллурид висмута получен ряд новых соединений, и исследованы их свойства.⁴³ Установлено, что наилучшие термоэлектрические свойства демонстрирует соединение Tl_9BiTe_6 . Оно кристаллизуется в структурном типе Tl_5Te_3 .^{44,45} В структуре можно выделить перовскитоподобную последовательность слабо искаженных октаэдров из атомов теллура, внутри которых расположены (статистически) атомы висмута или таллия (рис. 6). Остальные атомы таллия располагаются в пустотах между октаэдрами таким образом, что каждый атом таллия образует только три относительно короткие ($3.1\text{--}3.5 \text{ \AA}$) связи с атомами теллура. Две особенности этой структуры обеспечивают низкую теплопроводность соединения: большое содержание тяжелых атомов (атомные доли таллия и висмута в сумме составляют $2/3$) и статистическое чередование атомов висмута и таллия в октаэдрических позициях. Как следствие, теплопроводность Tl_9BiTe_6 составляет всего $0.4 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при комнатной температуре, максимум термоэлектрической добротности достигает 0.89 при 580 K , а с помощью повышающего электропроводность легирования удалось добиться термоэлектрической добротности $ZT = 1.2$ при 500 K .^{46–48}

К настоящему времени исследованы термоэлектрические свойства большого числа соединений, содержащих таллий.^{44,48–54} Их добротность различна, но для всех соединений характерны низкие значения теплопроводности (рис. 7), как правило, ниже $1 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Установлено, что наименьшая теплопроводность ($0.2\text{--}0.3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) наблюдается для фаз в системе $\text{Ag} - \text{Tl} - \text{Te}$, где для соединения Ag_9TlTe_5 обнаружено высокое значение термоэлектрической добротности, достигающее 1.23 при 700 K .^{49,50} Несколько меньшую добротность демонстрирует соединение Tl_2SnTe_5 ($ZT = 1$ при 500 K).⁴⁴ Интересно отметить, что кристаллические структуры этих соединений не похожи на структуру Tl_9BiTe_6 . Более того, структурные фрагменты также различны. Например, структуру Ag_9TlTe_5 следует считать производной от структуры Ag_2Te , а в соединении Tl_2SnTe_5 основным структурным блоком служит цепочка SnTeTe_4 , в которой атомы олова окружены тетраэдром из атомов теллура, а часть атомов теллура находится в положительной степени окисления и окружена квадратом из атомов теллура, имеющих отрицательную степень окисления (см. рис. 6). Предполагается, что основную роль в обеспечении низкой

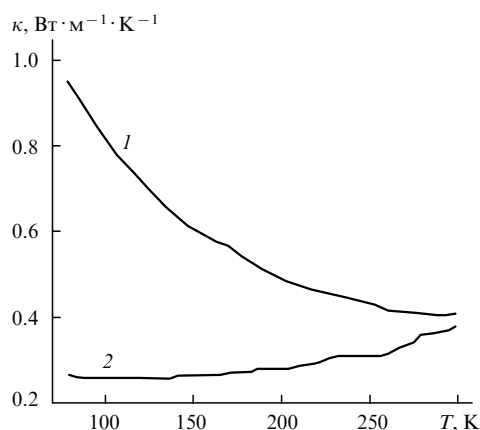


Рис. 7. Зависимости теплопроводности таллийсодержащих полупроводников от температуры.

1 — $\text{Tl}_2\text{CdSnTe}_4$, 2 — $\text{Tl}_2\text{Cu}_2\text{SnTe}_4$.

теплопроводности играет таллий, а именно его большая атомная масса и особенности несимметричного расположения в кристаллической структуре с характерными невысокими координационными числами и соответствующими несимметричными тепловыми колебаниями. Однако не всегда низкая теплопроводность сочетается с высоким значением фактора мощности. Так, соединение $\text{Tl}_2\text{Cu}_2\text{SnTe}_4$ по всем структурным показателям — наличию трехмерного проводящего каркаса и несимметрично расположенным атомам таллия в тоннелях — должно демонстрировать перспективные термоэлектрические свойства. Однако измерения показывают, что электропроводность соединения не превышает $0.1 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, что приводит к очень низким значениям ZT .⁵¹

Следует отметить, что таллий очень токсичен. Тем не менее обнаружение эффективных термоэлектрических материалов среди соединений таллия имеет большое значение, поскольку создание и исследование вещества с высоким показателем добротности позволяет накапливать знания о взаимосвязи структура — свойство.

IV. Фононное стекло — электронный кристалл

Возобновление интереса к созданию принципиально новых термоэлектрических материалов связано с разработкой и первичной апробацией новых теоретических концепций. Наибольшее значение среди них имеет идея Слэка о создании вещества, которое может хорошо проводить электричество (как кристаллический проводник) и плохо — тепло (как стекло).⁵⁵ Согласно первоначальной идее, эффективный термоэлектрический материал найдется среди веществ, в которых есть слабо связанные атомы (или молекулы), способные свободно вращаться или колебаться в пределах ограниченного объема (так называемые рэтлеры). Такие рэтлеры будут эффективно рассеивать фононы, понижая теплопроводность, но не окажут существенного влияния на электропроводность, которая будет обеспечиваться ковалентно-связанным каркасом с малой полярностью химических связей. Таким образом, появляется возможность независимой оптимизации теплопроводности и транспорта носителей заряда, что повышает вероятность создания материала с высокой термоэлектрической добротностью.^{5, 7, 55}

1. Наполненные скуттерудиты

Наполненные скуттерудиты стали первыми объектами, исследованными в рамках концепции «фононное стекло — электронный кристалл» (ФСЭК). Название этого семейства соединений произошло от названия минерала скуттерудита, имеющего химическую формулу CoAs_3 . В кристаллической структуре скуттерудита атомы кобальта образуют примитивную кубическую упаковку, а атомы мышьяка, объединяясь в плоские анионы As_4^{4-} , занимают позиции в шести из восьми октантов. Два октанта в кристаллической структуре скуттерудита оказываются вакантными, однако существует семейство соединений, в котором эти октанты заселены крупными катионами электроположительных металлов (рис. 8). Такие соединения описываются общей формулой $\text{A}_x\text{T}_4\text{E}_{12}$, где А — щелочной, щелочноземельный, редкоземельный металл, индий или олово, Т — переходный металл 8 или 9-й группы, а Е — фосфор, мышьяк или сурьма. За ними закрепилось название «наполненные скуттерудиты», а катионы называют «наполнителями» или «гостевыми атомами».^{56–58}

Наполненные скуттерудиты представляют собой очевидный объект для исследования термоэлектрических свойств согласно концепции ФСЭК. Атомы-наполнители размещаются в пустоте большого размера, образованной 12 ато-

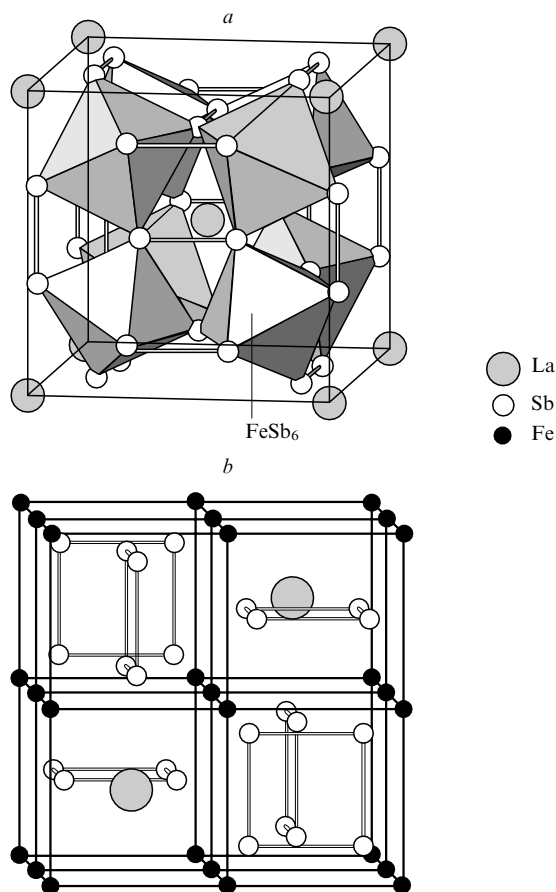


Рис. 8. Кристаллическая структура наполненного скуттерудита. а — расположение октаэдров FeSb_6 и катионов La^{3+} в элементарной ячейке; б — примитивная кубическая упаковка атомов железа с расположенными в октантах анионами Sb_4^{4-} и катионами La^{3+} (ячейка сдвинута на $1/4, 1/4, 1/4$).

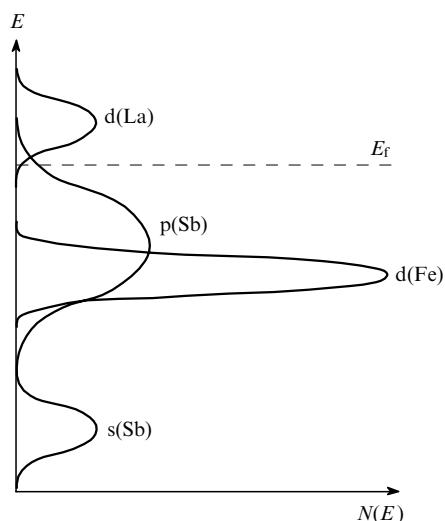


Рис. 9. Схема зонной структуры наполненного скуттерудита $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$.

Показано распределение плотности состояний ($N(E)$) по энергии (E_f — уровень Ферми).

мами элемента 15-й группы, и имеют большие значения параметра атомного смещения, что может обеспечивать эффективное рассеивание фононов. Взаимодействия между ними и атомами скуттерудитного каркаса носят преимущественно ионный характер, поэтому их влияние на электронные свойства соединения невелико. В то же время атомы переходного металла, окруженные октаэдром из атомов элемента 15-й группы, всегда находятся в низкоспиновом состоянии, а уровни вблизи уровня Ферми составлены преимущественно из молекулярных π -орбиталей неметалла, что определяет транспорт носителей заряда в наполненных скуттерудитах (рис. 9).^{59, 60}

Разнообразие химической природы металлов-наполнителей и переходных металлов, входящих в каркас, предоставляет богатые возможности для варьирования электронных свойств этих соединений. Наибольший интерес как потенциальные термоэлектрические материалы вызывают скуттерудиты-антимониды, поскольку в них образуются полости наибольшего размера, что позволяет атомам-наполнителям колебаться с большей амплитудой; кроме того, антимониды демонстрируют лучшую электронную проводимость по сравнению с арсенидами и фосфидами. Установлено, что скуттерудиты-антимониды могут иметь как электронную, так и дырочную проводимость. Сочетание высокой проводимости, больших значений термоэдс и низкой теплопроводности приводит к весьма большим параметрам добротности этих соединений. Так, для $\text{LnFe}_3\text{CoSb}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) наблюдается величина $ZT = 1.4$ при температурах порядка 1100 K (рис. 10).^{61, 62} Как правило, чем меньше размер гостевого атома и больше его атомная масса, тем эффективнее рассеиваются фононы и, соответственно, снижается теплопроводность. Однако неполная заселенность гостевых позиций может вносить дополнительное динамическое или статическое разупорядочение,⁶³ приводящее к более эффективному снижению теплопроводности наполненного скуттерудита.^{64–66}

Транспорт носителей заряда через скуттерудитный каркас также существенно зависит от природы гостевого металла, выступающего в качестве донора электронов. На основании данных рентгеноэлектронной спектроскопии атомам соединения $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ были приписаны⁶⁷ следующие степени окисления: $(\text{La}^{3+})(\text{Fe}^{2+})_4(\text{P}^-)_{12}$; из этого следует,

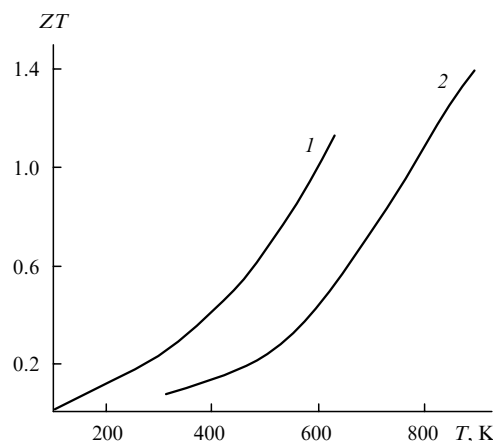


Рис. 10. Зависимости термоэлектрической добротности наполненных скуттерудитов от температуры.

1 — $\text{Yb}_{0.19}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$, 2 — $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$.

что наполненный скуттерудит представляет собой невалентное электронодефицитное соединение. Независимо от справедливости такого присвоения степеней окисления можно утверждать, что, поскольку наибольший вклад в состояния вблизи уровня Ферми вносят молекулярные π -орбитали неметалла, возникает возможность варьирования валентных состояний путем гетеровалентных замещений без нарушения полупроводникового типа проводимости. При этом также следует принимать во внимание возможность изменения степени окисления переходного металла. Например, в $\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$ ферромагнитно упорядочиваются d^5 - и d^6 -центры (Fe^{3+} и Fe^{2+}),⁶⁸ более сложное магнитное взаимодействие наблюдается в $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$.⁶⁹ Гетеровалентные замещения могут приводить к появлению высоких (до 10^{21} см^{-3}) концентраций носителей заряда.⁶² Так, при замещении небольшой части атомов кобальта на никель в $\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ почти в полтора раза возрастает термоэлектрическая добротность.⁷⁰ Существенна также концентрация электронной плотности, передаваемая гостевым атомом, причем за исключением области низких температур (до 200 K) f -орбитали редкоземельных элементов не вносят вклада в термоэлектрические свойства наполненных скуттерудитов. На примере $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ показано, что теплопроводность слабо варьируется при изменении состава в случае небольшого содержания иттербия, тогда как изменение электропроводности и термоэдс приводит к изменению термоэлектрической добротности в 2 раза — от $ZT = 0.6$ для $x = 0.07$ до $ZT = 1.2$ для $x = 0.12$ при 800 K.⁶⁵ Напротив, при внедрении небольшого количества олова в CoSb_3 возникает проводимость металлического типа, несмотря на это теплопроводность существенно снижается по сравнению с ненаполненным соединением и достигает минимума для состава $\text{Sn}_{0.25}\text{CoSb}_3$.⁷¹

Термоэлектрические свойства обычных (т.е. ненаполненных) скуттерудитов также исследовались, поскольку привлекают их высокие значения проводимости и термоэдс. Например, для $\text{CoGe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$, в котором происходит упорядочение атомов теллура и германия с понижением симметрии до ромбоэдрической, обнаружено значение коэффициента Зеебека $-697 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ при 273 K,⁷² а для $\text{IrSn}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ с таким же типом сверхструктуры термоэдс не превышает $160 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ в тех же условиях и лишь слабо зависит от замещения иридия на родий или палладий, а также олова на индий.⁷³ Однако теплопроводность обычных скуттерудитов оказывается слишком велика, она превышает $10 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (см.⁷⁴), что на порядок выше значений, наблюдаемых для наполненных скуттерудитов. Этот факт

подчеркивает реализацию специфического механизма рассеяния теплонесущих фононов на согласованных колебаниях гостевых атомов.

2. Полупроводниковые клатраты

Клатраты образуют обширное семейство соединений, характеризующееся большим разнообразием кристаллических структур. Помимо обычных клатратов (газовых гидратов) существует несколько семейств полупроводниковых соединений, которые кристаллизуются в одном из пяти типов клатратных структур.⁷⁵ Перспективные термоэлектрические свойства проявляют соединения, имеющие структуру клатрата-I (рис. 11). В основе кристаллического строения клатратов лежат 4-связные сетки, состоящие из атомов одного или нескольких элементов 13, 14 или 15-й группы, причем только присутствие элемента 14-й группы обязательно (единственное исключение⁷⁶ — $\text{Ba}_8\text{Cu}_{16}\text{P}_{30}$). Сетки (или каркасы) окружают большие пустоты, занимаемые гостевыми атомами — катионами (щелочных, щелочноземельных металлов или европия) либо анионами (галогенов или теллура). В зависимости от природы атома-гостя клатраты делятся на катионные и анионные. В катионных клатратах каркас заряжен положительно, и гостем выступает галоген или теллур, тогда как в анионных клатратах каркас заряжен отрицательно, а гостем служит электроположительный металл. Общая формула соединений со структурой клатрата-I записывается как $\text{A}_8[\text{E}_{46}]$, т.е. в кубической ячейке на 46 атомов каркаса приходится 8 гостевых атомов.^{77, 78}

Особенность кристаллического строения клатратов обеспечивает их аномально низкую теплопроводность, сравнимую с теплопроводностью стекол. Атомы гостя, находящиеся в больших пустотах и окруженные 20 или 24 атомами каркаса, способны колебаться внутри предоставленного им пространства, рассеивая теплонесущие фононы. При этом теплопроводность зависит от нескольких факторов: размера и массы атома-гостя, размерного соответствия «гость–хозяин» и возможности чередования гостевых атомов разной природы в клетках каркаса. В общем случае теплопроводность понижается с увеличением массы «гостя», с увеличением объема, доступного для его колебаний, и с повышением неупорядоченности размещения «гостей» двух разных типов. Для большинства клатратов величина теплопроводности при комнатной температуре ниже $1 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, а для некоторых соединений, например для $[\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}]\text{Br}_2\text{I}_6$, опускается ниже $0.5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (рис. 12).^{79–83}

При понижении температуры для большинства клатратов наблюдается небольшое уменьшение теплопроводности, что соответствует уменьшению амплитуды колебаний ато-

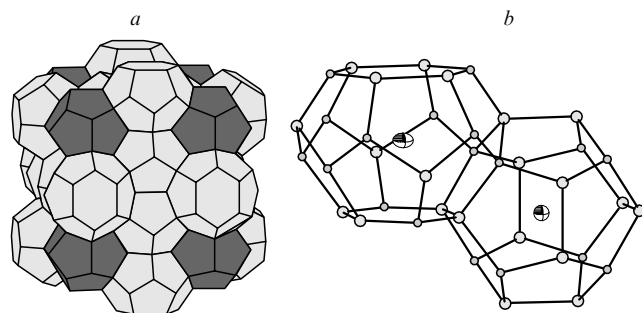


Рис. 11. Кристаллическая структура клатрата-I.

a — полиэдрическое представление, *b* — соединенные по общей пятиугольной грани 20- и 24-вершинники с расположенными внутри гостевыми атомами.

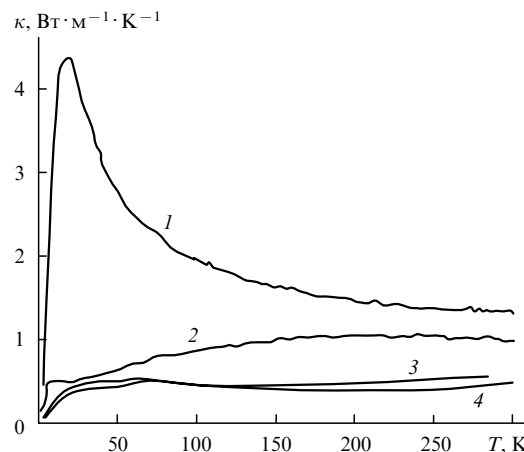


Рис. 12. Зависимости теплопроводности некоторых полупроводниковых клатратов от температуры.

1 — $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, 2 — $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, 3 — $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_2\text{I}_6$, 4 — $\text{Sn}_{20.5}\text{As}_{22}\text{I}_8$.

мов-гостей.^{84, 85} Это подтверждает, что клатраты проявляют свойство фононного стекла, поскольку именно для стекла (вообще для аморфного вещества) характерно рассеяние фононов, представляющих собой волны атомных колебаний, на неупорядоченностях структуры.⁶ Локализованный характер колебаний атомов-гостей проявляется на зависимости теплоемкости от температуры, из которой можно определить температуру Эйнштейна. Она соответствует характеристическим частотам колебаний гостевых атомов в данном соединении и лежит в диапазоне 50–120 К в зависимости от природы атома-гостя. Низкотемпературный участок зависимости теплопроводности от температуры не может быть описан только как рассеяние на колебаниях гостевых атомов; рассматриваются еще два возможных механизма: релаксация решетки и туннелирование атомов гостя в большой полости по нескольким близлежащим позициям.^{81, 86} На теплопроводность может влиять и разупорядочение решетки. Так, теплопроводность разупорядоченного клатрата $[\text{Sn}_{20.5}\text{As}_{22}]\text{I}_8$ составляет всего $0.45 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что почти в два раза меньше, чем у его значительно более упорядоченных аналогов $[\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}]\text{X}_8$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$).^{79, 87, 88}

Взаимодействие «гость–хозяин» в клатратах обычно описывается как электростатическое.^{89, 90} Атомы «гостя» существенно ионизованы, они передают (если это электроположительные металлы) или принимают (если это галогены или теллур) электроны, чтобы все атомы каркаса сформировали электронный октет, образуя двухэлектронные двухцентровые гомоядерные и гетероядерные связи и, если необходимо, неподеленные электронные пары. Как следствие, большинство клатратов проявляет полупроводниковые свойства, и взаимосвязь между их составом и структурой описывается с позиций концепции Цинтля для валентных соединений.^{91, 92}

Расчеты показывают, что, несмотря на простоту качественного описания, истинная электронная структура клатратов сложна. Она существенным образом зависит от химической природы входящих в соединение атомов.^{93, 94} Клатраты, описываемые схемой Цинтля, являются узкозонными полупроводниками, причем предсказываемые этой схемой вакансии играют важную роль, поскольку основной вклад в состояния непосредственно вблизи уровня Ферми вносят орбитали трехкоординированных атомов с неподеленной электронной парой, которые граничат с вакансией, или орбитали гетероатомов.^{90, 95} Регулируя концентрацию вакансий и проводя различные замещения в клатратном каркасе, можно варьировать плотность состояний вблизи

уровня Ферми, что отражается на локальном электронном окружении атомов и в случае каркасов на основе олова находит подтверждение в мёсбауэровских спектрах.⁹⁶ Следовательно, клатраты предоставляют широкие возможности для тонкого изменения электронного строения и, соответственно, свойств путем различных замещений в каркасе, что влияет на концентрацию носителей заряда и их эффективную массу. В результате таких замещений можно получать соединения с электропроводностью от нескольких десятков до $10^5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а величина термоэдс для проводников *n*-типа может достигать $-800 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ при комнатной температуре.^{80, 97} Тем не менее наилучшее значение термоэлектрической добротности при 300 К составляет всего 0.4 для $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Ge}_{30+x}$ и при 870 К $ZT = 0.87$ для $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$.^{98, 99}

Клатраты с другим типом структуры также исследуются в качестве потенциальных термоэлектрических материалов. В первую очередь это относится к соединениям типа клатрата-II, отличительной особенностью которых является неполная заселенность гостевых позиций атомами щелочных или щелочноземельных металлов.^{100, 101} На изменении заселенности основано тонкое изменение транспортных свойств. Показано, что в соединении $\text{Na}_8\text{Cs}_{16}\text{Si}_{136}$ со структурой клатрата-II возможно удаление атомов цезия и частичное удаление атомов натрия, что приводит к изменению электропроводности на 5 порядков и теплопроводности в 20 раз, однако термоэлектрическая добротность для лучших образцов не превышает 0.05.¹⁰⁰

V. Разупорядоченные полупроводники

Развитие концепции ФСЭК привело к новым идеям создания фононного стекла на основе узкозонных полупроводников. Было выдвинуто предположение, что условием эффективного рассеяния фононов могут стать неупорядоченности кристаллической структуры, а именно чередование в одной кристаллографической позиции химических элементов с разной атомной массой или разупорядочение атомов одного или более элементов по нескольким близко расположенным позициям.^{102, 103} Влияние разупорядоченности на теплопроводность уже отмечалось в этом обзоре на примере $\text{Sn}_{20.5}\text{As}_{22}\text{I}_8$,⁷⁹ однако основными объектами исследования в рамках нового понимания концепции ФСЭК оказались Zn_4Sb_3 и его аналоги, а также соединения семейства LAST, которым посвящены следующие два раздела.

1. Соединения семейства LAST

Соединения семейства LAST — это сложные теллуриды серебра, свинца и сурьмы общей формулы $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ (название LAST — это аббревиатура английских названий элементов свинец–сурьма–серебро–теллур: lead–antimony–silver–tellurium). Величина *m* может варьироваться от нуля до бесконечности, поскольку соединения представляют собой неограниченный твердый раствор в системе AgSbTe_2 – PbTe со структурой NaCl . В этой структуре атомы теллура занимают позиции ионов хлора, а атомы серебра, свинца и сурьмы разупорядочены, они статистически чередуются в позициях ионов натрия.¹⁰⁴ Содержание разных элементов в соединениях семейства LAST всегда таково, что любое соединение оказывается валентным, поскольку заряд аниона всегда равен $2- (\text{Te}^{2-})$, а молярные доли серебра и сурьмы равны друг другу, поэтому средний заряд катиона равен $2+$.

Статистическое расположение в одной позиции кристаллической решетки трех типов атомов, имеющих разную атомную массу, создает условия для эффективного рассеяния фононов и, следовательно, снижения теплопроводности. Для разных значений *m* соединения $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$

демонстрируют близкие величины теплопроводности: ниже $0.5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при температуре 700 К и $\sim 1.3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при комнатной температуре. Все соединения семейства LAST проявляют полупроводниковые свойства, ширина запрещенной зоны для них составляет $\sim 0.25 \text{ эВ}$. Электропроводность соединений увеличивается с увеличением *m*, для *m* = 18 она достигает $2 \cdot 10^5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Преобладающими носителями являются электроны, поэтому коэффициент Зеебека отрицательный и находится в диапазоне от -135 до $-335 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ (см.¹⁰⁴).

Для соединений LAST с большим содержанием теллура и свинца (*m* > 16) возможно получение образцов с пониженным содержанием серебра, отвечающих формуле $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$. Показано, что при этом происходит неравномерное увеличение теплопроводности образцов с одновременным уменьшением их термоэлектрической добротности: максимальное значение $ZT = 0.33$ наблюдается при 673 К для $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ (*x* ≈ 0.3) и $ZT = 1.07$ для $\text{Ag}_{0.6}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$.^{105, 106} Однако одновременная частичная замена атомов свинца на атомы висмута приводит к значительному увеличению фактора мощности, что связано с существенным увеличением электропроводности при практической неизменности коэффициента Зеебека.¹⁰⁴ В литературе также имеются сведения о замене части атомов свинца в соединениях семейства LAST на атомы олова, однако улучшения их термоэлектрических свойств при этом не наблюдалось.¹⁰⁷

Хорошие проводящие свойства и высокие значения фактора мощности соединений семейства LAST объясняются резонансными состояниями, которые возникают в нижней части зоны проводимости и в верхней части валентной зоны. Эти состояния могут быть представлены как модифицированные связи $\text{Te}-\text{Ag}(\text{Sb})$, образующиеся в результате замены части атомов свинца на эквивалентное количество атомов серебра и сурьмы в теллуриде свинца с одновременным понижением симметрии кристаллической решетки.¹⁰⁸ Тем не менее возрастание фактора мощности невелико, если сравнивать его со значениями, характерными для чистого теллурида свинца; следовательно, хорошая термоэлектрическая добротность соединений семейства LAST определяется в значительной мере эффективным снижением теплопроводности (рис. 13).¹⁰⁹

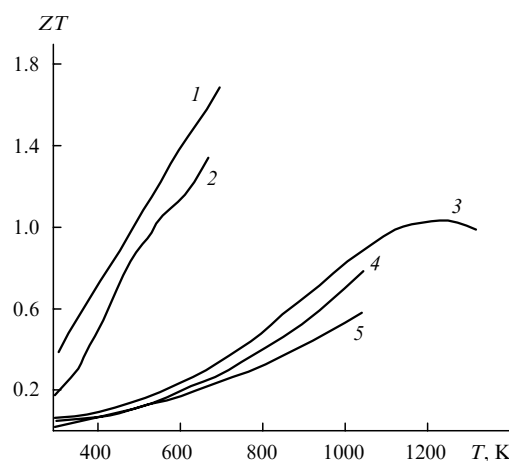


Рис. 13. Зависимости термоэлектрической добротности некоторых разупорядоченных полупроводников и интерметаллидов от температуры.

1 — $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$, 2 — Zn_4Sb_3 , 3 — $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, 4 — $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5.4}\text{Te}_{1.6}$, 5 — $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5.5}\text{Te}_{1.5}$.

Последние исследования показали, что причины возникновения высокой термоэлектрической добротности соединений семейства LAST могут быть связаны с их специфической фазовой неоднородностью. Несмотря на то, что по данным рентгеновской дифракции объемные образцы $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ с m от 6 до 18 однофазны, электронная дифракция и электронная микроскопия высокого разрешения показывают сосуществование в них набора различных микроскопических фаз. Эти фазы различаются по своим составам. Всегда можно выделить основную микрофазу, обогащенную свинцом, и набор микрофаз, обогащенных сурьмой и серебром. Каждая такая микрофаза имеет пониженную симметрию — тетрагональную или ромбоэдрическую. Во всех случаях можно наблюдать участки упорядоченного чередования атомов сурьмы, свинца и серебра. Таким образом, возникает вопрос, верно ли утверждение о существовании твердого раствора $\text{AgSbTe}_2\text{—PbTe}$.¹¹⁰ Однако наблюдаемое тетрагональное или ромбоэдрическое искажение соответствует уже упомянутым расчетам, которые показывают, что высокие значения фактора мощности связаны с понижением симметрии.¹⁰⁹

В литературе имеются сообщения о том, что в соединениях семейства LAST атомы серебра могут быть полностью замещены на атомы натрия с сохранением хороших термоэлектрических свойств. В частности, $\text{Na}_{0.95}\text{Pb}_{20}\text{SbTe}_{22}$ демонстрирует показатель добротности $ZT = 1$ при 475 К и $ZT = 1.7$ при 700 К. Показано, что существенный вклад в столь высокие показатели вносит низкая теплопроводность, обусловленная высокой степенью разупорядочения кристаллической структуры: для того же состава $\text{Na}_{0.95}\text{Pb}_{20}\text{SbTe}_{22}$ она равна $\sim 0.8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 700 К.¹¹¹

С формальной точки зрения, с учетом структурного сходства соединениями семейства LAST родственны соединения в системе $\text{AgSbTe}_2\text{—GeTe}$. Последние также демонстрируют относительно высокие значения термоэлектрической добротности. При 700 К для состава $(\text{AgSbTe}_2)_{0.85}(\text{GeTe})_{0.15}$ величина ZT достигает 1.2, однако термическая устойчивость этих соединений невелика, и нагревание до 700 К вызывает фазовый переход, а затем и частичную потерю массы.^{112, 113}

2. Антимонид цинка

Антимонид цинка Zn_4Sb_3 имеет несколько кристаллических модификаций, лишь одна из которых — $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ — характеризуется значительной долей разупорядоченности и представляет огромный интерес как потенциальный термоэлектрический материал для среднетемпературных применений. β -Фаза существует в температурном интервале 260–765 К, выше этой температуры образуется γ -модификация, которая при небольшом нагревании распадается на ZnSb и Zn , а ниже 260 К существуют α - и α' -модификации.^{114, 115} Антимонид $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ кристаллизуется в ромбоэдрической пространственной группе $R\bar{3}c$. В его структуре (рис. 14) можно выделить октаэдры из атомов цинка, внутри которых размещены атомы сурьмы, объединенные в пары на расстоянии 2.82 Å. Между октаэдрами располагаются атомы сурьмы, не образующие связи Sb—Sb , а связанные только с атомами цинка. Позиции атомов сурьмы заселены полностью, тогда как позиции атомов цинка в вершине октаэдра заполнены приблизительно на 90%, но существуют еще три малозаселенные позиции, в которых размещаются дополнительные атомы цинка. С учетом факторов заселенности состав $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ следует переписать как $\text{Zn}_{3.6}\text{Sb}_3$, или $\text{Zn}_{11.9}\text{Sb}_{10}$.^{103, 114, 116} Последняя запись позволяет сравнить структуры α - и β -форм. Низкотемпературная форма оказывается упорядоченной моноклинной структурой, в которой есть только одна дополнительная полностью заселенная позиция цинка. Эта модификация отвечает химической формуле $\text{Zn}_{13}\text{Sb}_{10}$. Еще

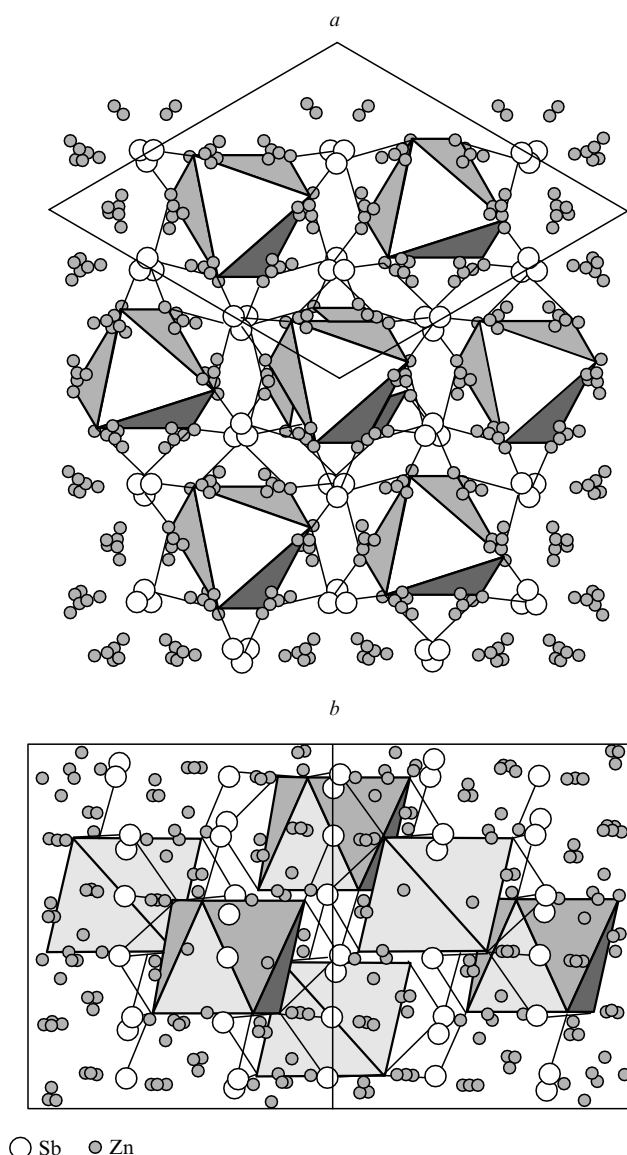


Рис. 14. Кристаллическая структура $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.

a — вид вдоль оси c , b — проекция на плоскость $(\bar{1}10)$. Октаэдры Sb_2Zn_6 представлены полиэдрами.

одна низкотемпературная модификация Zn_4Sb_3 , названная α' -фазой, образуется вследствие понижения симметрии до триклинной при охлаждении α -формы.^{117, 118} Таким образом, фазовый переход $\alpha' \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$, описанный в литературе как обратимый, в действительности представляет собой процесс, сопровождающийся изменением стехиометрии из-за выделения цинка при переходе $\alpha\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ в $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.¹¹⁴

Высокая термоэлектрическая добротность, которую демонстрирует только $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, во многом связана с сильным понижением теплопроводности из-за разупорядочения структуры и возникновения соответствующего свойства фононного стекла. Действительно, эта фаза, не содержащая тяжелых атомов или рэглоров, имеет теплопроводность около $0.9 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при комнатной температуре. Предположительно, основной механизм рассеяния фононов заключается в их взаимодействии со статистически расположенными атомами цинка, имеющими большие амплитуды тепловых колебаний.¹¹⁶

Антимонид β - Zn_4Sb_3 также характеризуется сравнительно высоким значением фактора мощности с максимумом $1.35 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$. Анализ кристаллического строения показывает, что только α - Zn_4Sb_3 является валентным соединением, тогда как от β - Zn_4Sb_3 следует ожидать проявления металлических свойств. Действительно, формулу α -модификации с учетом особенностей координации атомов можно записать как $(\text{Zn}^{2+})_{13}(\text{Sb}_2^{4-})_2(\text{Sb}^{3-})_6$, т.е. все связывающие состояния должны быть заполнены, а разрыхляющие — вакантны. β -Модификация характеризуется дефицитом атомов цинка, поэтому следует ожидать возникновения некомпенсированных носителей заряда. Проведенные экспериментальные и теоретически исследования зонной структуры показали, что α -фаза является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.2–0.3 эВ.^{117, 119} Электронная структура β - Zn_4Sb_3 намного сложнее. Ее оказалось возможным описать, выделяя фрагменты Zn_2Sb_2 с четырехцентровой четырехэлектронной связью, в которую вовлечены sp^3 -гибридные орбитали атомов цинка и сурьмы (рис. 15). На основании проведенных расчетов сделан вывод,^{119, 120} что разупорядоченные атомы цинка играют роль электронных доноров, и их концентрация определяет открытие щели на уровне Ферми, что приводит к возникновению проводимости р-типа. Кроме того, показано, что те же атомы цинка определяют сложную форму поверхности Ферми, которая ответственна за высокие значения термоэдс.^{119, 120}

Установлено, что термоэлектрическая добротность β - Zn_4Sb_3 достигает максимума $ZT = 1.4$ при 675 К, что делает это вещество наиболее подходящим кандидатом для применения при средних температурах (см. рис. 13).¹⁰² Однако в литературе есть указания, что антимонид цинка, по-видимому, всегда содержит примесь кислородсодержащих фаз. В зависимости от содержания кислорода величина ZT варьируется при 620–660 К от 0.93 для образцов с малым содержанием кислорода до 1.08 для образцов с 0.625 мас.% кислорода. Отмечено, что содержание кислорода по-разному влияет на составляющие термоэлектрической добротности. Фактор мощности максимален для образцов с наименьшим содержанием кислорода, тогда как теплопроводность существенно понижается с увеличением концентрации кислорода.¹²¹

Проведенное в разных работах легирование β - Zn_4Sb_3 висмутом, оловом и индием не привело к увеличению добротности.^{114, 116} При исследовании взаимодействия Zn_4Sb_3 с кадмиевым аналогом получены неожиданные результаты. Соединение Cd_4Sb_3 формально изоструктурно β - Zn_4Sb_3 , хотя описывается более сложным распределением дополнительных атомов кадмия в кристаллической структуре. Кроме того, для Cd_4Sb_3 не обнаружено полиморфных превращений.^{122–124} Взаимная растворимость β - Zn_4Sb_3 и Cd_4Sb_3 ограничена и не превышает 6 мол.% антимонида кадмия при 675 К, но при более высокой температуре повышается, и максимально достижим состав $\text{Zn}_{3.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Sb}_3$. Частичная замена цинка на кадмий всегда приводит к понижению термоэлектрической добротности. Причина может

быть в том, что Cd_4Sb_3 имеет проводимость металлического типа.^{122, 125, 126} Сложность и недостаточная изученность кристаллического и электронного строения β - Zn_4Sb_3 не позволяют надежно установить пути дальнейшей оптимизации его термоэлектрической добротности.

VI. Интерметаллиды

Большинство сплавов и интерметаллических соединений имеют очень высокую электропроводность, однако, как это типично для металлов, демонстрируют низкие значения коэффициента Зеебека (обычно в интервале 1–5 мкВ · К^{−1}). Тем не менее существуют интерметаллиды, в которых при определенной концентрации валентных электронов открывается щель на уровне Ферми, что приводит к существенному увеличению термоэдс; при этом их высокая электропроводность может сохраняться. Если реализуются сложные кристаллические структуры с большими по объему элементарными ячейками или статистически чередуются атомы с разными массами, то теплопроводность может быть относительно невысока. Такие свойства характерны для нескольких семейств соединений, к которым относятся некоторые истинные интерметаллиды (например, половинные сплавы Гейслера) и полярные интерметаллиды (в основном содержащие сурьму и относящиеся к фазам Цинтля).^{91, 127}

1. Половинные сплавы Гейслера

Половинные сплавы Гейслера — это большая группа интерметаллических соединений, кристаллизующихся в структурном типе MgAgAs . Кубическую структуру MgAgAs можно представить как производную от структуры сфалерита, в которой свободные тетраэдрические пустоты заняты дополнительными атомами, в результате атомы одного сорта (As в MgAgAs) приобретают кубическое окружение.¹²⁸ Половинные сплавы Гейслера образуют многие химические элементы. Особенность их строения такова, что при числе валентных электронов 8 или 18 (на формульную единицу) соединения проявляют полупроводниковые свойства, даже если в их состав входят только элементы-металлы. Например, в TiNiSn 18 валентных электронов и ширина запрещенной зоны составляет 0.3 эВ.¹²⁹

Полупроводниковые соединения семейства половинных сплавов Гейслера представляют интерес как перспективные термоэлектрические материалы. В них происходит перенос заряда в результате гибридизации орбиталей. Например, в ZrNiSn сильно взаимодействуют d-орбитали атомов циркония и никеля, которые практически не взаимодействуют с более низкими по энергии p-орбиталями атомов олова. В результате открывается щель около уровня Ферми, что соответствует условным зарядам атомов $\text{Zr}^{4+}\text{Ni}^0\text{Sn}^{4-}$ (см.^{130, 131}). Такие соединения демонстрируют высокие значения электропроводности (до $10^5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$) при относительно высоких значениях термоэдс, поэтому достигаются большие значения фактора мощности (порядка $0.02 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ при 400 К), однако из-за простой и упорядоченной кристаллической структуры половинные сплавы Гейслера неизбежно имеют довольно высокие значения теплопроводности ($20–50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) и, соответственно, невысокую термоэлектрическую добротность.^{132, 133} Для повышения добротности используется комплексное допирование, которое одновременно приводит к уменьшению теплопроводности за счет варьирования массы и повышению термоэдс в результате уменьшения взаимной компенсации носителей заряда. В частности, $\text{ZrNiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$ демонстрирует значение $ZT = 0.28$ при 573 К, для $(\text{Zr}_{0.7}\text{Hf}_{0.3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{NiSn}$ при 800 К зафиксировано $ZT = 0.32$. Добротность заметно увеличивается при частичной замене никеля на

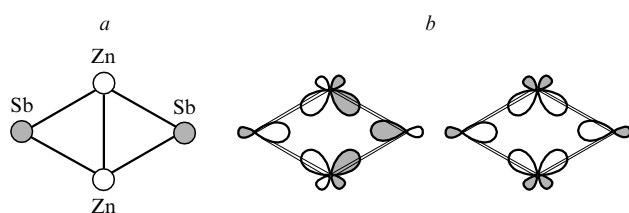


Рис. 15. Фрагмент Zn_2Sb_2 кристаллической структуры Zn_4Sb_3 (a) и две четырехцентровые связывающие орбитали в нем (b).

палладий и достигает $ZT = 0.7$ при 800 К для состава $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}\text{Sn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$.^{134–136}

2. Полярные интерметаллиды

Перспективные термоэлектрические свойства при высоких температурах проявляет интерметаллическое соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, отличающееся высокой химической устойчивостью. Оно кристаллизуется в структурном типе $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ и образует сложную структуру, состоящую из тетраэдров $[\text{MnSb}_4]$, имеющих формальный заряд 10^- , линейных гипервалентных анионов Sb_3^{7-} , анионов Sb^{3-} (присутствующих в соотношении 1:2:1) и катионов Yb^{2+} (рис. 16,а).¹³⁷ Это соединение проявляет свойства полуметалла или «плохого» металла: его электропроводность уменьшается от $5 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при 300 К до $2 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при 1200 К, при этом термоэдс сохраняется высокой ($50–200 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$). По данным магнитных и рентгеноэлектронных измерений, иттербий и марганец находятся в степени окисления +2. Поскольку суммарный заряд атомов сурьмы равен -29 , в соединении присутствуют нескомпенсированные носители заряда, концентрация которых равна $1.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Теплопроводность $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ относительно невелика, что типично для сложной кристаллической структуры с объемом элементарной ячейки $\sim 6300 \text{ \AA}^3$: $7 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 300 К и $9 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 1200 К, причем при высокой температуре вклад электронной составляющей превышает 70%. Термоэлектрическая добротность $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ составляет всего 0.2 при комнатной температуре, однако с повышением температуры существенно увеличивается и достигает максимального значения $ZT = 1.0$ при 1223 К (см. рис. 13).^{138–140} На сегодняшний день $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ имеет наибольшую термоэлектрическую добротность при высокой (более 900 К) температуре.

Неограниченный твердый раствор $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ имеет структуру, которую можно описать как производные от структуры цинковой обманки слои ZnSb , между которыми располагаются статистически чередующиеся катионы Ca^{2+} и Yb^{2+} (рис. 16,б).^{141,142} Изменяя состав твердого раствора, можно варьировать многие параметры. Например, концентрация носителей заряда увеличивается с увеличением содержания иттербия вследствие меньшего переноса электронной плотности от катиона на двумерный анион $\text{Zn}_2\text{Sb}_2^{2-}$. В то же время минимальная теплопроводность достигается для состава $\text{Ca}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, что объясняется оптимальным

смешением кальция и иттербия, имеющих различный атомный вес. Наконец, наибольшие значения термоэдс присущи кальциевому производному ($x = 1$). Сочетание этих трех параметров таково, что наибольшее значение термоэлектрической добротности наблюдается для состава $\text{Ca}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ и достигает $ZT = 0.55$ при 800 К.¹⁴³

Высокие значения термоэдс характерны для некоторых интерметаллидов общей формулы $\text{A}_3\text{T}_3\text{E}_4$, где А — f- или d-элемент с большим атомным радиусом, Т — переходный металл 9–11-й групп, Е — Sb или Bi. Структура таких соединений образуется из структуры Th_3P_4 путем упорядоченного заполнения вакантных тетраэдрических пустот в искаженной объемно-центрированной упаковке атомов элемента 15-й группы (рис. 16,с).¹⁴⁴ Интерметаллиды этого семейства проявляют полупроводниковые свойства и демонстрируют высокие значения термоэдс, если число валентных электронов на формулу равно 62, что характерно для таких фаз, как $\text{Zr}_3\text{Ni}_3\text{Sb}_4$ или $\text{Sm}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$.^{145,146} Последнее соединение отличается слабой зависимостью электропроводности от температуры, оцененная величина запрещенной зоны составляет всего 0.36 эВ. Оптимизация свойств $\text{Sm}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$ путем создания небольшого количества вакансий и замещения атомов самария на атомы неодима позволяет достичь термоэдс около $200 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ и теплопроводности ниже $2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (см. ^{147,148}).

Концентрация валентных электронов определяет свойства соединений общей формулы T_3E_7 , где Т — переходный металл 5–10-й групп, Е — постпереходный металл 13–15-й групп. Эти соединения кристаллизуются в структурном типе Ir_3Ge_7 и имеют очень сложную структуру, состоящую из взаимопроникающих каркасов, основным строительным элементом которых является двоякая по квадратному основанию архимедова антипризма T_2E_{12} .¹⁴⁹ Соединения T_3E_7 имеют число валентных электронов в диапазоне 51–56, однако только при значении $55e^-$ на формулу проявляют полупроводниковые свойства, что связано с возникновением в зонной структуре запрещенной зоны, разделяющей связывающие и разрыхляющие d–p-взаимодействия Т–Е.¹⁵⁰ Так, полупроводниковыми свойствами обладают $\text{Nb}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ ($x \approx 2$). Небольшое отклонение от значения 55 возможно, при этом возникает необходимая концентрация носителей заряда и тем самым оптимизируются термоэлектрические свойства. Для соеди-

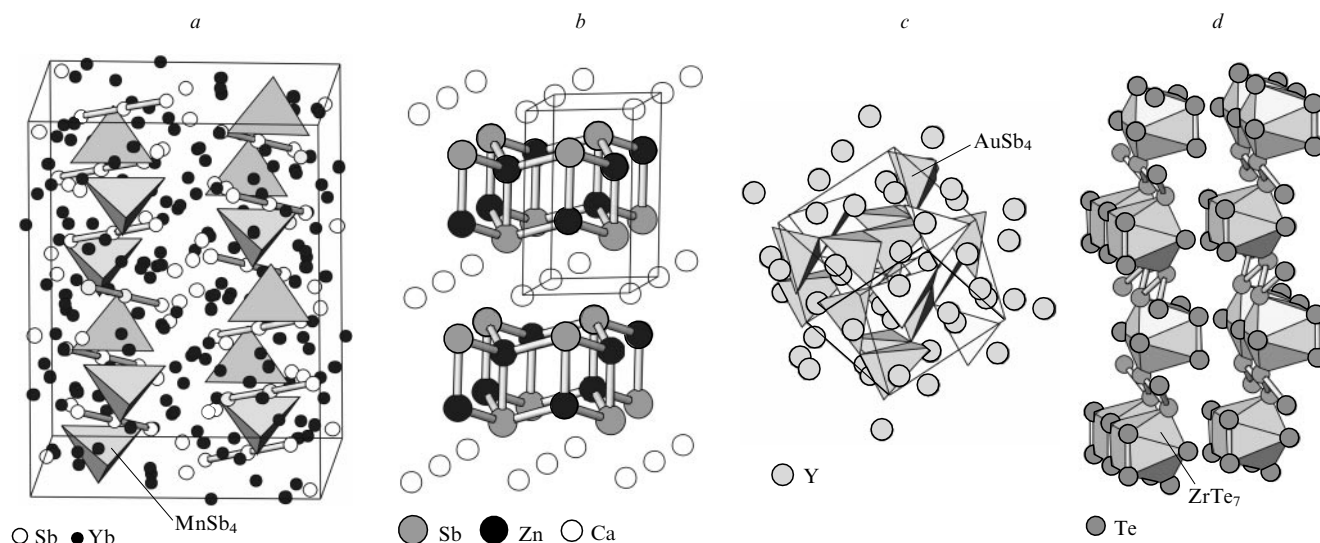


Рис. 16. Строение некоторых полярных интерметаллидов. а — $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, б — CaZn_2Sb_2 , в — $\text{Y}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$, д — ZrTe_5 .

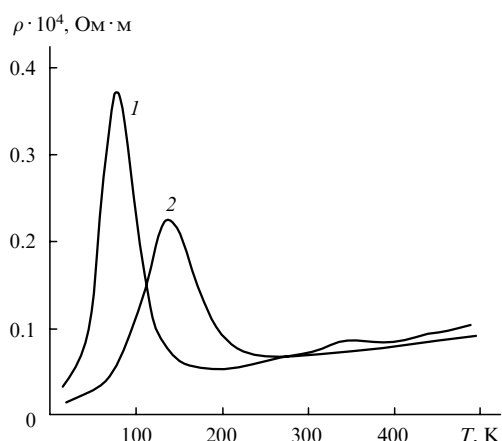


Рис. 17. Аномалия резистивных свойств соединений HfTe_5 (1) и ZrTe_5 (2).

нения $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5.4}\text{Te}_{1.6}$ показатель добротности составляет 0.8 при 1000 K (см. рис. 13).^{151, 152}

Объектами исследования стали также низкоразмерные пентателлуриды ZrTe_5 и HfTe_5 , имеющие некоторое структурное сходство с Bi_2Te_3 (рис. 16, d). С учетом особенностей химической связи в этих соединениях кристаллические структуры MTe_5 можно описать как состоящие из цепей тригональных призм MTe_3 , связанных атомами теллура в слое с межслоевым ван-дер-ваальсовым взаимодействием.¹⁵³ Атомы циркония и гафния находятся в формальной степени окисления +4 и выступают в роли электроположительных катионов, тогда как атомы теллура образуют полианионную структуру, типичную для фаз Цинтля. Пентателлуриды MTe_5 демонстрируют необычный резистивный переход при температурах порядка 100 K (рис. 17) и характеризуются значениями коэффициента Зеебека порядка $-125 \text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$ при температуре перехода и порядка $+120 \text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$ при комнатной температуре. Сама природа резистивного перехода неясна, однако установлено, что эффект исчезает при допировании сурьмой до состава $\text{MTe}_{4.75}\text{Sb}_{0.25}$, при этом во всем диапазоне от 10 до 300 K электропроводность имеет металлический характер. Дальнейшее замещение атомов теллура на атомы сурьмы, по-видимому, невозможно, так как образуются соединения ZrSbTe и HfSbTe , имеющие структуру типа NbPS, проводимость металлического типа и малую величину термоэдс.¹⁵⁴ Соединения MTe_5 обладают высоким значением фактора мощности (достигает $7.5 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ в интервале температур 150–250 K), что указывает на потенциальную возможность применения этих соединений в низкотемпературных устройствах. Тем не менее требуется дальнейшая оптимизация их свойств, поскольку нелегированные пентателлуриды имеют относительно высокую теплопроводность (более $4 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (см. ^{155, 156})).

3. Интерметаллиды с эффектом Кондо

В отличие от большинства металлов интерметаллические соединения некоторых f-элементов с переменной степенью окисления могут иметь высокие значения термоэдс, что связано с проявлением эффекта Кондо. Такой эффект (или Кондо-резонанс) возникает благодаря взаимодействию локализованных на атоме 4f-электронов с электронами проводимости. Результатом является очень высокая плотность состояний вблизи уровня Ферми, приводящая к появлению большой термоэдс при сохранении проводимости металлического типа. Как правило, эффект Кондо характерен для

соединений Ce и Yb, хотя обнаружен и для других лантанидов и даже актинидов.^{157, 158}

Среди металлических проводников высокие значения термоэдс обнаружены для интерметаллидов YbAl_3 и CePd_3 , имеющих простую кристаллическую структуру типа CuAu_3 . Термоэдс имеет максимум при температурах около 200 K и составляет $-80 \text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$ для YbAl_3 и $+125 \text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$ для CePd_3 . Разный знак термоэдс свидетельствует о том, что доминирующими носителями заряда в интерметаллидах с эффектом Кондо могут быть как электроны, так и дырки. Учитывая, что проводимость высока, фактор мощности может достигать очень больших значений: например, максимум для YbAl_3 составляет почти $0.03 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. Тем не менее термоэлектрическая добротность этих соединений мала (ZT не более 0.2) вследствие высокой теплопроводности, обусловленной большой электронной составляющей и простотой симметричной кристаллической структуры.^{159, 160}

Следует отметить, что эффект Кондо проявляется у некоторых производных церия с обсуждавшейся в предыдущем разделе структурой $\text{Y}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$. Так, соединение $\text{Ce}_3\text{Pt}_3\text{Sb}_4$ демонстрирует металлическую проводимость (электропроводность при комнатной температуре $\sim 10^5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$), но имеет высокое значение термоэдс, которое можно увеличить до $300 \text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$ (максимум при 120 K) заменой части атомов церия на атомы неодима. Тем не менее из-за высокой теплопроводности максимальное значение термоэлектрической добротности не превышает 0.12.¹⁶¹

VII. Наноблочные оксиды

Число оксидных термоэлектрических материалов невелико, поскольку среди простых и сложных полупроводниковых оксидов редко встречаются соединения с низкой теплопроводностью. В то же время очевидным преимуществом оксидных термоэлектриков является их устойчивость к окислению; на их основе можно было бы создать материалы, способные к термоэлектрическому производству энергии при высокой температуре. Для превращения сложных оксидов в потенциальные термоэлектрические материалы была использована концепция наноблочной сборки кристаллических структур, где блоки, отвечающие за высокую электропроводность и низкую теплопроводность, чередуются вдоль одного из направлений кристаллической решетки. Применимость такого подхода была впервые продемонстрирована на примере соединения NaCo_2O_4 , которое, как было позднее показано, представляет собой один из составов фазы Na_xCoO_2 ($0.3 \leq x \leq 1$).^{162, 163} В кристаллической структуре этого соединения (рис. 18) слои конденсированных октаэдров CoO_2 чередуются со слоями катионов Na^+ . Транспортные свойства NaCo_2O_4 , измеренные для монокристалла, показали, что электропроводность вещества сильно анизотропна. Сопротивление вдоль слоев CoO_2 имеет очень низкую величину ($2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$), а его зависимость от температуры указывает на металлический характер проводимости. В этой же плоскости величина термоэдс составляет $100 \text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$ при комнатной температуре, что на порядок больше значений, характерных для металлов.¹⁶⁴

Необычные свойства NaCo_2O_4 определяются двумя особенностями его кристаллического и электронного строения. Во-первых, атомы натрия расположены статистически в слоях между слоями CoO_2 и имеют высокие значения параметров атомного смещения. Во-вторых, связь между атомами кобальта и кислорода существенно ионная. Таким образом, атомы натрия могут одновременно эффективно рассеивать фононы и электроны проводимости, чем обусловлены относительно низкая теплопроводность материала и его анизотропная электропроводность. Кроме того, локали-

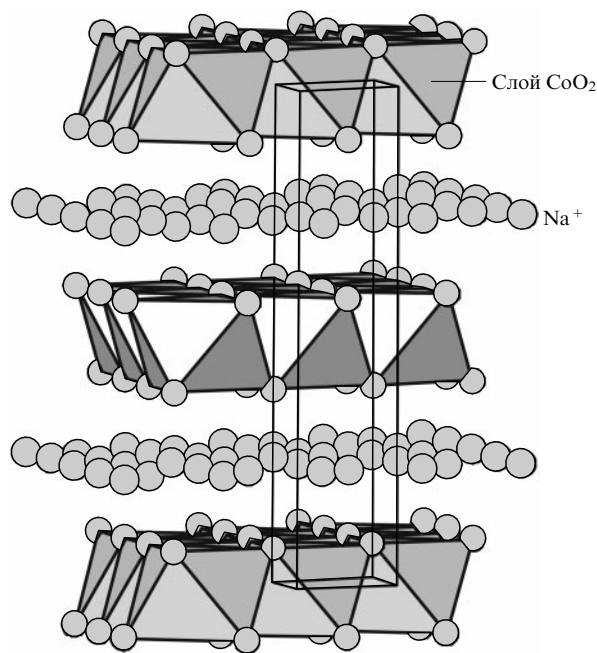


Рис. 18. Кристаллическая структура NaCo_2O_4 .

Показано чередование слоев из сочлененных по ребрам октаэдров CoO_6 и слоев ионов натрия, разупорядоченных по нескольким позициям элементарной ячейки.

зации состояний не наблюдается даже при очень низкой температуре, что весьма необычно для двумерного проводника. Это свидетельствует о том, что NaCo_2O_4 представляет собой сильно коррелированную 3d-систему, валентные флуктуации в которой ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) обеспечивают высокое значение термоэдс, несмотря на металлическую проводимость.¹⁶⁵

Кристаллическая структура Na_xCoO_2 претерпевает слабые изменения с изменением состава. Установлено,¹⁶⁶ что наилучшие показатели термоэлектрической добротности ($ZT \approx 0.8$ при 1000 K) наблюдаются для так называемой γ -фазы при $0.55 \leq x \leq 0.70$.

К другим сложным оксидам кобальта, также демонстрирующим перспективные термоэлектрические свойства, относятся соединения $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCo}_2\text{O}_8$ с мисфитной, т.е. блочно-несоразмерной, структурой. Кристаллическая структура $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ состоит из несоразмерных друг другу блоков Ca_2CoO_3 со структурой каменной соли и CoO_2 со структурой CdI_2 . Оксид $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCo}_2\text{O}_8$, совпадающий по формульному составу с медьсодержащим высокотемпературным сверхпроводником, имеет еще более сложную кристаллическую структуру, основанную на чередовании блоков $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4$ и CoO_2 .^{167, 168} В оксиде $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ сосуществуют ионы Co^{2+} , Co^{3+} и Co^{4+} , что приводит к необычным магнитным и термоэлектрическим свойствам. В частности, это соединение, будучи анизотропным металлическим проводником, демонстрирует при комнатной температуре значение термоэдс около $125 \text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$, которое зависит от напряженности приложенного магнитного поля. Кроме того, для реализации высоких значений термоэдс ионы кобальта должны находиться в низкоспиновом состоянии.^{165, 169}

Следует отметить, что по мере усложнения кристаллической структуры сложных оксидов кобальта их теплопроводность уменьшается. Так, наименьшее значение теплопроводности при комнатной температуре ($\sim 2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) демонстрирует $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCo}_2\text{O}_8$, что обусловлено наибольшим структурным разупорядочением и наибольшей атомной массой разупорядоченного атома (в данном случае висмута).¹⁷⁰

VIII. Наноразмерные термоэлектрические материалы

Наноразмерное состояние вещества предоставляет новое направление поиска эффективных термоэлектрических материалов. В основе применения наноразмерных объектов лежат два физических явления. Первое связано с особенностями электронной структуры наноразмерных частиц, которые вызывают снижение электропроводности, но одновременно могут приводить к существенному увеличению термоэдс; в результате фактор мощности наноразмерного термоэлектрика возрастает по сравнению с массивным керамическим образцом. Физическая причина этих особенностей в том, что в наноразмерном состоянии ширина запрещенной зоны полупроводника увеличивается, однако одновременно увеличивается и плотность состояний вблизи уровня Ферми. Второе явление связано с возникновением большого числа границ раздела, которые эффективно рассеивают фононы, но оказывают малое влияние на транспорт носителей заряда ввиду очень малого размера частиц.^{171, 172} Исследование термоэлектрических свойств в наносистемах сосредоточено на объектах двух типов: истинно наноразмерных частицах, структурах и сверхрешетках, а также объемных нанокомпозитах. Как правило, используются те химические вещества, которые уже зарекомендовали себя в качестве потенциальных термоэлектрических материалов. В первую очередь это теллуриды висмута и свинца, сплавы Si — Ge и скуттерудиты.

1. Наночастицы и наноструктуры

Существуют разнообразные способы получения наночастиц теллурида висмута Bi_2Te_3 , например сольвотермальный синтез, синтез под ультразвуковым воздействием и электрохимическое осаждение. В зависимости от условий проведения эксперимента можно получать Bi_2Te_3 разной формы, включая полые наносферы, наностержни, наноленты и нанотрубки. Размер частиц также варьируется; так, диаметр наносфер достигает 10–50 нм, а сечение нанотрубок составляет 100–200 нм. Материалы, полученные прессованием таких наночастиц, демонстрируют заметное уменьшение теплопроводности по сравнению с кристаллическим теллуридом висмута, что объясняется возникновением дополнительного механизма рассеяния фононов на границах наночастиц.^{173–176}

Слоистые наноструктуры теллурида висмута, полученные комбинацией различных методов синтеза из расплава с искровым плазменным прессованием, представляют собой упорядоченно расположенные «нанолиточки» толщиной 1.03 нм и диаметром 10–40 нм. Эти объекты демонстрируют необычное для наночастиц и наноструктур увеличение электропроводности по сравнению с кристаллическим Bi_2Te_3 . Поскольку одновременно понижается теплопроводность и остается неизменным термоэдс, термоэлектрическая добротность такой наноструктуры возрастает и достигает $ZT = 1.35$ при комнатной температуре.¹⁷⁷

Гидротермальным способом можно получать наночастицы теллурида висмута, допированного лантаном. Спрессованные наночастицы состава $\text{La}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ демонстрируют термоэлектрическую добротность $ZT = 0.58$ при 480 K, что, однако, сопоставимо со значением для массивного нелегированного образца Bi_2Te_3 .¹⁷⁸

Термоэлектрические свойства наночастиц и наноструктур других соединений исследованы значительно меньше. В частности, наночастицы антимида кобальта CoSb_3 со структурой скуттерудита синтезированы сольвотермальным методом в этаноле из хлоридов сурьмы и кобальта и NaBH_4 в качестве восстановителя. Размер получаемых частиц, слабо зависящий от температуры и времени синтеза, составляет

~ 150 нм. Полное определение термоэлектрических свойств таких наночастиц не проводилось, однако показано,¹⁷⁹ что температурная зависимость коэффициента Зеебека имеет сложный вид с абсолютным максимумом $|-230|$ мкВ·К⁻¹ при 550 К. Имеются сообщения¹⁸⁰ о получении наночастиц антимонида цинка Zn₄Sb₃ методом отжига сольвотермально активированных порошков цинка и сурьмы, однако приводятся только предварительные данные о транспорте тепла в этом материале.

Интересным объектом исследования термоэлектрических свойств оказались углеродные нанотрубки.¹⁸¹ В зависимости от содержания кислорода они демонстрируют разный тип проводимости. Так, насыщенные кислородом одностенные нанотрубки имеют проводимость р-типа и величину термоэдс +40 мкВ·К⁻¹ при 300 К. Дезоксигенирование приводит к смене доминирующего типа носителей заряда на электроны, а термоэдс принимает значение -60 мкВ·К⁻¹. В то же время теплопроводность углеродных нанотрубок относительно высока (~ 5 Вт·м⁻¹·К⁻¹), соответственно, их термоэлектрическая добротность невелика.^{182–184}

2. Сверхрешетки

Перспективным направлением поиска эффективных термоэлектрических материалов является создание сверхрешеток на основе существующих термоэлектриков. Объектами исследований стали сверхрешетки на основе селенидов и теллуридов висмута, теллурида сурьмы и теллурида свинца.

Способность сверхрешеток эффективно рассеивать фононы, не препятствуя транспорту носителей заряда, показана на примере тонкопленочных сверхрешеток Bi₂Te₃—Sb₂Te₃. Такие эпитаксиальные пленки получены в результате осаждения слоев Bi₂Te₃ и Sb₂Te₃ на подложке арсенида галлия методом MOCVD (Metalorganic Chemical Vapour Deposition) и характеризуются углом разориентации 2–4° и периодом повторяемости 6 нм. Проведенные исследования показали, что уменьшение теплопроводности приводит к существенному увеличению термоэлектрической добротности до $ZT = 2.4$ при 300 К, что в 2.5 раза выше, чем у массивных образцов того же состава.¹⁸⁵

К другим методам получения сверхрешеток относятся молекулярно-лучевая эпитаксия, соиспарение, напыление и электрохимическое осаждение. Такими способами получены сверхрешетки тонких пленок и квантовых точек PbTe—PbSe, PbTe—PbTe_xSe_{1-x} и Bi₂Te₃—PbTe. Большая часть этих сверхрешеток демонстрирует значение термоэлектрической добротности, заметно превышающее показатели для обычных кристаллических соединений, а для сверхрешеток PbTe—PbTe_xSe_{1-x} получены значения $ZT = 1.6$ при комнатной температуре и $ZT = 2.5$ при 400 К.^{186–188} Во всех случаях увеличение добротности сверхрешеток обусловлено повышением эффективности рассеяния фононов. Вероятно, еще меньшую теплопроводность можно получить на сверхрешетках нанопроволок и на аперриодических сверхрешетках. В то же время механизмы повышения фактора мощности в сверхрешетках пока не использованы.¹⁸⁹

Сверхрешетки анизотропны и обладают малыми размерами. Существует весьма серьезная проблема надежного определения их термоэлектрических свойств, поскольку традиционные способы подведения контактов для измерения сигнала и подведения температурного градиента неосуществимы.^{190, 191} В связи с этим оценить достоверность публикуемых данных о термоэлектрических свойствах зачастую невозможно, и воспроизводимость результатов в большинстве случаев не достигалась.

3. Наноккомпозиты

В отличие от сверхрешеток наноккомпозиты являются объемными (массивными) объектами, для которых не существует проблемы надежного измерения свойств. Термоэлектрический наноккомпозит представляет собой или материал со случайным распределением наночастиц двух химических соединений, или наночастицы активной добавки, помещенные в матрицу потенциального термоэлектрического вещества (рис. 19). Различные принципы организации наноккомпозитов требуют различных подходов к их синтезу. Так, распределенные наночастицы получают, как правило, методами механохимии, тогда как матричные наноккомпозиты получают быстрой сокристаллизацией матрицы и добавки.¹⁷¹

Исследование термоэлектрических свойств наноккомпозита Si—Ge (наночастицы германия в матрице кремния) с размером частиц 10 и 50 нм показало, что теплопроводность материала снижается с уменьшением размера частиц, причем при определенном составе композита с частицами размером 10 нм теплопроводность снижается почти в пять раз (до 1–1.5 Вт·м⁻¹·К⁻¹) и практически не изменяется в температурном интервале 300–1000 К.¹⁹² На примере наноккомпозита Si_{0.8}Ge_{0.2}, легированного бором (1.6 ат. %), убедительно показано одновременное уменьшение электропроводности и увеличение термоэдс по сравнению с аналогичным сплавом (рис. 20). Относительное изменение этих величин таково, что фактор мощности наноккомпозита превышает аналогичную величину для сплава, причем преимущество наноматериала наиболее ярко проявляется при температуре, близкой к комнатной, где соотношение факторов мощности составляет 2.5.¹⁷¹

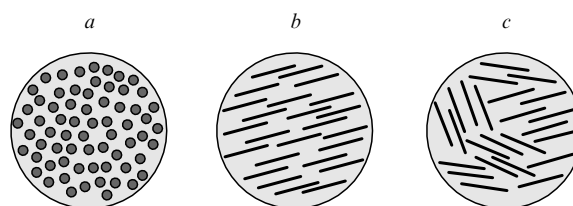


Рис. 19. Схематическое представление различных наноккомпозитов. *a* — сферические наночастицы в матрице, *b* — ориентированные наностержни в матрице, *c* — случайно ориентированные наностержни в матрице.

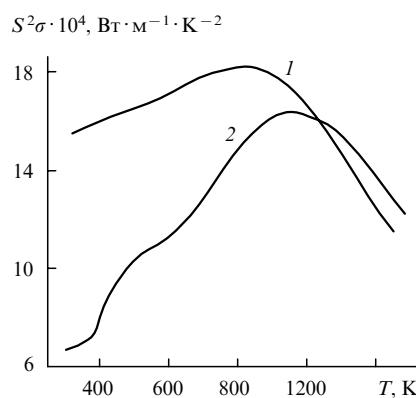


Рис. 20. Зависимости от температуры фактора мощности наноккомпозита Si_{0.8}Ge_{0.2} + 1.6 ат. % В (1) и легированного сплава того же состава (2).

В качестве матрицы для образования нанокompозитов часто используют теллурид свинца. Внедрение в PbTe наночастиц сурьмы или антимонида индия позволяет снизить теплопроводность материала при комнатной температуре почти в три раза — до $0.8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Отмечается, что теплопроводность с увеличением содержания нанокompонента изменяется не монотонно, а имеет минимум, например для нанокompозита PbTe—Sb он соответствует 2 ат.% сурьмы. Такие нанокompозиты характеризуются также небольшим увеличением термоэдс по сравнению с материалом матрицы.^{193, 194} Аналогичные результаты получены и для другого нанокompозита, представляющего собой матрицу из арсенида индия и галлия $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ с внедренными наночастицами EгAs размерами от 1 до 4 нм. Эксперимент и теоретические расчеты показали, что основным дополнительным вкладом в снижение теплопроводности служит рассеяние фононов на наночастицах арсенида эрбия, что приводит к двукратному увеличению термоэлектрической добротности материала.¹⁹⁵

Необычные композиты получены путем внедрения нанотрубок Bi_2Te_3 в матрицу того же состава. Такие «синергетические» композиты (в англоязычной литературе их называют coessential nano-composites) демонстрируют свойства, не наблюдаемые ни у массивного образца, ни у наночастиц теллурида висмута. В результате создания специфических условий рассеяния фононов теплопроводность такого нанокompозита понизилась до $0.8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. При этом транспорт носителей заряда не претерпел существенных изменений, и в результате нанокompозит демонстрирует высокое значение добротности: максимум $ZT = 1.25$ достигается при 420 К.^{196, 197}

IX. Заключение

Появившиеся в середине 1950-х гг. термоэлектрические материалы имели показатель добротности $ZT \leq 1$. Такие материалы нашли применение в определенных областях техники, однако дальнейшее их улучшение, по-видимому, невозможно. Теоретической основой разработки новых термоэлектрических материалов служит предложенная Слэком¹⁰ в середине 1990-х гг. концепция «фононное стекло — электронный кристалл».

Данная концепция указывает возможные пути независимой оптимизации трех факторов, определяющих термоэлектрическую добротность материала, — электропроводности, термоэдс и теплопроводности. Однако выбор потенциальных термоэлектрических материалов базируется на химических соображениях, точнее, на знании взаимосвязи структура — свойство для определенных классов соединений. Анализ возможных механизмов рассеяния теплонесущих фононов узкозонными полупроводниками и полуметаллами позволяет очертить круг перспективных объектов для создания новых термоэлектриков. К таким механизмам относятся рассеяние на локализованных колебаниях атомов в полостях ковалентно-связанного каркаса, рассеяние на неупорядоченностях кристаллической структуры или неоднородностях решетки и рассеяние на границах раздела наночастиц. Каждый из этих механизмов требует своего особого подхода к определению потенциальных термоэлектрических материалов. При этом основное требование заключается в том, чтобы реализация механизма рассеяния фононов с целью снижения теплопроводности не препятствовала эффективному транспорту носителей заряда.¹⁹⁸

С химической точки зрения, получение эффективных термоэлектрических материалов связано с решением ряда проблем. Прежде всего, это синтез соединений с заданной структурой и контролируемой концентрацией валентных электронов. Другая задача заключается в допировании (легирова-

нии) перспективных материалов с целью оптимизации концентрации носителей заряда без заметного повышения теплопроводности вещества. Кроме того, необходимо разрабатывать методы синтеза метастабильных соединений, в том числе наночастиц заданного размера, упорядоченных наноструктур и нанокompозитов. Наконец, по-прежнему актуальна проблема поиска новых классов термоэлектриков на основе предсказания их строения и возможных свойств. Решение последней задачи состоит не только в нахождении новых типов кристаллических структур (примером служит недавний синтез¹⁹⁹ соединения CrAuTe_4 , обладающего перспективными термоэлектрическими свойствами), но и в исследовании свойств уже известных соединений, кристаллическое и электронное строение которых свидетельствует о возможном проявлении интересующих свойств.²⁰⁰

К числу решенных задач в настоящее время можно отнести создание термоэлектрических материалов, добротность которых превышает добротность коммерчески доступных термоэлектриков, по крайней мере при температурах выше 500 К. В области средних температур (500–800 К) к таким материалам относятся некоторые представители семейства LAST, антимонид цинка Zn_4Sb_3 и отдельные наполненные скуттерудиты. При более высоких температурах наилучшими характеристиками обладает соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

Очевидны успехи в создании наноматериалов, демонстрирующих перспективные термоэлектрические свойства: достигнуты значения добротности $ZT = 2.4$. Не менее важное направление — это поиск материалов, способных работать при низких температурах в сочетании со сверхпроводниками. Такие материалы могут быть найдены среди сильнодопированных полуметаллов и вырожденных полупроводников, многие из которых обладают высокой электропроводностью, компенсирующей при низких температурах относительно невысокое значение термоэдс. Нельзя исключать и возможности получения принципиально новых веществ с рекордными свойствами, что позволит приблизиться к величине термоэлектрической добротности $ZT = 3$.

Интерес научного сообщества к обсуждаемой проблеме отражается в росте числа публикаций, посвященных поиску новых термоэлектрических материалов. Так, в 2006 г. опубликовано около 900 оригинальных работ по синтезу и исследованию термоэлектриков, что почти в 4 раза больше, чем в 1995 г., когда был издан сборник статей,²⁰¹ охватывающий все аспекты проблемы и определивший новое направление исследований на основе концепции ФСЭК.

Автор благодарит доктора К.А.Ковнира (Институт общества Макса Планка, Дрезден) и профессора М.М.Шатрука (Государственный университет Флориды, Теллахасси) за обсуждение ряда аспектов рассматриваемой темы.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 06-03-32183 и 07-03-12155).

Литература

1. N.Armarioli, V.Balzani. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 52 (2007)
2. H.J.Goldshmid. *Electronic Refrigeration*. Pion Ltd., London, 1986
3. B.C.Sales. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2**, 284 (1997)
4. А.В.Шевельков. *Вестн. МГУ. Сер. хим.*, **44**, 163 (2003)
5. T.M.Tritt, M.A.Subramanian. *MRS Bull.*, **31**, 188 (2006)
6. M.A.White. *Properties of Materials*. Oxford University Press, New York, 1999
7. F.J.DiSalvo. *Science*, **285**, 703 (1999)
8. A.F.Ioffe. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. Infosearch Ltd., London, 1957
9. Н.Х.Абрикосов, В.Ф.Банкина. *Журн. неорг. химии*, **3**, 659 (1958)

10. G.S.Nolas, J.Sharp, H.J.Goldsmid. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*. Springer-Verlag, New York, 2001
11. T.S.Kim, B.S.Chun, J.K.Lee, H.G.Jung. *J. Alloys Compd.*, **434–435**, 710 (2007)
12. M.Carle, P.Pierrat, C.Lahalle-Gravier, S.Scherrer, H.Scherrer. *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 201 (1995)
13. J.Yang, T.Aizawa, A.Yamamoto, T.Ohta. *J. Alloys Compd.*, **309**, 225 (2000)
14. J.L.Cui, W.J.Xiu, L.D.Mao, P.Z.Ying, L.Jiang, X.Qian. *J. Solid State Chem.*, **180**, 1158 (2007)
15. J.L.Cui, H.F.Xue, W.J.Xiu, L.Jiang, P.Z.Ying. *J. Solid State Chem.*, **179**, 3751 (2006)
16. S.S.Kim, F.Yin, Y.Kagawa. *J. Alloys Compd.*, **419**, 306 (2006)
17. X.A.Fan, J.Y.Yang, W.Zhu, H.S.Yun, R.G.Chen, S.Q.Bao, X.K.Duan. *J. Alloys Compd.*, **420**, 256 (2006)
18. S.Ahmad, K.Hoang, S.D.Mahanti. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 056403 (2006)
19. P.Zhu, Y.Imai, Y.Isoda, Y.Shinohara, X.Jia, G.Zou. *J. Phys. Condens. Matter*, **17**, 7319 (2005)
20. Y.Gelbstein, Z.Dashevsky, M.P.Dariel. *Physica B*, **363**, 196 (2005)
21. Y.Gelbstein, Z.Dashevsky, M.P.Dariel. *Physica B*, **391**, 256 (2007)
22. M.Orihashi, Y.Noda, L.D.Chen, T.Goto, T.Hirai. *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 919 (2000)
23. P.Zhu, Y.Imai, Y.Isoda, Y.Shinohara, X.Jia, G.Zou. *J. Alloys Compd.*, **420**, 233 (2006)
24. Z.H.Dughaish. *Physica B*, **322**, 205 (2002)
25. C.Wood. *Rep. Prog. Phys.*, **51**, 459 (1988)
26. T.Baba, T.Iida, H.Hirahara, T.Itoh, M.Akasaka, Y.Takanashi. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **886**, 449 (2006)
27. M.Otake, K.Sato, O.Sygyiyama, S.Kaneko. *Solid State Ionics*, **172**, 523 (2004)
28. A.Druzhinin, I.Ostrovskii, I.Kogut. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **9**, 853 (2006)
29. Н.С.Голованова, В.П.Зломанов, О.И.Тананаева. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **19**, 740 (1983)
30. А.Г.Талыбов, Б.К.Вайнштейн. *Кристаллография*, **7**, 43 (1962)
31. L.A.Kuznetsova, V.L.Kuznetsov, D.M.Rowe. *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 1269 (2000)
32. Л.Е.Шелимова, О.Г.Карпинский, П.П.Константинов, Е.С.Авилов, М.А.Кротова, В.С.Земсков. *Изв. АН. Неорг. матер.*, **40**, 451 (2004)
33. Л.Е.Шелимова, П.П.Константинов, О.Г.Карпинский, Е.С.Авилов, М.А.Кротова, В.С.Земсков. *Изв. АН. Неорг. матер.*, **40**, 1146 (2004)
34. L.E.Shelimova, P.P.Konstantinov, O.G.Karpinsky, E.S.Avilov, M.A.Kretova, V.S.Zemskov. *J. Alloys Compd.*, **329**, 50 (2001)
35. D.-Y.Chung, T.Hogan, P.Brazis, M.Rocci-Lane, C.R.Kannewurf, M.Bastea, C.Uher, M.G.Kanatzidis. *Science*, **287**, 1024 (2000)
36. P.Larson, S.D.Mahanti, D.-Y.Chung, M.G.Kanatzidis. *Phys. Rev., Sect. B*, **65**, 045205 (2002)
37. D.-Y.Chung, T.P.Hogan, M.Rocci-Lane, P.Brazis, J.R.Ireland, C.R.Kannewurf, M.Bastea, C.Uher, M.G.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6414 (2004)
38. K.-F.Hsu, D.-Y.Chung, S.Lal, A.Mrotzek, T.Kyratsi, T.Hogan, M.G.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2410 (2002)
39. A.Assoud, S.Thomas, B.Sutherland, H.Zhang, T.M.Tritt, H.Kleinke. *Chem. Mater.*, **18**, 3866 (2006)
40. T.Kyratsi, M.G.Kanatzidis. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 2222 (2003)
41. T.Kyratsi, E.Hatzikranielis, K.M.Paraskevopoulos, C.D.Malliakas, J.S.Dyck, C.Uher, M.G.Kanatzidis. *J. Appl. Phys.*, **100**, 123704 (2006)
42. Ю.Д.Третьяков, Л.И.Мартыненко, А.Н.Григорьев, А.Ю.Цивадзе. *Неорганическая химия. Химия элементов. Гл. 3. (2-е изд.)*. Изд-во МГУ, Москва, 2007
43. M.B.Babanly, Z.A.Guseinov. *Z. Metallkd.*, **92**, 451 (2001)
44. J.W.Sharp, B.C.Sales, D.G.Mandrus. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3794 (1999)
45. T.Doert, P.Böttcher. *Z. Kristallogr.*, **209**, 95 (1994)
46. S.Yamanaka, A.Kosuga, K.Kurosaki. *J. Alloys Compd.*, **352**, 275 (2003)
47. B.Wölfling, C.Kloc, J.Teubner, E.Bucher. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4350 (2001)
48. K.Kurosaki, A.Kosuga, H.Muta, S.Yamanaka. *Mater. Trans.*, **46**, 1502 (2005)
49. K.Kurosaki, A.Kosuga, H.Muta, M.Uno, S.Yamanaka. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 1 (2005)
50. K.Kurosaki, A.Kosuga, K.Goto, H.Muta, S.Yamanaka. *Mater. Trans.*, **47**, 1938 (2006)
51. M.A.McGuire, T.K.Reynolds, F.J.DiSalvo. *Chem. Mater.*, **17**, 2875 (2005)
52. M.A.McGuire, T.K.Reynolds, F.J.DiSalvo. *J. Alloys Compd.*, **425**, 81 (2006)
53. M.A.McGuire, T.J.Scheidemantel, J.V.Badding, F.J.DiSalvo. *Chem. Mater.*, **17**, 6186 (2005)
54. F.Rieger, A.V.Mudring. *Chem. Mater.*, **19**, 221 (2007)
55. G.A.Slack. In *CRC Handbook of Thermoelectrics*. (Ed. D.M.Rowe). CRC Press, Boca Raton, FL, 1995. P. 407
56. N.Mandel, J.Donohue. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **27**, 2288 (1971)
57. D.J.Braun, W.Jeitschko. *J. Solid State Chem.*, **32**, 357 (1980)
58. W.Jeitschko, D.J.Braun. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33**, 3401 (1977)
59. G.S.Nolas, D.T.Morelli, T.M.Tritt. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **29**, 89 (1999)
60. M.Llunell, P.Aleman, S.Alvarez, V.P.Zhukov, A.Vernes. *Phys. Rev. B*, **53**, 10605 (1996)
61. B.C.Sales, D.Mandrus, R.K.Williams. *Science*, **272**, 1325 (1996)
62. B.C.Sales, D.Mandrus, B.C.Chakoumakos, V.Keppens, J.R.Thompson. *Phys. Rev. B*, **56**, 15081 (1997)
63. A.A.Gippius, E.N.Morozova, K.S.Okhotnikov, E.A.Alkaev, A.V.Shevelkov, M.Baenitz, A.Leithe-Jasper, H.Rosner, R.Viennois, Y.Grin, F.Steglich. *Physica B*, **378–380**, 239 (2006)
64. D.T.Morelli, G.P.Meisner, B.Chen, S.Hu, C.Uher. *Phys. Rev. B*, **56**, 7376 (1997)
65. G.S.Nolas, M.Kaesler, R.Littleton IV, T.M.Tritt. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1822 (2000)
66. J.S.Dyck, W.Chen, C.Uher, L.Chen, X.Tang, T.Hirai. *J. Appl. Phys.*, **91**, 3698 (2002)
67. A.P.Grosvenor, R.G.Cavell, A.Mar. *Chem. Mater.*, **18**, 1650 (2006)
68. A.Leithe-Jasper, W.Schnelle, H.Rosner, M.Baenitz, A.Rabis, A.A.Gippius, E.N.Morozova, H.Borrmann, U.Burkhardt, R.Ramlau, U.Schwarz, J.A.Mydosh, Y.Grin, V.Ksenofontov, S.Reiman. *Phys. Rev. B*, **70**, 214418 (2004)
69. K.Matsuhira, C.Sekine, K.Kihou, I.Shiohara, M.Wakeshima, Y.Hinatsu, Y.Sei, A.Nakamura, S.Takagi. *Physica B*, **378–380**, 235 (2006)
70. X.Tanga, Q.Zhang, L.Chen, T.Goto, T.Hirai. *J. Appl. Phys.*, **97**, 093712 (2005)
71. R.C.Mallik, J.-Y.Jung, V.Damodara-Das, S.-C.Ur, I.-H.Kim. *Solid State Commun.*, **141**, 233 (2007)
72. P.Vaqueiro, G.G.Sobany, A.V.Powell, K.S.Knight. *J. Solid State Chem.*, **179**, 2047 (2006)
73. J.W.G.Bos, R.J.Cava. *Solid State Commun.*, **141**, 38 (2007)
74. T.Caillat, A.Borshchovsky, J.-P.Fleurial. *J. Appl. Phys.*, **80**, 4442 (1996)
75. А.Уэллс. *Структурная неорганическая химия. Гл. 13*. Мир, Москва, 1987
76. J.Dünner, A.Mewis. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 191 (1995)
77. К.А.Ковнир, А.В.Шевельков. *Успехи химии*, **73**, 999 (2004)
78. S.Bobev, S.C.Sevov. *J. Solid State Chem.*, **153**, 92 (2000)
79. J.V.Zaikina, K.A.Kovnir, A.V.Sobolev, I.A.Presniakov, Y.Prots, M.Baitinger, W.Schnelle, A.V.Olenev, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo, Y.Grin, A.V.Shevelkov. *Chem. – Eur. J.*, **13**, 5090 (2007)
80. K.Kishimoto, S.Arimura, T.Koyanagi. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 222115 (2006)
81. S.Paschen, W.Carrillo-Cabrera, A.Bentien, V.H.Tran, M.Baenitz, Y.Grin, F.Steglich. *Phys. Rev. B*, **64**, 214404 (2001)
82. B.C.Sales, B.C.Chakoumakos, R.Jin, J.R.Thompson, D.Mandrus. *Phys. Rev. B*, **63**, 245113 (2001)
83. J.V.Zaikina, W.Schnelle, K.A.Kovnir, A.V.Olenev, Y.Grin, A.V.Shevelkov. *Solid State Sci.*, **9**, 664 (2007)

84. B.C.Sales, B.C.Chakoumakos, D.Mandrus, J.W.Sharp. *J. Solid State Chem.*, **146**, 528 (1999)
85. G.S.Nolas, B.C.Chakoumakos, B.Mahieu, G.J.Long, T.J.R.Weakley. *Chem. Mater.*, **12**, 1947 (2000)
86. S.Paschen, V.Pacheco, A.Bentien, A.Sanchez, W.Carrillo-Cabrera, M.Baenitz, B.B.Iversen, Y.Grin, F.Steglich. *Physica B*, **328**, 39 (2003)
87. M.M.Shatruk, K.A.Kovnir, A.V.Shevelkov, I.A.Presniakov, B.A.Popovkin. *Inorg. Chem.*, **38**, 3455 (1999)
88. K.A.Kovnir, J.V.Zaikina, L.N.Reshetova, A.V.Olenev, E.V.Dikarev, A.V.Shevelkov. *Inorg. Chem.*, **43**, 3230 (2004)
89. C.Gatti, L.Bertini, N.P.Blake, B.B.Iversen. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 4556 (2003)
90. M.M.Shatruk, K.A.Kovnir, M.Lindsjö, I.A.Presniakov, L.A.Kloo, A.V.Shevelkov. *J. Solid State Chem.*, **161**, 233 (2001)
91. G.J.Miller. In *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions*. (Ed. S.M.Kauzlarich). VCH, New York, 1996. P. 1
92. A.В.Шевельков, М.М.Шатрук. *Изв. АН Серб. хим.*, 337 (2001)
93. N.P.Blake, D.Bryan, S.Laturner, L.Möllnitz, G.D.Stucky, H.Metiu. *J. Chem. Phys.*, **114**, 10063 (2001)
94. K.Moriguchi, S.Munetoh, A.Shintani, T.Motooka. *Phys. Rev. B*, **64**, 195409 (2001)
95. K.A.Kovnir, M.M.Shatruk, L.N.Reshetova, I.A.Presniakov, E.V.Dikarev, M.Baitinger, F.Haarmann, W.Schnelle, M.Baenitz, Y.Grin, A.V.Shevelkov. *Solid State Sci.*, **7**, 957 (2005)
96. K.A.Kovnir, A.V.Sobolev, I.A.Presniakov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo, W.Schnelle, Y.Grin, A.V.Shevelkov. *Inorg. Chem.*, **44**, 8786 (2005)
97. C.L.Condron, J.Martin, G.S.Nolas, P.M.B.Piccoli, A.J.Schultz, S.M.Kauzlarich. *Inorg. Chem.*, **45**, 9381 (2006)
98. A.Bentien, V.Pacheco, S.Paschen, Y.Grin, F.Steglich. *Phys. Rev. B*, **71**, 165206 (2005)
99. V.L.Kuznetsov, L.A.Kuznetsova, A.E.Kaliazin, D.M.Rowe. *J. Appl. Phys.*, **87**, 1 (2000)
100. M.Beekman, G.S.Nolas. *Physica B*, **383**, 111 (2006)
101. A.M.Guloy, R.Ramlau, Z.Tang, W.Schnelle, M.Baitinger, Y.Grin. *Nature (London)*, **443**, 320 (2006)
102. T.Caillat, J.-P.Fleurial, A.Borshchevsky. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1119 (1997)
103. F.Cargnoni, E.Nishibori, P.Rabiller, L.Bertini, G.J.Snyder, M.Christensen, C.Gatti, B.B.Iversen. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 3861 (2004)
104. K.-F.Hsu, S.Loo, F.Guo, W.Chen, J.S.Dyck, C.Uher, T.Hogan, E.K.Polychroniadis, M.G.Kanatzidis. *Science*, **303**, 818 (2004)
105. A.Kosuga, M.Uno, K.Kurosaki, S.Yamanaka. *J. Alloys Compd.*, **387**, 52 (2005)
106. A.Kosuga, M.Uno, K.Kurosaki, S.Yamanaka. *J. Alloys Compd.*, **391**, 288 (2005)
107. A.Kosuga, K.Kurosaki, H.Muta, S.Yamanaka. *J. Alloys Compd.*, **416**, 218 (2006)
108. D.Bilc, S.D.Mahanti, E.Quarez, K.-F.Hsu, R.Pcioneck, M.G.Kanatzidis. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 146403 (2006)
109. D.Bilc, S.D.Mahanti, M.G.Kanatzidis. *Phys. Rev. B*, **74**, 125202 (2006)
110. E.Quarez, K.-F.Hsu, R.Pcioneck, N.Frangis, E.K.Polychroniadis, M.G.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9177 (2005)
111. P.F.P.Poudeu, J.D'Angelo, A.D.Downey, J.L.Short, T.P.Hogan, M.G.Kanatzidis. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 3835 (2006)
112. S.K.Plachkova, I.A.Avramova. *Phys. Status Solidi, A*, **184**, 195 (2001)
113. S.K.Plachkova. *Phys. Status Solidi, A*, **83**, 349 (1984)
114. Y.Mozharivskiy, Y.Janssen, J.L.Harringa, A.Kracher, A.O.Tsokol, G.J.Miller. *Chem. Mater.*, **18**, 822 (2006)
115. J.Nylén, S.Lidin, M.Andersson, B.B.Iversen, H.Liu, N.Newman, U.Häussermann. *Chem. Mater.*, **19**, 834 (2007)
116. G.J.Snyder, M.Christensen, E.Nishibori, T.Caillat, B.B.Iversen. *Nature Mater.*, **3**, 458 (2004)
117. J.Nylén, M.Andersson, S.Lidin, U.Häussermann. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16306 (2004)
118. Y.Mozharivskiy, A.O.Pecharsky, S.Bud'ko, G.J.Miller. *Chem. Mater.*, **16**, 1580 (2004)
119. A.S.Mikhaylushkin, J.Nylén, U.Häussermann. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 4912 (2005)
120. S.G.Kim, I.I.Mazin, D.J.Singh. *Phys. Rev. B*, **57**, 6199 (1998)
121. K.Ueno, A.Yamamoto, T.Noguchi, C.H.Li, T.Inoue, S.Sodeoka, H.Obara. *J. Alloys Compd.*, **417**, 259 (2006)
122. O.Y.Zelinska, H.Bie, A.Mar. *Chem. Mater.*, **19**, 1518 (2007)
123. Н.А.Игнатьев, Я.А.Угай, К.Б.Алейникова, Н.С.Работкина. *Журн. неорг. химии*, **12**, 729 (1971)
124. В.Я.Шевченко, Г.И.Гончаренко, В.Ф.Дворянкин, Я.А.Угай, Т.А.Маршакова. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **2**, 312 (1971)
125. V.L.Kuznetsov, D.M.Rowe. *J. Alloys Compd.*, **372**, 103 (2004)
126. R.Viennois, M.-C.Record, V.Izard, J.-C.Tedenac. *J. Alloys Compd.*, **440**, L22 (2007)
127. S.M.Kauzlarich, S.R.Brown, G.J.Snyder. *Dalton Trans.*, 2099 (2007)
128. H.Nowotny, W.Sibert. *Z. Metallkd.*, **33**, 391 (1941)
129. S.Ogut, K.M.Rabe. *Phys. Rev. B*, **51**, 10443 (1995)
130. P.Larson, S.D.Mahanti, S.Sportouch, M.G.Kanatzidis. *Phys. Rev. B*, **59**, 15660 (1999)
131. I.Galanakis, P.H.Dederichs, N.Papanikolaou. *Phys. Rev. B*, **66**, 134428 (2002)
132. S.Bhattacharya, A.L.Pope, R.T.Littleton IV, T.M.Tritt, V.Ponnambalam, Y.Xia, S.J.Poon. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2476 (2000)
133. F.G.Aliev, N.B.Brandt, V.V.Moschalkov, V.V.Kozyrkov, R.V.Skolozdra, A.I.Belgorokhov. *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **80**, 353 (1990)
134. S.Katsuyama, R.Matsuo, M.Ito. *J. Alloys Compd.*, **428**, 262 (2007)
135. K.Kurosaki, H.Muta, S.Yamanaka. *J. Alloys Compd.*, **384**, 149 (2004)
136. Q.Shen, L.Chen, T.Goto, T.Hirai, J.Yang, G.P.Meisner, C.Uher. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4165 (2001)
137. G.Cordier, H.Schäfer, M.Stelter. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **519**, 183 (1984)
138. A.P.Holm, T.C.Ozawa, S.M.Kauzlarich, S.A.Morton, G.D.Waddill, J.G.Tobin. *J. Solid State Chem.*, **178**, 262 (2005)
139. A.P.Holm, S.M.Kauzlarich, S.A.Morton, G.D.Waddill, W.E.Pickett, J.G.Tobin. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9894 (2002)
140. S.R.Brown, S.M.Kauzlarich, F.Gascoin, G.J.Snyder. *Chem. Mater.*, **18**, 1873 (2006)
141. C.Pfleiderer, R.Vollmer, M.Uhlir, A.Faisst, H.Von Löhneysen, A.Natrepov. *Physica B*, **312**, 352 (2002)
142. A.Mewis. *Z. Naturforsch., B*, **33**, 382 (1978)
143. F.Gascoin, S.Ottensmann, D.Stark, S.M.Haile, G.J.Snyder. *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1860 (2005)
144. A.E.Dwight. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33**, 1579 (1977)
145. P.Larson, S.D.Mahanti, J.Salvador, M.G.Kanatzidis. *Phys. Rev. B*, **74**, 035111 (2006)
146. M.Wang, R.McDonald, A.Mar. *Inorg. Chem.*, **38**, 3435 (1999)
147. D.Young, K.Mastronardi, P.Khalifah, C.-C.Wang, R.J.Cava, A.P.Ramirez. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3999 (1999)
148. K.Mastronardi, D.Young, C.-C.Wang, A.P.Ramirez, P.Khalifah, R.J.Cava. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1415 (1999)
149. K.Schubert, H.Pfisterer. *Z. Metallkd.*, **41**, 433 (1950)
150. U.Häussermann, M.Elding-Pontén, C.Svensson, S.Lidin. *Chem. – Eur. J.*, **4**, 1007 (1998)
151. E.Dashjav, A.Szczepienowska, H.Kleinke. *J. Mater. Chem.*, **12**, 345 (2002)
152. F.Gascoin, J.Rasmussen, G.J.Snyder. *J. Alloys Compd.*, **427**, 324 (2007)
153. H.Fjellvag, A.Kjekshus. *Solid State Commun.*, **60**, 91 (1986)
154. N.Sheilnia, K.M.Kleinke, H.Kleinke. *Chem. Mater.*, **19**, 1482 (2007)
155. R.T.Littleton IV, T.M.Tritt, J.W.Kolis, D.R.Ketchum. *Phys. Rev. B*, **60**, 13453 (1999)
156. B.M.Zawilski, R.T.Littleton IV, T.M.Tritt. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2319 (2000)
157. Z.Fisk, D.W.Hess, C.J.Pethick, D.Pines, J.L.Smith, J.D.Thompson, J.O.Willis. *Science*, **239**, 33 (1988)
158. U.Walter, E.Holland-Moritz, Z.Fisk. *Phys. Rev. B*, **43**, 320 (1991)

159. D.M.Rowe, V.L.Kuznetsov, L.A.Kuznetsova, G.Min. *J. Phys. D*, **35**, 2183 (2002)
160. J.R.Thompson, S.T.Seula, C.-K.Loong, C.Stassis. *J. Appl. Phys.*, **53**, 7893 (1982)
161. C.D.W.Jones, K.A.Regan, F.J.DiSalvo. *Phys. Rev. B*, **58**, 16058 (1998)
162. M.Jansen, R.Hoppe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **408**, 104 (1974)
163. C.Fouassier, G.Matejka, P.J.Reau, J.Hagenmüller. *J. Solid State Chem.*, **6**, 532 (1973)
164. I.Terasaki, Y.Sasago, K.Uchinokura. *Phys. Rev. B*, **56**, 12685 (1997)
165. W.Koshibae, K.Tsutsui, S.Maekawa. *Phys. Rev. B*, **62**, 6869 (2000)
166. K.Takada, H.Sakurai, E.Takayama-Muromachi, F.Izumi, R.A.Dilanian, T.Sasaki. *Nature (London)*, **422**, 53 (2003)
167. A.C.Masset, C.Michel, A.Maignan, M.Hervieu, O.Toulemonde, F.Studer, B.Raveau. *Phys. Rev. B*, **62**, 166 (2000)
168. M.Hervieu, P.Boullay, C.Michel, A.Maignan, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **142**, 305 (1999)
169. N.Créon, O.Perez, J.Hadernann, Y.Klein, S.Hébert, M.Hervieu, B.Raveau. *Chem. Mater.*, **18**, 5355 (2006)
170. A.Satake, H.Tanaka, T.Ohkawa, T.Fujii, I.Terasaki. *J. Appl. Phys.*, **96**, 931 (2004)
171. M.S.Dresselhaus, G.Chen, M.Y.Tang, R.G.Yang, H.Lee, D.Z.Wang, Z.F.Ren, J.-P.Fleurial, P.Gogna. *Adv. Mater.*, **19**, 1043 (2007)
172. N.Mingo, D.A.Broido. *J. Appl. Phys.*, **101**, 014322 (2007)
173. Y.Y.Zheng, T.J.Zhu, X.B.Zhao, J.P.Tu, G.S.Cao. *Mater. Lett.*, **59**, 2886 (2005)
174. X.B.Zhao, X.H.Ji, Y.H.Zhang, B.H.Lu. *J. Alloys Compd.*, **368**, 349 (2004)
175. M.Martin-Gonzalez, G.J.Snyder, A.L.Prieto, R.Gronsky, T.Sands, A.M.Stacy. *Nano Lett.*, **3**, 973 (2003)
176. W.Z.Wang, B.Poudel, Y.Ma, Z.F.Ren. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25702 (2006)
177. X.Tang, W.Xie, H.Li, W.Zhao, Q.Zhang, M.Niino. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 012102 (2007)
178. Y.H.Zhang, T.J.Zhu, J.P.Tu, X.B.Zhao. *Mater. Chem. Phys.*, **103**, 484 (2007)
179. J.L.Mi, X.B.Zhao, T.J.Zhu, J.P.Tu, G.S.Cao. *J. Alloys Compd.*, **417**, 269 (2006)
180. S.Schlecht, C.Erk, M.Yosef. *Inorg. Chem.*, **45**, 1693 (2006)
181. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
182. P.G.Collins, K.Bradley, M.Ishigami, A.Zettl. *Science*, **287**, 1801 (2000)
183. K.McGuire, N.Gothard, P.L.Gai, M.S.Dresselhaus, G.Sumanasekera, A.M.Rao. *Carbon*, **43**, 219 (2005)
184. H.L.Zhang, J.-F.Li, K.F.Yao, L.D.Chen. *J. Appl. Phys.*, **97**, 1 (2005)
185. R.Venkatasubramanian, E.Siivola, T.Colpitts, B.O'Quinn. *Nature (London)*, **413**, 597 (2001)
186. B.Yoo, F.Xiao, K.N.Bozhilov, J.Herman, M.A.Rayan, N.V.Myung. *Adv. Mater.*, **19**, 296 (2007)
187. T.C.Harman, P.Taylor, M.P.Walsh, B.E.LaForge. *Science*, **297**, 2229 (2002)
188. G.Springholz, V.Holy, M.Pinczolits, G.Bauer. *Science*, **282**, 734 (1998)
189. Y.-M.Lin, M.S.Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **60**, 075304 (2003)
190. W.S.Capinski, H.J.Maris, T.Ruf, M.Cardona, K.Ploog, D.S.Katzer. *Phys. Rev. B*, **59**, 8105 (1999)
191. D.G.Cahill, W.K.Ford, K.E.Goodson, G.D.Mahan, A.Majumdar, H.J.Maris, R.Merlin, S.R.Phillpot. *J. Appl. Phys.*, **93**, 793 (2003)
192. R.Yang, G.Chen. *Phys. Rev. B*, **69**, 195316 (2004)
193. J.R.Sootsman, R.J.Pcioneck, H.Kong, C.Uher, M.G.Kanatzidis. *Chem. Mater.*, **18**, 4993 (2006)
194. J.P.Heremans, C.M.Thrush, D.T.Morelli. *Phys. Rev. B*, **70**, 115334 (2004)
195. W.Kim, J.Zide, A.Gossard, D.Klenov, S.Stemmer, A.Shakouri, A.Majumdar. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 045901 (2006)
196. X.B.Zhao, X.H.Ji, Y.H.Zhang, T.J.Zhu, J.P.Tu, X.B.Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 062111 (2005)
197. X.H.Ji, X.B.Zhao, Y.H.Zhang, B.H.Lu, H.L.Ni. *J. Alloys Compd.*, **387**, 282 (2005)
198. G.S.Nolas, J.Poon, M.G.Kanatzidis. *MRS Bull.*, **31**, 199 (2006)
199. T.K.Reynolds, M.A.McGuire, F.J.DiSalvo. *J. Solid State Chem.*, **177**, 2998 (2004)
200. T.Caillat, J.-P.Fleurial, G.J.Snyder. *Solid State Sci.*, **1**, 535 (1999)
201. *CRC Handbook on Thermoelectrics*. (Ed. D.M.Rowe). CRC Press, Boca Raton, FL, 1995

CHEMICAL ASPECTS OF THE DESIGN OF THERMOELECTRIC MATERIALS

A.V.Shevelkov

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939-4778*

The relationship between the composition, structures and properties of promising thermoelectric materials is analysed. Various classes of chemical compounds that serve as the base for the design of thermoelectrics are considered. The attention is focused on the chemical tasks related to the design of new-generation thermoelectric materials. The prospects of development of this field of research are demonstrated.

Bibliography — 201 references.

Received 10th August 2007