

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

СОТНИКОВ АЛЕКСАНДР ВАДИМОВИЧ

**Синтез соединений $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}\text{S}_4$ и $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_z(\text{NbS}_2)_m$,
их кристаллическая и реальная структуры
и термоэлектрические свойства**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Баковец Владимир Викторович

Новосибирск – 2018

Оглавление

Оглавление	2
Список использованных обозначений	4
Введение	6
Глава 1. Литературный обзор	14
1.1. Термоэлектрические устройства	14
1.2. Современное состояние исследований в области создания эффективных термоэлектрических материалов	18
1.3. Методы повышения термоэлектрической добротности ZT	24
1.3.1. Увеличение фактора мощности	24
1.3.2. Уменьшение коэффициента теплопроводности.....	26
1.3.3. Связь ZT с реальной структурой материала	31
1.4. Объекты исследования: структура, свойства, применение	32
1.4.1. Сульфиды РЗЭ и твердые растворы на их основе.....	32
1.4.2. Несоразмерные слоистые соединения на основе сульфидов РЗЭ и переходных металлов	38
1.5. Синтез и выбор методики сульфидирования РЗЭ	41
1.6. Топохимические реакции и кинетика процесса сульфидирования оксидов РЗЭ.....	44
1.7. Золь-гель процесс.....	46
1.8. Заключение и постановка задачи	47
Глава 2. Экспериментальная часть	50
2.1. Исходные вещества	50
2.1.1. Золь-гель процесс	50
2.2. Синтез сульфидов РЗЭ, их твердых растворов и несоразмерных соединений и формирование керамических образцов	51
2.2.1. Сульфидирование в световой печи	51
2.2.2. Получение $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ и твердых растворов на их основе.....	53
2.2.3. Синтез несоразмерных слоистых соединений	54
2.2.4. Спекание порошков – получение керамики	54
2.2.5. Отжиг керамики до состава $\gamma\text{-LnS}_{1.5-y}$	55
2.3. Физико-химическая характеристика образцов	55
2.4. Измерение термоэлектрических свойств	58
Глава 3. Результаты и обсуждения	60
3.1. Анализ фазовых превращений в системах Ln–O–S и определение оптимальных режимов формирования твердых растворов на базе $\text{Ln}(1)\text{Ln}(2)\text{S}_{1.5-y}$	61
3.1.1. Кинетика топахимических реакций сульфидирования оксидов Gd, Dy	61
3.1.2. Анализ изменения констант реакций образования фаз.....	66

3.2. Нестехиометрические сульфиды γ -GdS _{1.5-y}	68
3.2.1. Рентгенофазовый анализ и микроструктура образцов	69
3.2.2. Микроструктура и дефекты.....	72
3.2.3. Теплоемкость и ее связь с реальной структурой материала	75
3.2.4. КРС-спектроскопия сульфидов γ -GdS _{1.5-y}	77
3.2.5. Температуропроводность и теплопроводность сульфидов Gd.....	79
3.2.6. Магнитные свойства сульфидов γ -GdS _{1.5-y}	80
3.2.7. Механизм теплопередачи	82
3.3. Твердые растворы γ -Gd _x Dy _{1-x} S _{1.49}	83
3.3.1. РФА твердых растворов	85
3.3.2. КРС-спектроскопия твердых растворов.....	87
3.3.3. Магнитные свойства твердых растворов	90
3.3.4. Термоэлектрические свойства твердых растворов в области температур 300–770К.....	92
3.4. Несоразмерные слоистые соединения (Gd _x Dy _{1-x} S) _z (NbS ₂) _m	94
3.4.1. Рентгенофазовый анализ	95
3.4.2. КРС-спектроскопия соединений с различным составом.....	98
3.4.3. EXAFS-спектроскопия соединений различного состава.....	99
3.4.4. Исследование магнитных свойств соединений (Gd _x Dy _{1-x} S) _z (NbS ₂) _m	103
3.4.5. Изменения ближнего порядка структуры мисфита в зависимости от состава соединения	106
3.4.6. Термоэлектрические свойства (Gd _x Dy _{1-x} S) _z (NbS ₂) _m в области температур 300–873К.....	107
Заключение	115
Основные результаты и выводы	117
Благодарности	119
Приложения	120

Список использованных обозначений

ТЭ – термоэлектрические (материалы)

ZT – термоэлектрическая добротность

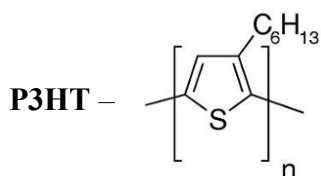
$\kappa_{\text{общ}}$ – общая теплопроводность

σ – электропроводность

S – коэффициент Зеебека (термоЭДС)

КПД – коэффициент полезного действия

TAGS – $(\text{GeTe})_{0.85}(\text{AgSbTe}_2)_{0.15}$



LASTT – $\text{Ag}(\text{PbSn})_m\text{SbTe}_{2+m}$

LAST – $\text{AgPb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$

РЗЭ – редкоземельные элементы

РФА – рентгенофазовый анализ

η – эффективность термоэлектрического устройства (КПД)

$l_{\text{ф}}$ – длина свободного пробега фононов

КРС – комбинационное рассеяние света

EXAFS – дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения

SEM – сканирующая электронная микроскопия

HRTEM – просвечивающая микроскопия высокого разрешения

ρ – удельное сопротивление

ЭДА – энергодисперсионный анализ

ЭДС – электродвижущая сила

ТЭУ – термоэлектрическое устройство

$s_{\text{TЭ}}$ – коэффициент совместимости термоэлектрических материалов

$\kappa_{\text{реш}}$ – решеточная теплопроводность

S^2/ρ – фактор мощности термоэлектрического материала

n – концентрация носителей заряда

m^* – эффективная масса носителей заряда

μ – подвижность носителей тока

C_p – теплоемкость

V_{Ln} – вакансия РЗЭ

V_s – скорость звука

$\rho_{\text{кер}}$ – плотность керамики

$\kappa_{\text{эл}}$ – электронный вклад в теплопроводность

$\kappa_{\text{оп}}$ – оптический вклад в теплопроводность

$\kappa_{\text{бп}}$ – биполярный вклад в теплопроводность

E_g – оптическая ширина запрещенной зоны

PGEC – концепция фоновое стекло электронный кристалл, предложенная Г.А. Слэком

l_c – длина свободного пробега носителей заряда

D – область когерентного рассеяния кристаллитов (**ОКР_{экс}**)

λ – длина волны рентгеновского излучения

β – ширина на полувысоте рефлекса дифрактограммы
 θ – угол дифракции
 ε – вклад деформационных напряжений кристаллитов по уравнению Холла– Вильямсона
 δ – плотность дислокаций
 $\rho_{\text{рен}}$ – рентгеновская плотность
 $\rho_{\text{пик}}$ – пикнометрическая плотность
 $S_{\text{уд}}$ – удельная площадь поверхности
 $D_{\text{кр}}$ – размер кристаллитов
 N_C – удельное количество структурно-равновесных вакансий
 N_V – удельное количество деформационных центров
 ЭЯ – элементарная ячейка
 α – степень превращения продуктов реакции сульфидирования
ДПТ – дуга постоянного тока
ГП – графитовый порошок
 $D_{\text{ч}}$ – размер частиц
 $\text{ОКР}_{\text{ср},\varepsilon}$ – деформационный вклад в величину $\text{ОКР}_{\text{экс}}$
 $\text{ОКР}_{\text{гео}}$ – геометрический размер кристаллита
 χ_T – коэффициент температуропроводности
 $A_{\text{п}}$ – предэкспонент реакции
 σ_{hkl} – удельная поверхностная энергия грани $\{hkl\}$
 S_{hkl} – площадь грани кристаллита
 $D_{\text{дис}}$ – расстояние между дислокациями
 b – длина вектора Бюргерса,
 ξ – угол разориентации кристаллитов
 $S_{\text{кр}}$ – площадь кристаллита
 V_C – центры деформаций катионных узлов
 χ_M – магнитная восприимчивость
 $\mu_{\text{эфф}}$ – эффективный магнитный момент
 C_m – константа Кюри
 Θ_C – температура Кюри–Вейса
 A_0 – диамагнитный вклад
 q – вектор модуляции
 d – межслоевое расстояние
 L – орбитальный момент
КЧ – координационное число
GNS – соединение состава $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$
DNS – соединение состава $(\text{DyS})_{1.220}\text{NbS}_2$
GDNS-01 – соединение состава $(\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{S})_{1.218}\text{NbS}_2$
GDNS-02 – соединение состава $(\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S})_{1.216}\text{NbS}_2$
GDNS-05 – соединение состава $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$
GNS-06 – соединение состава $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$

Введение

Актуальность работы. В связи с огромными запасами тепловых ресурсов в недрах Земли и увеличением спроса на потребление электрической, механической и тепловой энергии разработка и оптимизация новых устройств, генерирующих электроэнергию из природного и техногенного тепла, является актуальным решением проблемы энергетического кризиса [1–9]. Кроме того, утилизация и преобразование большого объема тепла (около 70% мировой энергии), теряемого в автомобилях и многочисленных заводских процессах, поможет предотвратить возможные глобальные климатические изменения [8,10–12]. Решение подобных задач осуществимо с помощью эффекта термоэлектричества, использование которого приведет к экономии и аккумулярованию мировых запасов электроэнергии.

В последние несколько лет в области материаловедения активно изучаются термоэлектрические (ТЭ) материалы, демонстрирующие повышенные значения параметра добротности (ZT), определяющего эффективность термоэлектрического устройства [1,12,13]:

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

где S – коэффициент Зеебека, σ – электропроводность, $\kappa_{\text{общ}}$ – общая теплопроводность.

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

С другой стороны, эффективность термоэлектрических устройств определяется соотношением, связанным с коэффициентом полезного действия (КПД) тепловых машин, согласно теореме Карно [1,2]:

$$\eta = \frac{T_{\text{гор}} - T_{\text{хол}}}{T_{\text{гор}}} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT} - 1}{\sqrt{1+ZT} + \left(\frac{T_{\text{хол}}}{T_{\text{гор}}}\right)}, \quad (2)$$

где η – КПД, $T_{\text{гор}}$ – температура горячего конца, $T_{\text{хол}}$ – температура холодного конца. Чем выше температура горячей зоны и ниже температура холодильника, тем КПД выше: к чему желательно стремиться [3].

В Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук совместно с Национальным институтом современной промышленности и технологии (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST, г. Цукуба, Япония) проводятся исследования по созданию высокотемпературных эффективных термоэлектрических преобразователей на основе сульфидов редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурным типом Th_3P_4 . Отличительной особенностью таких соединений является возможность регулирования концентрации структурно-равновесных вакансий и осуществления катионных замещений при сохранении структурного типа кубической

решетки. Вместе с тем влияние структурно-равновесной катионной вакансионной системы сульфидов РЗЭ со структурой Th_3P_4 , как и других типов дефектов реальной структуры – нульмерных: катионные замещения, а также температурно-равновесные вакансии; одномерных: дислокации и двумерных: границы кристаллитов и включений, на термоэлектрические свойства этих сульфидов РЗЭ мало изучено. Например, в работе [14] было показано, что введение в сульфид диспрозия γ -модификации ионов гадолиния позволяет существенно снизить коэффициент теплопроводности за счет дополнительного рассеяния тепла на решетке твердых растворов сульфидов парамагнитных ионов РЗЭ. Однако физико-химическая природа этого явления не была полностью раскрыта. Представляет интерес также изучить новый класс несоизмерных слоистых соединений $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0$; $z = 1.2 + q$; $q = 0.000-0.020$; $m = 1, 2$) с твердыми растворами сульфидов Gd и Dy для оценки их использования в качестве высокотемпературных термоэлектрических материалов [15,16].

Таким образом, актуальной современной задачей освоения термоэлектричества является детальное изучение природы внутренних нарушений кристаллической структуры и их влияния на термоэлектрические свойства материала, а также оптимизация методик получения материалов с повышенной термоэлектрической добротностью. Уникальность сульфидов редкоземельных элементов, обусловленная их полупроводниковыми свойствами (оптимальное соотношение характеристик S и σ), вызывает интерес к их широкому изучению как материалов электроники, применяемых в области высоких температур. Настоящая работа нацелена на изучение природы дефектов реальной структуры сульфидов РЗЭ, значимо влияющих на их термоэлектрические свойства. Результаты исследований термоэлектрических материалов на основе сульфидов РЗЭ в дальнейшем могут служить основой формирования других новых перспективных термоэлектрических материалов с необходимой реальной структурой.

Степень разработанности темы исследования. Известно, что конкретный термоэлектрический материал проявляет наибольшую эффективность в определенном интервале температур (рис. 1). На сегодняшний день область высоких температур (823–1373К) ограничена несколькими термоэлектрическими преобразователями на основе сплавов и твердых растворов Si-Ge, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и PbTe-SrTe [1,2,8]. Такие устройства обычно применяются в качестве дополнительных источников энергии для космических аппаратов и зондов, однако их КПД (η) обычно не превышает 5% [11]. В последнее время проводится активный поиск и изучение новых материалов как возможных аналогов для создания более эффективных преобразователей тепла в электрическую энергию.

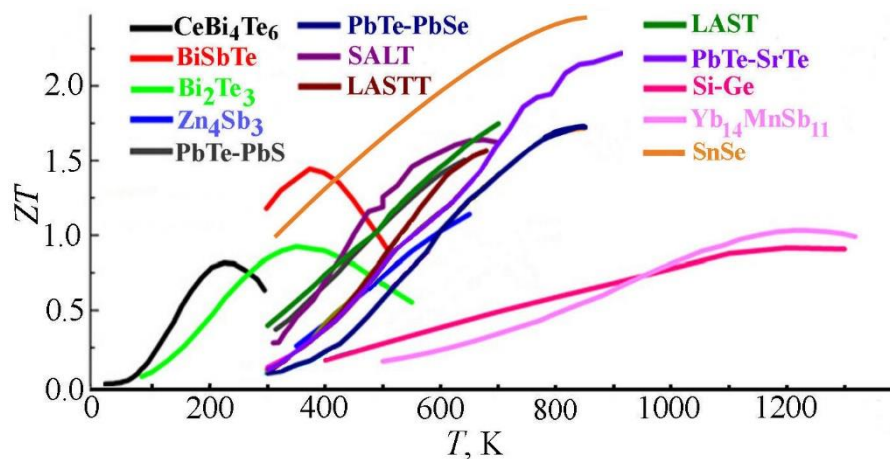


Рис. 1. Зависимость параметра термоэлектрической добротности (ZT) от температуры в объемных материалах [1]. Ошибка определения величины $\sim 15\%$.

Одними из перспективных высокотемпературных термоэлектриков являются полупроводники редкоземельных элементов, в том числе сульфиды гадолиния и диспрозия, поскольку эти материалы частично исследованы и для них обнаружены некоторые эффекты, способствующие оптимизации термоэлектрических характеристик [17–20]. В частности, наличие различных типов дефектов в сульфидах РЗЭ, например, вакансий, дислокаций, границ раздела кристаллитов и других границ сопряженных решеток разного типа и соразмерности, оказывает существенное влияние на ближний порядок и, следовательно, на величину длины свободного пробега фононов (l_{ϕ}) и, соответственно, на коэффициент теплопроводности ($\kappa_{\text{общ}}$) [14,21–23], а также на электропроводность материала [24,25].

Необходимо отметить, что одной из ключевых проблем использования сульфидов РЗЭ как функциональных материалов является получение однофазных и пространственно однородных продуктов синтеза со строго заданными химическим составом и реальной структурой. Изучение кинетики фазообразования является полезным инструментом для решения такой задачи.

Целью данной работы является изучение реальной структуры высокотемпературных керамических материалов на основе твердых растворов сульфидов Gd и Dy и её связи с термоэлектрическими свойствами.

Для достижения этой цели решались **следующие задачи**:

- разработка методики золь-гель синтеза однородных на молекулярном уровне полупроводников оксидов Gd и Dy и твердых растворов на их основе;

- оптимизация процессов синтеза однородных по химическому и структурному составам с минимальным количеством неконтролируемых примесей твердых растворов сульфидов $\gamma\text{-(Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}[\text{V}_{L,n}]\text{S}_4$ на основе изучения кинетики сульфидирования полупроводников оксидов Gd и Dy, а также слоистых соединений с несоизмеримой структурой $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$

и процесса формирования их керамических образцов методом горячего прессования;

– характеристика дальнего и ближнего порядков кристаллической решетки полученных материалов методами РФА, КРС-, EXAFS-спектроскопий, HRTEM- и SEM- микроскопий и магнитной восприимчивости;

– изучение температурных зависимостей термоэлектрических характеристик: S – коэффициента Зеебека, ρ – удельного сопротивления, $\kappa_{\text{общ}}$ – коэффициента теплопроводности полученных соединений;

– описание взаимосвязи термоэлектрических характеристик полученных материалов с их реальной структурой.

Научная новизна работы состоит в том, что для получения высокооднородных термоэлектрических материалов было впервые использовано сочетание золь-гель метода из распыляемых растворов нитратов Gd и Dy и гидроксида натрия над поверхностью водного маточного раствора для получения промежуточных реагентов оксидов РЗЭ с однородным распределением на молекулярном уровне Gd и Dy в твердом растворе состава $C-(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_2\text{O}_3$ после отжига при 973К с последующим твердофазным сульфидированием их при 1273К парами разлагающегося при кипении до CS_2 и H_2S роданида аммония ($T_{\text{пар}} \approx 473\text{K}$).

Исследование кинетики сульфидирования оксидов La, Gd, Dy и Y показало, что константы топомических реакций образования полуторных сульфидов Gd и Dy практически равны в отличие этих величин для сульфидов La и Y. Полученные результаты использовали для оценки оптимальных режимов синтеза твердых растворов $\gamma-(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}[\text{V}_{\text{Ln,n}}]\text{S}_4$ с однородным распределением Gd и Dy: температура $\geq 1273\text{K}$ и достаточное время проведения процесса 5-6 часов. Отработаны режимы вакуумного отжига образцов для формирования структурно-равновесной вакансионной системы в решетке полученных твердых растворов с заданной концентрацией вакансий в катионной подрешетке. Оптимизирован режим вакуумного прессования керамических образцов для сохранения кубической структуры типа Th_3P_4 .

Использован эффективный алгоритм исследования реальной структуры образцов, характеризующийся набором физико-химических методов: рентгенофазовый анализ (**РФА**): дальний и ближний порядки кристаллической структуры; спектроскопия комбинационного рассеяния света (**КРС**) и спектроскопия дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (**EXAFS**), магнитная восприимчивость по методу Фарадея (ближний порядок), а также сканирующая электронная микроскопия (**SEM**) и просвечивающая микроскопия высокого разрешения (**HRTEM**). Показано, что структурно-равновесная вакансионная система соединения $\gamma-(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}[\text{V}_{\text{Ln,n}}]\text{S}_4\text{Gd}$ с концентрацией вакансий $N_V = 0.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и система деформационных центров $N_C = 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, связанных с наноструктурой керамических образцов, оказывают определяющее влияние на параметры теплопередачи

материала и снижают теплопроводность на 10–20% относительно монокристаллических образцов.

Установлено, что эффект аномального снижения теплопроводности для состава $x = 0.2$ объясняется повышенной концентрацией деформационных центров на границах кристаллитов и он сохраняется при высоких температурах до 770К. Полученное значение термоэлектрической добротности для твердого раствора состава $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$ при $T = 770\text{К}$ составляет $ZT = 0.23$, что на более чем 60% выше соответствующих значений для других составов твердого раствора и превышает величины ZT для аналогичных монокристаллов.

Впервые установлено, что параметр ZT очень чувствителен к составу твердого раствора $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})$ в слоистых соединениях с несоизмеримой структурой $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0$; $z = 1.2 + q$; $q = 0.000\text{--}0.020$; $m = 1, 2$). Показано, что изменение ближнего порядка структуры связано с изменением расстояний металл-сера в подсистемах $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$, $[\text{NbS}_2]$ и между ними, а также с плотностью фононных состояний. Использование твердых растворов сульфидов Gd и Dy при $x = 0.2\text{--}0.5$ увеличивает термоэлектрическую добротность ZT по сравнению с соединением $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$, особенно в области высоких температур.

Практическая значимость. Получены новые знания по наноструктуре материалов с варьируемыми термоэлектрическими свойствами. Синтезированные материалы полупроводников сульфидов Gd и Dy и их твердых растворов с повышенными термоэлектрическими свойствами могут быть использованы для создания прототипов высокотемпературных элементов n - и p -типов проводимости для эффективных термоэлектрических генераторов. Результаты комплексных исследований полученных материалов на основе сульфидов РЗЭ с управляемой модификацией их свойств путем формирования твердых растворов и изучением их термоэлектрических свойств в широком интервале температур (300–873К) могут быть использованы для разработки термоэлектрических материалов других химических соединений и твердых растворов на их основе. Совокупность полученных экспериментальных данных позволила обосновать значимую роль реальной структуры материала в повышении их термоэлектрической добротности. Создание высокоэффективных термоэлектрических материалов на основе проведенных исследований должно стимулировать развитие технологий по утилизации потерь тепла в механических и других устройствах нового поколения. Разработанные в данной работе синтетические методы и модельные представления о возможных путях повышения эффективности термоэлектрических материалов, а также получение и исследование новых классов веществ обеспечит надежную основу более эффективного использования существующих истощаемых энергетических ресурсов.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя: оптимизацию процессов синтеза и формирования компактных керамических

образцов на основе сульфидов РЗЭ; физико-химическую характеристику исходных реагентов и продуктов синтеза: фазовый, химический и стехиометрический составы, виды нарушений ближнего и дальнего порядков кристаллической решетки, микроструктуру и наноструктуру материала; изучение природы замещения РЗЭ в твердых растворах сульфидов РЗЭ с участием структурно-равновесной вакансионной системы и морфологических особенностей микроструктуры; исследование температурных изменений термоэлектрических характеристик: коэффициента Зеебека (S), теплопроводности ($\kappa_{\text{общ}}$), удельного сопротивления (ρ) и изучение их связи с реальной структурой материала.

Для достоверной характеристики исходных веществ и сформированной керамики использовался набор методов, включающих в себя химический (атомно-абсорбционный) и энергодисперсионный (ЭДА) анализы на примесный и элементный составы, газохроматографическое определение отклонения состава от стехиометрического, сканирующую электронную микроскопию и просвечивающую микроскопию высокого разрешения, РФА, EXAFS- и КРС-спектроскопии, исследование магнитных (эффективный магнитный момент и магнитная восприимчивость), электрон-транспортных (коэффициент Зеебека и удельное сопротивление) и теплофизических (теплоемкость, температуропроводность и коэффициент теплопроводности) свойств.

На защиту выносятся:

- алгоритм оптимизации процессов формирования термоэлектрических материалов на основе твердых растворов $\gamma\text{-(Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}[\text{V}_{L,n}]\text{S}_4$ с кубической решеткой типа Th_3P_4 однородных по пространственному распределению катионов, а также слоистых соединений с несоизмерной структурой $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$, обеспечивающих высокие значения добротности термоэлектрических образцов данного класса соединений. Оптимизация включает сочетание модифицированного золь-гель метода синтеза исходных реагентов - однородных на молекулярном уровне твердых растворов оксидов РЗЭ и их последующее твердофазное сульфидирование по режимам, установленным на основании изучения кинетики топохимических реакций;
- кинетические параметры сульфидирования оксидов Gd и Dy: константы скоростей, предэкспоненты и кажущиеся энергии активаций реакций образования полуторных сульфидов;
- особенности химического и структурного составов полученного полуторного сульфида $\text{GdS}_{1.5-y}$, а также реальной структуры (ближнего и дальнего порядков решетки) соответствующих керамических материалов набором физико-химических методов, в том числе для установления влияния этих особенностей на температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности;
- установленные корреляции между изменением концентраций структурно-равновесных катионных вакансий, а также деформационных центров (узлов решетки), возникающих на границах наноразмерных кристаллитов, удельная площадь которых изменяется с изменением

параметра x для твердых растворов γ -(Gd_xDy_{1-x})_{3-n}[V_{Ln,n}]S₄, и термоэлектрическими характеристиками соответствующих керамических материалов в области температур 300 – 770К;

– повышение величины термоэлектрической добротности ZT материалов на основе соединений (Gd_xDy_{1-x}S)_z(NbS₂)_m за счет нарушения ближнего порядка кристаллической решетки при использовании твердого раствора состава (Gd_{0.5}Dy_{0.5}S).

Личный вклад автора. Поиск, изучение, анализ и обобщение литературных данных. Синтезированы все описанные в работе образцы сульфидов РЗЭ, а также их твердых растворов. Постановка цели и задач диссертационной работы проводилась совместно с научным руководителем. Обработка экспериментальных данных, их анализ и интерпретация результатов проводилось совместно с научным руководителем и соавторами. Подготовка материалов к публикации проводилась совместно с соавторами. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность результатов работы обеспечивается согласованностью экспериментальных данных, полученных комплексом современных высокочувствительных независимых физико-химических методов исследования, а также согласованностью экспериментальных результатов с данными других исследований. Корректность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью измерений, произведенных в разных лабораториях. Признание результатов работы мировым сообществом подтверждается их публикациями в рецензируемых журналах и высокой оценкой на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на 5-м Международном конгрессе и выставке «Цветные металлы-2013» (Красноярск, 2013), Научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ» (Москва, 2014), 2-й Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015), Japan-Russia Joint seminar “Advanced materials synthesis process and nanostructure” (Япония, 2016), 9-м Семинаре СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2016), 14-й Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017), 12-м Всероссийском симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2018).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, из них 2 – в международных, 3 – в российских, все статьи входят в международную базу научного цитирования Web of Science и опубликовано 7 тезисов докладов на международных и Российских конференциях.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 147 страницах, содержит 59 рисунков и 14 таблиц, список литературы содержит 205 источников. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, выводов и приложений.

Диссертационная работа, посвященная получению, характеристике и исследованию реальной структуры и термоэлектрических свойств сульфидов РЗЭ, переходных металлов и твердых растворов на их основе была выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) и National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (г. Цукуба, Япония) в соответствии с программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению 44 «Фундаментальные основы химии», была поддержана премией им. академика А.В. Николаева за успехи в научной работе в 2015 г. (ИНХ СО РАН), а также была отмечена первым местом на конкурсе-конференции молодых учёных «Advanced materials synthesis process and nanostructure» (Япония, 2016 г.).

Глава 1. Литературный обзор

В соответствии с поставленными задачами был проведен обзор и анализ литературы по состоянию и развитию основных экспериментальных и теоретических исследований, касающихся создания термоэлектрических материалов на основе сульфидов РЗЭ и переходных металлов.

1.1. Термоэлектрические устройства

Схема термоэлектрического устройства представлена на рис. 2. Составляющие элементы n - и p -типа термоэлектрического устройства расположены на подложках из электропроводящего теплопроводного материала, как правило, металла или металлизированной керамики.

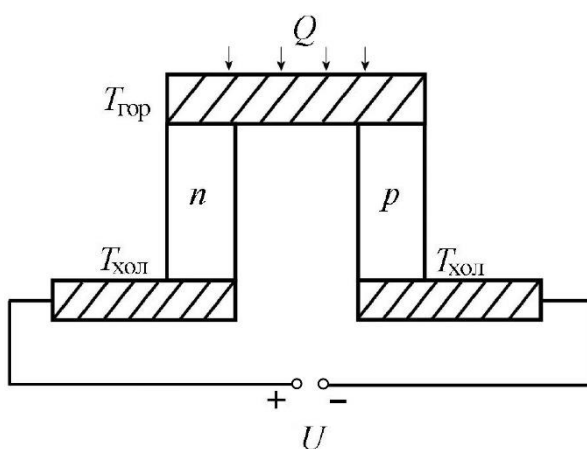


Рис. 2. Схема термоэлектрического устройства (Q – подведенное тепло).

Разность температур между горячим и холодным концами элементов приводит к возникновению термоЭДС на холодных контактах термоэлектрического устройства. Появление электродвижущей силы (ЭДС) основано на эффекте Зеебека – возникновение ЭДС в материалах, расположенных в тепловом поле с градиентом температуры. Реальное устройство может представлять электрическую цепь, состоящую из последовательно и параллельно соединенных n - и p -полупроводниковых элементов, контакты которых находятся при разных температурах.

Ввиду низкой эффективности и высокой стоимости подобных устройств область их применения ограничивается тепловыми элементами Пельтье и альтернативными источниками энергии для зондов и аппаратов в глубоком космосе [26]. Однако за последние два десятилетия было обнаружено большое количество новых материалов, демонстрирующих высокие термоэлектрические характеристики в широком интервале температур (рис. 3).

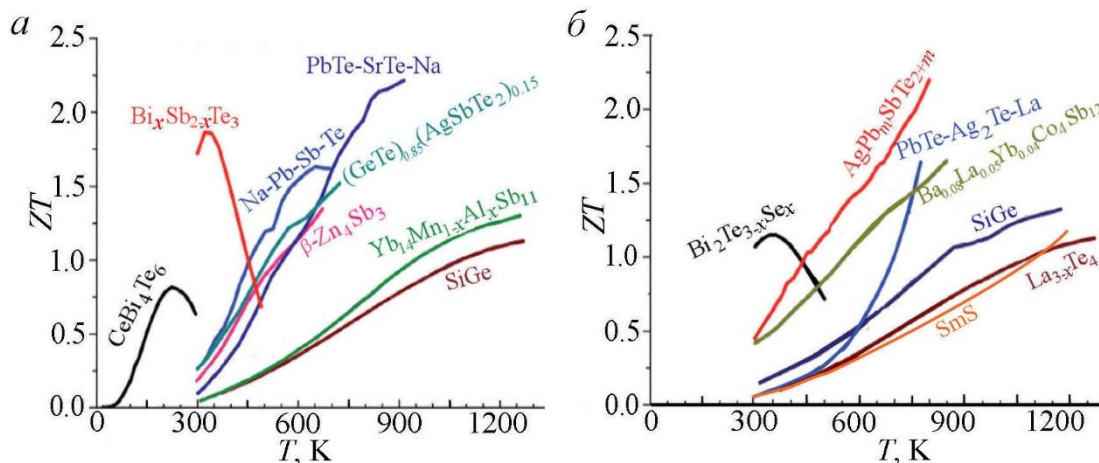


Рис. 3. Температурные зависимости термоэлектрической добротности для ряда соединений: полупроводники p -типа (а), полупроводники n -типа (б).

К ним относятся халькогениды металлов и их композиты, скуттерудиты, клатраты, фазы Цинтля, некоторые оксиды, органические полупроводники и другие соединения. Полученные результаты исследований новых термоэлектрических материалов наряду с необходимостью повышения эффективности утилизации рассеиваемого (теряемого) тепла стимулировали интерес к изготовлению ТЭ с высокой добротностью ZT [27]. Однако создание термоэлектрических устройств (ТЭУ) сопровождается сложностями, связанными с получением высоконадежных электрических и тепловых проводников и контактов. Тем не менее предпринимались серьезные попытки изготовить ТЭУ, которые могут работать в различных температурных интервалах.

Для повышения эффективности ТЭУ необходимо достигнуть больших величин коэффициента Зеебека (высокое выходное напряжение), повышенной электропроводности и низкой теплопроводности материалов (поддержание большого градиента температуры) [8]. К сожалению, из-за взаимозависимости этих параметров и их «противодействия» друг другу существует проблема получения материала с оптимальными величинами добротности ZT . Кроме того, выбор контактных материалов между термоэлементами играет очень важную роль в извлечении максимальной выходной мощности из ТЭ [4]. Таким образом, разработка эффективного термоэлектрического устройства является комплексной фундаментальной проблемой и требует соблюдения трех основных положений [5]:

- получение термоэлементов p - и n -типа с высоким ZT в рабочем температурном диапазоне;
- низкое удельное сопротивление контактов на границе металл–термоэлемент;
- минимальная теплопередача через термоэлементы наряду с предотвращением шунтирования рабочего объема ТЭ каналами повышенной передачи тепла между горячей и холодной зонами.

Другим не менее важным требованием для достижения большой эффективности ТЭ является высокое и приблизительно одинаковое значение добротности ZT термоэлементов p - и n -типа при рабочих температурах. На рис. 4 показаны рассчитанные по уравнению (2) величины эффективности ТЭ материалов в зависимости от разности температур между горячим и холодным концами (при температуре холодного конца 300К) для материалов с разными значениями ZT .

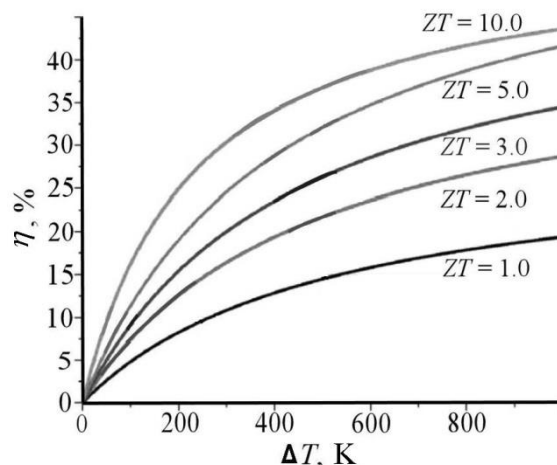


Рис. 4. Зависимости эффективности термоэлектрических материалов от разности температур между горячим и холодным концами (температура холодного конца 300К) для материалов с указанными значениями параметра ZT .

Теоретически для материала с $ZT = 3$ может быть достигнута эффективность преобразования около 25% при $T = 500\text{K}$, что сопоставимо с обычными электромеханическими генераторами [28]. Однако на практике осуществить подобное не удастся. Из рисунка 3 видно, что наибольшие значения ZT большинства изученных материалов находятся в диапазоне 0.8–1.5 [29]. Все традиционные термоэлектрические материалы могут быть охарактеризованы в зависимости от максимальной величины ZT и термической стойкости в разных рабочих температурных диапазонах, например [26]:

- а) материалы для низкотемпературного интервала ($< 523\text{K}$): Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 ;
- б) материалы для среднего диапазона температур (523–923К): PbTe и TAGS;
- в) материалы, используемые в высокотемпературных интервалах ($> 923\text{K}$): сплавы на основе твердых растворов $\text{Si}_n\text{Ge}_{1-n}$.

За последние несколько лет получены новые материалы: PbTe-SrTe и скуттерудиты, твердые растворы Si-Ge , фазы Цинтля ($\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$), PbTe-SrTe , $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$ и другие материалы с высокими значениями термоэлектрической добротности. Вместе с тем их термическая и химическая стабильность остается не на должном уровне, например, соединение PbTe начинает сублимировать при 773К [30,31]. Обычно наибольшие значения параметра ZT

используются для удобства оценки эффективности материала, однако это не гарантирует высокую эффективность уже готового термоэлектрического устройства.

Согласно уравнению (2), для достижения высокой эффективности необходимо, чтобы ТЭ изготавливали из материалов с высоким ZT и использовали их при больших температурных градиентах. В этом отношении высокотемпературные соединения с лантаноидами в качестве катионов должны быть перспективными. Поскольку величина ZT зависит от температуры, нежелательно применять один и тот же материал по всей длине ТЭ с градиентом температуры. Одним из способов решить эту проблему является использование сегментированных ТЭ с наибольшими значениями параметра ZT для каждого отдельного участка температуры между горячим и холодным концами. Каждый такой участок представлен индивидуальным материалом, работающим в своем оптимальном температурном диапазоне. Однако, когда два материала совмещаются в ТЭ элементах с большим температурным градиентом, важна их термоэлектрическая совместимость друг с другом. Это требование связано с необходимостью устранения потерь тепловой энергии и электрического заряда в термоэлектрическом устройстве. Коэффициент совместимости ($s_{TЭ}$) термоэлектрических материалов может быть вычислен по формуле [32,33]:

$$s_{TЭ} = [(1+ZT)^{1/2} - 1] / S \cdot T. \quad (3)$$

Если коэффициент $s_{TЭ}$ для двух материалов отличается более чем в 2 раза, не все сегменты термоэлемента будут работать с максимальной эффективностью, и в результате общий КПД будет существенно меньше, чем прогнозируемый по сумме $s_{TЭ}$ отдельных материалов. Примеры коэффициентов совместимости для различных материалов p - и n -типа представлены на рис. 5.

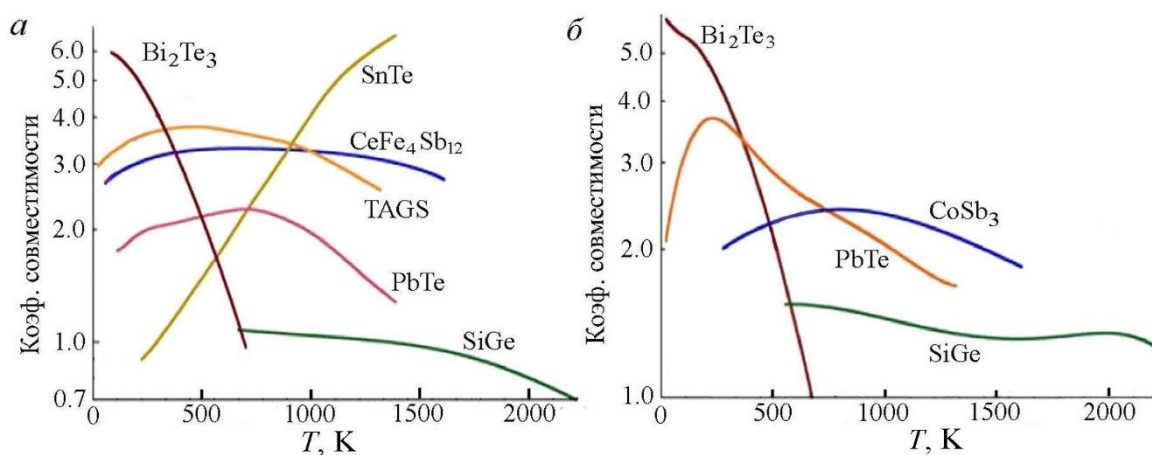


Рис. 5. Зависимости коэффициента совместимости ($s_{TЭ}$) термоэлектрических материалов от температуры: соединения с проводимостью p -типа (а), соединения с проводимостью n -типа (б).

Из рис. 5 можно видеть, что, например, соединения $SnTe$ и TAGS обладают оптимальным коэффициентом совместимости при $T = 873K$, другими словами, в диапазоне средних температур материалы на основе этих двух соединений имеют наибольшую эффективность,

что было успешно использовано в некоторых космических экспедициях NASA [26]. Важно отметить, что конверсия солнечной энергии в космосе и тепловой энергии радиационного распада в электричество с помощью полупроводниковых преобразователей не всегда возможна, так как под влиянием радиации, например, кремниевые батареи деградируют. Вместе с тем некоторые термоэлектрические материалы могут даже повышать эффективность из-за увеличения радиационной дефектности твердого тела. Таким образом, для получения материалов с наибольшим параметром ZT в разных температурных диапазонах необходимо разумно выбирать конкретные соединения для создания эффективного термоэлектрического устройства. В связи с этим исследование новых альтернативных ТЭ материалов становится необходимым для создания комплексных эффективных ТЭ устройств.

1.2. Современное состояние исследований в области создания эффективных термоэлектрических материалов

В настоящее время в области термоэлектричества ведется активный поиск новых и усовершенствование уже известных термоэлектрических материалов, вызванные последними техническими достижениями и надеждой, что в ближайшем будущем термоэлектрические устройства смогут выиграть конкуренцию по эффективности и стоимости у традиционных электромеханических преобразователей энергии. Поскольку величина коэффициента Зеебека обычно резко снижается с увеличением концентрации носителей тока, поиск высокоэффективных термоэлектрических материалов был традиционно сфокусирован на полупроводниковых материалах, имеющих большие значения параметра S . Дальнейшее увеличение параметра ZT при фиксированной величине S возможно или при увеличении подвижности носителей тока (μ), но при этом увеличивается перенос тепла потоком зарядов, или при уменьшении решеточной теплопроводности ($\kappa_{реш}$). К сожалению, после построения основ теории термоэлектричества [34] и последовавшего за этим бурного прогресса в эффективности соответствующих устройств в конце 50-х годов прошлого столетия, дальнейшие поиски эффективных полупроводниковых термоэлектрических материалов позволили увеличить ZT лишь на $\sim 50\%$ за последующие 50 лет [35]. В настоящее время термоэлектрические материалы, часто используемые в технической практике, обладают параметром $ZT \sim 1$, и его необходимо увеличить еще в 2–3 раза (до $ZT = 2–3$) для того, чтобы эффективность термоэлектрических устройств сравнялась с таковой для традиционных электромеханических систем. Обычно одним из основных путей к получению высоких значений ZT является уменьшение решеточного вклада в теплопроводность [36]. Этого добивались, в частности, путем эпитаксиального роста сверхрешеток, которые сильно рассеивали фононы, сохраняя высокое значение электропроводности. Рекордные значения

$ZT = 2.4$ были получены именно таким путем на сверхрешетке $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$. Однако технологически подобные устройства необычайно дороги. Подобного эффекта селективного подавления фононной проводимости удавалось добиться также специальным структурным дизайном некоторых химических соединений, как было продемонстрировано для скуттерудитов или соединения $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ [37]. Альтернативный подход к дизайну эффективных термоэлектрических материалов возник после открытия неожиданно больших значений термоЭДС ($S \sim 100$ мкВ/К) в кобальтате натрия $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ [38,39], который в соответствии с характером температурной зависимости имеет металлический тип проводимости с концентрацией носителей заряда, на порядки превышающей таковые в традиционных полупроводниковых термоэлектрических материалах. Вскоре после $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ большие значения термоЭДС были обнаружены в других оксидах переходных металлов с металлическим типом проводимости, таких как несоразмерные слоистые соединения кобальтатов $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, демонстрирующих значения $S = 137$ мкВ/К при комнатной температуре и свыше 200 мкВ/К при $T = 973\text{K}$ [40], а также в титанатах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ с $S > 300$ мкВ/К [41,42] и халькогенидах $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Te}_2$ [43]. Неожиданно большие значения термоЭДС в соединениях с металлическим типом проводимости были объяснены В. Кошибаи с соавторами [44], предположившими, что перспективные для термоэлектрических применений материалы должны удовлетворять определенным условиям по вырожденности электронных состояний, участвующих в проводимости. Если эти условия выполняются, соединение с металлическим типом проводимости может иметь одновременно и большой коэффициент Зеебека и большие значения электропроводности (σ), обеспечивая таким образом высокие значения термоэлектрической эффективности ZT . Успешность предложенной В. Кошибаи с коллегами стратегии была недавно блестяще продемонстрирована открытием больших значений термоЭДС, превышающих 300 мкВ/К, в образцах слоистого селенида олова SnSe , допированного натрием [45]. Благодаря своей очень низкой теплопроводности и достаточной электропроводности, допированный натрием SnSe (p -тип проводимости) способен обеспечить большое значение фактора мощности (S^2/ρ) и, соответственно, высокие значения ZT , превышающие величину 2. Вместе с тем необходимо принять во внимание довольно низкую температуру плавления моноселенида олова ($T_{\text{пл}} = 1133\text{--}1153\text{K}$) [46]. Если учесть эффекты разрыхления структуры и повышения диффузии с испарением легколетучих элементов при температуре Таммана ($T_{\text{Таммана}} \approx 0.5 \cdot T_{\text{пл}}$), то соединение SnSe имеет практический предел использования в приборостроении около 673К. Таким образом, с учетом эффектов предплавления этот материал можно отнести к эффективным термоэлектрикам средней области температур. В этом отношении, например, сульфиды РЗЭ имеют явное преимущество для высокотемпературных областей до 1273К. Известен термоэлектрик на

основе моносulfида SmS, который представляет интерес как эффективный высокотемпературный термоэлектрик. Исследованием этого материала успешно занимаются в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург) [25]. Пока сложно однозначно утверждать, какой из подходов окажется более успешным для создания эффективных термоэлектрических материалов: попытки уменьшить теплопроводность материалов или усилия по увеличению их электропроводности. По-видимому, наиболее эффективным было бы объединение обоих подходов, как это было сделано, например, для образцов PbS, допированных натрием и введением наноструктурированных включений SrS и CaS [47]. С точки зрения химического дизайна, перспективным подходом представляется синтез соединений со слоистыми сверхструктурами, где часть слоев обеспечивает высокую электропроводность, а другая увеличивает рассеяние фононов, уменьшая суммарную теплопроводность, как, например, в соединениях $(\text{SnS})_x(\text{TiS}_2)_y$ [48–50].

Развернувшийся поиск эффективных термоэлектрических материалов и уже достигнутые значения $ZT \sim 2$ для среднетемпературных областей их эксплуатации не оставляют сомнений в том, что уже в ближайшее время термоэлектрические устройства будут доведены до уровня эффективности, конкурентоспособного с электромеханическими устройствами, что позволит расширить их использование в разнообразных областях, связанных с энергетикой.

Несмотря на наметившийся прогресс в повышении добротности термоэлектрических материалов, необходимо отметить, что известный на сегодня ряд термоэлектриков практически не приемлем при температурах выше 923К из-за ограниченной химической устойчивости и в основном ограничен полупроводниками электронного типа проводимости (*n*-типа, см. рис. 1, 2). Однако в реальном приборостроении термоэлектрические устройства изготавливаются из полупроводниковых элементов *p*- и *n*-типа. Используемые сплавы термоэлектрических материалов *n*-типа на основе твердого раствора кремний-германия являются фактически безальтернативными материалами на сегодняшний день. С другой стороны, они требуют использования стратегических материалов микроэлектроники – кремния и германия. В связи с этим необходимо вести поиск новых высокотемпературных термоэлектрических материалов с повышенной величиной добротности. Сульфиды РЗЭ со структурой типа Th_3P_4 , а также твердые растворы на их основе по термостойкости являются конкурентами твердых растворов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. Например, в работе [51] показано, что термохимическая стойкость полупроводниковых сульфидов РЗЭ простирается до температур 1873К в инертной атмосфере. Это в свою очередь представляет обнадеживающие перспективы значительного повышения КПД теплопреобразователей согласно уравнению (2).

Наиболее близкий подход к развитию теоретических представлений о взаимосвязи электрофизических и теплофизических параметров термоэлектрических материалов

с электронными и структурными особенностями металлов, полупроводников и диэлектриков представлен в работах [52,53]. Однако автор остановился на анализе взаимосвязей электрофизических параметров и электронных состояний исследуемых сплавов и соединений, а также их влияния на величины ZT . Роль реальной структуры материалов не была рассмотрена. В работе подробно рассмотрены возможности и халькогенидов РЗЭ, однако в этом случае из показателей реальной структуры материалов была привлечена к рассмотрению только стехиометрия индивидуальных полуторных сульфидов составов $\text{Ln}_{3-x}[\text{V}_{\text{Ln},x}]\text{S}_4\text{e}^{-1-3x}$, где $[\text{V}_{\text{Ln}}]$ катионная вакансия (далее используется краткая запись $\text{Ln}_{3-x}\text{S}_4$ или $\text{LnS}_{1.5-y}$).

В обзоре 2016 г. изучено состояние и перспективы развития термоэлектрических материалов [2], где обозначена необходимость изучения влияния границ кристаллитов и размеров частиц на подвижность носителей заряда. Другие показатели реальной структуры материалов не были приняты во внимание. В работе [8] упоминаются теллуриды РЗЭ с решеткой Th_3P_4 (структурный аналог $\gamma\text{-Gd}_{3-x}\text{S}_4$ и $\gamma\text{-Dy}_{3-x}\text{S}_4$) и их малая решеточная теплопроводность, что связано с рассеянием фононов на вакансионной подрешетке. В ряде работ [14,21,54,55] исследованы термоэлектрические свойства сульфидов Gd, Dy, а также твердых растворов на их основе различных составов в диапазонах средних температур. Работы очень информативны, но в них не изучена детально область повышенных и высоких температур и не уделено внимание исследованию реальной структуры материалов и ее влиянию на величины S , σ , $\kappa_{\text{общ}}$.

Показательна свежая теоретическая работа [56], направленная на оптимизацию парных переменных S , σ , $\kappa_{\text{общ}}$, что должно дать, по мнению авторов, понимание направления их вариации с целью повышения термоэлектрической добротности ZT . Однако нет указаний на то, как это связать с контролируемым изменением реальной структуры материалов.

В качестве альтернативного решения проблемы повышения эффективности термоэлектрических материалов представляется необходимым рассмотреть перспективы достижения более высоких величин ZT с использованием высокотемпературного соединения кубической структуры $\gamma\text{-Gd}_{3-x}\text{S}_4$. Для этого проведем сравнение возможности повышения термоэлектрической добротности указанного сульфида Gd и известного термоэлектрика на основе твердого раствора $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. Представленное уравнение (1) не отражает взаимосвязи ZT с реальной структурой материала, которая непосредственно определяет такие важные физические параметры, как концентрация (n), эффективная масса (m^*) и подвижность (μ) носителей заряда, а также длина свободного пробега фононов ($l_{\text{ф}}$). Очевидно, что эти параметры непосредственно связаны с химическим составом, кристаллической и электронной структурами, а также с реальной структурой материала (точечные дефекты, дислокации, границы кристаллитов и другие типы несовершенств).

Такую взаимосвязь отражает уравнение (4), связывающее ZT с основными физическими параметрами термоэлектрических материалов,

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{\kappa_{\text{общ}}} = \frac{\left(\frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m^* \cdot k_B^2 \cdot T}{3 \cdot e \cdot h^2} \cdot \left(\frac{\pi}{3n}\right)^2 \cdot e \cdot n \cdot \mu \cdot T\right)}{C_p^2 \cdot V_s \cdot l_{\phi} \cdot \rho_H} = \frac{B \cdot m^{*2} \cdot \mu \cdot T^3}{C_p^2 \cdot V_s \cdot l_{\phi} \cdot \rho_H \cdot n^{1/3}}, \quad (4)$$

где m^* – эффективная масса, n – концентрация носителей и μ – подвижность носителей заряда; e – заряд электрона; C_p – теплоемкость; $\kappa_{\text{общ}}$ – общая теплопроводность (для оценочных расчетов принята равной решеточной теплопроводности); V_s – скорость звука; l_{ϕ} – длина свободного пробега фононов в рассматриваемом материале; $\rho_{\text{кер}}$ – плотность керамики; T – температура; B – физическая константа, равная $\left(\frac{64 \cdot \pi^{16/3} \cdot k_B^4}{9 \cdot \sqrt[3]{81} \cdot e \cdot h^4}\right)^{1/2}$.

Необходимо отметить, что в представленном виде уравнение (4) применимо для полупроводниковых материалов. Для соединений с металлической проводимостью концентрация носителей заряда значительно выше, что скажется на уменьшении параметра S по сравнению с полупроводниковыми соединениями. Выбор соединения $\gamma\text{-Gd}_{3-x}\text{S}_4$ для сравнительного анализа будет обоснован ниже в соответствующем разделе. Здесь же необходимо отметить, что для материалов с металлической проводимостью или с металлическим типом проводимости (вырожденные полупроводники, в том числе и соединение $\gamma\text{-Gd}_{3-x}\text{S}_4$) уравнение (4) будут иметь несколько иную форму. В оценочном приближении мы тем не менее воспользуемся более простым уравнением (4).

Проведем сравнительный анализ изменения ZT [57,58], фиксируя все параметры в полученном уравнении и варьируя последовательно один из них, V_s принята постоянной. Из литературы выбраны средние из известных экспериментальных значений величины ZT для систем $\text{Si}_n\text{Ge}_{1-n}$ и $\gamma\text{-Gd}_{3-x}\text{S}_4$ и соответствующие им значения n , μ , m^* , l_{ϕ} , C_p и V_s при $T = 300\text{K}$. Константы B и V_s в первом приближении принимаем равными для обоих материалов и для упрощения расчетов равными 1. Далее проведем анализ нормированной величины добротности $ZT_{\text{ср}}^* = ZT_{\text{ср}}$.

Варьируя величины n , μ , m^* , l_{ϕ} и C_p в разумных пределах $\pm 20\%$ в обе стороны от среднего значения для величин μ , m^* и C_p , и на порядок величины для n и l_{ϕ} получаем по 4 точки для каждой зависимости. Полиномиальные аппроксимации этих зависимостей представлены на рис. 6. Для обоих материалов масштабные единицы параметров μ , m^* , l_{ϕ} , C_p по оси абсцисс (за исключением n) сжаты или растянуты для лучшего представления рисунков. Однако это не влияет на восприятие относительных изменений ZT^* при сравнении эффективности обоих материалов. Как видно, основными значащими параметрами повышения добротности термоэлектрического материала являются n и l_{ϕ} . Если n увеличить на порядок от средней

величины, изменения ZT^* достигнут примерно одного значения для обоих материалов. Уменьшение же параметра l_ϕ от среднего значения (точка пересечения зависимостей) до величины $7 \cdot 10^{-9}$ м существенно больше увеличит параметр ZT^* для $\gamma\text{-Gd}_{3-x}\text{S}_4$.

Если принять во внимание, что увеличение n на порядок существенно снизит коэффициент Зеебека S , то основным перспективным вариантом повышения ZT является уменьшение теплопроводности за счет уменьшения величин l_ϕ , C_p и V_s . Необходимо отметить, что значения ZT^* , полученные подобным образом, не являются реальными количественными величинами, так как алгоритм расчета основан на вариации лишь одного из функционально связанных аргументов n , μ , m^* , l_ϕ , C_p . Основным смыслом этого анализа есть отражение относительных изменений ZT^* .

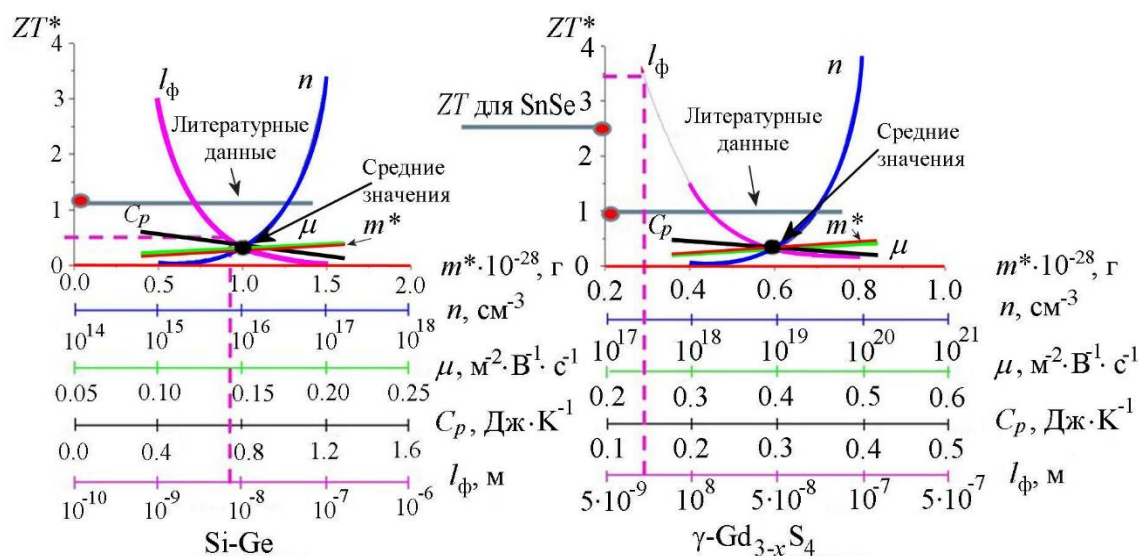


Рис. 6. Функциональные зависимости термоэлектрической добротности ZT^* от концентрации (n), эффективной массы (m^*) и подвижности (μ) носителей заряда, длины свободного пробега фононов (l_ϕ) и теплоемкости (C_p) для твердого раствора $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ и сульфида $\gamma\text{-Gd}_{3-x}\text{S}_4$.

Незначительные уменьшения l_ϕ , которые могут быть вызваны малыми вариациями реальной структуры твердого тела, существенно эффективнее увеличат параметр ZT^* (производная функции $ZT^* = f(l_\phi)$) в идентичных точках l_ϕ для $\gamma\text{-Gd}_{3-x}\text{S}_4$ и $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. Таким образом, вероятно, что уменьшение l_ϕ для $\gamma\text{-Gd}_{3-x}\text{S}_4$ позволит достигнуть величин добротности, близких к максимально полученным на сегодняшний день значениям ZT для $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ и для SnSe, но при значительно более высоких температурах горячего конца термоэлектрического устройства.

Понятно, что корректные количественные взаимоотношения $ZT^* = f(n, \mu, m^*, l_\phi, C_p)$ могут быть получены из конкретных экспериментальных данных по результатам изучения теплофизических и электрофизических параметров для сульфидов РЗЭ и твердых растворов на их основе при температурах до 923К и выше. Тем не менее из рисунка 6 видна меньшая

значимость параметров μ , m^* , C_p в вариациях величин ZT^* , однако, опосредованное их влияние необходимо учитывать, анализируя современные теоретические представления о их взаимосвязи через изменения свойств реальной структуры материала. Представленный алгоритм качественной и количественной оценки влияния параметров n , μ , m^* , l_f , C_p на величину термоэлектрической добротности твердых растворов Si-Ge и сульфидов РЗЭ, вероятно, применен впервые и является полезным инструментом предварительного анализа термоэлектрической эффективности и других материалов, и поэтому требует дальнейшей теоретической доработки.

Дальнейшее исследование физико-химических свойств полупроводниковых сульфидов РЗЭ и твердых растворов на их основе, а также развитие технологии их получения в виде однородных поликристаллических образцов (керамик) значительно расширят их практическое использование в качестве термоэлектрических материалов. В связи с этим представляет интерес провести анализ результатов повышения термоэлектрической добротности путем регулирования реальной структуры материала на примере сульфида гадолиния $\gamma\text{-Gd}_{3-x}\text{S}_4$ и более сложных систем (твердые растворы сульфидов гадолиния и диспрозия, а также несоразмерные слоистые соединения с такими растворами). Рассмотрим далее различные физические эффекты, используемые для повышения величины ZT , и возможности их реализации для полупроводниковых сульфидов.

1.3. Методы повышения термоэлектрической добротности ZT

1.3.1 Увеличение фактора мощности

В этом разделе кратко рассмотрены основные методы повышения фактора мощности, заключающиеся в оптимизации электрон-транспортных свойств материала.

Известно, что для полупроводников коэффициент Зеебека рассчитывается по формуле:

$$S = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m^* \cdot k_B^2 \cdot T}{3 \cdot e \cdot h^2} \cdot \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}, \quad (5)$$

где n – концентрация носителей, m^* – эффективная масса носителей заряда, k_B – константа Больцмана, e – заряд электрона, h – постоянная Планка. Понятно, что увеличение эффективной массы и уменьшение n являются основными факторами повышения параметра S [59]. Регулирование указанных факторов может быть достигнуто изменением зонной электронной структуры за счет легирования матрицы примесями определенных ионов. Успешная модификация зонной структуры продемонстрирована в работе [60], посвященной исследованию материала на основе теллурида свинца (n -тип проводимости), а также в экспериментальных исследованиях различных оксидов и халькогенидов [61–63].

Следующий подход к увеличению коэффициента Зеебека связан с увеличением плотности

энергетических состояний в области уровня Ферми. Принцип основан на создании резонансных уровней в молекулах хозяина, которые могут искажать плотность состояний вблизи уровня Ферми, тем самым внося вклад в увеличение эффективной массы носителей заряда и, следовательно, повышать коэффициент Зеебека и фактор мощности.

Экспериментальное доказательство изменения плотности состояний легирующими катионными добавками было продемонстрировано для образцов PbTe, легированных таллием [64]. Установлено, что такое легирование увеличивает коэффициент Зеебека в 1.7–3.0 раза в широком диапазоне температур. Однако значение ZT таких легированных образцов при 773К оказалось равным 1.5, что незначительно выше соответствующей величины для нелегированного образца.

Использование энергетических барьеров, блокирующих движение электронов с низкой энергией положительно сказывается на повышении значения коэффициента Зеебека [5]. Такие эффекты могут наблюдаться в объемных термоэлектрических материалах с нановключениями и/или наночастицами. Границы раздела зерен действуют как эффективные энергетические фильтры. Однако вполне вероятно, что эти факторы могут существенно снизить подвижность носителей заряда. Таким образом, представленный метод требует разработки определенных типов наноструктур для получения оптимальных величин фактора мощности [65,66] Таким образом, наноструктурированные керамические материалы имеют перспективное агрегатное состояние для решения указанных задач.

В методе модуляционного легирования в матрице термоэлектрических материалов свободные электроны пространственно удалены от возможных донорных ионов. В результате рассеяние на атомах легированной примеси ликвидируется и, следовательно, подвижность носителей заряда увеличивается [67,68]. Таким образом, повышается проводимость материалов и, как следствие, увеличивается значение фактора мощности.

Экспериментальное доказательство модуляционного легирования было продемонстрировано для сплавов кремний-германий состава $Si_{95}Ge_5$, где высоколегированные нанозерна $Si_{70}Ge_{30}P_3$ действуют как источники заряда. В этом исследовании было показано, что зона проводимости в нанозернах расположена выше по энергии по сравнению с матрицей, что облегчает перенос электронов с наночастиц на матрицу. Такой образец демонстрирует увеличение подвижности, поскольку ионизированная примесь содержится в нанозернах. Повышение подвижности приводит к увеличению коэффициента мощности на 20% [67,68].

В этом смысле некогерентные слоистые соединения на основе халькогенидов PЗЭ, например $(LnS)_zNbS_2$ [16] по природе являются аналогом модулировано легированных материалов и могут рассматриваться как перспективный вариант создания эффективных термоэлектриков.

Большинство термоэлектрических материалов это узкозонные полупроводники с разными типами носителей зарядов (электроны и дырки), особенно при высоких температурах. Другими словами, возможен переход электронов из валентной зоны в зону проводимости и наоборот. Благодаря таким переходам образуются электронно-дырочные пары, так называемый биполярный эффект. Недостатком биполярного эффекта является предрасположенность к термическому возбуждению носителей зарядов поперек запрещенной зоны, что приводит к уменьшению коэффициента Зеебека [1]. Одним из способов подавления биполярного эффекта может быть синтез мезомасштабных микроструктур с границами раздела зерен. Как уже было сказано ранее, эти границы создают межфазовый потенциал и, таким образом, рассеивают электроны и дырки по-разному, тем самым снижая биполярный эффект.

Приведенный анализ подходов по увеличению фактора мощности показал, что повысить параметр S можно путем введения легирующих добавок и создания сетки границ раздела кристаллитов, зерен и включений, а это, в свою очередь, непосредственно связано с изменением ближнего и дальнего порядков кристаллической решетки и электронной структуры. Причем некоторые из рассмотренных выше эффектов могут быть реализованы, в том числе и в полупроводниках РЗЭ и твердых растворах на их основе, как будет показано в главе 3.

1.3.2. Уменьшение коэффициента теплопроводности

Альтернативный путь повышения термоэлектрической добротности ZT заключается в минимизации коэффициента теплопроводности таким образом, чтобы электропроводящие свойства материала оставались неизменными. Общая величина коэффициента теплопроводности определяется выражением:

$$\kappa_{\text{общ}} = \kappa_{\text{реш}} + \kappa_{\text{эл}} + \kappa_{\text{оп}} + \kappa_{\text{бп}}, \quad (6)$$

где $\kappa_{\text{реш}}$ – решеточная теплопроводность, $\kappa_{\text{эл}}$ – электронный вклад, $\kappa_{\text{оп}}$ – оптический вклад (если материал не является абсолютно прозрачным или поглощающим), $\kappa_{\text{бп}}$ – биполярный вклад носителей зарядов в теплопроводность. В работе [69] подавление биполярного вклада теплопроводности позволило увеличить термоэлектрическую добротность PbTe за счет образования твердого раствора MgTe с большей величиной ширины запрещенной зоны. В результате для материала состава PbTe–6% MgTe получено значение $ZT = 2$ при 900K (для чистого PbTe $ZT = 1.1$ при 900K, из-за диссоциации соединения при $T \geq 773\text{K}$).

В приведенном уравнении отражены все составляющие общего коэффициента теплопроводности. Электронный вклад в теплопроводность определяется по формуле Видемана–Франца по формуле $\kappa_{\text{эл}} = L_0 \cdot \sigma \cdot T$, где L_0 – число Лоренца [70], σ – электропроводность, а биполярный вклад по выражению $\kappa_{\text{бп}} = 0.75 \cdot L_0 \cdot \sigma \cdot T \cdot \pi^{-2} \cdot (E_g \cdot k_B^{-1} \cdot T^{-1} + 4)$ [71], где E_g – оптическая

ширина запрещенной зоны, T – температура. Как правило, вклады $\kappa_{эл}$, $\kappa_{бп}$ и $\kappa_{оп}$ существенно меньше вклада $\kappa_{реш}$. Однако при высоких температурах величины биполярного вклада и оптическая составляющая могут увеличиваться.

Общая схема реальной структуры материалов, характеризующая связь между морфологией и решеточной теплопроводностью, представлена в литературе (рис. 7) [1,2,72]. Уменьшение решеточной теплопроводности материала может происходить за счет легирования твердых растворов, что приводит к образованию точечных дефектов и образованию дислокаций, деформационных напряжений и морфологических дефектов (включения, поры, двойниковые границы, некогерентные и полуккогерентные границы раздела кристаллитов, зерен, сростков и т.д.).

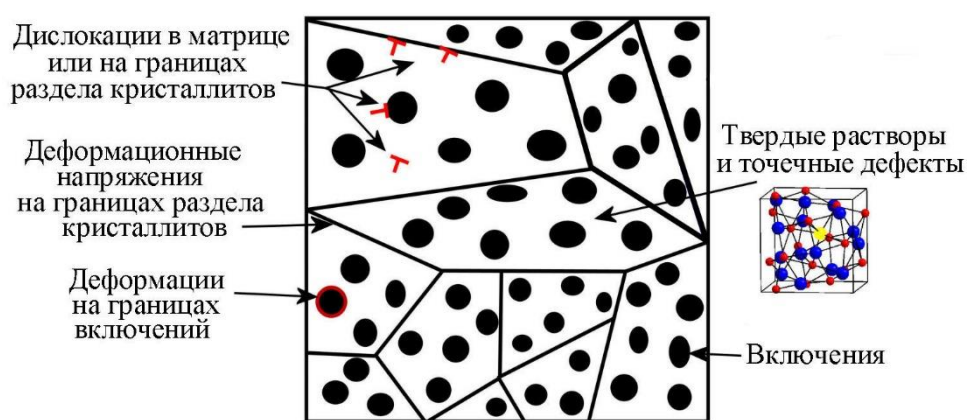


Рис. 7. Схематическое изображение реальной структуры материала.

Каждый из отмеченных типов дефектов может рассеивать фононы разной частоты. Например, в работе [73] продемонстрировано, что точечные дефекты, деформации решетки, дислокации и наночастицы способствуют эффективному рассеянию фононов в образцах состава $\text{PbTe}-3\% \text{BaTe}$. Экспериментальные работы с системой твердых растворов полупроводников гадолия и диспрозия показали, что дополнительную роль рассеивающих центров для соединений $\gamma-(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}[\text{V}_{Ln}]_y\text{S}_4$ могут выполнять ионы диспрозия, рассеивающие фононы без уменьшения электропроводящих свойств соединения [74]. Причем, как видно из рис. 8, в зависимости от состава твердого раствора $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.48}$ величина коэффициента теплопроводности существенно изменяется, и при $x = 0.2$ наблюдается значительное anomalous снижение теплопроводности [14]. Здесь и далее соединения типа $\gamma-(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}[\text{V}_{Ln,n}]\text{S}_4$, где нет смысловой необходимости, для краткости будем обозначать как принятое эквивалентное написание в виде нестехиометрических полупроводников $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.5-y}$.

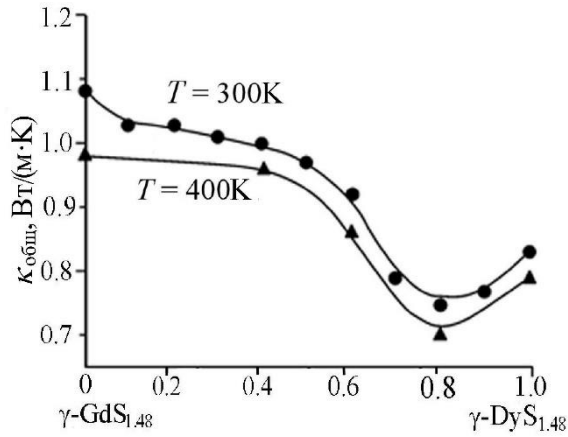


Рис. 8. Зависимости общего коэффициента теплопроводности от состава твердого раствора $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.48}$ при $T = 300\text{K}$ и 400K .

Однако природа этой аномалии теплопроводности рассматриваемых твердых растворов в настоящее время не установлена и требует детального изучения. Именно этот эффект аномального понижения теплопроводности, наряду с другими фактами, отмеченными ранее, лег в основу выбора материала в настоящей работе как объекта оптимизации его реальной структуры с целью повышения его термоэлектрической добротности. Тем более что на керамических материалах, рассматриваемых твердых растворов, детальных исследований указанных взаимосвязей, к тому же для повышенных температур эксплуатации, не проводилось.

Величина решеточного вклада в теплопроводность материала определяется конкретным типом фононов. Все фононы принято классифицировать по собственным длинам волн (частоте ω). В связи с этим, в литературе рассматривается принцип, основанный на оценке вклада различных типов дефектов в релаксацию фононов. Хотя такой подход имеет свои ограничения, он, по крайней мере, позволяет провести анализ масштаба и степени воздействия дефектов на рассеяние фононов. Влияние релаксации фононов на теплопроводность решетки может быть выражено с использованием уравнения по модели Дж. Каллавэя [75]:

$$\kappa_{\text{реш}} = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B \cdot T}{h} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_c(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (7)$$

где k_B – константа Больцмана, θ_D – температура Дебая, h – постоянная Планка, T – температура, v – средняя скорость фононных групп, $x = h \cdot \omega / k_B \cdot T$ и τ_c – время релаксации. При определенной частоте фононов время релаксации может коррелировать с их рассеянием на конкретных типах микроструктурных дефектов, таких как точечные дефекты, дислокации, некогерентные и полуккогерентные границы раздела, несовершенные кристаллические решетки, наноразмерные зерна и т.д. В соответствии с этим вводятся следующие типы фонон-фононных взаимодействий:

$$\tau_c^{-1} = \tau_{\text{пп}}^{-1} + \tau_{\text{н}}^{-1} + \tau_{\text{гр}}^{-1} + \tau_{\text{нч}}^{-1} + \tau_{\text{д}}^{-1} + \tau_{\text{напр}}^{-1} + \tau_{\text{тд}}^{-1} + \tau_{\text{нес}}^{-1}, \quad (8)$$

где $\tau_{\text{пп}}^{-1}$, $\tau_{\text{н}}^{-1}$, $\tau_{\text{гр}}^{-1}$, $\tau_{\text{нч}}^{-1}$, $\tau_{\text{д}}^{-1}$, $\tau_{\text{напр}}^{-1}$, $\tau_{\text{тд}}^{-1}$, $\tau_{\text{нес}}^{-1}$ – времена релаксации, относящиеся к рассеянию при процессах переброса на границах раздела, наночастицах, дислокациях, напряжениях, точечных дефектах и несоответствиях решетках соответственно [76–81].

Таким образом, основная задача заключается в количественном анализе влияния разных типов дефектов на рассеяние фононов и, как следствие, в достижении уменьшения теплопроводности материала. Рассмотрим возможные механизмы рассеяния фононов в поликристаллических материалах.

1. Рассеяние фононов в масштабах элементарной ячейки.

В любом материале фононы как переносчики тепла характеризуются широкими спектрами длин волн и величинами свободного пробега ($l_{\text{ф}}$). Например, фононы с наименьшим значением длины свободного пробега рассеиваются точечными дефектами (вакансии, междоузлия, примеси замещения и центры деформаций решетки – смещенные из узлов решетки атомы или ионы). Такой тип дефектов образуется в одной из позиций атома или вокруг него и существенно не распространяется в пределах пространства решетки [82,83]. Учитывая, что большинство термоэлектриков легированы примесями и содержат равновесное число дефектов, механизм рассеяния фононов на узлах и дефектах решетки присутствует в большинстве материалов.

Использование сложных кристаллических структур (типа слоистых мисфитов $(\text{LaS})_{1.140}\text{NbS}_2$) приводит к понижению коэффициента теплопроводности на полукогерентных границах слоев $[\text{LaS}]$ и $[\text{NbS}_2]$, но к повышению электропроводности материала в слоях $[\text{NbS}_2]$ из-за повышенной заселенности уровней в зоне проводимости или валентной зоне носителями заряда [8]. Эта широко известная концепция, предложенная автором работы [84], носит название системы, содержащей электронный кристалл и фононное стекло (**PGEC**). Концепция является основой многих исследований термоэлектрических материалов.

2. Рассеяние фононов на дефектах нанометровых масштабов.

В работах [85,86] показано, что средневолновые фононы интенсивнее всего рассеиваются нановключениями. Материалы, содержащие в основной матрице нановключения, демонстрируют значительное уменьшение коэффициента теплопроводности. Конечно, эффективность снижения этого параметра напрямую зависит от типа границ между двумя фазами. На рисунке 9 схематически изображены три типа границ: когерентные, создающие деформационные центры; некогерентные (минимальное взаимодействие между фазами, с малой концентрацией деформационных центров) и полукогерентные, формирующие дислокации и деформационные центры, распространяющиеся на несколько сеток перпендикулярно границе.

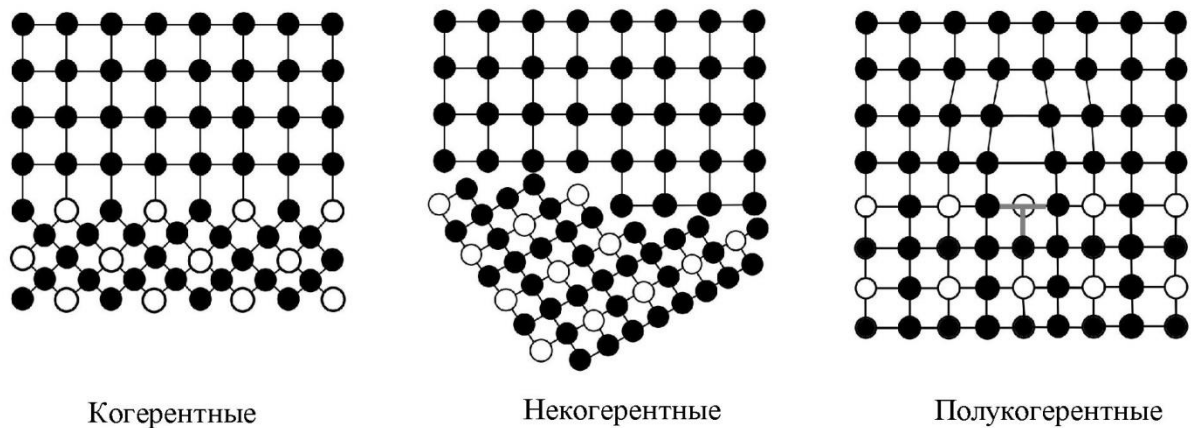


Рис. 9. Типы границ между кристаллическими решетками.

Три типа границ формируются различными электронными конфигурациями атомов или ионов и определяют механизмы релаксации фононов. Рассеяние фононов на наночастицах аналогично принципу электромагнитного рассеяния на наночастицах, которое описывается теорией Г. Ми [87]

В общем случае контроль образования наночастиц в объемных материалах связан с регулированием наноструктуры и микроструктуры. Такой подход продемонстрирован в системах с PbTe с использованием различных методов образования сосуществующих фаз: осаждение [37], зарождение и рост ядер [88], спинодальный распад [89] и эвтектика [90].

Основная матрица вещества и второстепенная фаза должны быть разумно выбраны с учетом их стабильности и совместимости. Этот классический металлургический подход требует глубокого понимания и изучения фазовых диаграмм. К сожалению, подробные фазовые диаграммы для многих объемных термоэлектрических систем недоступны, что является одним из основных ограничений дальнейшего прогресса в этой области.

Возникающие напряжения в материале, в том числе при пластичной и упругой деформациях, оцениваются как относительное смещение атомов или ионов от эталонной конфигурации. Когерентные границы представляют собой упругие деформации по плоскостям раздела, в то время как полукогерентные – пластичные и упругие деформации с участием дислокаций. Оба типа деформаций могут в значительной степени влиять на фононное рассеяние, что обсуждается в работах [77,79].

Чтобы достигнуть наименьших величин теплопроводности, необходимо рассеивать все фононные моды. Это может быть достигнуто путем введения в матрицу всех типов дефектов: точечные дефекты, наноразмерные включения, границы зерен, мезомасштабные структуры (см. рис. 7). Например, для соединений кремния или теллурида свинца около 20% решеточного вклада в теплопроводность относят к фононным модам с длиной свободного пробега в интервале 0.1–1.0 мм (длинноволновые) [2]. В этом случае уже принимают участие

мезомасштабные структуры. Необходимо отметить, что внедрение всех типов дефектов в один образец может как существенно уменьшить коэффициент теплопроводности материала, так и снизить величину фактора мощности вследствие уменьшения подвижности носителей заряда. Это требует достижения оптимальных концентраций различных дефектов.

Рассмотренные типы дефектов кристаллической структуры выявлены в керамических полупроводниках РЗЭ и, как выяснилось, поддаются препаративному контролю. Это является дополнительным стимулом к системному исследованию механизмов термоэлектрической конверсии в материалах на основе сульфидов РЗЭ.

1.3.3. Связь ZT с реальной структурой материала

Изучение природы влияния реальной структуры объектов исследования на параметры n , μ , m^* , l_c (длина свободного пробега носителей заряда), l_ϕ и, следовательно, на величины S , σ , $\kappa_{\text{общ}}$ предусматривает решение вопросов синтеза соединений и их детальной химической, структурной, микроструктурной и мезоструктурной характеристики. Под реальной структурой поликристаллического материала (в данном случае керамики) понимаются следующие показатели материала: параметры решетки, концентрация вакансий (нестехиометрия по катиону или аниону), плотность дислокаций, уровень контролируемых и неконтролируемых примесей, морфология границ кристаллитов и их удельная плотность на единицу объема, а также величины деформаций решетки – состояние и нарушение ближнего порядка решетки или первой координационной сферы катионов.

Характеризация реальной структуры объектов исследования данной диссертационной работы будет проведена набором необходимых методик с использованием физико-химических методов и приборов. Например, по результатам метода РФА будет проведена обработка дифрактограмм с вычислением параметров элементарной ячейки a (для кубических решеток), размеров кристаллитов и их деформаций по известным моделям: $D = 0.9 \cdot \lambda / \beta \cos \theta$ – уравнение Вульфа–Шеррера, где D – область когерентного рассеяния кристаллитов ($\text{ОКР}_{\text{экс}}$), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина на полувысоте рефлекса дифрактограммы, θ – угол дифракции и уравнение Холла–Вильямсона: $\beta \cos \theta / \lambda = 1/D + \varepsilon \sin \theta / \lambda$, где ε – вклад деформаций, а также с использованием соотношений $\rho_{\text{рен}} = 16 \cdot M / N_A \cdot a^3$, где $\rho_{\text{рен}}$ – рентгеновская плотность, M – молекулярная масса, N_A – число Авогадро, $\delta = 1/D^2$, $\varepsilon = \beta \cos \theta / 4$, где δ – плотность дислокаций [91–93].

Удельная площадь поверхности кристаллитов ($S_{\text{уд}}$) их морфология (по данным СЭМ и ПЭМ) и плотность (величина, отражаемая пикнометрической плотностью $\rho_{\text{пик}}$ или плотностью керамики $\rho_{\text{кер}}$) образцов, рентгеновская плотность ($\rho_{\text{рен}}$), степень и природа деформаций решетки (ε), плотность дислокаций (δ), размер кристаллитов ($D_{\text{кр}}$), концентрация структурно-

равновесных вакансий и удельное количество деформационных центров (N_C , N_V на см^3) позволят описать природу рассеяния фононов и носителей зарядов. Таким образом, отмеченные параметры: a , $D_{\text{кр}}$, D , $S_{\text{уд}}$, $\rho_{\text{рен}}$, $\rho_{\text{пик}}$, β , ε , δ , N_V , N_C являются показателями реальной структуры твердого тела.

Связь изменений параметров n , μ , m^* , l_{ϕ} с показателями реальной структуры будет рассмотрена в рамках известных моделей физики твердого состояния. В конечном счете комплекс этих результатов даст обоснование физико-химической связи термоэлектрических характеристик ZT , S , σ (ρ), $\kappa_{\text{общ}}$ с реальной структурой материала. Именно подобные результаты являются для материаловедов физико-химической основой разработки и создания эффективных функциональных материалов в любом конкретном случае.

1.4. Объекты исследования: структура, свойства, применение

1.4.1. Сульфиды РЗЭ и твердые растворы на их основе

Выше было отмечено, что полупроводниковые сульфиды РЗЭ имеют функциональные характеристики, перспективные для создания термоэлектрических устройств, так как материалы на их основе являются химически и агрегатно устойчивыми при высоких температурах и таким образом могут обеспечить конверсию тепла в электричество с высоким КПД (см. уравнение (2)). Поэтому основными объектами представленной диссертационной работы являются сульфиды РЗЭ и твердые растворы на их основе.

Существует ряд сульфидов РЗЭ разной стехиометрии: LnS , Ln_2S_3 , Ln_3S_4 , Ln_5S_7 , Ln_4S_7 , LnS_2 . Вместе с тем известно, что халькогениды РЗЭ представлены фазами переменного состава [94–96], использование которых позволит достигнуть оптимальной термоэлектрической эффективности. На рисунке 10 представлена известная диаграмма состояния бинарной системы Gd-S .

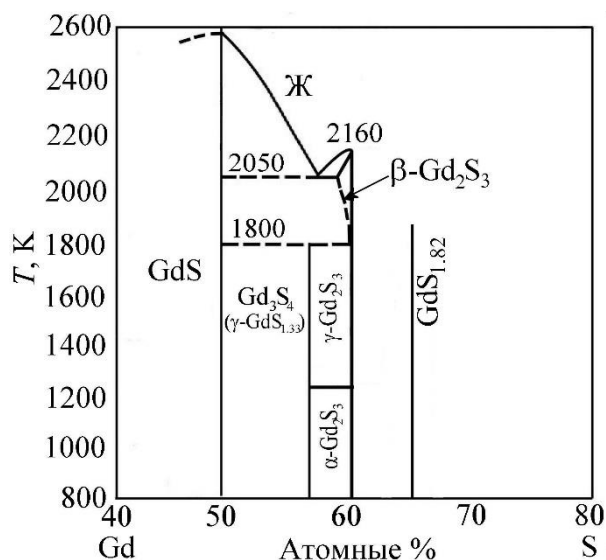


Рис. 10. Диаграмма состояния системы Gd–S.

Изучение фазовых равновесий системы Gd–S подробно представлено в работах [97–99]. Рентгенографическими методами были обнаружены моносульфид GdS, полисульфид GdS₂ и полупорные сульфиды Gd₂S₃ (α- и γ-модификаций). Для сульфида гадолиния кубической γ-модификации существует область гомогенности (область твердых растворов) Gd₂S₃–Gd₃S₄ с варьируемой по концентрации вакансионной системой при сохранении кристаллической структуры типа Th₃P₄, которую корректно представить как Gd_{2.67}[V_{Gd0.33}]₄–Gd₃S₄, где [V_{Gd}] – вакансии в катионной подрешетке [100]. Температуру плавления γ-Gd₂S₃ принимают равной ≈2300К [51]. Представленная диаграмма состояния Gd–S в некоторых областях (равновесие твердое–жидкое–пар для составов с высоким содержанием гадолиния и серы) является гипотетической и нуждается в дальнейшем изучении. Получение материалов с заданными свойствами требует комплексного исследования оптимального состава исходной шихты, условий синтеза, структуры, примесного и химического составов полученных соединений с последующей характеристикой их физико-химических свойств и изучением функциональных свойств.

Термообработка полупорного сульфида γ-GdS_{1.5-γ} при определенных давлениях паров серы и температурах (рис. 11) характеризуется стремлением системы к установлению равновесной концентрации вакансионных дефектов в катионной подрешетке [101].

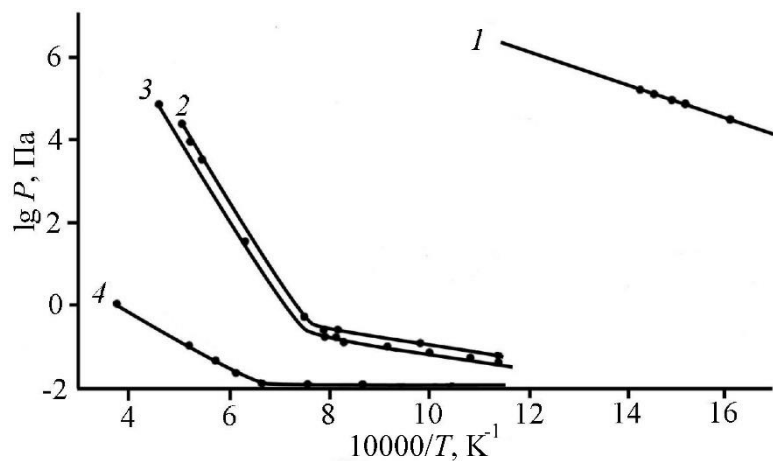


Рис. 11. Участок P - T диаграммы системы Gd-S в области составов 50–60 ат.% S:

1 – сера, 2 – γ -Gd₂S₃, 3 – α -Gd₂S₃, 4 – GdS.

Состав соединений гадолиния определяется условиями, соответствующими фазовой диаграмме (см. рис. 10), и кинетикой протекания процессов синтеза. Таким образом, задавая условия проведения процесса формирования продукта, можно получать сульфиды гадолиния и других РЗЭ различного состава и, соответственно, с различными термоэлектрическими свойствами.

Принцип образования химической связи в соединениях, а также физические свойства сульфидов РЗЭ в большинстве случаев определяются характером заполнения электронами f -оболочки [102,103]. Периодичность изменения свойств сульфидов по мере заполнения f -орбиталей РЗЭ является закономерностью общего характера и свойственна всем соединениям редких земель [104,105]. Энергетически устойчивой электронной конфигурацией по мере заполнения f -оболочки является конфигурация f^7 . Для второй половины ряда лантаноидов, f -оболочка достраивается до конфигурации f^{14} , что отражается на структуре и физических свойствах соответствующих сульфидов РЗЭ.

Структуры сульфидов РЗЭ определяются стехиометрией состава, радиусом катиона и строением электронных оболочек редких земель. Разнообразие электронной структуры в ряду лантаноидов позволяет создавать разные функциональные материалы на их основе, в частности сульфидов РЗЭ, для полупроводниковых, электрооптических, лазерных и пьезоэлектрических устройств [95,106,107].

Все сульфиды РЗЭ подразделяются на два класса соединений с точки зрения электрофизических свойств: полупроводники и металлы. К первому классу в основном относятся полупроводниковые сульфиды, демонстрирующие полупроводниковые характеристики, а ко второму – моносульфиды, обладающие большой электропроводимостью металлического типа [54,74,94,108]. Благодаря термической устойчивости и возможности получения оптимальных термоэлектрических характеристик в ряду твердых растворов

$\gamma\text{-(Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_3\text{S}_4) \equiv \text{Ln}_{3-x}[\text{V}_{\text{Ln},x}]\text{S}_4$ с развитой равновесной вакансионной системой эти сульфиды являются наиболее перспективными термоэлектрическими материалами по сравнению с моносульфидами РЗЭ [17,55,109]. К явным преимуществам полупрозрачных сульфидов относятся меньшие значения общего коэффициента теплопроводности [110,111] и большие величины коэффициента Зеебека [100]. Необходимо еще раз отметить, что ранее полученные результаты по аномальному понижению теплопроводности твердых растворов $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.48}$ при $x = 0.2$ и $T = 300\text{--}400\text{K}$ (см. рис. 8), как одной из основных характеристик повышения термоэлектрической добротности материала ZT , явились первопричиной постановки задачи детального изучения природы этой аномалии в интервале высоких температур до 770К.

Как показано выше, теплопроводность зависит в основном от реальной структуры материала, поэтому логично было осуществить детальное изучение аномальных изменений теплопроводности в зависимости от состава твердых растворов, в рамках более глубокого анализа реальной структуры материала. Как следствие, представляется что, изменяя реальную структуру материала, можно оптимизировать величину термоэлектрической добротности ZT . Например, изменение концентрации вакансий и состава твердого раствора позволяет менять концентрацию носителей заряда, длину свободного пробега фононов, а также электропроводящие и теплофизические свойства материала. Таким образом, изучение реальной структуры материалов на основе полупрозрачных сульфидов РЗЭ является важным этапом исследования для понимания путей оптимизации термоэлектрических характеристик и для любых других термоэлектрических материалов.

Элементарная ячейка сульфида $\gamma\text{-GdS}_{1.5-y}$ с кубической решеткой типа Th_3P_4 (рис. 12) содержит 12 катионных и 16 анионных позиций [54].

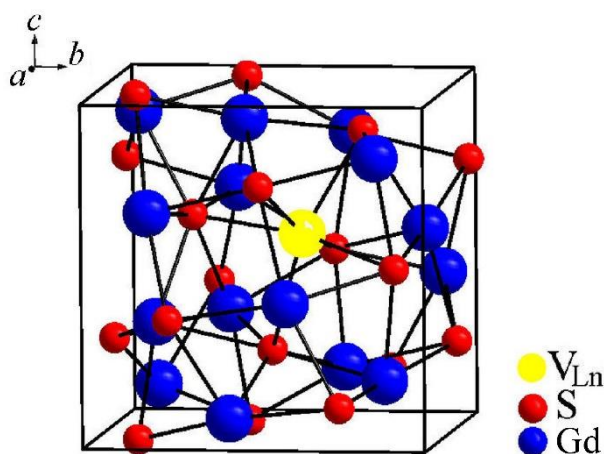


Рис. 12. Элементарная ячейка соединения $\gamma\text{-GdS}_{1.5-y}$ – структурный тип Th_3P_4 .

В стехиометричном полупрозрачном сульфиде состава Ln_2S_3 редкоземельные атомы занимают 32/3 катионных позиций из 12 доступных [55,74,109], образуя структурно-равновесную катионную подсистему. Формирование твердых растворов сульфидов, например

$\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.48}$, с кубической решеткой Th_3P_4 позволяет деформировать решетку и таким образом уменьшать длину свободного пробега фононов, и, следовательно, снижать теплопроводность материала. Большинство известных работ [74,112,113] посвящено изучению термоэлектрических свойств сульфидов индивидуальных РЗЭ составов $\gamma\text{-LnS}_{1.5-y}$ в интервале температур 300–973К. Для твердых растворов, за исключением некоторых составов [54,55,109], подобные исследования проводились лишь при комнатных и близких к ним температурах [14].

Как следует из вышеописанного, основными требованиями к созданию эффективных термоэлектрических материалов являются:

- синтез веществ с максимальным нарушением реальной структуры материала различной масштабности, вплоть до искажения ближнего порядка решетки для максимального понижения теплопроводности, при умеренной электропроводности на уровне вырожденных полупроводников с большой шириной запрещенной зоны;

- обеспечение однородного распределения этих нарушений (гомогенных на молекулярном уровне) по всему образцу для предотвращения шунтирования теплоперноса и электросопротивления эффективных термоэлектрических областей твердого тела. Для этого необходимо отработать методы синтеза веществ с повышенной однородностью.

Понятно, что для синтеза однофазных высокооднородных образцов сульфидов РЗЭ необходимо использовать твердофазные реакции сульфидирования порошков оксидов РЗЭ и, соответственно, высокие температуры и большую длительность проведения процесса. Оптимизация условий проведения подобных процессов требует изучения кинетики протекания химических реакций. Для повышения достоверности полученных кинетических констант, в настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны элементы начала, середины и конца группы лантаноидов: La, Gd, Dy и Y. Представляется, что изучение механизмов реакций сульфидирования оксидов РЗЭ и кинетики образования фаз в системах Ln-O-S ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}$) позволит определить оптимальные температуры и времена проведения процессов синтеза сульфидов РЗЭ и их твердых растворов необходимых составов. Поскольку часть диссертационной работы посвящена изучению термоэлектрических свойств соединений сульфидов РЗЭ со структурой типа Th_3P_4 , рассмотрим кристаллохимические особенности известных модификаций полупроводниковых сульфидов.

В зависимости от температуры синтеза полупроводниковые сульфиды РЗЭ могут формировать разные кристаллические модификации, что характеризуется изменением пространственной симметрии кристаллической решетки, параметров элементарной ячейки и, как следствие, вариацией функциональных свойств материалов. В таблице 1 приведены основные кристаллографические данные полупроводниковых сульфидов лантана, гадолиния, диспрозия и иттрия [96,97,114,115].

Кристаллографические данные полупроводников РЗЭ

Соединение	<i>a</i>	Соединение	<i>a</i>	Соединение	<i>a</i>
Пр. гр., <i>Z</i>	<i>b</i>	Пр. гр., <i>Z</i>	<i>b</i>	Пр. гр., <i>Z</i>	<i>b</i>
	<i>c</i> , Å		<i>c</i> , Å		<i>c</i> , Å
α -La ₂ S ₃	7.66	β -La ₂ S ₃	15.61	γ -La ₂ S ₃	8.73
<i>Pnma</i> , 4 (ромбич.)	4.22	<i>I4₁/acd</i> , 8 (тетрагон.)		<i>I43d</i> , 4	
	15.95		20.58		
α -Gd ₂ S ₃	7.23	γ -Gd ₂ S ₃	8.39	α -Dy ₂ S ₃	7.28
<i>Pnma</i> , 4 (ромбич.)	3.93	<i>I43d</i> , 4		<i>Pnma</i> , 4 (ромбич.)	3.88
	15.30				15.14
δ -Dy ₂ S ₃	10.17	γ -Dy ₂ S ₃	8.30	Y ₂ S ₃	10.17
<i>P2₁/m</i> , 6 (монокл.)	4.02	<i>I43d</i> , 4		<i>P2₁/m</i> , 6 (монокл.)	4.02
	17.57				17.47

Примечание. *Z* – число формульных единиц.

Привлекательность использования полупроводников РЗЭ γ -модификации в качестве термоэлектрических устройств заключается в особенностях свойств структуры типа Th₃P₄: высокая температура плавления (более 2000К), способность к самолегированию (направленное изменение стехиометрии соединений, что отражается избытком или недостатком металла в катионной подрешетке) [54,116]. Отклонение от стехиометрического состава сульфидов γ -GdS_{1.5-y} связано с количественным уменьшением вакансионной подсистемы кристаллической решетки. В результате этого избыточные электроны локализуются в зоне проводимости и, следовательно, повышают электропроводность материала [21]. Перечисленные особенности оказывают существенное влияние на координаты атомов в решетке, межатомные расстояния, параметры элементарной ячейки и, как следствие, изменяют функциональные свойства материала.

Для низкотемпературных модификаций полупроводников РЗЭ в основном характерны диэлектрические свойства (α -, β - и δ -модификации) с большими величинами ширины запрещенной зоны ($E_g > 3$ эВ) и практически нулевой проводимостью ($\rho > 10^6$ Ом·см) [96,102], что не пригодно для термоэлектрического материала.

Таким образом, с точки зрения исследования и разработки новых термоэлектрических материалов наиболее перспективными являются твердые растворы на основе сульфидов РЗЭ высокотемпературной γ -модификации, а именно в нашем случае растворы γ -Gd_xDy_{1-x}S_{1.5-y}.

1.4.2. Несоразмерные слоистые соединения на основе сульфидов РЗЭ и переходных металлов

Для большего усложнения реальной структуры материала на основе твердых растворов сульфидов РЗЭ со сниженной подвижностью фононов при сохранении эффективной электропроводности можно воспользоваться формированием плоскостных деформационных областей. Такими структурами обладают так называемые «мисфит» соединения или полукогерентные слоевые решетки, или соединения со сложной несоразмерной структурой на основе чередующихся слоев подрешетки моносulfида РЗЭ и подрешетки дисulfида переходного металла [15,16,117–120]. Оптимистичные результаты исследований термоэлектрических свойств слоистых соединений кобальтатов натрия и кальция [38–40,61,121] положили начало поиску и получению подобных соединений. Несоразмерные структуры образуются путем интеграции нескольких блоков (подрешеток). Подразумевается, что можно контролировать как электропроводность, так и теплопроводность материала различных контактирующих слоев кристалла, а это предопределяет новые пути увеличения параметра добротности ZT . Однако высокое удельное сопротивление оксидов кобальта, натрия, кальция и др., обусловленное высокой электроотрицательностью атомов кислорода по-прежнему остается ограничивающим фактором с точки зрения достижения эффективных термоэлектрических свойств. Ожидается, что соединения с аналогичной кристаллической решеткой на основе сульфидов РЗЭ и переходных металлов будут иметь более низкое удельное электрическое сопротивление, что приведет к повышению термоэлектрической добротности материала [45,48,49,122,123].

В ряде работ слоистые соединения на основе сульфидов РЗЭ и переходных металлов рассматриваются как потенциальные кандидаты для термоэлектрических приложений в интервалах средних и высоких температур [117,118,124,125]. Авторы работы [126] впервые обнаружили, что слоистый сульфид титана состава TiS_2 обладает высоким фактором мощности (S^2/ρ) [8]. Вместе с тем большая величина общей теплопроводности материала ($\kappa_{общ} \approx 6.7$ Вт/м·К при комнатной температуре) значительно уменьшает термоэлектрическую добротность TiS_2 [127]. В интеркалированном дисulfиде титана моносulfиды переходных металлов MS (где $M = Pb, Bi$ или Sn) заполняют Ван-дер-Ваальсову щель слоистого TiS_2 , что приводит к уменьшению $\kappa_{общ}$ [48,49,128]. В этом соединении слои хозяина TiS_2 способствуют увеличению фактора мощности за счет электропроводности, а слой MS уменьшает решеточную теплопроводность из-за разупорядочения решетки на полукогерентной границе с TiS_2 и, как следствие, вызывает уменьшение длины свободного пробега фононов. Таким образом, на примере данного класса соединений было показано, что интеркаляция гостевых слоев между слоями дисulfидов

переходных металлов приводит к увеличению параметра ZT .

За период 1990-2000-х годов были синтезированы, изучены структурные и физические свойства несоизмерных соединений составов $(LnS)_{1+u}TS_2$ ($T = Ti, V, Cr, Nb, Ta$) практически для всего ряда РЗЭ [15,16,129–131]. Вместе с тем только несколько работ посвящено исследованию термоэлектрических свойств данных соединений [117,118,125].

Отсутствие трехмерной периодичности решетки в несоизмерных слоистых соединениях порождает новые особенности их свойств, что делает данный класс соединений привлекательным для повышения термоэлектрической добротности ZT [50,122,132–134]. В работах [15,135] приводятся структурные данные для некоторых соединений с серой и селеном. Каждая из подрешеток описывается собственной пространственной группой симметрии (ПГС). Строение кристаллической структуры соединения $(LaS)_{1.140}NbS_2$ представлено на рис. 13.

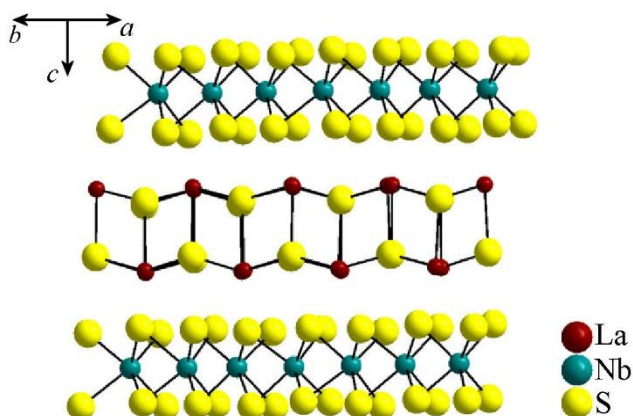


Рис. 13. Структура соединения $(LaS)_{1.140}NbS_2$.

Соединения этого класса образуются по принципу гость–хозяин, в котором гостевые молекулы моносульфида встраиваются в полости между слоями дисульфида вдоль направления c . Отсутствие структурной когерентности в плоскости слоев приводит к нарушению периодичности в направлении слоев (направление a , см. рис. 13), т. е. атомы металла в структурной единице монохалькогена формируют полукогерентную границу с атомами серы в подрешетке дисульфидов. Для отражения этих особенностей было введено понятие «несоизмерности» кристаллических решеток (структурных подрешеток – блоков) вдоль направления слоев. Направления осей подрешеток так же, как и параметры элементарной ячейки, совпадают: $b_1 = b_2$ и $c_1 = c_2$, однако $a_1 \neq a_2$. Здесь и далее по тексту подразумевается, что параметры a_1, b_1, c_1 и a_2, b_2, c_2 относятся к соответствующим структурным подрешеткам [16,136,137].

Структура подрешетки $[LnS]$ представлена двойным слоем моносульфида, который имеет искаженную структуру NaCl и описывается псевдотетрагональной симметрией ($Fm2m$).

Структура дисульфида переходного металла представляет сэндвич, в котором атом металла находится в октаэдрическом окружении халькогена или тригональной призмы (структура типа CdI_2). Тип окружения определяется конкретным металлом, находящимся в слое TS_2 : для $T = Ti, V, Cr$ – октаэдр, если $T = Nb, Ta$ – тригональная призма [137].

Стехиометрический состав соединения, т. е. коэффициент u в химической формуле $(MX)_{1+u}(TX_2)_m$ определяется по соотношению $u = (4/2) \cdot (a_2/a_1) - 1$, где a_1 и a_2 – параметры подрешеток, а коэффициент $4/2$ определяется соотношением числа формульных единиц в элементарной ячейке (ЭЯ) (4 для MX , 2 для TX_2). Величина m определяет число сэндвичей в слое подрешетки TX_2 . В работах [15,16,138] приводятся данные о получении соединения, в структуре которого содержатся парные ($m = 2$) или даже тройные ($m = 3$) сэндвичи TS_2 . В таблице 2 приведены кристаллографические данные для некоторых несоизмерных слоистых соединений.

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные для несоизмерных слоистых соединений

Соединение	$a_1, \text{Å}$	$a_2, \text{Å}$	$b_1 = b_2, \text{Å}$	$c_1 = c_2, \text{Å}$	α , град.
$(SnS)_{1.17}NbS_2$	5.67	3.31	5.75	11.76	90
$(LaS)_{1.14}NbS_2$	5.83	3.31	5.80	$c_1 = 11.52$ $c_2 = 23.94$	90
$(PbS)_{1.18}TiS_2$	5.80	3.41	5.88	11.76	95.28
$(GdS)_{1.20}NbS_2$	5.52	3.31	5.71	22.53	90
$(DyS)_{1.22}NbS_2$	5.43	3.31	5.68	$c_1 = 22.28$ $c_2 = 11.14$	90

Соединения состава $(LnS)_{1+u}NbS_2$ получены для всего ряда РЗЭ. Все соединения описываются тремя типами кристаллических структур: CF (La, Ce, Pr), FF (Nd, Sm), FC (остальные РЗЭ). Типы решеток Бравэ C - (моноклинная или ромбическая) и F - (ромбическая или кубическая) относятся к структурным единицам LnS и NbS_2 соответственно [117]. Также в литературе используется принцип описания кристаллической решетки как $(3+1)$ – мерного пространства, называемого сверхрешеткой [139–141]. На рисунке 14 изображены возможные типы решеток для соединений состава $(LnS)_{1+u}NbS_2$.

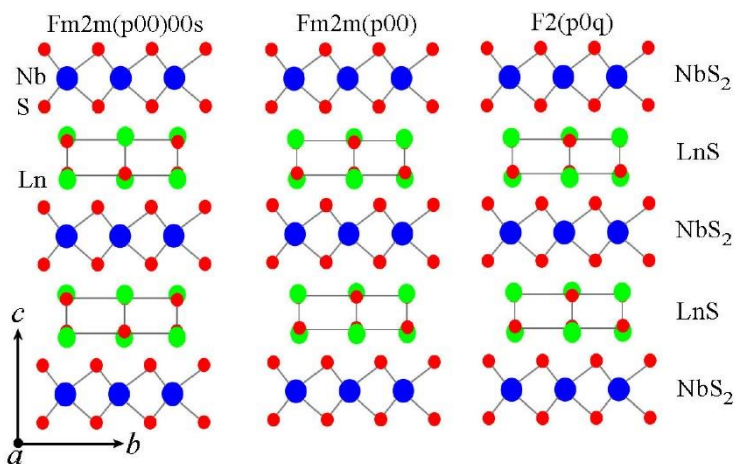


Рис. 14. Типы решеток для соединений состава $(\text{LnS})_{1+u}\text{NbS}_2$.

Несоразмерные соединения с твердыми растворами моносульфидов РЗЭ, в частности Gd и Dy, ранее не исследовались ни с точки зрения их реальной структуры, ни с позиции влияния особенностей этой структуры на термоэлектрические свойства материалов.

Основная проблема использования соединений на основе сульфидов РЗЭ в качестве функциональных материалов заключается в повышенной вероятности получения многофазового состава конечных продуктов синтеза, что является причиной ухудшения и невоспроизводимости функциональных свойств материала. В связи с этим, необходимо подобрать оптимальные методики синтеза соединений, позволяющие изучить кинетику реакций сульфидирования оксидов РЗЭ (исходных реагентов) и на этом основании определить оптимальные условия получения индивидуальных фаз воспроизводимых составов с необходимыми функциональными свойствами.

1.5. Синтез и выбор методики сульфидирования оксидов РЗЭ

Специфика химии сульфидов РЗЭ определяется требованиями к чистоте и высокой пространственной однородности исходных реагентов и продуктов синтеза, а также к составу газовой фазы на всех стадиях химических превращений. Активное взаимодействие редких земель с кислородом или парами воды уже при комнатной температуре требует от экспериментатора предварительной подготовки и проведения работ в специальных боксах, герметичных камерах, в первую очередь вакуумированных или заполненных очищенным инертным газом. При повышенных температурах сульфиды РЗЭ могут взаимодействовать с металлическими деталями реакторов, пресс форм, контейнеров, термопарами и т.д. Таким образом, необходимо с особой осторожностью подходить к выбору методики синтеза соединений сульфидов лантаноидов.

Существует ряд методов получения сульфидов РЗЭ различных составов [54,94–96,102,142–145]. Все способы синтезов сводятся к трем принципиально отличным

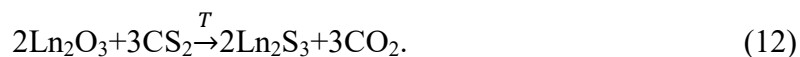
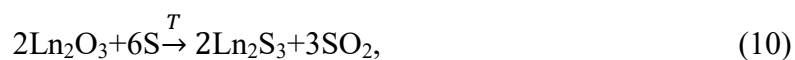
с химической точки зрения схемам. Схема прямого синтеза заключается в непосредственном взаимодействии серы с металлическим РЗЭ в запаянной и предварительно вакуумированной до 10^{-5} мм рт. ст. ампуле или в особо чистой инертной атмосфере с парами серы. Малая скорость топохимических реакций сульфидирования в данном случае связана с замедленной скоростью внутренней диффузии, поэтому продукты реакций содержат, как правило, несколько сульфидных фаз [95]:



Таким образом, использование в качестве одного из реагентов металлического лантаноида является серьезной проблемой для получения сульфидов РЗЭ. Достижение чистоты конечных продуктов синтеза является ключевым решением проблемы воспроизводимости функциональных свойств материала [95], а очистка металлического РЗЭ является особо сложной технологической задачей.

Методы сульфидирования соединений РЗЭ, например, оксидов являются более технологичными и при этом позволяют провести глубокую очистку начальных реагентов, как правило, солей РЗЭ. К условиям синтеза следует относить не только термические условия и времена отжига, но также и технику проведения процесса, которая определяется кинетикой химических реакций, связанной с размерами зерен. В большинстве случаев метод непрямого синтеза достаточно эффективен для получения полупрозрачных сульфидов РЗЭ. Химический состав, условия взаимодействия реагентов существенно разнообразнее, а производительность и технологичность такого метода выше.

Полупрозрачные сульфиды составов Ln_2S_3 обычно получают взаимодействием оксидов или солей РЗЭ с элементарной серой [95,96], сероводородом [94,95,102], дисульфидом углерода [103,146,147], роданидом аммония [148] и т.д. Уравнения реакций некоторых из указанных химических процессов сульфидирования можно представить в следующем виде:



Взаимодействие с продуктами разложения роданида аммония происходит аналогично уравнениям (11) и (12), где в качестве основных сульфидирующих реагентов выступают продукты разложения роданида аммония: сероуглерод и сероводород.

Известен и другой способ получения сульфидов РЗЭ, в котором исходное серосодержащее соединение РЗЭ, например сульфат, подвергают разложению с образованием сульфида [149]. Однако в рамках данной работы такая схема не представляет практического интереса.

Техника проведения реакций достаточно проста. Все процессы синтеза проводят

в кварцевых реакторах, помещенных в одно- или двухзонную печь. В реактор помещают кварцевую или стеклоглеродную лодочку с исходным соединением оксида лантаноида, которое подвергают обработке сульфидирующим реагентом. Рассмотрим основные преимущества и недостатки сульфидирующих реагентов с точки зрения их эффективности и простоты применения.

Методика получения сульфидов РЗЭ с использованием паров элементарной серы не нашла практического применения ввиду относительно низкой скорости процесса сульфидирования. И, кроме того, в такой схеме перед экспериментатором стоит проблема получения хорошо воспроизводимых результатов из-за нестабилизированного давления паров серы. При исследовании процесса сульфидирования оксидов РЗЭ сероводородом было установлено, что наиболее полное превращение проходит при температурах выше 1273К [96]. Однако такой метод не технологичен, требует высоких температур синтеза и не во всех случаях приводит к образованию продуктов, свободных от примеси кислорода. В другой работе [95] результаты экспериментов и термодинамических расчетов показали большую сульфидирующую эффективность сероуглерода перед сероводородом: снижается температура синтеза и образуются более чистые продукты. Вместе с тем использование токсичного сульфидирующего реагента CS₂ требует от исследователя особых мер предосторожности, предварительной очистки, а также монтажа специального противопожарного оборудования. Необходимо проявлять особую осторожность при хранении жидкого пожароопасного сероуглерода в хрупких стеклянных контейнерах.

Приведенные примеры не исчерпывают всего многообразия процессов получения сульфидов РЗЭ. Некоторые реакции протекают в несколько стадий и осложнены образованием побочных продуктов (оксосульфидов, полисульфидов и моносулфидов РЗЭ), которые остаются в виде примесей в продуктах реакции. Наличие посторонних фаз и примесей в конечных продуктах приводит к образованию неоднородных областей в твердом теле, а это в свою очередь является источником шунтирования областей с необходимыми функциональными свойствами материала.

В ИНХ СО РАН был разработан метод сульфидирования порошковых оксидов РЗЭ парами, образующимися при разложении кипящего роданида аммония по реакции [148,150–152]:



Метод отличается экономичностью и простотой аппаратного оформления, позволяет исключить применение токсичного и взрывоопасного сероуглерода и обеспечивает постоянство парциального давления паров роданида, вернее продуктов его разложения, в течение всего процесса сульфидирования. При 195 °С на стенках контейнера, содержащего расплав, начинают выделяться пузырьки газа (признак кипения или разложения),

а масс-спектрометрия газовой фазы указывает на наличие и соотношение компонентов согласно приведенной реакции [148]. При длительном процессе кипения NH_4SCN побочный твердый продукт состава $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_{11}$ осаждается на дно испарителя и, как установлено, не препятствует последующему испарению и не приводит к изменению состава газовой фазы.

1.6. Топохимические реакции и кинетика процесса сульфидирования оксидов РЗЭ

Топохимическими реакциями называются реакции, протекающие на границе раздела фаз исходного твердого реагента и образующегося твердого продукта. Первоначально к твердофазным процессам относили только реакции, в которых исходные реагенты и продукты находятся в твердой фазе. За последнее время область исследования твердофазных превращений значительно расширилась и в нее принято относить любые реакции с участием твердых тел [153].

Изучение твердофазных процессов обычно включает исследование механизма и кинетики реакций, другими словами, зависимости скорости реакции от таких параметров, как температура, давление пара, дисперсность исходных реагентов и т.д. Большинство химических процессов многостадийны, поэтому одной из основных задач является изучение скорости протекания отдельных стадий, а также определение лимитирующей стадии [154]. Поскольку скорость реакции определяется изменением количества продукта химического превращения в единицу времени, для изучения кинетики обычно фиксируют степень превращения исходного реагента в продукт в течение всего процесса. В данной работе с помощью метода порошковой дифракции по полученным рентгенограммам определяли зависимости степени превращения продуктов (α) от времени реакции при заданной температуре.

Топохимическую реакцию можно представить в виде следующей последовательности основных стадий химического превращения на границе раздела фаз: образование и адсорбция отдельных атомов (молекул) газообразного реагента на поверхности частицы твердого реагента, возникновение ядер фазы твердого продукта, рост ядер и, наконец, образование сплошного слоя твердого продукта реакции, толщина которого растет во времени (рис. 15). В соответствии с этим, скорость топахимической реакции изменяется во времени по довольно сложному закону, характер которого может определяться особенностями процесса образования ядер твердого продукта, изменением величины поверхности раздела твердых фаз, влиянием диффузионного торможения, изменением концентрации реагентов, продуктов реакции и другими факторами [155,156]. Очевидно, что вид функции степени превращения реагентов от времени определяется не только скоростью роста слоя продукта твердофазного превращения, но и способом организации системы: распределением частиц исходных фаз по размерам, формой частиц, наличием открытой пористости и т.д., а также изменением этих

характеристик по мере протекания реакции. Это вызывает необходимость моделировать процесс с учетом топологии реакционной области для установления функциональной связи между степенью превращения исходных веществ и толщиной слоя продукта. Такие математические модели детально проработаны в химии порошковых реагентов и в настоящее время для описания механизма и кинетики процесса прибегают к выбору наиболее подходящей модели топохимических реакций.

В литературе предложен ряд моделей, описывающих реальные топохимические реакции и соответствующие функциональные зависимости степени превращений продуктов реакций от времени [156]. Большинство из них относится к диффузионным моделям, в которых общий принцип увеличения продукта принято описывать моделью сжимающейся сферы. Согласно этой модели, центры зародышей равномерно образуются на всей поверхности твердых частиц. В результате химического превращения формируется фиксированное число ядер новой фазы и в дальнейшем наблюдается процесс их роста, что приводит к увеличению площади поверхности раздела фаз на начальных этапах и уменьшению – на заключительных стадиях реакции. Индивидуальной особенностью каждой из моделей является разная конфигурация ядер (сферы, полусферы, столбчатые зародыши и т.д), образующихся на поверхности твердого реагента, что ведет к изменению функциональной зависимости степени превращения вещества от времени. Выбор наиболее подходящей модели для нахождения констант скоростей реакций определяется наилучшей аппроксимацией экспериментально полученной функциональной зависимости. В представленной работе наиболее оптимальный вариант описания кинетики процесса сульфидирования оксидов РЗЭ газообразными продуктами разложения роданида аммония совпал с диффузионным приближением В. Яндера [156] (механизм представлен на рис. 15), основанным на следующих предположениях:

- 1) реакция протекает в диффузионном режиме – наблюдаемая скорость определяется скоростью диффузии реагентов к месту химической реакции и побочных продуктов из зоны реакции;
- 2) зерна исходного реагента состоят из одинаковых по размеру сферических частиц с начальным радиусом R_0 и контактируют с большим количеством другого реагента;
- 3) в процессе взаимодействия на поверхности частиц образуется слой продукта реакции;
- 4) радиус частиц достаточно большой, так что границу сосуществующих фаз можно принять плоской относительно области протекания элементарного акта реакции.

Уравнение Яндера имеет вид:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = kt, \quad (14)$$

где α – степень превращения вещества, k – константа реакции образования, t – время.

Основное условие применения модели Яндера – квазистационарность топохимического

диффузионного процесса [153,157].

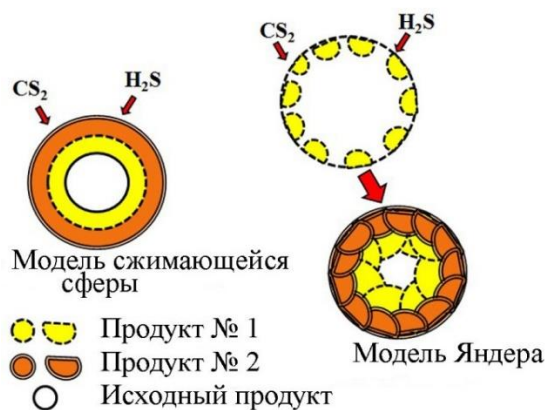


Рис. 15. Механизмы сульфидирования в моделях топохимических реакций на примере моделей сжимающейся сферы и Яндера.

Уменьшение диаметра частиц сокращает время диффузии реагентов в их центральную часть, например, при сульфидировании оксидов РЗЭ, что должно способствовать снижению температуры синтеза и сокращению времени формирования устойчивых фаз.

1.7. Золь-гель процесс

Для получения субмикронных и наноструктурированных порошков оксидов металлов часто используют золь-гель метод, основанный на синтезе коллоидных частиц неорганических материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами [158]. Этот метод характеризуется простотой, технической доступностью и позволяет контролируемо формировать частицы в широком диапазоне размеров. Переход золь в гели лежит в основе многих современных технологических процессов производства стекол, светодиодных панелей, изоляционных материалов и т.д. [159].

Общее название золь-гель процесса объединяет совокупность стадий, включающую приготовление раствора исходного реагента, последовательный перевод его сначала в золь (размер частиц дисперсной фазы от 10^{-9} до 10^{-6} м), а затем в гель (рис. 16) с последующей сушкой и термической обработкой продукта.



Рис. 16. Схема золь-гель процесса.

Основное преимущество метода помимо низкой температуры процесса заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов. Это достигается благодаря растворению солей и оксидов различных металлов в исходном растворе.

На первых стадиях золь-гель процесса с помощью реакций гидролиза и поликонденсации получают коллоидный раствор частиц гидроксидов, размеры которых обычно не превышают нескольких нанометров. Гель высушивают при не высоких температурах для устранения остатков воды, а на заключительной стадии затем отжигают при различных режимах нагрева до полного дегидроксилирования осадка и образования частиц оксидов нанометровой дисперсности.

Поскольку для получения высокоомогенных твердых растворов оксидов разных металлов золь-гель методом используют исходные реагенты в виде водных молекулярных растворов солей разных металлов, то при последующем сульфидировании таких молекулярно-однородных оксидов получают однородные на молекулярном уровне твердые растворы сульфидов металлов.

Использование золь-гель метода в настоящей работе необходимо для получения высокооднородных (гомогенных) твердых растворов оксидов РЗЭ, что позволит синтезировать однородные на молекулярном уровне гомогенные растворы сульфидов редких земель на последующих стадиях сульфидирования и отжига.

1.8. Заключение и постановка задачи

Обзор литературы и анализ основных результатов опубликованных исследований в области создания термоэлектрических материалов вообще и, в частности, сульфидов РЗЭ показал, что для повышения КПД конверсии тепла в электрическую энергию необходимо формировать высокотемпературные материалы как альтернативу ограниченному числу таких материалов в настоящее время: $\text{Si}_n\text{Ge}_{1-n}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$. Причем многоэлементные системы типа $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ создают значительные технологические трудности из-за необходимости глубокой химической очистки всех элементов. Это усугубляется еще и тем, что к экономически значимым высокотемпературным процессам потерь тепла относятся ядерные реакции (атомные станции), сгорание топлива в машинных двигателях, вулканические выбросы и т.п., характеризующиеся различными техническими трудностями, связанными с совместимостью различных материалов с сопутствующими факторами (радиоактивное излучение, химически агрессивные среды и т.д.), имеющими место при утилизации тепловых потерь термоэлектрическими преобразователями. Показано, что основными факторами повышения эффективности ТЭ материалов являются понижение теплопроводности при поддержании электропроводности на уровне вырожденных широкозонных полупроводников. По совокупности физических

и химических свойств такими материалами могут быть полуторные сульфиды РЗЭ кубической модификации и твердые растворы на их основе. Последние, как установлено, проявляют не понятные пока эффекты резкого снижения теплопроводности при определенных составах в области 20–30 мол.% одного из компонентов. Как следует из выше изложенного комплексного рассмотрения, эффективность ТЭ материалов определяется тремя параметрами – теплопроводностью ($\kappa_{\text{общ}}$), электропроводностью (σ) и коэффициентом Зеебека (S), величины которых, в свою очередь, являются функциями фундаментальных характеристик материалов n , μ , m^* , $l_{\text{ф}}$, C_p . В настоящее время принято, что эти характеристики определяются взаимодействием носителей заряда и фононов с реальной структурой материала. Как следствие, задачей освоения термоэлектричества является детальное изучение изменений показателей нарушения кристаллической структуры, таких как D , β , $\rho_{\text{рен}}$, a , δ , $\rho_{\text{пик}}$, N_V , N_C , фоновый спектр, нестехиометрия, локальная симметрия и межатомные расстояния катион-анион и т.д, а также анализ природы их влияния на термоэлектрические свойства материалов.

Сравнительный анализ зависимостей термоэлектрической добротности ZT от величин n , μ , m^* , $l_{\text{ф}}$, C_p показал, что основными значащими параметрами являются n и $l_{\text{ф}}$. Причем для одних и тех же вариациях величины $l_{\text{ф}}$ величина ZT увеличивается существенно больше (5–6 раз) для такого материала, как $\gamma\text{-Gd}_{3-x}\text{S}_4$, по сравнению с относительно широко используемым термоэлектрическим материалом – твердым раствором $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$.

Установлено, что практически все известные нарушения трехмерной периодичности структуры твердого тела разной масштабности необходимо принимать во внимание при анализе их влияния на эффективность термоэлектрических материалов. Вместе с тем детальными систематическими исследованиями применительно к выбранным нами объектам недостаточно. По-видимому, наиболее информативно изучение таких взаимосвязей проводить на одном и том же базовом материале. Одним из таких материалов, по нашим представлениям, является твердый раствор сульфидов РЗЭ общей формулы $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.5-y}$, для которого имеется возможность контролировать нарушения структуры вещества любой размерности вплоть до деформационных возмущений ближнего порядка при сохранении одной и той же эффективной структурной γ -фазы.

Развитые выше представления позволили выбрать в качестве основных объектов исследования керамические материалы на базе соединений составов $\gamma\text{-Gd}_{3-x}[\text{V}_{\text{Gd},x}]\text{S}_4$ и $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.5-y}$, имеющих развитую структурно-равновесную вакансионную дефектность катионной подрешетки, а также несоразмерных полукогерентных слоистых соединений $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$. Для синтеза высокооднородных веществ необходимо освоить методы очистки исходных солей РЗЭ и Nb, оптимизировать золь-гель процесс получения однородных на молекулярном уровне твердых

растворов оксидов металлов, изучить кинетику твердофазных реакций сульфидирования РЗЭ и оптимизировать условия синтеза требуемых соединений, высокотемпературного отжига и формирования керамических образцов методами высокотемпературного прессования. Для исследований ближнего и дальнего порядков кристаллической решетки синтезированных веществ необходимо использовать эффективные средства характеристики образцов: химический анализ на основные (отклонение от стехиометрии) и примесные элементы; РФА – фазовый состав (изменение параметров кристаллической решетки твердых растворов); контроль микроструктурного и мезоструктурного состава методами РФА, SEM, HRTEM (морфология кристаллитов, удельная плотность границ раздела); КРС- и EXAFS-спектроскопии и магнитную восприимчивость продуктов, содержащих парамагнитные ионы РЗЭ (молекулярный состав, нарушения ближнего порядка решетки, плотность фоновых состояний, координационные числа катионов, расстояния катион–анион, распределение парамагнитных катионов Gd^{3+} и Dy^{3+} по подсистемам решетки). Для анализа взаимосвязи реальной структуры и химического состава исследуемых материалов с их термоэлектрическими свойствами необходимо использовать стандартные физические методы регистрации теплоемкости, температуропроводности и электропроводности синтезированных веществ в температурном интервале 300–800К.

Глава 2. Экспериментальная часть

В представленной диссертационной работе были синтезированы следующие соединения: γ -GdS_{1.479}, γ -GdS_{1.498}, γ -Gd_xDy_{1-x}S_{1.49} ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z\text{NbS}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0$; $z = 1.2 + q$; $q = 0.000\text{--}0.020$) и $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$. В данной главе описаны объекты исследования и использованные методики экспериментов.

2.1. Исходные вещества

В работе в качестве исходных твердых веществ использованы оксиды редкоземельных элементов La₂O₃, Gd₂O₃, Y₂O₃, Dy₂O₃ (марки ЛаО-Д, ГдО-5, ИтО-МГр; чистота 99.99%), переходных металлов Nb₂O₅ (марка осч), а также роданид аммония NH₄SCN (ГОСТ 27067-86) в роли сульфидирующего реагента. Для получения высокооднородных твердых растворов сульфидов РЗЭ, молекулярные водные растворы нитратов Gd и Dy использованы при синтезе соответствующих гидроксидов золь-гель методом с последующим дегидратированием и дегидроксилированием до наноразмерных порошков оксидов – прекурсоров для процесса сульфидирования. Типичный примесный состав реагентов и продуктов реакций представлен в табл. 1–3 приложения 1 и свидетельствует о высокой чистоте реагентов и полученных продуктов.

Для получения несоразмерных слоистых соединений на основе сульфидов РЗЭ и переходных металлов использовались порошки оксидов РЗЭ и переходных металлов с размерами зерен порядка 1–2 мкр. Смесь оксидов брали в необходимом стехиометрическом отношении, тщательно перетирали в ступке (≈ 30 мин) и затем в механической мешалке в течение суток.

2.1.1. Золь-гель процесс

Наноразмерные порошки оксидов Gd₂O₃ и Dy₂O₃ и твердые растворы на их основе получали с помощью золь-гель метода [160]. В качестве исходных реагентов использовали полученные из оксидов соответствующие нитраты Gd(NO₃)₃ · 5H₂O и Dy(NO₃)₃ · 5H₂O (уравнения (15) и (16)) с содержанием основных компонентов не менее 99.9%. Для получения геля гидроксидов готовили 0.2 М раствор соответствующего нитрата или раствор нитратов (Gd_x – Dy_{1-x}), а в качестве осадителя использовали двукратный избыток 1.44 М раствора NaOH, приготовленного из гидроксида натрия марки осч и бидистиллированной воды. Растворы исходного нитрата и осадителя помещали в отдельные делительные воронки, откуда подавали в колбу с небольшим количеством воды, установленную на колбонагревателе. Синтез проводили на установке с распылением исходных реагентов над маточным раствором 0.5 л для достижения гомогенности в объеме

рабочего раствора (уравнение (17)). Схема установки приведена на рис. 17.

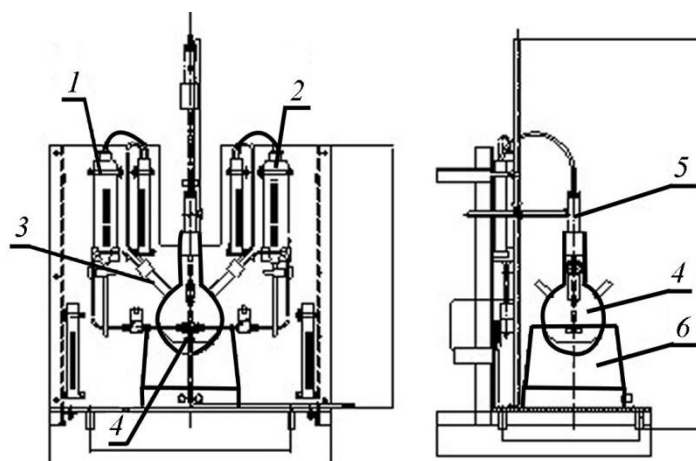
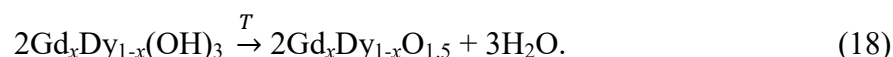
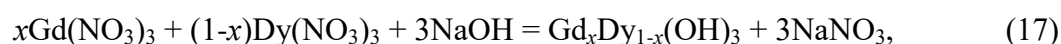
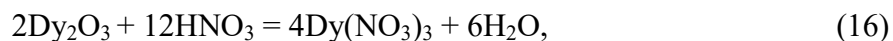
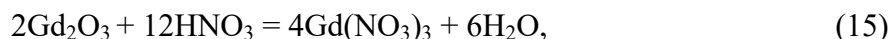


Рис. 17. Схема установки для золь-гель синтеза. 1, 2 – делительные воронки с растворами реагентов; 3 – распылители; 4 – колба-реактор; 5 – механическая мешалка; 6 – колбонагреватель.

После достижения температуры воды в колбе 343К проводили одновременную подачу растворов исходных реагентов, распыляя их через форсунки с помощью сжатого воздуха, предварительно нагретого в термостате также до 343К. Благодаря распылению, осаждение гидроксида происходит в субмикронных участках маточного раствора, что приводит к образованию частиц нанометрового размера [161]. Полученный осадок гидроксида отмывали бидистиллированной водой до нейтрального pH промывных вод и после образования гидрогеля, высушивали на воздухе при 323К и затем отжигали на воздухе с перетиранием до агрегатов частиц оксидов размером 10–20 нм при различных температурах в интервале 873–1173К в течение 2–4 ч (уравнение (18)). Химические стадии золь-гель процесса и получения твердых растворов оксидов РЗЭ можно представить следующими уравнениями:



2.2. Синтез сульфидов РЗЭ, их твердых растворов и несоизмерных соединений и формирование керамических образцов

2.2.1. Сульфидирование в световой печи

Для получения оксосульфидов, сульфидов РЗЭ и переходных металлов, а также твердых растворов на их основе и несоизмерных слоистых соединений применяли твердофазный синтез с использованием порошков оксидов и сульфидирующего реагента – роданида аммония.

Навеску порошков оксидов (≈ 5 г) помещали в кварцевую лодочку, которую загружали в кварцевый реактор 1 (рис. 18). После чего нагревали реактор до необходимой температуры.

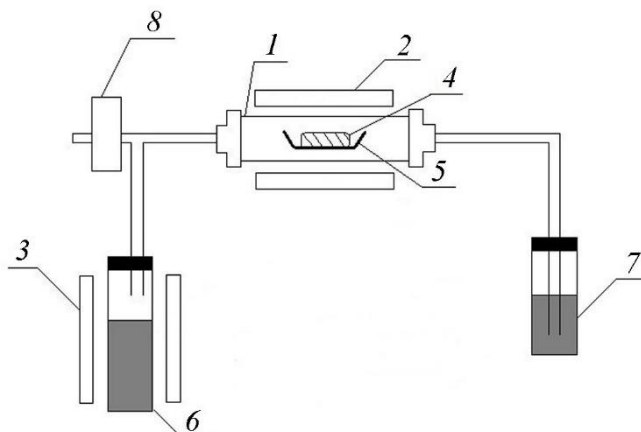
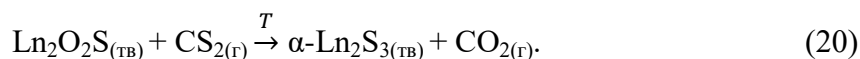
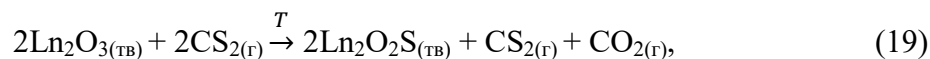


Рис. 18. Схема установки сульфидирования оксидов РЗЭ. 1 – кварцевый реактор; 2, 3 – нагревательные элементы; 4 – исходный образец; 5 – графитовая лодочка; 6 – кварцевый реактор с роданидом аммония; 7 – склянка Дрекселя с сульфатом цинка; 8 – ротаметр.

В другом кварцевом реакторе 6 (см. рис. 18) находился порошковый NH_4SCN , который нагревали до 195°C . Роданид плавился при 159°C , а при нагреве до 195°C появлялись признаки кипения или разложения расплава (появление пузырьков на стенках контейнера). Скорость испарения оставалась постоянной до полного расхода реагента, что обеспечивало постоянство парциального давления компонентов пара роданида на входе в реактор в течение всего процесса сульфидирования. В соответствии с известными данными по разложению роданида аммония в такой схеме, образование сульфидирующих реагентов происходит по реакции (13) [148]

Поток сульфидирующих реагентов (газообразная смесь H_2S , CS_2 и слабоактивный HNCS) поступает к поверхности сульфидируемого оксида металла. В качестве основного сульфидирующего реагента принят CS_2 (см. параграф 1.5).

В результате происходит процесс превращения оксидов в сульфиды необходимых составов:



Синтез проводился в потоке инертного газа носителя Ar (осч.) (7 л/ч) для предотвращения включения оксидов в образовавшихся продуктах [149]. В соответствии с уравнением материального баланса убыли массы роданида и соотношением продуктов его разложения (уравнение (13)) с учетом скорости потока Ar была проведена оценка

парциального давления основных сульфидирующих реагентов H_2S и CS_2 , что составило 160 мм. рт. ст. каждого. Токсичные продукты разложения на выходе из реактора поступали в склянку Дрекселя для их поглощения раствором сульфата цинка. Температуру в печи устанавливали с помощью терморегулятора РИФ-101 с точностью $\pm 5K$. Скорость нагрева реактора l составляла 10 град/мин. Через заданное время реактор охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10 град/мин. Полученные порошки тщательно растирались и перемешивались в агатовой ступке в течение 30 мин. Наконец, отбирали пробу для исследований и физико-химической характеристики продукта. Процесс сульфидирования в зависимости от объектов исследования проводили с изменением температуры до 1273K и в течение 6–8 ч.

Предварительными экспериментами показано, что химический и фазовый составы продуктов сульфидирования, в том числе и на количественном уровне, воспроизводятся для любого одинакового отрезка времени работы источника паров роданида аммония в течение всего периода работы (до 5–6 ч). Эти факты, а также постоянство скорости убывания веса роданида в источнике в данном интервале времени позволили принять, что условия в газовой фазе являлись стационарными в течение всего процесса сульфидирования, что необходимо для изучения кинетики фазообразования в продуктах топохимических реакций.

2.2.2. Получение $\gamma-Ln_2S_3$ и твердых растворов на их основе

Высокотемпературную кубическую модификацию сульфидов РЗЭ (структурный тип Th_3P_4) получали нагреванием синтезированных сульфидов гадолиния в печи с индукционным нагревом (рис.19).

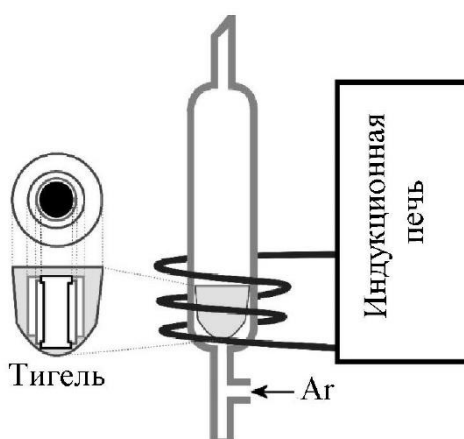
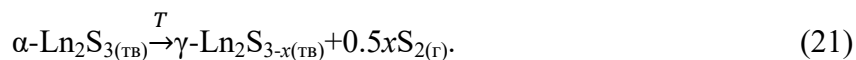


Рис. 19. Схема ВЧ-установки для отжига полученных порошков сульфидов РЗЭ.

Ячейка представляет собой корундовый тигель Al_2O_3 , в котором находится графитовый тигель с исходным порошком сульфида. Вокруг тигля располагались стеклоглеродные

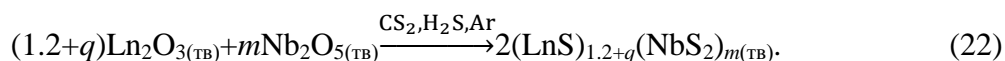
экраны (2–3 шт.), они в ходе синтеза нагреваются высокочастотным электромагнитным полем, создаваемым индуктором. Процесс получения γ -модификации проводили при $T = 1473\text{K}$ в атмосфере аргона ($V_{\text{потока}} = 7 \text{ л/ч}$):



Скорость нагрева до $T = 1073\text{K}$ составляла ≈ 50 град/мин, и затем $1073\text{K} - 10$ град/мин. Скорость охлаждения до комнатной температуры в каждом опыте составляла 10 град/мин.

2.2.3. Синтез несоразмерных слоистых соединений

Навеску порошков оксидов Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Nb_2O_5 ($\approx 5 \text{ г}$) перемешивали в необходимых стехиометрических количествах и помещали в кварцевую лодочку, которую загружали в кварцевый реактор I (см. рис. 18). После этого реактор нагревали до необходимой температуры. Например, $3.30 \text{ г Dy}_2\text{O}_3$ и $1.96 \text{ г Nb}_2\text{O}_5$ использовали для получения 5 г порошка оксида. Порошки нагревали со скоростью 10 град/мин до 1073K в потоке смеси Ar (7 л/ч) и паров роданида аммония $\text{CS}_2/\text{H}_2\text{S}$, по 160 мм. рт. ст. ($P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм.}$). Полученные порошки сульфидов помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали ($P = 7 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) и запаивали. Ампулы помещали в муфельную печь, нагревали со скоростью 10 град/мин и отжигали при $T = 1323\text{K}$ в течение суток и затем охлаждали до комнатной температуры (10 град/мин). Последовательность стадий получения несоразмерных слоистых соединений можно представить в следующем виде:



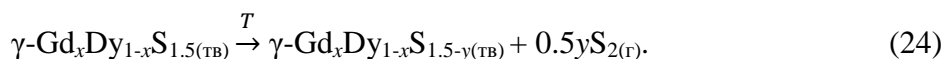
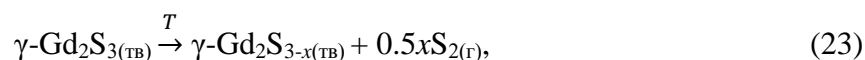
2.2.4. Спекание порошков – получение керамики

Полученные порошки соединений сульфидов помещали в графитовые пресс-формы (диаметр 10 мм). Спекание проводили методом горячего прессования в вакууме при 1473K в течение 2 ч для сульфидов РЗЭ и твердых растворов на их основе и при 1273K 2 ч для несоразмерных слоистых соединений. Оказываемое одноосное давление на порошок для формирования плотной керамики составляло 70 МПа . Процесс спекания проводили в вакууме ($P = 7 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$). Скорость нагрева и охлаждения составляли 10 и 20 град/мин соответственно.

Полученные цилиндрические керамические поликристаллические образцы диаметром 10 мм и высотой 10 мм разрезались на пластины и таблетки необходимых размеров для последующего изучения и характеристики микроструктуры (РФА, КРС- и EXAFS спектроскопии, магнитная восприимчивость) и термоэлектрических свойств.

2.2.5. Отжиг керамики до состава γ -LnS_{1.5-y}

Отжиг синтезированной керамики полупрозрачных сульфидов γ -модификации и твердых растворов на их основе для достижения заданного отклонения от стехиометрического состава проводили в запаянных ампулах с геттером (порошок металлического лантана):



Предварительно ампулы вакуумировали ($P = 7 \cdot 10^{-3}$ Па) и запаивали, затем их помещали в муфельную печь и отжигали при температуре 1173К в течение 48 ч. Фазовый состав конечного продукта контролировали методом РФА.

2.3. Физико-химическая характеристика образцов

Для необходимой и достаточной характеристики полученных образцов проведены следующие физико-химические исследования и анализы.

Химический анализ. Примесный состав образцов определяли атомно-адсорбционным методом с помощью спектральной установки PGS-2 (Carl Zeiss Jena, Германия) с дугой постоянного тока (ДПТ) в качестве источника возбуждения. В установке использовали модернизированный спектрограф PGS-2 с решеткой 900 штр/мм и фотоэлектрической регистрацией спектров. Для получения ДПТ использовали универсальный генератор «Шаровая молния» производства «ВМК-Оптоэлектроника» [162]. Анализ проводили при токе дуги 13 А. Для освещения входной щели использовали трехлинзовую систему. Регистрацию спектров осуществляли с помощью 8-кристальной фотодиодной линейки производства «ВМК-Оптоэлектроника», спектральный диапазон составлял 205–344 нм. Для обработки спектров использовалась программа «АТОМ», позволяющая проводить построение градуировочных графиков, расчет интенсивности аналитических линий разными способами, вычисление концентрации аналита и статистическую обработку результатов анализа.

Для проведения элементного анализа использовали спектрально-чистый графитовый порошок (ГП) марки осч 8-4 (ГОСТ 23463-79), натрий хлористый марки осч 6-4 (ТУ 6-05-3658-74) и графитовые электроды для эмиссионного спектрального анализа (ТУ 3497-001-51046676-2008).

Энергодисперсионный анализ. Энергодисперсионный анализ шлифов керамики проведен на установке Hitachi TM3000 TableTop SEM с приставкой Bruker QUANTAX 70 EDS с картографированием распределения атомов Gd и Dy. Анализ подтвердил состав соединений (соотношение атомов Gd, Dy, Nb и S с погрешностью ± 2 –5%).

Электронная микроскопия. Для изучения микроморфологии шлифов полученных

образцов использовался электронный микроскоп JEOL JSM 6700F, ускоряющее напряжение которого можно варьировать в пределах от 0.5 до 30 кВ. Максимальное разрешение микроскопа ≈ 1 нм при ускоряющих напряжениях 15–30 кВ.

Исследование наноструктуры (мезоструктуры) порошковых продуктов и измельченных керамических образцов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEOL 2010 (ИК СО РАН). Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ, разрешающая способность – 1.4 Å.

Определение удельной площади поверхности и пикнометрической плотности. Для вычисления размеров частиц определяли плотность образцов $\rho_{\text{пик}}$, используя пикнометрический метод с бидистиллированной водой в качестве рабочей жидкости, а также сорбционный метод определения удельной поверхности порошковых продуктов $S_{\text{уд}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) по низкотемпературной адсорбции азота, рассчитанной по уравнению БЭТ, на анализаторе Сорбтометр-М с относительным стандартным отклонением 5%. Средний размер частиц ($D_{\text{ч}}$) вычисляли по известному уравнению в сферическом приближении [163]:

$$D_{\text{ч}} = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho_{\text{пик}} \cdot S_{\text{уд}}}. \quad (25)$$

Множитель 10^3 использован для соответствия единиц измерения. Определение удельной поверхности порошкового оксида осуществляется по методу БЭТ [164]:

$$S_{\text{уд}} = a_m \cdot N_A \cdot \omega_m, \quad (26)$$

где N_A – число Авогадро, ω_m – площадь, приходящаяся на 1 молекулу в монослое, и a_m – максимальное число адсорбционных мест.

Рентгенофазовый анализ. Фазовый состав, а также размер кристаллитов определяли методом порошковой дифрактометрии. Рентгенофазовый анализ поликристаллов осуществлялся на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ излучение, Ni фильтр, диапазон $10 - 80^\circ 2\theta$, шаг 0.03° , накопление 2 с).

Образцы для исследования готовили следующим образом: осадок истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после испарения гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~ 100 мкм). В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично. Индексирование дифрактограмм проводили по известным дифрактограммам в картотеке PDF [165]. Расчет ширины областей когерентного рассеяния ($\text{ОКР}_{\text{экс}}$) проводили по уравнению Шеррера с учетом ширины линий эталона. Геометрические размеры кристаллитов ($\text{ОКР}_{\text{гео}}$) определяли вычетом деформационного вклада ($\text{ОКР}_{\text{ср,ε}}$), найденного по модели Холла–Вильямсона [92].

КРС-спектроскопия. Регистрацию и КРС-спектров образцов проводили на КРС-спектрометре: LabRAM HR Evolution (Horiba) с возбуждением на 632 нм (He-Ne лазер) с диаметром пятна ~ 1-2 мкм и мощностью 1 мВт. Спектры регистрировали в диапазоне от 100 до 3000 см⁻¹.

Теплоемкость. Измерения удельной теплоемкости (C_p) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH в интервале температур 300–773К. Используемый калориметр оснащен термопарами E (нихром-константан) в качестве датчиков температуры и для печи, и для образца. Для получения значения теплоемкости исследуемого образца были проведены измерения базовой линии с двумя пустыми тиглями, стандартного вещества (в данной работе использовался синтетический сапфир) и образца при постоянных скоростях нагрева.

Магнитные свойства. Изучение магнитных свойств соединений были проведены методом Фарадея с использованием крутильных кварцевых весов с электромагнитной стабилизацией. Напряженность магнитного поля при получении температурной зависимости магнитной восприимчивости составляла 7.3 кЭ, точность стабилизации напряженности поля ~2%. Температурная стабилизация образца с точностью ~1К во время измерения осуществлялась с помощью ПИД-регулятора DTB9696 фирмы Delta Electronics. Для исследования образцы (~2 мг) помещали в открытую кварцевую ампулу и вакуумировали в экспериментальном объеме установки до 10–2 торр, затем создавалась инертная атмосфера гелия при давлении 5 мм. рт. ст. Калибровка установки была осуществлена с использованием соединения HgCo(CNS)₄. Учет диамагнитного вклада в магнитную восприимчивость был осуществлен по аддитивной схеме Паскаля: $\chi_M = \sum n_i \lambda_i$, где n_i – число атомов i -го химического элемента в молекуле, λ_i – диамагнитная восприимчивость атома.

EXAFS-спектроскопия. EXAFS спектры GdL₃ и NbK получены в стандартном режиме «на просвет образца» с использованием синхротронного излучения на канале ВЭПП-3. Энергия электронов и ток накопительного кольца составляли 2 ГэВ и 70–140 мА соответственно. Измерения проводили с помощью двухкристального монохроматора Si[111]. Ионизационные камеры заполняли смесью инертных газов Ar/He и газом Хе в качестве контрольного и конечного детектора соответственно. EXAFS-спектры DyL₂ измерены в Европейском синхротронном центре на канале BM20 в режиме «на просвет». Использование L₂ края поглощения связано с наложением L₃ краев поглощения атомов Dy и Gd, присутствующих в синтезированных образцах. Энергия электронов и ток составляли 6 ГэВ и 180–200 мА соответственно. Энергия падающего рентгеновского пучка выбиралась с использованием отражений от двойного кристаллического монохроматора Si [111].

Газохроматографическое определение отклонения состава сульфидов РЗЭ от стехиометрического. Навеску сульфида (20–50 мг) помещали в реакторную колбу 1 (рис. 20). После внесения навески колбу вакуумировали, кран открывали и из воронки 2 приливали 10–15 мл 10М соляной кислоты (осч.). Выравнивание давления до атмосферного после полного разложения пробы проводили добавлением кислоты. Газовую фазу для анализа (10 мкл–1 мл) отбирали микрошприцем 3 через резиновую пробку. При этом кран, соединяющий воронку, заполненную кислотой, и колбу держали открытым для создания повышенного давления в реакционной колбе. Хроматографический анализ с точностью 0.015 мас. % (0.002 а.е.) по сере проводили на хроматографе Цвет-100.



Рис. 20. Аппарат для разложения сульфидов РЗЭ: 1 – реакторная колба, 2 – делительная воронка, 3 – микрошприц.

2.5. Измерение термоэлектрических свойств

Температуропроводность и теплопроводность. Коэффициент температуропроводности (χ_T) исследуемых образцов определялся методом лазерной вспышки на автоматизированной установке LFA-427 фирмы NETZSCH (Германия) в атмосфере высокочистого аргона (Ar 99.992 об. %) в интервале температур 298–973К. Плоский образец снизу облучается коротким лазерным импульсом (1.064 мкм). После чего ИК-детектором регистрируется изменение температуры верхней поверхности образца. Величина χ_T определяется по полученной термограмме разогрева этой поверхности с учетом тепловых потерь по модели Паркера [166,167]. Вводилась поправка на конечную длительность лазерного импульса и его реальную форму [168]. Измерения при заданной температуре осуществлялись после термостатирования образца в серии из трех «выстрелов» лазера. Интервал между «выстрелами» составлял 3 мин. Тепловое расширение образцов

не учитывалось. Погрешность измерения коэффициента температуропроводности для твердых образцов на LFA-427 составляет 2–5% в зависимости от температуры.

Общий коэффициент теплопроводности ($\kappa_{\text{общ}}$) рассчитывался по известному уравнению $\kappa_{\text{общ}} = \chi_T \cdot \rho_{\text{кер}} \cdot C_p$, где χ_T – коэффициент температуропроводности, C_p – теплоемкость, $\rho_{\text{кер}}$ – плотность керамического материала. Размеры образцов для измерений составляют 6 мм в диаметре и 2 мм толщиной.

Коэффициент Зеебека и удельное сопротивление. Коэффициент Зеебека и удельное сопротивление прессованных образцов измерялись одновременно с использованием установки ZEM-3 (Advance Riko) в интервале температур 298–873К. Размеры пластин для измерений составляли 8·2·4 мм³. Погрешности определения величин коэффициента Зеебека и удельного сопротивления образцов составляют ~ 5%.

Глава 3. Результаты и обсуждения

Как известно, эффективность свойств оптических и электронных материалов зависит от их основного и примесного химических составов, а также от их фазового и структурного составов. Химический спектральный анализ исходных реагентов Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Dy}$), Nb_2O_5 и конечных продуктов сульфидирования показал низкий уровень содержания примесей – суммарное содержание примесей по 30 элементам не превышало в среднем $7 \cdot 10^{-2}$ и $3 \cdot 10^{-2}$ мас. %, а максимальный уровень отдельных примесных элементов не превышал $5 \cdot 10^{-3}$ мас. % (см. приложение 1). Таким образом, с большой вероятностью можно принять, что влияние примесей на физико-химические и термоэлектрические характеристики полученных материалов не является значимым.

Основное внимание в данной работе было уделено получению материалов с оптимальными химическим и фазовым составами. Главное требование к материалу – он должен быть однофазным и высокооднородным. Это особенно важно для твердых растворов соединений разных металлов. В нашем случае мы имеем дело с твердыми растворами $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})\text{S}_{1.5-y}$. Для решения подобных задач необходимо изучить кинетику образования индивидуальных сульфидов и на основании этого определить оптимальные режимы сульфидирования твердых растворов.

В диссертационной работе подробно изучена кинетика фазообразования при сульфидировании порошков оксидов La, Gd, Dy, Y газообразными продуктами разложения роданида аммония и вычислены основные кинетические параметры: кажущаяся энергия активации, константы скоростей и предэкспоненты реакций образования оксосульфидов и сульфидов РЗЭ. Сульфидирование оксидов La и Y было исследовано с целью проверки «чувствительности» кинетических параметров к природе РЗЭ. В этом разделе рассмотрены результаты сульфидирования твердых порошков Gd_2O_3 и Dy_2O_3 с размером частиц ~ 1 мкм и для сравнения порошков La_2O_3 (~ 1 мкм) и Y_2O_3 (~ 2 мкм).

Результаты расчетов средних размеров частиц используемых оксидов и синтезированных сульфидов по измерениям пикнометрической плотности (см. приложение 2) и удельной площади поверхности представлены в табл. 3.

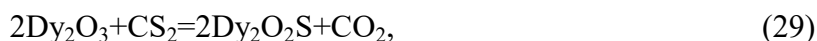
Пикнометрическая плотность, удельная поверхность и размеры частиц оксидов и сульфидов РЗЭ

Вещество	$\rho_{\text{пик}}, \text{Г/М}^3$	$S_{\text{уд}}, \text{М}^2/\text{Г}$	Средний размер частиц, мкм
La_2O_3	5.8	1.17	0.89
$\beta\text{-La}_2\text{S}_3$	6.8	0.53	1.68
Gd_2O_3	5.5	1.01	1.08
$\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$	4.6	0.69	1.88
Dy_2O_3	5.7	1.10	0.96
$\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$	4.4	0.70	1.95
Y_2O_3	3.6	0.71	2.33
Y_2S_3	3.1	0.63	3.10

3.1. Анализ фазовых превращений в системах Ln–O–S и определение оптимальных режимов формирования твердых растворов на базе Ln(1)Ln(2)S_{1.5-y}

3.1.1. Кинетика топохимических реакций сульфидирования оксидов Gd, Dy

Для изучения кинетики фазовых превращений в системах Gd–O–S и Dy–O–S и для сравнения La–O–S и Y–O–S исходные порошки оксидов Gd и Dy, La и Y сульфидировали газообразными продуктами разложения роданида аммония (смесь $\text{H}_2\text{S}/\text{CS}_2$). После каждого эксперимента отбирали пробу и проводили РФА синтезированного твердого продукта. Сульфидирование исходных порошков оксидов происходит по схеме рис. 18. Действительно, в соответствии с результатами РФА установлено, что при сульфидировании оксидов гадолиния и диспрозия на первой стадии процесса зарождаются фазы оксосульфидов ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$) и в дальнейшем начиная от поверхностного слоя частицы из $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ образуются полоторные сульфиды (Gd_2S_3 , Dy_2S_3):



Здесь и далее в качестве основного сульфидирующего реагента принимается CS_2 , что обсуждалось ранее (см. параграф 1.5).

Все сульфидные фазы образуются на поверхности частиц и распространяются к их центру. Отметим, что процессы транспортирования серы и кислорода в объем частиц осуществляются диффузией по эстафетному (обменному) механизму по анионным узлам и по вакансионным дефектам, а также по границам кристаллитов. Аналогичные эксперименты проведены для систем оксидов La и Y. Для системы с La установлено

образование дополнительной фазы диоксодисульфида, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Кинетические зависимости фазовых превращений для этих систем представлены в основном в приложении 3.

При сопоставлении интенсивностей наибольших рефлексов рентгеновских дифрактограмм установлены изменения степени превращения продуктов во времени и построены кинетические зависимости образования фаз $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ и Gd_2S_3 , Dy_2S_3 (рис. 21). Дифрактограммы полученных образцов были обработаны с помощью методов внутреннего стандарта и корундовых чисел [169]. По результатам обработки были вычислены доли выходов оксосульфидов и сульфидов. Методом внутреннего стандарта соотношения фаз определяли по отношению интенсивностей рефлексов синтезированного образца к интенсивности этих же рефлексов на рентгенограмме монофазного гомогенного вещества. Для метода корундовых чисел использовали отношение самого интенсивного пика исследуемого вещества к сильнейшему пику корунда в их двухфазной смеси 1:1. Погрешность фазового состава по результатам дифрактометрии не превышала 1%.

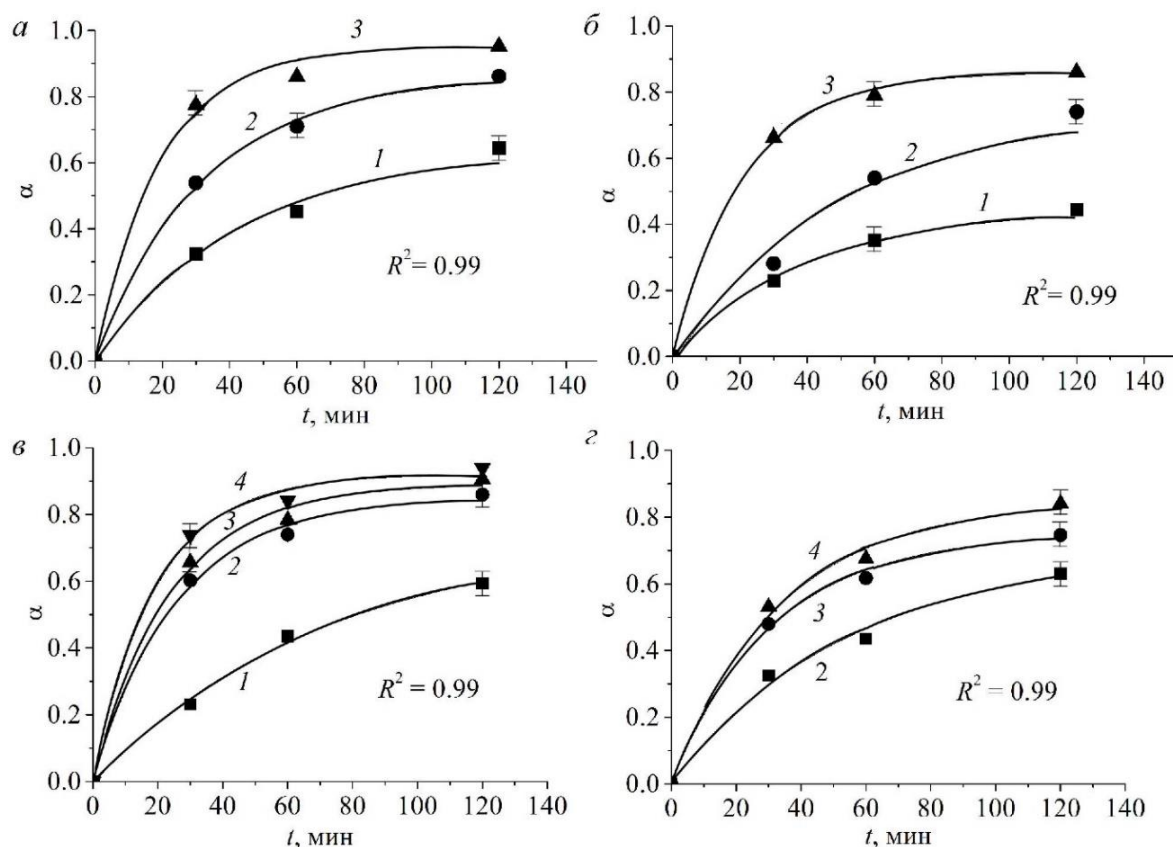


Рис. 21. Зависимость степени превращения фаз $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ (а), Gd_2S_3 (б), $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ (в), Dy_2S_3 (з) от времени процесса сульфидирования Gd_2O_3 и Dy_2O_3 при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$):

1 – 600, 2 – 800, 3 – 900, 4 – 950. R^2 – квадрат коэффициента регрессии аппроксимирующих кривых (для систем La-O-S и Y-O-S см. приложение 3, рис. 1, 2).

Степени превращений продуктов рассчитывались по уравнениям:

$$\alpha(\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}) = \frac{x(\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S})}{x(\text{Gd}_2\text{O}_3) + x(\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S})}, \quad (31)$$

$$\alpha(\text{Gd}_2\text{S}_3) = \frac{x(\text{Gd}_2\text{S}_3)}{x(\text{Gd}_2\text{S}_3) + x(\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S})}, \quad (32)$$

$$\alpha(\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}) = \frac{x(\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S})}{x(\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}) + x(\text{Dy}_2\text{O}_3)}, \quad (33)$$

$$\alpha(\text{Dy}_2\text{S}_3) = \frac{x(\text{Dy}_2\text{S}_3)}{x(\text{Dy}_2\text{S}_3) + x(\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S})}, \quad (34)$$

где x – мольные доли веществ.

В рассматриваемой модели расчета принимается, что образующиеся последовательно фазы гипотетически занимают объем до поверхности частицы. Это допущение поддерживается фактом сохранения модели топохимической реакции Яндера для всех фаз в течение всего процесса сульфидирования, несмотря на сосуществование в частице оксосульфидной и сульфидной фаз.

Аппроксимация полученных экспериментальных точек проводилась по 6 различным моделям: параболического роста продукта, сжимающейся сферы, Аврами–Ерофеева, Яндера, Журавлева–Лесохина–Темпельмана, Гинстлинга–Броунштейна [154]. Для этих моделей были построены зависимости функции степени превращения вещества от времени процесса сульфидирования и проведена линеаризация экспериментальных данных. Выбор модели, наиболее точно описывающей кинетику процесса сульфидирования исходных оксидов РЗЭ газообразными продуктами разложения роданида аммония, осуществлялся по наибольшим значениям квадрата коэффициента регрессии (R^2). В диффузионном приближении топохимических реакций по модели Яндера получены наибольшие величины коэффициентов регрессии для всех найденных кинетических зависимостей $f(\alpha)$ от t ($R^2 = 0.99$). Аппроксимация экспериментальных данных по другим моделям дала меньшие величины параметра R^2 : 0.89–0.94 для модели сжимающейся сферы, 0.75–0.85 для модели параболического роста продукта и еще меньшие значения для других моделей топохимических реакций.

Модель Яндера описывает диффузионную кинетику топохимической реакции как один из вариантов модели сжимающейся сферы, которая характеризует квазистационарный твердофазный химический процесс в сферических частицах твердого реагента [153,154,157]. Основным условием применения модели является квазистационарность топохимического процесса, что в данном процессе обеспечивается, очевидно, большей скоростью диффузии сульфидирующих газообразных реагентов к поверхности частиц

по сравнению со скоростью диффузии серы в объеме частицы. Кроме того, сохраняется постоянство состава газовой фазы в описываемом процессе в течение всего времени синтеза, что было установлено ранее масс-спектрометрией газообразных продуктов разложения роданида аммония: NH_3 , H_2S , CS_2 и HSCN [148]. При этом малая концентрация кислородсодержащих продуктов сульфидирования исходных реагентов при отсутствии этих продуктов в набегающем газообразном потоке роданида и Ar устраняет возможность формирования пограничного газового слоя над поверхностью частиц, который способен оказывать торможение диффузии исходных реагентов к поверхности частицы (внешняя диффузия). Квазистационарность топохимического процесса подтверждена воспроизводимостью кинетики изменения фазового состава сульфидируемых оксидов гадолиния и диспрозия за одно и то же время синтеза при заданной температуре, но на различных этапах испарения роданида аммония.

На рис. 22 представлены линейаризованные кинетические зависимости в координатах $(f(\alpha)-t)$ (для систем La-O-S и Y-O-S см. приложение 3, рис. 3, 4) с высоким коэффициентом регрессии $R^2 = 0.99$, что подтверждает правильность выбора кинетического уравнения.

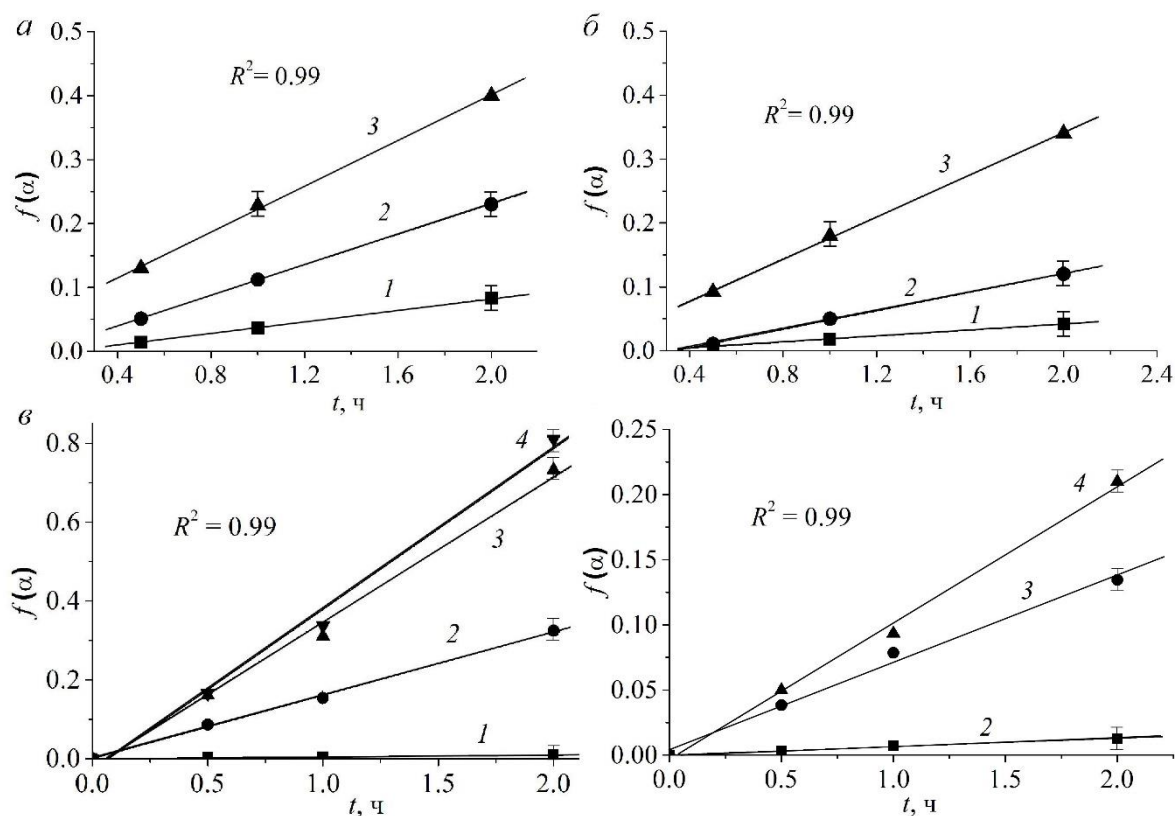


Рис. 22. Зависимость функции $f(\alpha)$ степени превращения фаз $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ (а), Gd_2S_3 (б), $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ (г), Dy_2S_3 (з) от времени при температурах процесса ($^{\circ}\text{C}$):

1 – 600, 2 – 800, 3 – 900, 4 – 950, рассчитанной по уравнению Яндера.

Из тангенсов углов наклона прямых определены константы скоростей реакций образования установленных оксосульфидов и сульфидов гадолиния и диспрозия (табл. 4).

**Константы скоростей реакций образования оксосульфидных и сульфидных фаз гадолиния
и диспрозия**

Стадия превращения	$k_1 \cdot 10^5, \text{с}^{-1},$ $T = 600^\circ\text{C}$	$k_2 \cdot 10^5, \text{с}^{-1},$ $T = 800^\circ\text{C}$	$k_3 \cdot 10^5, \text{с}^{-1},$ $T = 900^\circ\text{C}$	$k_4 \cdot 10^5, \text{с}^{-1},$ $T = 950^\circ\text{C}$
$\text{Gd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	1.44 ± 0.11	3.25 ± 0.20	4.98 ± 0.28	–
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Gd}_2\text{S}_3$	0.56 ± 0.04	1.94 ± 0.16	4.29 ± 0.30	–
$\text{Dy}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$	0.94 ± 0.01	2.97 ± 0.14	3.99 ± 0.61	5.18 ± 0.75
$\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Dy}_2\text{S}_3$	–	1.22 ± 0.01	2.05 ± 0.11	3.48 ± 0.14

В соответствии с основным постулатом формальной кинетики и уравнением Аррениуса имеем:

$$k = A_{\text{п}} e^{\frac{-E_a}{RT}}. \quad (35)$$

где E_a – кажущаяся энергия активации реакции и $A_{\text{п}}$ – предэкспонент. На рис. 23 изменения значений констант скоростей реакций представлены в координатах $\ln k$ и $1000/T$ и аппроксимированы прямыми линиями с квадратами коэффициентов регрессии 0.99.

Используя уравнение (35) в логарифмическом представлении, находим угол наклона прямых, который в соответствующих единицах дает величину кажущейся энергии активации (табл. 5).

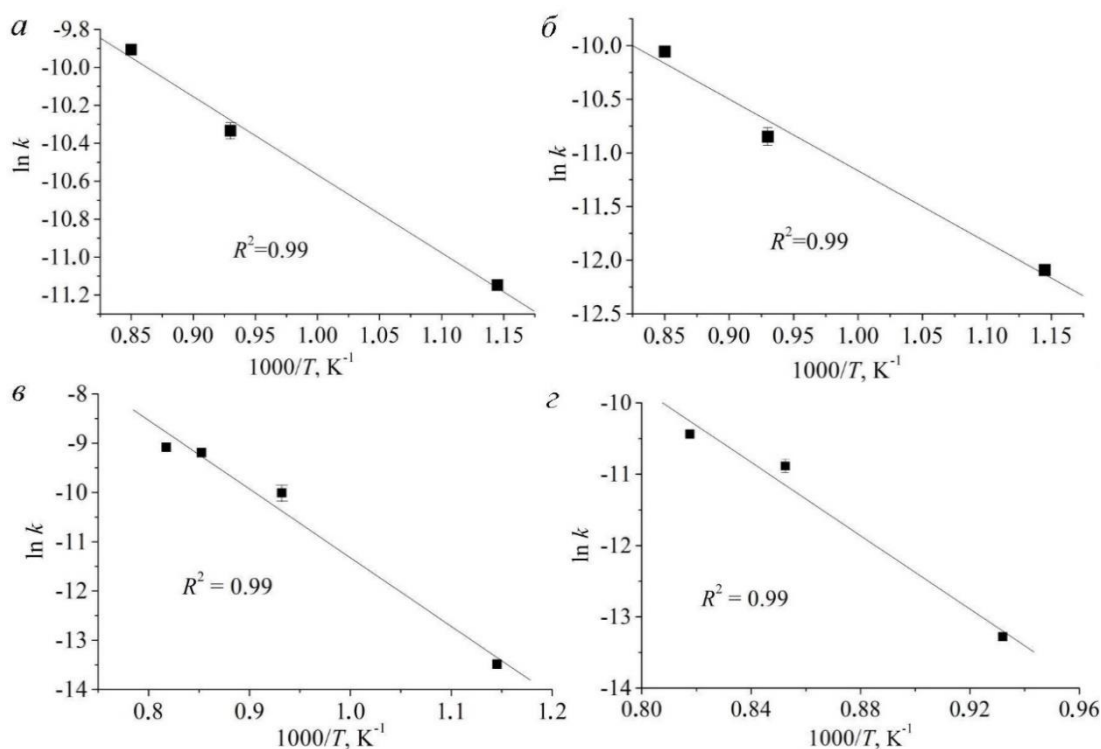


Рис. 23. Зависимость констант скоростей реакции от температуры процесса образования $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ (а), Gd_2S_3 (б), $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ (в), Dy_2S_3 (г) в координатах $\ln k - 1000/T$.

Значения констант скоростей реакций для систем La–O–S и Y–O–S представлены в приложении 3, рис. 5, 6).

Т а б л и ц а 5

Значения кажущихся энергий активации реакций

Стадия превращения	E_a , кДж/моль
$Gd_2O_3 \rightarrow Gd_2O_2S$	33.48 ± 1.83
$Gd_2O_2S \rightarrow Gd_2S_3$	56.51 ± 3.23
$Dy_2O_3 \rightarrow Dy_2O_2S$	42.29 ± 2.45
$Dy_2O_2S \rightarrow Dy_2S_3$	70.14 ± 3.64

Лимитирующей стадией процесса сульфидирования для систем Gd–O–S, Dy–O–S и Y–O–S является стадия образования полуторного сульфида (табл. 5), а для системы La–O–S – стадия образования диоксодисульфида лантана (см. приложение 3).

Экстраполяцией прямой до пересечения с осью ординат в точке $1/T = 0$ получаем значения предэкспонента (табл. 6).

Т а б л и ц а 6

Значения предэкспонента констант скоростей реакций образования соединений оксосульфидных и сульфидных фаз гадолиния и диспрозия

Стадия превращения	$A_n \cdot 10^4$, с ⁻¹
$Gd_2O_3 \rightarrow Gd_2O_2S$	15.84 ± 1.33
$Gd_2O_2S \rightarrow Gd_2S_3$	122.8 ± 2.4
$Dy_2O_3 \rightarrow Dy_2O_2S$	16.77 ± 1.2
$Dy_2O_2S \rightarrow Dy_2S_3$	148.8 ± 5.2

Данные табл. 6 указывают на то, что кинетические параметры образования сульфидных фаз существенно зависят от температуры проведения процесса. Аналогично кинетические зависимости и параметры получены для систем La–O–S и Y–O–S (см. приложение 3, табл. 1–6).

3.1.2. Анализ изменения констант реакций образования фаз

Для оптимизации процессов сульфидирования – определения оптимальных температур и времен проведения процессов, можно воспользоваться аппроксимациями функциональных зависимостей $k = f(T)$ и уравнением (14).

На рисунке 24 представлены диаграммы изменения констант скоростей реакций образования фаз от температуры проведения процесса сульфидирования в рассмотренных системах. Точки представляют экспериментальные значения T и рассчитанные из эксперимента

значения k , а линии представляют соответствующие аппроксимации функциональных зависимостей полиномом второго порядка $k = C + B_1 \cdot T + B_2 \cdot T^2$ ($T, ^\circ\text{C}$) с квадратом коэффициента регрессии, близким к 1. Температурная шкала в данном случае представлена в градусах Цельсия, что более наглядно для отражения реальных условий проведения экспериментов. Экстраполируя функциональные зависимости в область высоких температур, находим точки пресечения кривых, отражающих переход в режим $k_{\text{Ln}_2\text{S}_3} > k_{\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}}$, и соответствующие им оптимальные температуры формирования фазы полупрозрачного сульфида. На рис. 24 указаны оптимальные температуры, найденные решением системы двух аппроксимирующих полиномов при условии $k_{\text{Gd}} = k_{\text{Dy}}$.

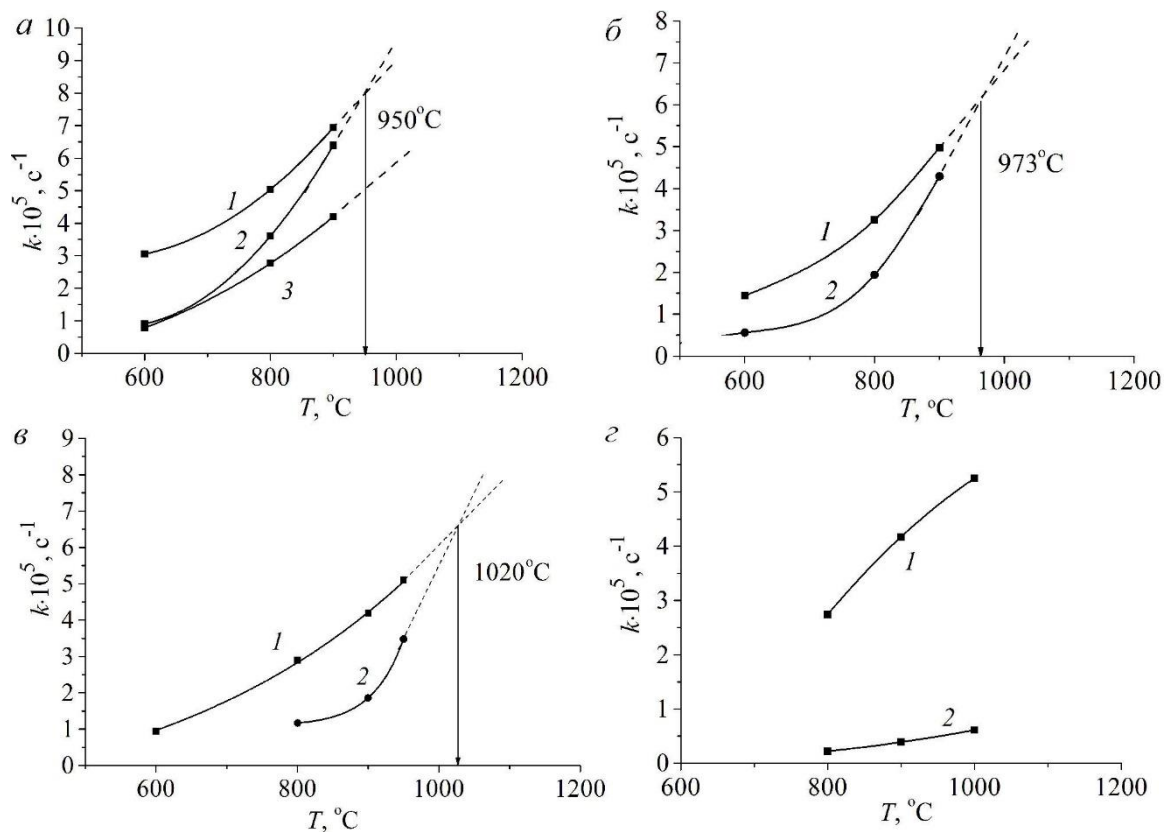


Рис. 24. Диаграммы изменения констант скоростей реакций образования фаз от температуры проведения процесса сульфидирования в системах:
 La–O–S: 1 – $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$, 2 – $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, 3 – La_2S_3 (а); Gd–O–S: 1 – $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, 2 – Gd_2S_3 (б);
 Dy–O–S: 1 – $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, 2 – Dy_2S_3 (в); Y–O–S: 1 – $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, 2 – Y_2S_3 (г).

Как видно из представленных диаграмм и таблиц, константы скоростей реакций сульфидирования и их температурные зависимости значительно отличаются для ряда исследованных систем с разными РЗЭ. Однако для систем Gd_2S_3 и Dy_2S_3 они достаточно близки, что отражено близостью величин оптимальных температур образования полупрозрачных сульфидов, соответственно 973 и 1020 $^\circ\text{C}$. Эти факты дают основание предполагать, что при формировании твердых растворов полупрозрачных сульфидов

распределение ионов Gd^{3+} и Dy^{3+} будет сохраняться высокооднородным по объему образца, в соответствии с высокооднородным их распределением на молекулярном уровне в исходном реагенте – твердом растворе оксида $(Gd_xDy_{1-x})_2O_3$, полученном золь-гель методом. Это позволит предотвратить образование областей с различными химическим и структурным составами и, следовательно, исключить шунтирование областей с оптимальными термоэлектрическими характеристиками S , ρ и $\kappa_{общ}$.

Оценка величин оптимального (минимального) времени формирования любой фазы может быть проведена для соответствующего значения оптимальной температуры процесса с использованием уравнения (14) при $\alpha_i = 1$. Расчеты дали следующие значения этих величин:

- система La–O–S: фаза $La_2O_2S_2$, $t = 9$ ч ($600^\circ C$), фаза La_2O_2S , $t = 3$ ч ($950^\circ C$), фаза La_2S_3 , $t = 6$ ч ($\geq 950^\circ C$);
- система Gd–O–S: фаза Gd_2O_2S , $t = 8$ ч ($800^\circ C$), фаза Gd_2S_3 , $t = 4.5$ ч ($\geq 973^\circ C$);
- система Dy–O–S: фаза Dy_2O_2S , $t = 9$ ч ($800^\circ C$), фаза Dy_2S_3 , $t = 5$ ч ($\geq 1020^\circ C$);
- система Y–O–S: фаза Y_2O_2S , $t = 7$ ч ($900^\circ C$), фаза Y_2S_3 , $t = 45$ ч ($\geq 1000^\circ C$).

3.2. Нестехиометрические сульфиды γ -GdS_{1.5-y}

Благодаря термостойкости и возможности синтеза соединений с разным отклонением от стехиометрии $Ln_{3-x}S_4$, имеющих обнадеживающие термоэлектрические свойства, полупроводниковые сульфиды РЗЭ рассматриваются как весьма перспективные материалы для создания термоэлектрических преобразователей энергии n -типа при использовании их в высокотемпературной области [8,27,170]. В отличие от цериевой подгруппы РЗЭ, где между граничными составами Ln_3S_4 и Ln_2S_3 существует ряд непрерывных твердых растворов, в сульфиде гадолиния твердые растворы имеют узкую область гомогенности $y = 0.00-0.05$, причем оптимальными термоэлектрическими параметрами при комнатной температуре обладают составы с $y = 0.01-0.02$ [17,21]. Поэтому при синтезе образцов необходимо ориентироваться на эту область составов.

Как уже было отмечено, полупроводниковые сульфиды твердых растворов составов $Ln_2S_3-Ln_3S_4$ могут кристаллизоваться в высокотемпературной γ -модификации [96]. Особенности ее являются большая структурно-равновесная вакансионная дефектность кристаллической структуры и, как результат, низкая решеточная теплопроводность [14]. В отличие от соединения Th_3P_4 , в катионной подрешетке полупроводников РЗЭ каждый девятый узел вакантен [54]. Отклонение от стехиометрического состава достигается путем улетучивания серы при очень высоких температурах, при этом вакансии РЗЭ $[V_{Ln}]$ и возникающие вакансии серы $[V_S]$ аннигилируют и происходит последовательное

понижение концентрации $[V_{Ln}]$ [100]. Присутствие катионных структурно-равновесных вакансий и изменение их числа в структуре происходит в области гомогенности твердых растворов сульфидов Ln_2S_3 – Ln_3S_4 . Для полупроцентных сульфидов $LnS_{1.5-y}$ ($Ln^{3+}_{3-x}[V_{Ln,x}]S^{2-}_4 \cdot e^{-1-3x}$) при $0.00 < y < 0.05$, тип структуры сохраняется, но изменяется число катионных вакансий: от $(1.50-2.01) \cdot 10^{21}$ до близкой к 0 на 1 см^3 . При этом термоэлектрические свойства материала изменяются значительно [100,171].

Кроме того, реальная структура материалов на основе γ - $LnS_{1.5-y}$ может быть представлена и другими типами дефектов: точечными дефектами, линейными дефектами (дислокации) и двумерными дефектами упаковки (двойниковые границы, границы кристаллитов и т.п.). Это может быть существенным в монокристаллических и особенно в поликристаллических керамических образцах, так как такие дефекты являются эффективными центрами рассеяния фононов [26]. Увеличение концентрации и числа типов дефектов приводит к снижению теплопроводности благодаря уменьшению длины свободного пробега фононов (l_{ϕ}) [172,173]. Это должно сказаться и на электропроводности материала за счет изменения подвижности носителей зарядов и т.д. Таким образом, детальное изучение реальной структуры материала может дать ценную информацию о ее влиянии на теплофизические и электропроводящие свойства полупроцентного сульфида гадолиния с различным отклонением от стехиометрического состава.

3.2.1. Рентгенофазовый анализ и микроструктура образцов

На рис. 25 представлены результаты РФА, подтверждающие однофазный состав полученных сульфидов гадолиния γ -модификации с объемно-центрированной кубической структурой Th_3P_4 ($I43d$, $Z = 4$).

Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки составляют $a = 8.380 \text{ \AA}$ и $a = 8.377 \text{ \AA}$ для образцов γ - $GdS_{1.479 \pm 0.007}$ (I) и γ - $GdS_{1.498 \pm 0.008}$ (II) соответственно при табличных значениях $a = 8.371 \text{ \AA}$ для γ - Gd_2S_3 и $a = 8.387 \text{ \AA}$ для Gd_3S_4 [174,175]. Разница параметров ЭЯ указывает на отклонение стехиометрии соединений от составов 2:3 и 3:4.

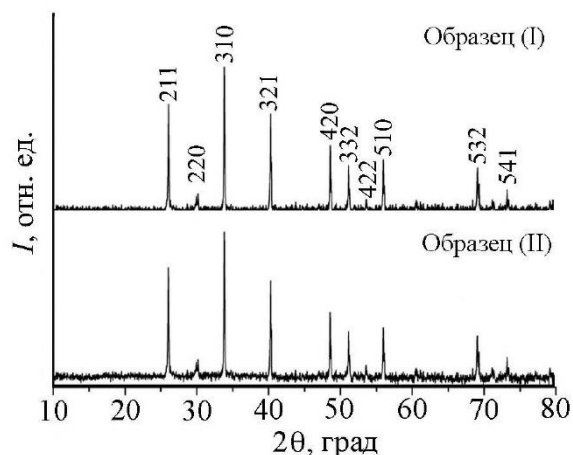


Рис. 25. Дифрактограмма γ -GdS_{1.5-y} конечных продуктов сульфидирования (образцы (I) и (II)).

Рассчитанные по результатам дифрактометрии с помощью программного обеспечения X'Pert HighScore Plus средние по всем рефлексам экспериментальные величины $OKP_{\text{экс}}$ по модели Дебая–Шеррера равны 95 ± 5 нм для γ -GdS_{1.479} и 104 ± 5 нм для γ -GdS_{1.498}. Найденные $OKP_{\text{экс}}$ по уширению рефлексов РФА являются комплексными [91] и содержат вклад деформационных напряжений ε и других искажений [92]. К этим искажениям относятся нарушение монохроматичности рентгеновского пучка, искажения, вносимые видом аппроксимации рефлекса функции «псевдо-Войта», а также инструментальное уширение (поправка по эталону – поликристаллический кремний). Перечисленные типы искажений были учтены в рамках программного обеспечения. Согласно теории Холла–Вильямсона [92], рассчитанные средние величины ε составили $9 \cdot 10^{-4}$ для образца (I) и $8 \cdot 10^{-4}$ для образца (II). Соответствующие геометрические размеры кристаллитов $OKP_{\text{гео}}$ без вклада деформаций, которые вычисляются с использованием уравнения $\beta_{\text{гео}} = \beta_{\text{экс}} - \beta_{\text{экс}} \cdot \varepsilon$ (где $\beta_{\text{экс}}$ – экспериментальное уширение дифракционного максимума, $\beta_{\text{гео}}$ – уширение дифракционного максимума за счёт геометрического размера кристаллита), найдены по уравнению $OKP_{\text{гео}} = 0.9 \cdot \lambda / \beta_{\text{гео}} \cdot \cos \theta$. Эти величины равны 91 нм для образца (I) и 100 нм для образца (II) при среднеквадратичном отклонении 7 и 8% соответственно.

В приближении, что величины деформаций ε одинаковы по всем направлениям $\langle hkl \rangle$, определены геометрические размеры $OKP_{\text{гео}}$ для всех направлений (табл. 7). Принимая во внимание, что относительные величины для образцов, исследованных в одних и тех же условиях могут быть оценены с погрешностью, не превышающей 5% [176], из табл. 7 следует вывод, что кристаллиты образцов (I) и (II) заметно неизометричны.

Результаты расчета ОКР_{гео} образцов для направлений *hkl*

<i>hkl</i>	$d_{hkl}, \text{Å}$	ОКР _{гео} ± 5%, нм $\gamma\text{-GdS}_{1.479}$ (I)	ОКР _{гео} ± 5%, нм $\gamma\text{-GdS}_{1.498}$ (II)
211	3.421	122	116
220	2.957	43	86
310	2.649	80	92
321	2.235	58	76
420	1.873	139	143
332	1.784	126	129
422	1.708	53	71
510	1.642	124	117
521	1.530	42	54
532	1.358	104	106
541	1.292	111	114

Анизотропия ОКР_{гео} означает, что в исследуемой керамике сульфидов Gd кристаллиты обладают вытянутой призматической формой. Электронная микроскопия подтвердила наличие в образцах индивидуальных неизометричных призматических кристалликов (рис. 26) и их сростков, сравнимых по размеру с размерами кристаллитов, указанных в табл. 7. Такая анизотропия размеров кристаллитов, вероятно, может быть связана с одноосным сжатием порошков при спекании керамики под давлением.

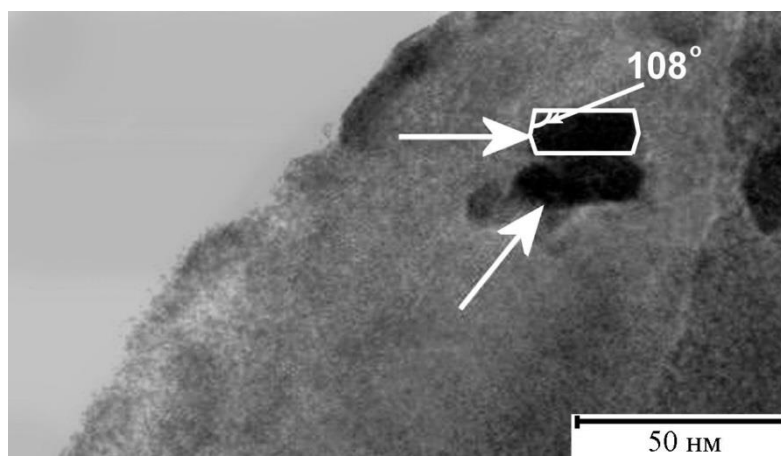


Рис. 26. Морфология кристаллитов по результатам просвечивающей электронной микроскопии.

Известно, что кристаллиты в керамических образцах контактируют по полукогерентным границам и вызывают появление дислокаций и деформационных напряжений в смежных областях. Проведем количественную оценку концентрации возникающих деформационных центров – ионов, смещенных из узлов идеальной кристаллической решетки.

3.2.2. Микроструктура и дефекты

Для расчета площади границ кристаллитов, приходящихся на 1 см^3 образца, было проведено построение их модельной призматической формы по данным $\text{ОКР}_{hkl, \text{geo}}$. Построение осуществлено в предположении, что форма поверхности кристаллитов является равновесной ввиду малости их размеров и, соответственно, близости к нулю градиентов температуры вокруг формирующегося кристаллита в процессе термических воздействий на конечных этапах синтеза, т.е. допускается справедливость уравнения Гиббса–Кюри–Вульфа, $\text{const} = \sigma_{hkl}/\text{ОКР}_{hkl, \text{geo}} = \sigma_{hkl}/2h$, где σ_{hkl} – удельная поверхностная энергия грани $\{hkl\}$ – обратно пропорциональная ретикулярной плотности данной грани и h – величина перпендикулярная к соответствующей грани $\{hkl\}$ из центра роста кристаллита. Далее индекс «geo» не приводим. Построение начинается с плоскости (420), произвольной из семейства $\{420\}$, имеющей наибольший ОКР_{420} (см. табл. 7), и которая близка к плоскости параллельной оси c (рис. 27, а). Для этого проведем луч из точки O , на котором отложим отрезок h_{420} , равный $\text{ОКР}_{420}/2$, соответственно, в кратно увеличенном масштабе. В конце этого отрезка возводим перпендикуляр, который является следом (проекцией) плоскости (420). По известным кристаллографическим данным [PDF Number 26-1424] находим все плоскости $\{hkl\}$ из табл. 7, близкие к параллельным оси c . Затем из точки O строим луч (высоту) к кристаллографически смежной и ближайшей по величине ОКР_{geo} плоскости $\{510\}$ с наименьшим внешним углом (из набора углов) между этой плоскостью и плоскостью $\{420\}$. На луче откладываем отрезок $h_{510} = \text{ОКР}_{510}/2$ в соответствующем масштабе. Восстанавливаем из конца отрезка перпендикуляр, который является следом (проекцией) плоскости (510). Построение ведем таким образом до плоскости (220) с наименьшей ОКР_{220} из пояса оси c . Полученную проекцию четверти равновесной формы кристаллита на плоскость C замыкаем аналогичным построением вокруг точки O плоскостей с другими сочетаниями знаков (+) и (-) семейств $\{hkl\}$. Пересечение следов плоскостей создает контур кристаллита равновесной формы в плоскости C . За толщину строящейся призмы принят размер ОКР_{422} плоскости (422), близко перпендикулярной к оси c . Остальные плоскости принимаем как второстепенные, несмотря на величину их ОКР , т. е. рассматриваем их как плоскости со слабо развитыми площадями на поверхности кристаллита.

Для представленной модели равновесной формы кристаллитов (см. рис. 27) наиболее развитыми должны являться плоскости семейств $\{420\}$ и $\{220\}$. HRTEM-микроскопия показала доминирующее присутствие пакетов сеток плоскостей $\{420\}$ и $\{220\}$ с межплоскостными расстояниями 1.87 и 2.95 Å, соответственно, с углом 108° между ними, который использовался при построении модельной равновесной формы кристаллитов (см. рис. 27, б). Пакеты этих сеток были доминирующими по протяженности и по числу сеток в пакете. Таким образом, наше построение равновесной формы в целом подтвердилось электронно-микроскопическими изображениями формы и структуры кристаллитов.

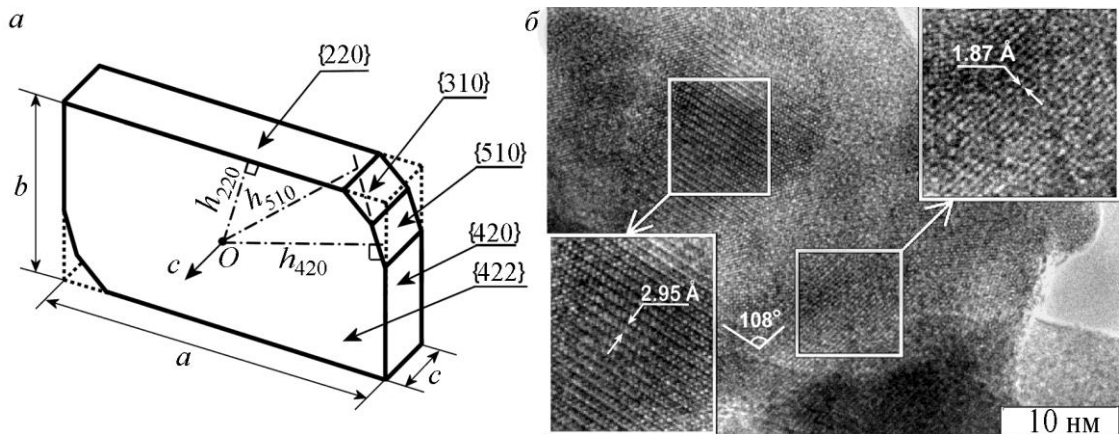


Рис. 27. призматическая форма кристаллитов керамических образцов (I) и (II) – (а); HRTEM сульфидов $\gamma\text{-GdS}_{1.5-y}$ (образцы (I) и (II)) – (б).

Кроме того, SEM показала большое количество пор (рис. 28, а) в образце (I) и микровключений (см. рис. 28, б) в образце (II) при очень низкой концентрации пор. На рис. 28, в и г представлены диаграммы распределения пор и включений по размерам. Различия микроструктуры образцов связано с тем, что образец (I) прессовали в вакууме $7 \cdot 10^{-3}$ Па при 1273К в течение 2 ч, а образец (II) прессовали при 1223К в течение того же периода времени. Разные режимы отжига при прессовании были необходимы для достижения различного отклонения стехиометрии соединения от $\gamma\text{-GdS}_{1.5}$. Используемые температуры прессования близки к температуре Таммана $\sim 0.5 \cdot T_{\text{пл}}$, когда кристаллическая решетка начинает разрыхляться и диссоциировать. Для полуторного сульфида гадолиния γ -модификации $T_{\text{пл}} = 2073\text{K}$. Вероятно, образование пор в образце (I) связано с испарением серы при высокотемпературном вакуумном прессовании. Образец (II) прессовали при пониженной температуре 1223К, что, вероятно, не обеспечило полного спекания керамики и заметного испарения серы. Состав этих включений, согласно ЭДС анализу, соответствовал полуторному сульфиду в рамках погрешности методики $\pm 2\text{--}5\%$.

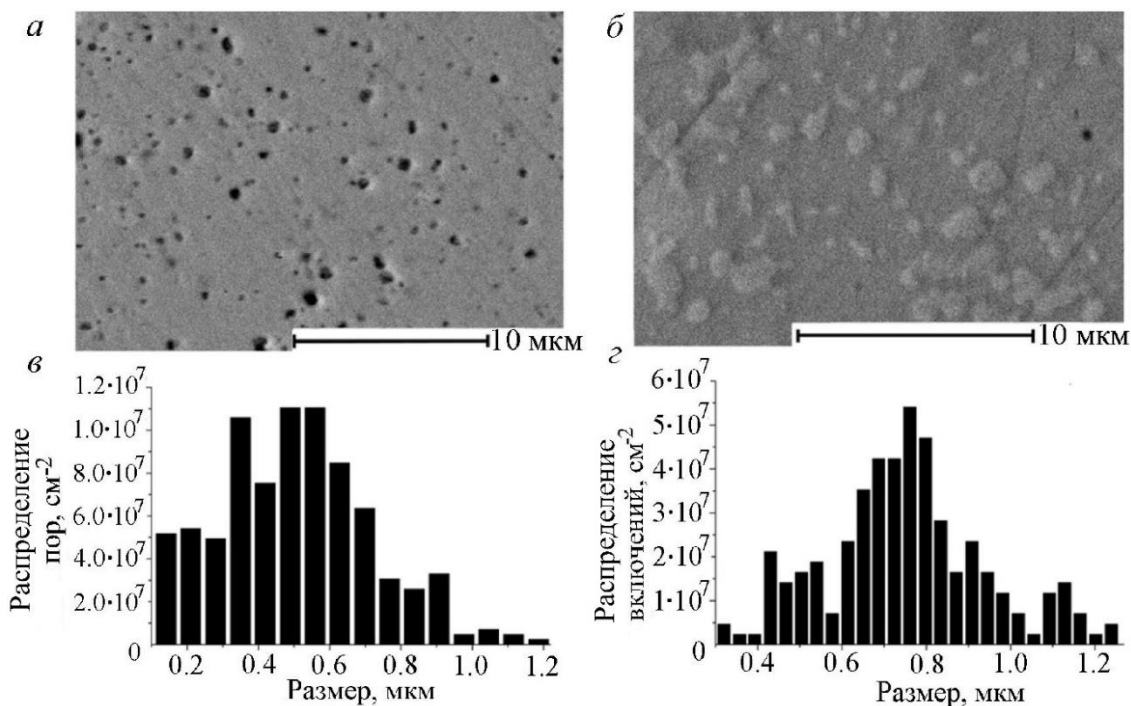


Рис. 28. СЭМ прессованной керамики сульфида гадолиния: образец (I) – (а), образец (II) – (б); распределение пор и включений по размерам: образец (I) – (в), образец (II) – (г).

Расчеты удельных площадей границ пор и включений на 1 см^3 образцов по представленным диаграммам дали значения 8.4 для образца (I) и $5.7 \text{ см}^2/\text{см}^3$ для образца (II). Из полученных результатов (см. табл. 8) очевидно, что удельные площади границ кристаллитов на 5 порядков больше удельных площадей поверхности пор и границ включений. Принимая, что разрыв сплошности твердого тела на границах кристаллитов, пор и включений вызывает повышенную дефектность, ясно, что вклад границ кристаллитов в деформирование решетки несоизмеримо больше, чем вклад границ пор и включений, и последние можно не учитывать в дальнейшем рассмотрении.

В соответствии с химическим анализом отклонения соединений от стехиометрии, при переходе от состава $\gamma\text{-GdS}_{1.479}$ (I) к составу $\gamma\text{-GdS}_{1.498}$ (II) изменяется число структурно-равновесных вакансий от $0.2 \cdot 10^{21}$ до $0.3 \cdot 10^{21}$ на см^3 (табл. 8).

Т а б л и ц а 8

Удельные количества структурно-равновесных вакансий N_V и деформационных центров N_C

Образец	$N_V \cdot 10^{21}, \text{ см}^{-3}$	$N_C \cdot 10^{21}, \text{ см}^{-3}$	$(N_V + N_C) \cdot 10^{21}, \text{ см}^{-3}$
$\gamma\text{-GdS}_{1.479}$	0.2	2.0	2.2
$\gamma\text{-GdS}_{1.498}$	0.3	1.2	1.5

Итак, мы рассмотрели особенности кристаллической структуры соединений $\gamma\text{-GdS}_{1.5-y}$ и реальную (дефектную) структуру образцов (I) и (II). Каково же влияние рассмотренных дефектов на тепловые характеристики образцов?

3.2.3. Теплоемкость и ее связь с реальной структурой материала

Одной из основных характеристик термоэлектрических материалов является коэффициент теплопроводности (κ), который может использоваться для анализа особенностей теплопередачи материала на основе описания дефектности кристаллической решетки. Суммарный коэффициент теплопроводности $\kappa_{\text{общ}}$ определяется в основном как сумма решеточной $\kappa_{\text{реш}}$ и электронной $\kappa_{\text{эл}}$ составляющих. Вклад электронной составляющей теплопереноса в общую теплопроводность твердых тел играет основную роль в металлах и некоторых полупроводниках.

Определение величины коэффициента теплопроводности заключается в расчете этого параметра по известному уравнению:

$$\kappa_{\text{общ}} = \chi_T \cdot \rho_{\text{кер}} \cdot C_p, \quad (36)$$

где χ_T – коэффициент температуропроводности, C_p – удельная теплоемкость, $\rho_{\text{кер}}$ – плотность керамического материала без вычета объема всех видов пористости (г/см^3 геометрического объема) [177].

На рис. 29 представлены зависимости теплоемкости соединений (I) и (II) от температуры.

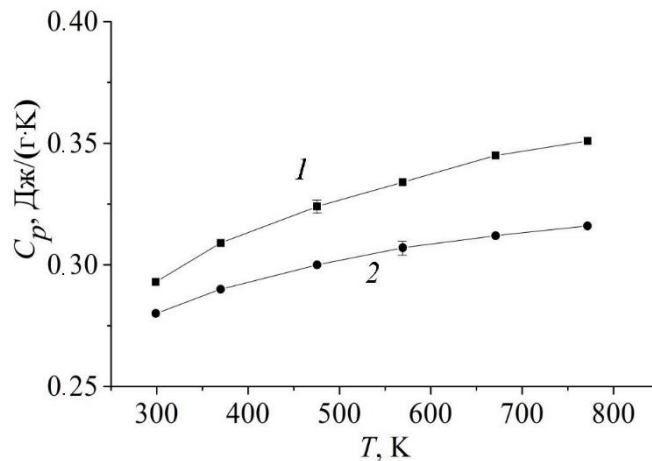


Рис. 29. Температурные зависимости теплоемкости сульфида гадолиния:

1 – образец (I), 2 – образец (II).

Очевидно, что соотношения концентраций структурно-равновесных вакансий N_V образцов (I) и (II) и их теплоемкостей противоречат известной закономерности увеличения теплоемкости веществ с увеличением концентрации дефектов [178,179].

Это дает основание для рассмотрения влияния других типов дефектов реальной

структуры, из которых, как показано выше, границы кристаллитов представляются наиболее доминирующими дефектами. В связи с этим необходимо оценить концентрации деформационных центров, которые присутствуют в спеченной керамике на границах раздела кристаллитов и должны участвовать в рассеянии фононов. Границы кристаллитов можно представить, как полугогерентные границы между смежными кристаллитами (рис. 30).

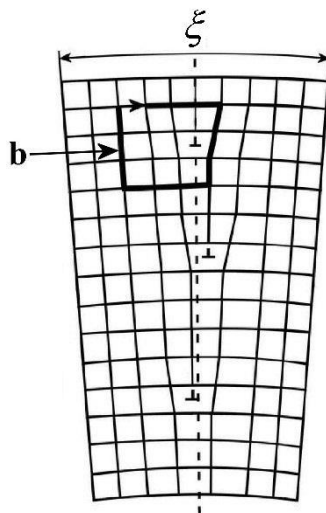


Рис. 30. Полукогерентные границы между смежными кристаллитами.

Эти границы характеризуются определенными малыми углами наклона смежных областей кристаллической решетки относительно друг друга с образованием краевых дислокаций, расстояния между которыми находятся из уравнения $D_{\text{дис}} = b/\sin\xi$, где $D_{\text{дис}}$ – расстояние между дислокациями, \mathbf{b} – длина вектора Бюргера, ξ – угол разориентации кристаллитов [180]. Принимая, что дислокации являются сильными деформирующими решетку дефектами [181] и их деформирующее воздействие на решетку убывает обратно пропорционально расстоянию r от оси дислокации – $1/r$ (падение величины на порядок на расстоянии 10 атомных слоев) [182,183], можно принять, что сама полукогерентная граница и по 5 слоев решетки, параллельных ей с двух сторон, достаточно сильно деформированы. Таким образом, число деформированных узлов решетки или дефектных центров N_C , связанных с наличием полукогерентных границ кристаллитов, можно определить по соотношению $N_C = 2 \cdot 10^{15} \cdot S_{\text{кр}}$, где $2 \cdot 10^{15}$ – оценочное число узлов решетки на 1 см^2 и $S_{\text{кр}}$ – удельная площадь кристаллитов на 1 см^3 . По полученной равновесной форме кристаллитов (см. рис. 27) принимаем к дальнейшему рассмотрению описывающую её прямоугольную призму с размерами $a \cdot b \cdot c = 139 \cdot 43 \cdot 53 \text{ нм}^3$ для образца (I) и $143 \cdot 86 \cdot 71 \text{ нм}^3$ для образца (II). Тогда соответствующие удельные площади границ кристаллитов $S_{\text{кр}}$ равны $10.2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{см}^3$ для образца (I) и $6.02 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{см}^3$ для образца (II). Используя найденные величины $S_{\text{кр}}$ для образцов (I) и (II), получаем минимальные значения

концентраций центров деформации N_C , представленных в табл. 8.

Как видно из табл. 8, в приближении минимальной концентрации микроструктурных 1D дефектов (одна дислокация на каждую грань кристаллита) величина N_C на порядок величины больше числа структурно-равновесных вакансий N_V . Соотношение их для образцов (I) и (II) обратное и коррелирует с соотношением теплоемкостей. Количественная разница $N_{C(I)}$ и $N_{C(II)}$ составляет значимую величину. Таким образом, по-видимому, концентрация центров деформации, индуцированных границами кристаллитов, в большей степени влияет на величину теплоемкости, чем концентрация структурно-равновесных вакансий в решетке γ -GdS_{1.5-y}.

Сравним полученную концентрацию деформационных центров N_C на границах раздела кристаллитов с числом деформированных узлов решетки $N_{C,\varepsilon}$, найденных по величинам ε в соответствии с моделью Холла-Вильямсона. Число молекул γ -Gd₂S₃ на кубический сантиметр рассчитываем по известному уравнению $N_{\text{мол}} = N_A \cdot \rho_{\text{рен}}(\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3) / M_r(\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3)$ (M_r – молекулярная масса). В результате получаем значение $2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Тогда число узлов решетки подверженных деформации $N_{C,\varepsilon} = 5 \cdot 2 \cdot 10^{22} = 10^{23} \text{ см}^{-3}$. Вклад деформаций (ОКР_{ср,ε}) в величину ОКР_{экс} определяется по отношению $(1 - \text{ОКР}_{\text{гео}} / \text{ОКР}_{\text{экс}}) \cdot 100\%$ и составляет 4.2 и 3.4% для образцов (I) и (II), соответственно. Таким образом, получаем $N_{C,\varepsilon} = 4.0 \cdot 10^{21}$ (образец (I)) и $3.5 \cdot 10^{21}$ (образец (II)) на см^3 . Очевидно порядки найденных величин $N_{C,\varepsilon}$ совпадают с порядками величин N_C , полученных из кристаллографических представлений удельных площадей границ кристаллитов образцов (I) и (II). При этом сохраняется их соотношение $N_{C,\varepsilon(I)} > N_{C,\varepsilon(II)}$. Отсюда следует, что приведенные выше расчёты параметра N_C учитывают основные деформационные напряжения кристаллической решетки, возникающие на границах кристаллитов. Однако, несколько большие значения $N_{C,\varepsilon}$ либо связаны с погрешностями оценочных расчетов, либо в объеме кристаллитов существуют также и деформационные центры другого типа помимо структурно-равновесных вакансий, например, термически равновесные вакансии в подрешетке анионов.

Представляется, что учет некогерентных границ кристаллитов и микроструктурной пористости субмикронного и нанометрового уровня, которые не приняты в рассмотрение в настоящей работе, еще более сдвинет это соотношение в поддержку установленного изменения теплоемкостей образцов γ -GdS_{1.479} (I) и γ -GdS_{1.498} (II).

3.2.4. КРС-спектроскопия сульфидов γ -GdS_{1.5-y}

Понятно, что деформация приграничных областей смежных кристаллитов должна привести к нарушению ближнего порядка кристаллической решетки. Методом

исследования, достаточно чувствительным к нарушению ближнего порядка, является спектроскопия Рамановского рассеяния (КРС-спектроскопия). На рис. 31 представлены КРС-спектры образцов (I) и (II).

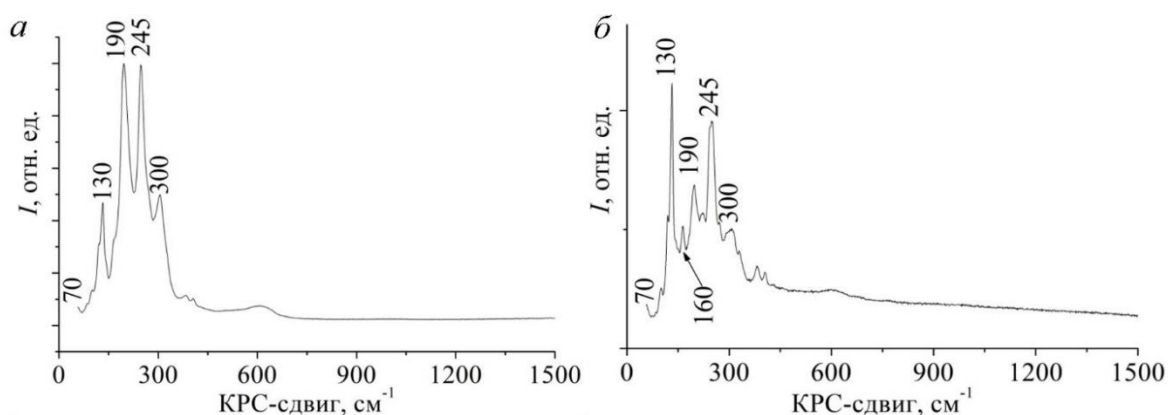


Рис. 31. КРС-спектры: образец (I) – (а); образец (II) – (б).

Изменение структуры спектра при изменении отклонения состава образца от стехиометрии указывает на перестройку локального окружения катионов и анионов. Из рис. 31 видно изменение соотношений полос, соответствующих движению катионов Gd^{3+} (130 см^{-1} и слабый 70 см^{-1}) и анионов S^{2-} ($190, 245$ и 300 см^{-1}) [184,185]. Из общих соображений следует, что анионы S^{2-} статистически могут занимать три позиции локального окружения: $(Gd-S)_7-Gd-(S-Gd)$ – AI, $(Gd-S)_7-Gd-(S-[V_{Gd}])$ – AII и $(Gd-S)_7-Gd-(S-V_C)$ – AIII, где V_C – центры деформаций катионных узлов, связанных с границами кристаллитов. Соответствующие этим позициям КРС-моды должны отражаться в спектрах образцов (I) и (II).

Поскольку позиция AI имеет наиболее высокие симметрию и концентрацию, то соответствующие ей моды должны быть одинаковы для образцов (I) и (II). Такими модами являются мода 245 см^{-1} (F_2) и сопровождающая её мода 300 см^{-1} (E). С другой стороны, симбатно изменению величины N_C наблюдается изменение полосы 190 см^{-1} (A_{1g}). Следовательно, есть основание приписать эту моду позиции аниона S^{2-} AIII. Слабая мода 160 см^{-1} (F_2), наиболее вероятно, связана с позицией аниона AII, т. е. с структурно-равновесными вакансиями, концентрация которых меньше для образца (I) и поэтому практически проявляется в виде плеча на полосе 190 см^{-1} .

Характерно, что полуширина КРС-моды 130 см^{-1} (F_2), описывающая движение катиона Gd^{3+} , для образца (I) больше, чем для образца (II), с пропорциональным уменьшением интенсивности, что характерно для увеличения концентрации дефектов и, очевидно, симбатно изменению концентрации N_C .

Следует отметить присутствие дублета полос 380 и 405 см^{-1} малой интенсивности,

которые приписаны колебаниям группы S_2^{2-} . В образцах (I) и (II) количество этих групп практически одинаково. Наличие таких групп, вероятно, может быть приписано образованию связей $-S-S-$ в области структурно-равновесных вакансий.

3.2.5. Температуропроводность и теплопроводность сульфидов γ -GdS_{1.5-y}

Для определения изменений общего коэффициента теплопроводности (уравнение (36)) изучали зависимости температуропроводности образцов от температуры (рис. 32).

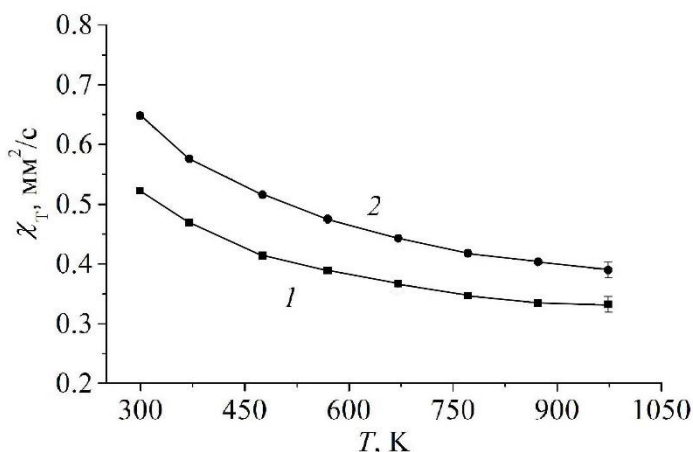


Рис. 32. Температурные зависимости коэффициента температуропроводности полуторных сульфидов гадолиния: 1 – образец (I), 2 – образец (II).

Коэффициент температуропроводности χ_T образца γ -GdS_{1.498} (II) выше величины χ_T образца γ -GdS_{1.479} (I) от 19 до 15% в области температур от 300 до 973К. Этот результат объясняется повышенной концентрацией носителей зарядов, локализованных на структурно-равновесных [100] вакансиях в образце (I) – на порядок выше, чем в образце (II). Это следует из теоретических представлений о составе полуторных сульфидов РЗЭ с заданным отклонением от стехиометрического состава $Gd^{3+}_{3-x}[V_{Gd,x}]S^{2-}_4 \cdot e^{-1-3x}$ [171]: $Gd^{3+}_{2.705}[V_{Gd,0.295}]S^{2-}_4 \cdot e^{-0.115}$ для образца (I) и $Gd^{3+}_{2.670}[V_{Gd,0.330}]S^{2-}_4 \cdot e^{-0.01}$ для образца (II). Отсюда ясно, что фонов-электронное взаимодействие уменьшает скорость передачи тепла в образце (I) в поле градиента температуры по сравнению с передачей тепла в образце (II). Кроме того, концентрация центров деформаций N_C в образце (I), больше, чем в образце (II), что также способствует более эффективному рассеянию фононов в образце (I).

Используя температурные зависимости величин χ_T , C_p и практически независимые от температуры величины $\rho_{кер}$, равные 6.11 ± 0.06 г/см³ для образца (I) и 6.32 ± 0.06 г/см³ для образца (II), получаем через уравнение (36) температурную зависимость общей теплопроводности $\kappa_{общ}$ (рис. 33).

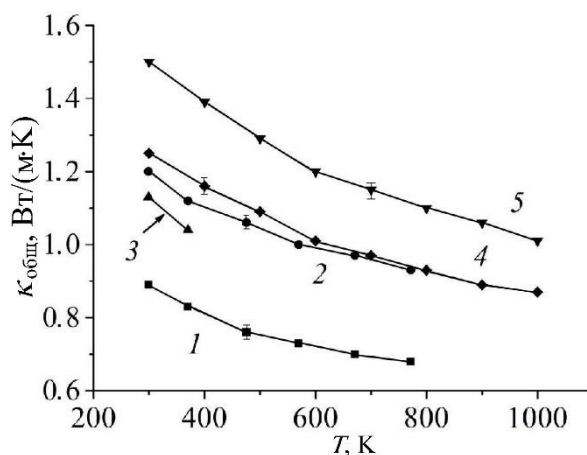


Рис. 33. Температурные зависимости общего коэффициента теплопроводности ($\kappa_{\text{общ}}$) исследуемых сульфидов гадолиния: 1 – образец (I), 2 – образец (II), 3–5 – литературные данные [186] для монокристаллов: 3 - $\text{GdS}_{1.479}$, 4 - $\text{GdS}_{1.495}$, 5 - $\text{GdS}_{1.487}$.

Таким образом, теплопроводность керамики $\gamma\text{-GdS}_{1.5-y}$ снижается при уменьшении величины $1.5-y$ и для состава $1.5-y = 1.479$ достигает величины 0.74 Вт/(м·К) при $T = 773\text{К}$. На рисунке 33 дополнительно приведены результаты известных исследований температурных зависимостей коэффициента теплопроводности монокристаллов (МК) составов $\text{GdS}_{1.479}$ в интервале температур $300\text{--}400\text{К}$ (кривая 3) и составов $\text{GdS}_{1.487}$, $\text{GdS}_{1.495}$ в интервале температур $300\text{--}1000\text{К}$ (кривые 4 и 5 соответственно) [17,21]. Как следует из представленных результатов, величины $\kappa_{\text{общ}}$ для поликристаллических образцов (ПК) $\gamma\text{-GdS}_{1.479}$ (I) и $\gamma\text{-GdS}_{1.498}$ (II) в изученных областях температур ниже на 38–35, 6–4 и 20–17% соответственно, чем для монокристаллов. Таким образом, присутствие деформационных центров N_C в ПК позволяет существенно снизить величину коэффициента теплопроводности.

Характерно, что измеренные 4-зондовым методом удельные сопротивления образцов (I) и (II) равны 0.2 и 2.0 Ом·см при 300К , а известные величины для МК образцов того же состава при 300К на два–один порядок величины меньше, 0.003 и 0.300 Ом·см [17,174]. Вместе с тем для образцов МК было показано, что электронная составляющая теплопроводности не превышает 15%. Таким образом, сравнение удельных сопротивлений МК и ПК образцов позволяет принять, что полная теплопроводность ПК образцов практически равна решеточной ($\kappa_{\text{реш}}$).

3.2.6. Магнитные свойства сульфидов $\gamma\text{-GdS}_{1.5-y}$

Рассматриваемые соединения $\gamma\text{-GdS}_{1.5-y}$ содержат парамагнитные ионы Gd^{3+} . При отклонении от стехиометрического соотношения Gd_2S_3 число ионов Gd^{3+} в ЭЯ и в единице объёма вещества должно изменяться, соответственно, должна изменяться и эффективная молекулярная магнитная восприимчивость χ_M .

На рис. 34 представлена температурная зависимость величины обратной магнитной восприимчивости $1/\chi_M$ образцов (I) и (II) в интервале температур 80–500К, полученная по методу Фарадея.

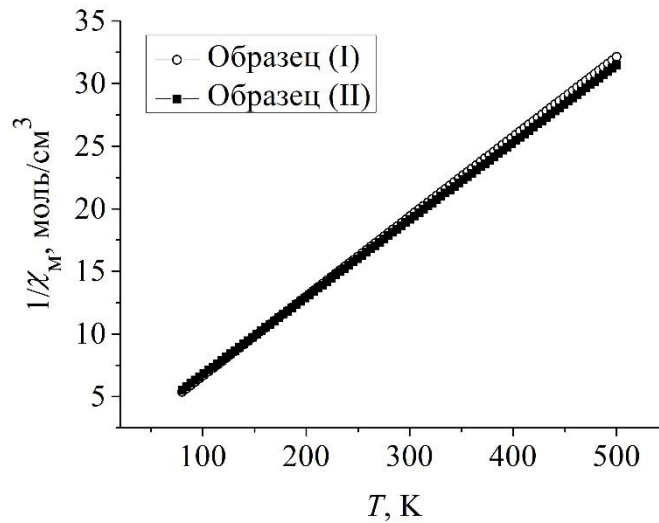


Рис. 34. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi_M$ сульфидов гадолиния: образцы (I) и (II).

Линейная зависимость $1/\chi_M$ позволяет использовать закон Кюри–Вейса [187]:

$$\chi_M = C_m / (T - \Theta_C) - A_0, \quad (37)$$

где C_m – постоянная Кюри, Θ_C – температура Кюри–Вейса и A_0 – диамагнитный вклад, рассчитанный по схеме Паскаля. Эти параметры рассчитаны по уравнению (37) и равны: $C_m = 21.2 \pm 0.1 \text{ К}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$, $\Theta_C = -4 \pm 2\text{К}$, $A_0 = -206.1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ для образца (I) и $C_m = 21.6 \pm 0.1 \text{ К}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$, $\Theta_C = -10 \pm 2\text{К}$, $A_0 = -205.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ для образца (II).

Исходя из полученных значений χ_M по углу наклона прямых $\chi_M = f(T)$, рассчитаны значения эффективных магнитных моментов на формульную единицу: $\mu_{\text{эфф(I)}} = 13.02 \pm 0.03 \text{ МБ}$ и в пересчете на ион Gd^{3+} $\mu_{\text{эфф(I),Gd}^{3+}} = 7.92 \pm 0.02 \text{ МБ}$ для образца (I). Эффективный магнитный момент на формульную единицу равен $\mu_{\text{эфф(II)}} = 13.15 \pm 0.03 \text{ МБ}$ и в пересчете на ион $\mu_{\text{эфф(II),Gd}^{3+}} = \text{Gd}^{3+} 8.05 \pm 0.02 \text{ МБ}$ для образца (II). Для свободного иона Gd^{3+} $\mu = 7.94 \text{ МБ}$ [188].

Таким образом, образец (I) состава $\text{Gd}^{3+}_{2.705}[\text{VGd}_{0.295}]S^{2-}_4 \cdot e^{-0.115}$ содержит больше ионов Gd^{3+} на один моль соединения, чем образец (II) состава $\text{Gd}^{3+}_{2.670}[\text{VGd}_{0.330}]S^{2-}_4 \cdot e^{-0.01}$, а значение магнитной восприимчивости соединения (II) выше. Очевидно, этот факт противоречит закону Паскаля об аддитивности магнитных восприимчивостей ионов.

Известно, что ион Gd^{3+} не обладает орбитальным моментом в основном состоянии

и его магнитный момент не реагирует на изменения кристаллического поля, обратный эффект был обнаружен в твердых растворах оксидов составов $C - Gd_xLu_{2-x}O_3$ с решеткой биксбиита [188,189]. В этой решетке эффективный магнитный момент парамагнитных ионов Gd^{3+} больше, чем у свободного иона, и уменьшается с 9.16 до 8.45 МБ при увеличении x в диапазоне 0.06–0.40 (ион Lu^{3+} диамагнитен). Показано, что в этом диапазоне составов ионы Gd^{3+} занимают преимущественно нецентросимметричные положения (C_2) первой координационной сферы, которые характеризуются нарушением ближнего порядка кубической решетки. Подобного типа эффекты пока не имеют логичного объяснения, но факты такие имеют место в экспериментальной практике.

Таким образом, уменьшение теплопроводности поликристаллической керамики $\gamma-GdS_{1.5-y}$ при уменьшении значений $1.5-y$ от 1.498 до 1.479 не поддается прямому объяснению на основе изменения молекулярной магнитной восприимчивости соединения $\gamma-GdS_{1.5-y}$. Возможно, это имеет какое-то косвенное влияние.

3.2.7. Механизм теплопередачи

Как было показано ранее, $\rho_{кер}$ образца (II) выше, что соответствует пониженной пористости образца и удовлетворяет условию достижения повышенной теплопроводности. Известно, что решеточная теплопроводность является функцией скорости звука V_s и длины свободного пробега фононов l_ϕ :

$$\kappa_{реш} = \frac{1}{3} C_p \cdot V_s \cdot l_\phi. \quad (38)$$

Скорость звука описывается функцией $V_s = \sqrt{(G/\rho_{кер})}$ [182], где G – модуль Юнга и, следовательно, V_s в образце (I) будет выше при $G = \text{const}$. Для сульфидов $\gamma-GdS_{1.5-y}$ известна величина $V_s \approx 2500$ м/с [17]. Тогда, используя уравнение (38) для вклада решеточной теплопроводности, а также найденные значения $\kappa_{реш} \approx \kappa_{общ}$ и теплоемкости C_p , для $T = 773K$ получаем $l_\phi \sim 40$ Å. Таким образом, из уравнений (36) и (38) следует, что при указанных экспериментальных соотношениях N_V/N_C , $\chi_T(I) < \chi_T(II)$, $C_p(I) > C_p(II)$ и $V_s = \sqrt{(G/\rho_{кер})}$ для образцов (I) и (II) имеем $l_{\phi(I)} < l_{\phi(II)}$. Следовательно, полученное в эксперименте соотношение температуропроводностей образцов в основном определяется объемной концентрацией всех точечных (вакансионных и деформационных) дефектов и, как следствие, длиной свободного пробега фононов. Факт снижения теплопроводности с повышением температуры также связан в основном с уменьшением температуропроводности χ_T вследствие сильного уменьшения l_ϕ (уравнение (38)), несмотря на незначительный рост теплоемкости C_p .

Таким образом, решеточная теплопроводность $\kappa_{реш}$ поликристаллов твердых растворов

полупроводниковых сульфидов составов $\gamma\text{-GdS}_{1.5-y}$ ($1.5-y = 1.485$) ниже $\kappa_{\text{реш}}$ монокристаллов на 10–20% в температурном интервале 300–700К. С изменением реальной структуры керамики, а именно с уменьшением $1.5-y$ (уменьшением концентрации вакансий $[V_{\text{Gd}}]$), т. е. при сдвиге состава в направлении стехиометрии 3:4, $\kappa_{\text{реш}}$ значительно уменьшается – на 10%. Эти изменения связаны с изменением концентрации структурно-равновесных вакансий (N_V) и деформационных центров (N_C) решетки. Подобное отклонение состава раствора дальше от стехиометрии 2:3 сопровождается увеличением параметра ЭЯ, но уменьшением размеров кристаллитов, что приводит к увеличению удельной площади границ раздела на единицу объема и, следовательно, к увеличению концентрации деформационных центров N_C . Это подтверждено наблюдениями нарушений ближнего порядка решетки и симметрии окружения ионов Gd^{3+} и S^{2-} КРС-спектроскопией. Увеличение удельной площади кристаллитов, числа дислокаций и концентрации деформационных центров увеличивает теплоемкость, но относительно эффективнее снижает температуропроводность за счет уменьшения длины свободного пробега фононов.

3.3. γ -Твердые растворы $\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$

Исследование теплофизических свойств полупроводникового сульфида гадолиния $\text{Gd}_{3-x}[V_{\text{Gd}}]_x\text{S}_4 \equiv \text{GdS}_{1.5-y}$ позволило определить оптимальные составы ($1.5-y \approx 1.485$), для которых характерны наименьшие значения коэффициента теплопроводности. Для последующего повышения параметра ZT необходимо продолжать поиск вариантов уменьшения коэффициентов теплопроводности, создавая дополнительные центры рассеяния фононов в материале. Представляется, что таким вариантом может быть легирование сульфида гадолиния ионами РЗЭ другого ионного радиуса или создание твердых растворов на их основе. Это создаст дополнительные нарушения реальной структуры и ближнего порядка решетки и тем самым увеличит рассеивание фононов и уменьшит теплопроводность без кардинального изменения электрон-транспортных свойств [14]. В работах [14,74] приводятся зависимости коэффициента теплопроводности от состава твердого раствора $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.5-y}$ при $T = 300$ и 400K . Причем было установлено, что при $x = 0.2$ возникает аномальное понижение теплопроводности, однако природа этого явления детально не изучена.

Представляет интерес проанализировать изменения термоэлектрических свойств этих материалов при более высоких температурах и приблизится к пониманию природы отмеченных аномалий. В представленной диссертационной работе синтезированы соединения составов $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$ при $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$. Эта область концентраций включает состав с аномально низкой теплопроводностью. При этом основное внимание

уделено изучению влияния реальной структуры материала на его термоэлектрические свойства при повышенных температурах. Отклонение от стехиометрического состава соединений было постоянным ($1.5-y = 1.49$), что контролировали методом газохроматографического анализа, описанном выше [190].

Важным этапом работы является получение высокооднородных по распределению элементов продуктов для достижения воспроизводимости необходимых функциональных свойств материала. Известно, что для синтеза химически однородных на молекулярном уровне твердых растворов можно использовать золь-гель метод. В настоящей работе с помощью золь-гель метода осаждения гидроксидов РЗЭ и последующего их отжига были получены серии образцов твердых растворов оксидов составов $Gd_xDy_{1-x}O_{1.5}$, где $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ со средними размерами частиц 10–25 нм. Полученные твердые растворы оксидов сульфидировали при установленных оптимальной температуре 1273К и времени синтеза 6–8 ч для получения твердых растворов полупроводниковых сульфидов, после чего их отжигали при 1473К для получения высокотемпературной γ -модификации.

Энергодисперсионный анализ шлифа спеченной керамики подтвердил однородность распределения элементов. На рисунке 35 в качестве примера представлены результаты исследования распределения гадолиния и диспрозия в твердом растворе γ - $Gd_{0.2}Dy_{0.8}S_{1.49}$. Картограммы распределения элементов отмечают высокооднородное статистическое распределение атомов Gd, Dy и S. Обнаружено незначительное уменьшение содержания атомов S в области микропор, что можно было ожидать из-за частичной диссоциации продукта на этапе прессования керамики в приграничной области пор (см. раздел 3.2.2). Протяженных «шунтирующих» областей не наблюдается.

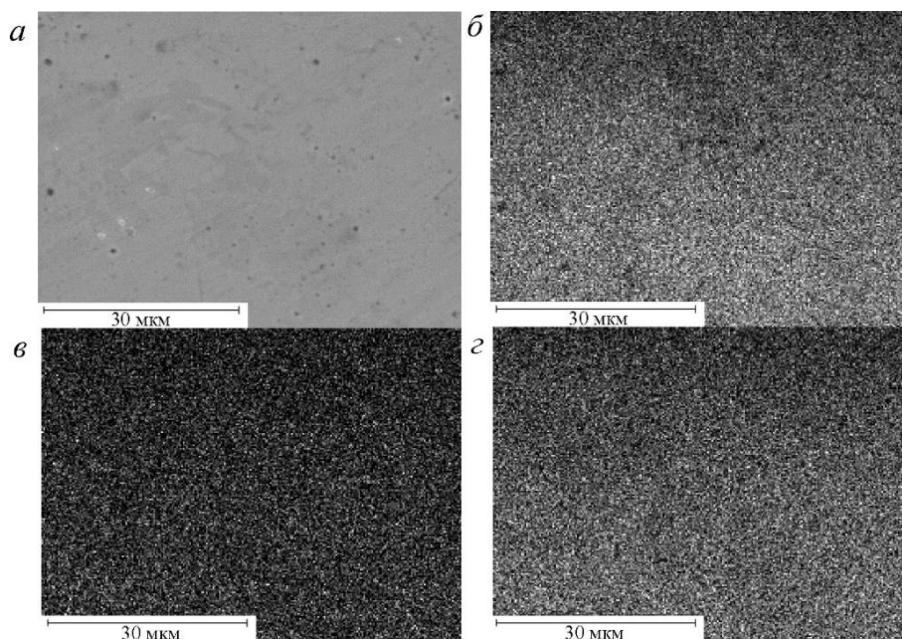


Рис. 35. Электронное изображение (а) и распределение элементов S (б), Gd (в) и Dy (г) в керамике состава γ - $Gd_{0.2}Dy_{0.8}S_{1.49}$.

На рисунке 36 представлены изображения полученных субмикронных частиц оксидов и сульфидов после процессов сульфидирования и отжига, а также соответствующее распределение частиц по размерам. Обработка снимков показала, что в результате процессов синтеза происходит увеличение размеров частиц в конечных продуктах со средним размером $\sim 1\text{--}2$ мкм.

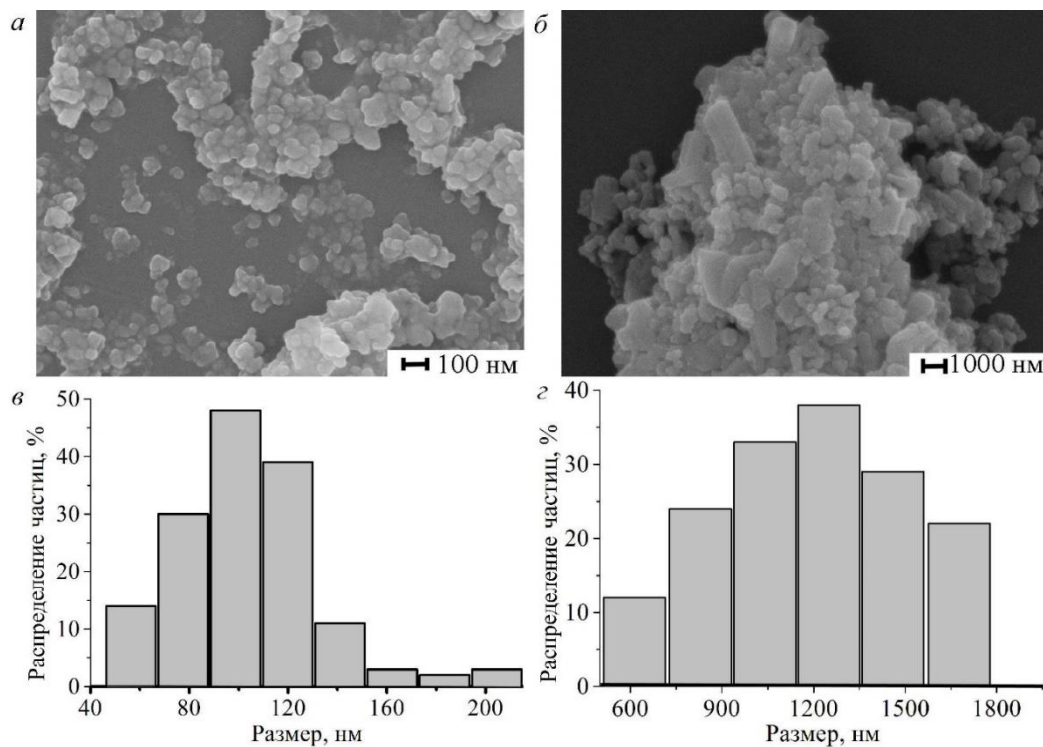


Рис. 36. СЭМ изображение порошков исходных оксидов РЗЭ, полученных золь-гель методом (а), порошков полусторных сульфидов (б) и их распределение по размерам (в) и (з).

Результаты химического спектрального анализа исходных оксидов и полученной керамики сульфидов РЗЭ показали низкий уровень содержания примесей – суммарное содержание примесей по 30 элементам не превышало $3 \cdot 10^{-2}$ и $7 \cdot 10^{-2}$ мас. %, а максимальный уровень отдельных примесных элементов не превышал $5 \cdot 10^{-3}$ мас. % (см. приложение 1).

3.3.1. РФА твердых растворов

Результаты РФА (рис. 37, приложение 4) подтвердили однофазный состав синтезированной керамики твердых растворов сульфидов Gd и Dy с кубической структурой Th_3P_4 ($I43d$, $Z = 4$).

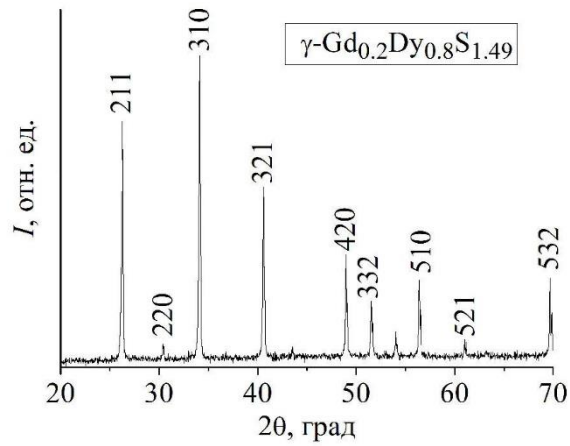


Рис. 37. РФА прессованной керамики $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$.

По результатам дифрактометрии рассчитаны параметры ЭЯ решеток исследуемых соединений $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$ и построены зависимости параметра элементарной ячейки a от состава твердого раствора (рис. 38).

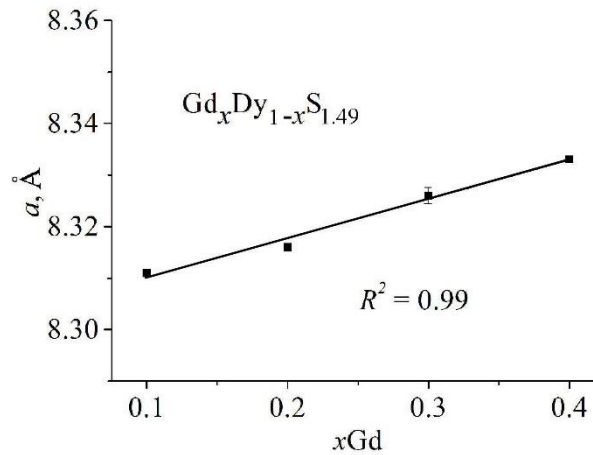


Рис. 38. Рассчитанные параметры элементарной ячейки исследуемых твердых растворов сульфидов Gd и Dy.

Аппроксимация экспериментальных данных прямой линией с высоким коэффициентом регрессии ($R^2 = 0.99$) подтверждает образование твердых растворов в исследуемой области составов. Проведем оценку кристалличности синтезированных образцов.

По полученным результатам дифрактометрии с использованием ранее представленного алгоритма рассчитаны значения $\text{OKP}_{\text{ср}}$ и построены соответствующие зависимости их от состава исследуемого твердого раствора (рис. 39). В данном случае построение равновесных форм кристаллитов не проводили, а использовали средние значения $\text{OKP}_{\text{ср}} = \Sigma \text{OKP}_{\text{экс}} / n_{\text{рфа}}$, где $n_{\text{рфа}}$ число рефлексов, зафиксированных РФА.

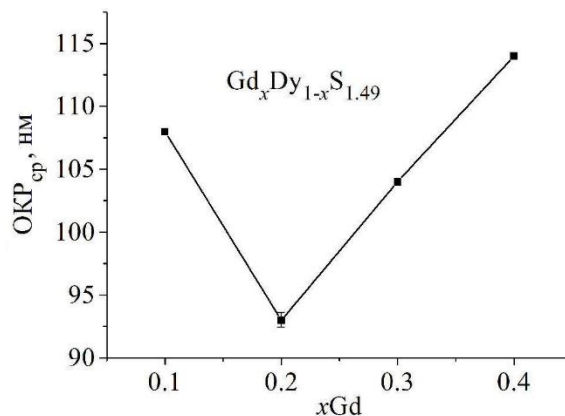


Рис. 39. Рассчитанные средние величины области когерентного рассеяния (ОКР_{ср}) исследуемых твердых растворов сульфидов Gd и Dy.

Полученные зависимости имеют немонотонный характер с аномально низким значением ОКР_{ср} при $x = 0.2$ (соединение γ -Gd_{0.2}Dy_{0.8}S_{1.49}).

Из предыдущего параграфа понятно, что обнаруженная немонотонность зависимости ОКР_{ср} = $f(x)$ с минимумом при $x = 0.2$ характеризует изменение удельной площади поверхности границ кристаллитов и деформационных напряжений с максимумом при этом значении x . Это, как ясно, сопровождается изменением ближнего порядка кристаллической решетки, а именно увеличением концентрации деформационных центров N_C . Для анализа изменений ближнего порядка воспользуемся КРС-спектроскопией.

3.3.2. КРС-спектроскопия твердых растворов

Изменения ближнего порядка кристаллической решетки охарактеризованы спектроскопией комбинационного рассеяния. На рисунке 40 продемонстрированы КРС-спектры порошков γ -Gd_xDy_{1-x}S_{1.49}, где $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$.

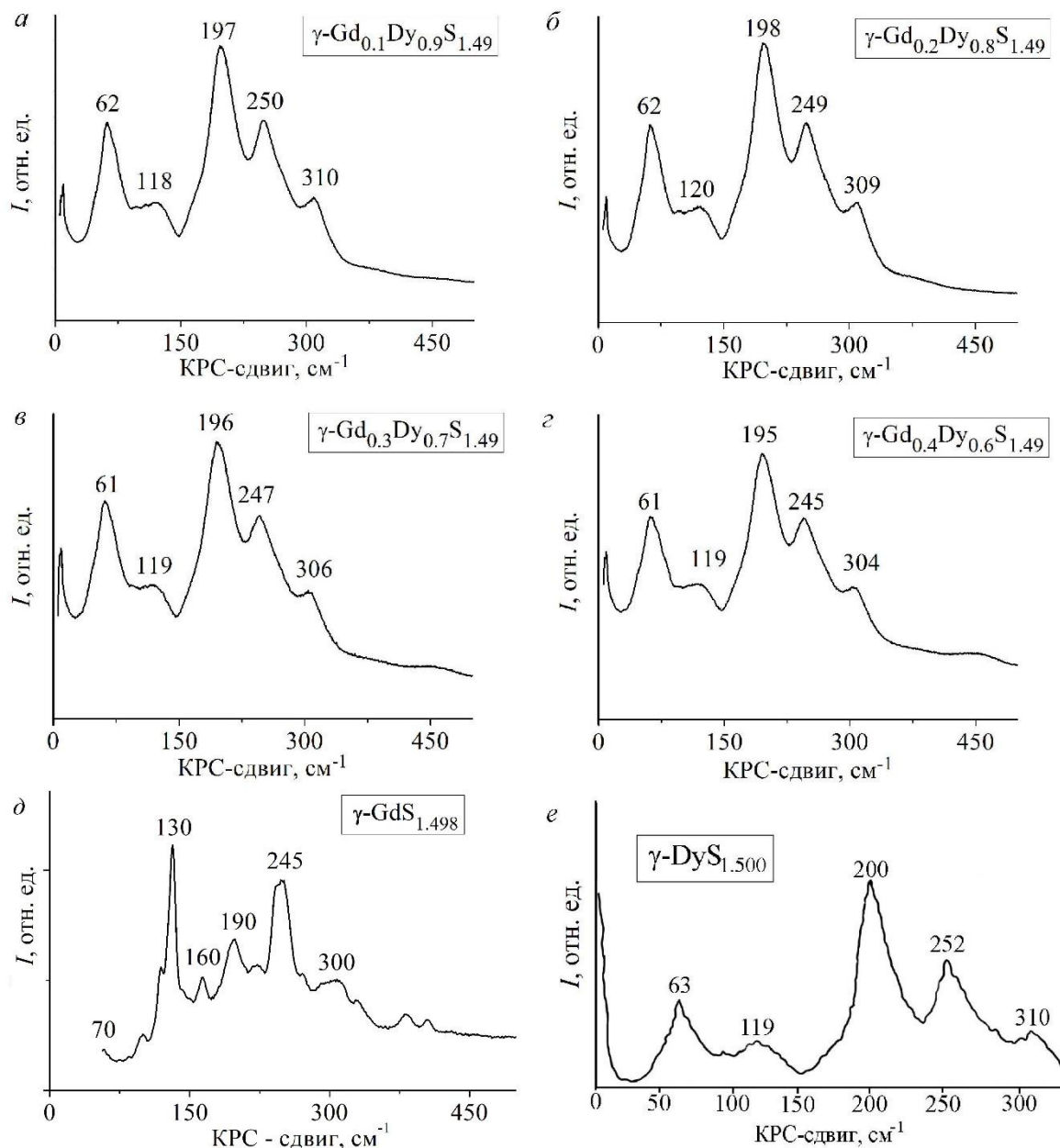


Рис. 40. КРС-спектры исследуемых твердых растворов $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$.

В исследуемом диапазоне спектра наблюдаются мода 195 см^{-1} (A_1), две моды $\approx 60, 305\text{ см}^{-1}$ (E) и $\approx 245, 160\text{ см}^{-1}$ (F_2). Обнаруженные полосы КРС-спектров можно приписать к колебаниям определенных атомных групп. Для этого воспользуемся полученным в данной работе КРС-спектром соединения $\gamma\text{-GdS}_{1.498}$ (см. раздел 3.2.4) и литературными данными для $\gamma\text{-DyS}_{1.500}$ [191]. Движению катионов Dy^{3+} соответствует мода 60 см^{-1} , для катионов Gd^{3+} это полоса 70 см^{-1} , а для анионов S^{2-} полосы $195, 245$ и 305 см^{-1} . Полосу 120 см^{-1} следует отнести к суперпозиции колебаний Dy^{3+} и Gd^{3+} (119 см^{-1} для Dy^{3+} и 130 см^{-1} для Gd^{3+}). В исследуемых твердых растворах позиции катионов РЗЭ можно представить в следующих окружениях (с КЧ = 7 для ионов S^{2-}): $(\text{Dy-S})_7\text{-Gd-(S-Dy)}$ – I, $(\text{Dy-S})_6\text{-(Gd-S)-Dy-(S-Dy)}$ – II, $(\text{Dy-S})_7\text{-Gd-(S-V}_{\text{Dy}})$ – III,

$(\text{Dy-S})_6\text{-(Gd-S)-Dy-(S-V}_{\text{Dy}}) - \text{IV}$, $(\text{Dy-S})_7\text{-Gd-(S-}V_C) - \text{V}$ и $(\text{Dy-S})_6\text{-(Gd-S)-Dy-(S-}V_C) - \text{VI}$, где V_C – центры деформированных катионных узлов, связанных с реальной структурой полукоргерентных границ кристаллитов. Понятно, что возможно существование окружений типа $(\text{Dy-S})_5\text{-(Gd-S)-Dy-(S-X)}$ и $(\text{Dy-S})_4\text{-(Gd-S)-Dy-(S-X)}$ в соединениях с высокой концентрацией $x\text{Gd}$: $\gamma\text{-Gd}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{S}_{1.49}$ и $\gamma\text{-Gd}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}\text{S}_{1.49}$ соответственно (где $X = \text{Dy}, V_{\text{Dy}}, V_C$). Полу жирным шрифтом обозначены атомы S, движению которых приписаны те или иные полосы КРС-спектров. Принимая во внимание статистическое распределение ионов РЗЭ в решетке типа Th_3P_4 [185], эти позиции приняты близкими к позициям II, IV и VI, которые проявляются в соединении $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$.

Установлено, что частичное замещение ионов Dy^{3+} ионами Gd^{3+} не приводит к изменению относительной интенсивности колебательных мод 195, 245 и 305 см^{-1} , однако их положение сдвигается в направлении от Dy к Gd (в сторону уменьшения содержания диспрозия). Все обнаруженные особенности согласуются с ранее полученными КРС-спектрами для индивидуальных полуторных сульфидов Dy и Gd (см. рис. 40) [184,191].

Ранее было принято, что позиция катиона Ln^{3+} в окружении $(\text{Ln-S})_7\text{-Ln-(S-Ln)}$ имеет более высокую симметрию, поэтому полосы 245 см^{-1} (F_2) и 300 см^{-1} (E) должны быть похожи для всех образцов. Этот эффект наблюдается в КРС-спектрах твердых растворов сульфидов Gd, Dy (см. рис. 40, $a-z$), т. е. утверждение справедливо для системы твердых растворов (позиции I и II). Полосу 160 см^{-1} , которая имеет очень малую интенсивность и проявляется изгибом на полосе 195 см^{-1} в спектрах соединений $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$, следует отнести к позициям III и IV, так как их концентрация мала. В свою очередь, позициям V и VI (аналогично системе $\text{Gd}^{3+}_{3-x}[\text{V}_{\text{Gd},x}]\text{S}^{2-}$) можно приписать полосу 195–198 см^{-1} , так как концентрация $N_C \gg N_V$ и максимум сдвигается в сторону увеличения $x\text{Gd}$. Проанализировав как колебательные моды КРС-спектров соотносятся с возможными окружениями позиций РЗЭ, рассмотрим изменение отношений интенсивностей мод (I_I/I_{II}) позиций I и II в каждом спектре.

Найденные отношения продемонстрировали аномалии зависимостей $I_I/I_{II} = f(x)$ (рис. 41, приложение 5) для соединения $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$, что говорит о перестройке ближнего порядка кристаллической решетки. Кроме того, необходимо отметить существенное изменение значений FWHM и относительной интенсивности моды 120 см^{-1} в зависимости от состава твердого раствора, что, вероятно, определяется изменением числа структурно-равновесных вакансий N_V и деформационных центров N_C на границах кристаллитов.

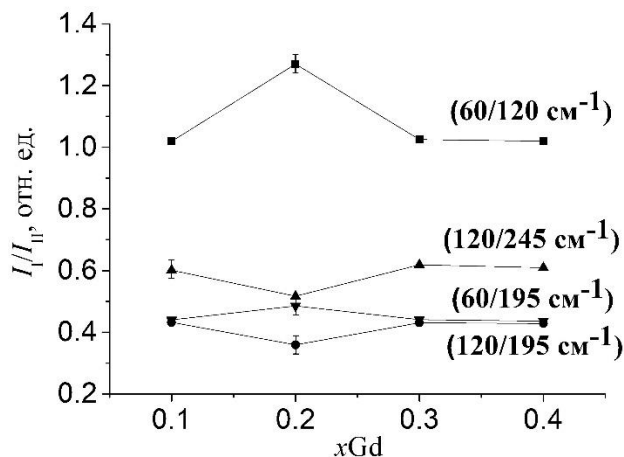


Рис. 41. Изменение отношений интенсивностей мод I_I/I_{II} полученных КРС-спектров.

Полученные особенности изменений отношений I_I/I_{II} полос КРС-спектров коррелируют с изменением величин OKP_{cp} (см. рис. 39) и, следовательно, непосредственно связаны с изменением концентрации деформационных центров на границах раздела кристаллитов. Это, в свою очередь, должно проявиться в характере изменения величины коэффициента теплопроводности с изменением концентрации xGd .

3.3.3. Магнитные свойства твердых растворов

На рисунке 42 представлена температурная зависимость величины обратной магнитной восприимчивости $1/\chi_M$ образцов γ - $Gd_xDy_{1-x}S_{1.49}$ в интервале температур 80–500К.

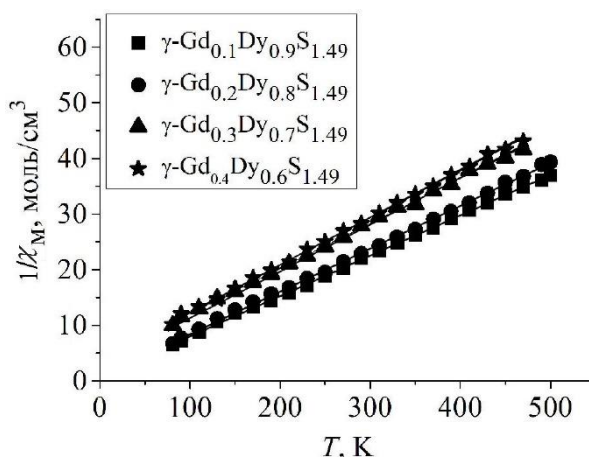


Рис. 42. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi_M$ исследуемых твердых растворов γ - $Gd_xDy_{1-x}S_{1.49}$.

Экспериментальные зависимости аппроксимируются прямыми линиями с высоким коэффициентом регрессии ($R^2 = 0.99$) в исследуемом интервале температур ($T = 80$ – 500 К). По полученным данным и по известному уравнению Кюри–Вейса $\chi_M = C_m/(T - \Theta_C) + A_0$,

где χ_M – магнитная восприимчивость, C_m – постоянная Кюри, Θ_C – температура Кюри–Вейса и A_0 – диамагнитный вклад, определены соответствующие магнитные параметры.

Т а б л и ц а 9

Магнитные свойства исследуемых образцов

Образец	C_m , К·см ³ /моль	Θ_C , К	$A_0 \cdot 10^6$, см ³ /моль	$\mu_{эфф}$, МБ	μ_{Gd} , МБ	$\mu_{эфф,Dy}$, МБ
Gd _{0,1} Dy _{0,9} S _{1,49}	13.91 ± 0.05	-14 ± 2	-76.1	10.56 ± 0.03	7.94 ± 0.14	10.79 ± 0.04
Gd _{0,2} Dy _{0,8} S _{1,49}	13.20 ± 0.08	-14 ± 2	-76.2	10.28 ± 0.04	7.94 ± 0.14	10.79 ± 0.04
Gd _{0,3} Dy _{0,7} S _{1,49}	12.48 ± 0.07	-15 ± 2	-76.3	9.99 ± 0.04	7.94 ± 0.14	10.79 ± 0.04
Gd _{0,4} Dy _{0,6} S _{1,49}	11.97 ± 0.07	-15 ± 2	-76.4	9.78 ± 0.03	7.94 ± 0.14	10.79 ± 0.04

Примечание. Значения μ для свободных ионов Dy³⁺ 10.65 МБ и Gd³⁺ 7.94 МБ соответственно.

Из таблицы 9 видно, что величина $\mu_{эфф}$ молекулы растворов (γ -Gd_xDy_{1-x}S_{1,49}) закономерно уменьшается с увеличением концентрации ионов Gd³⁺, а величина μ ионов Gd³⁺ остается постоянной и равной этому параметру для свободного иона. Ранее было показано, что в зависимости от состава твердого раствора уменьшается величина ОКР_{ср} при $x = 0.2$, вследствие чего увеличивается концентрация деформационных центров и таким образом изменяется величина V_C . Однако из табл. 9 видно, что параметр $\mu_{эфф,Dy}$ (γ -Gd_xDy_{1-x}S_{1,49}) остается неизменным, но несколько больше соответствующего значения свободного иона Dy³⁺ для всех исследуемых соединений. В случае локального окружения Dy³⁺-(S-V_{Dy}) присутствуют структурно-равновесные вакансии, число которых должно быть одинаково для всех составов (нестехиометрия сохраняется). Другими словами, величина $\mu_{эфф,Dy}$ (γ -Gd_xDy_{1-x}S_{1,49}) не должна изменяться в исследуемой области составов, что мы и наблюдаем по данным табл. 9. Таким образом повышенное значение $\mu_{эфф,Dy}$ можно связать с искажением кристаллического поля в окружении иона Dy³⁺ и наличием структурно-равновесных вакансий. Очевидных аномалий магнитной восприимчивости твердого раствора состава γ -Gd_{0,2}Dy_{0,8}S_{1,49} не выявлено. Вместе с тем вероятные перестройки локального окружения ионов РЗЭ, связанные с увеличением удельной площади кристаллитов и, следовательно, с увеличением числа дислокаций и концентрации деформационных центров должны приводить к повышению рассеяния фононов в области указанного состава. Само же увеличение удельной площади кристаллитов с увеличением концентрации Gd³⁺ в области до $x = 0.2$, вероятно, связано с тем, что при такой концентрации этих ионов они являются промотором увеличения скорости зарождения кристаллитов при тех же или пониженных скоростях их разрастания. При больших концентрациях ионов Gd³⁺ они теряют это свойство.

3.3.4. Термоэлектрические свойства твердых растворов в области температур 300–770К

На рисунке 43 представлены температурные зависимости трех основных термоэлектрических параметров (коэффициента Зеебека (a), удельного сопротивления (b) и общего коэффициента теплопроводности (z)), а также рассчитанные величины фактора мощности (ϵ) и термоэлектрической добротности ZT (d) для соединений γ -Gd_xDy_{1-x}S_{1.49}, где $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$.

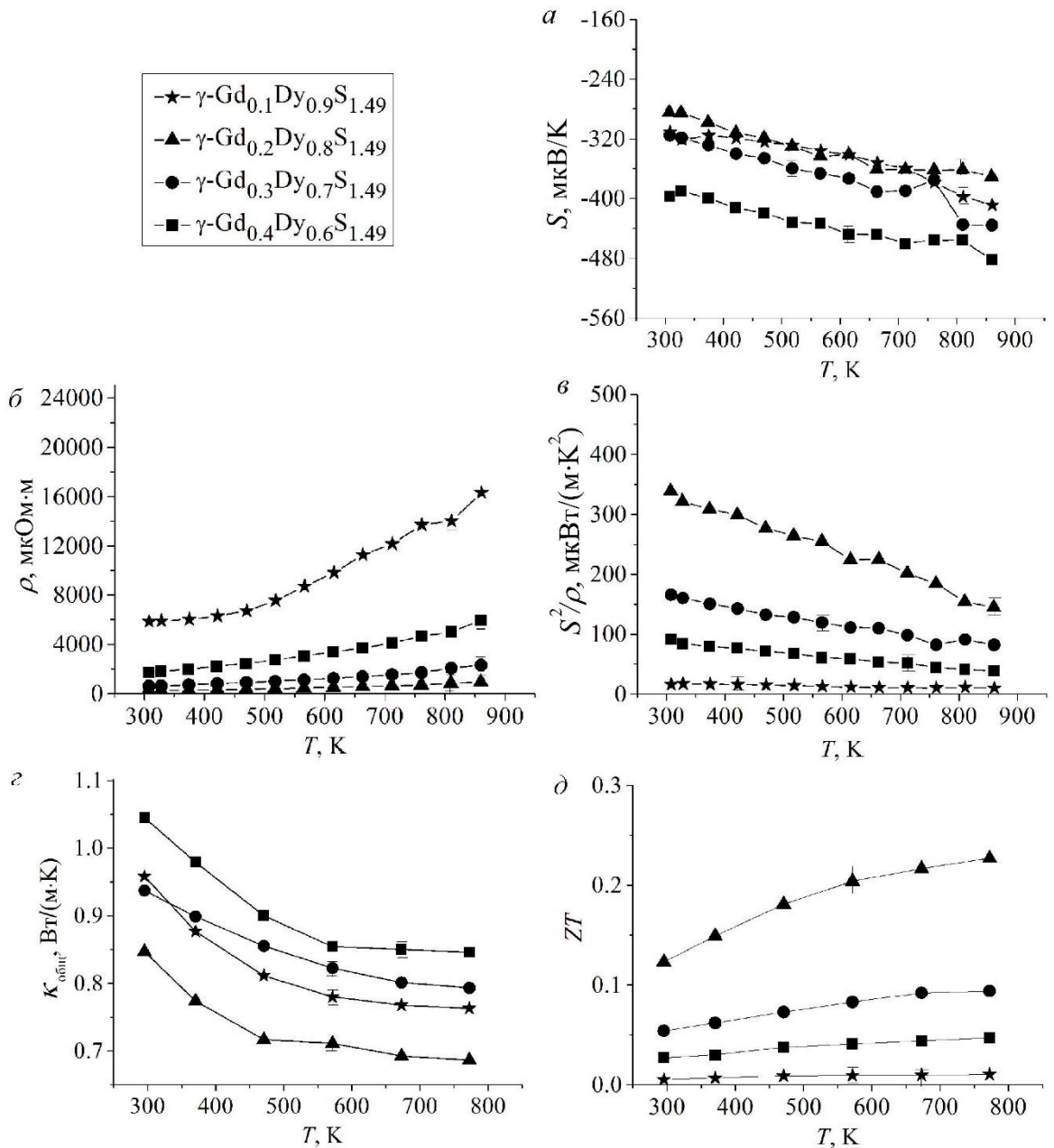


Рис. 43. Температурные зависимости термоэлектрических свойств исследуемых твердых растворов γ -Gd_xDy_{1-x}S_{1.49}: коэффициента Зеебека (a), удельного сопротивления (b), фактора мощности (ϵ), общей теплопроводности (z), термоэлектрической добротности (d).

Отрицательный знак коэффициента Зеебека и рост величины удельного сопротивления с увеличением температуры указывает на то, что полученные соединения являются вырожденными полупроводниками с электронным типом проводимости (n -тип).

Поскольку параметры S , ρ и $\kappa_{\text{общ}}$ являются конкурирующими с точки зрения достижения наибольших значений параметра ZT , стоит задача по поиску оптимальных условий получения эффективных термоэлектрических материалов. Результаты измерений показали, что в соединении $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$ получены наименьшие величины удельного сопротивления и теплопроводности, но повышенный коэффициент Зеебека. В соответствии с уравнением (1) термоэлектрическая добротность для данного состава максимальна и при $T = 770\text{K}$ достигает величины 0.23.

Для более детального анализа и сравнения полученных результатов измерений на рис. 44 представлены зависимости исследуемых термоэлектрических параметров от состава твердого раствора.

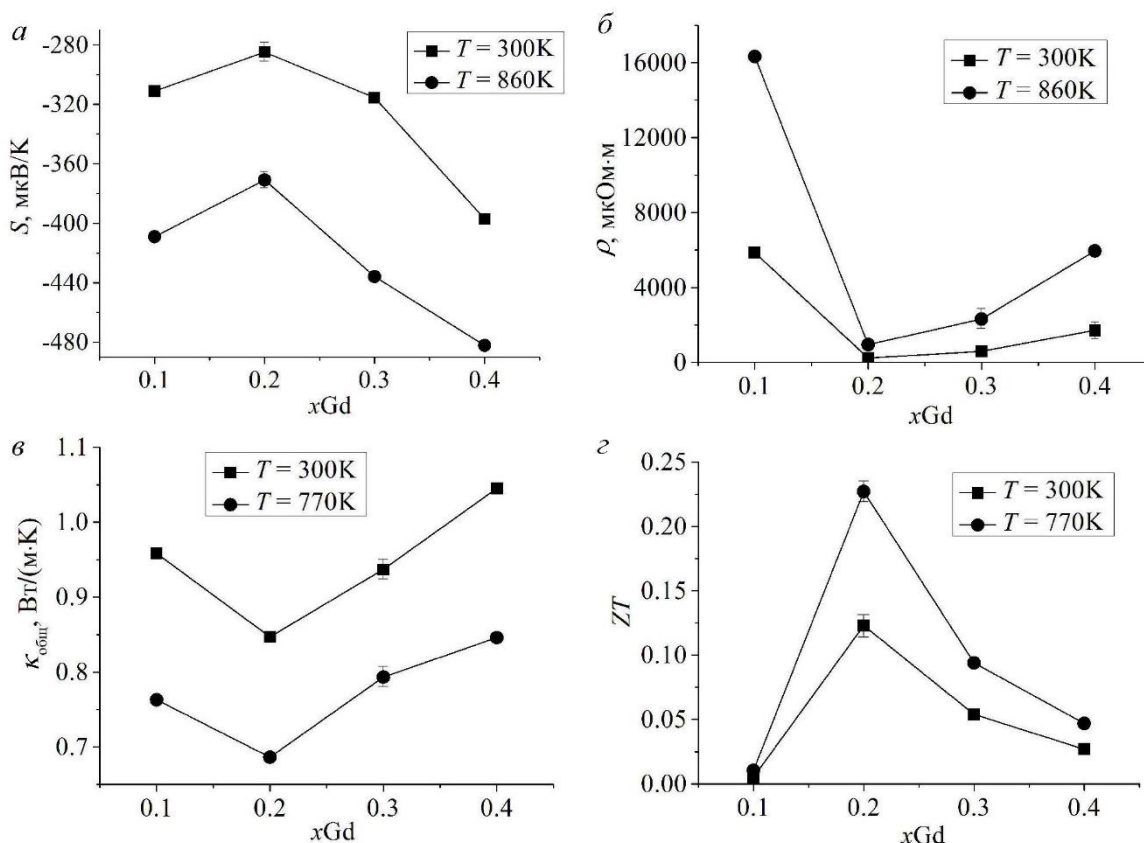


Рис. 44. Зависимости термоэлектрических параметров и добротности ZT от состава твердого раствора $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$.

Полученные экспериментальные зависимости изменяются немонотонно с резким изменением величин термоэлектрических параметров ($\kappa_{\text{общ}}$ и ρ) для твердого раствора состава $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$. Причем обнаруженные аномалии на рис. 44 сохраняются и при повышенных температурах до 770K. В свою очередь, эти аномалии коррелируют

с морфологическими особенностями соединений, что подтверждается рассчитанными величинами OKP_{cp} . Следовательно, изменение дефектности решетки твердых растворов $(Gd_xDy_{1-x})S_{1.49}$, вызванное изменением внутренней микроструктуры, является основной причиной аномалий термоэлектрических параметров при составах $xGd = 0.2$. Для этого состава достигнуто минимальное значение коэффициента теплопроводности 0.68 ± 0.03 Вт/м·К при 770К, что меньше чем аналогичный показатель для соединения $GdS_{1.487}$ (0.74 ± 0.04 Вт/м·К). Уменьшение удельного сопротивления при этом составе также может быть следствием увеличения удельной площади поверхности и связанной с ней повышенной дефектностью приграничной области кристаллитов, например, с присутствием дислокаций на границах кристаллитов. Это, в свою очередь, может отражаться на повышении проводимости за счет поверхностных электронных состояний.

Таким образом, достигнутое значение термоэлектрической добротности для твердого раствора состава γ - $Gd_{0.2}Dy_{0.8}S_{1.49}$ при $T = 770$ К составляет 0.23, что на более чем 60% выше соответствующих значений для других составов твердого раствора. Это связано в частности с аномальным понижением теплопроводности материала при $x = 0.2$. Можно полагать, что параметр ZT может быть еще увеличен для соединения γ - $Gd_{0.2}Dy_{0.8}S_{1.5-y}$, за счет уменьшения концентрации структурно-равновесных катионных вакансий до состава $y = 0.022$. Кроме того, для повышения добротности ZT имеет смысл использовать РЗЭ с большей разницей радиусов ионов, а также проводить легирование твердых растворов элементами, повышающими электропроводность материала.

3.4. Несоразмерные слоистые соединения $(Gd_xDy_{1-x}S)_z(NbS_2)_m$

В отличие от полуторных сульфидов РЗЭ и их твердых растворов, кристаллическая структура несоразмерных слоистых соединений позволяет независимо регулировать электрон-транспортные и теплофизические свойства. Такая стратегия описывается известной концепцией «фононное стекло–электронный кристалл» (PGEC), предложенной Г.А. Слэком [84]. Подобный подход является одним из эффективных методов повышения параметра термоэлектрической добротности и хорошим инструментом для разработки высокотемпературных термоэлектрических материалов, где область фононного стекла обеспечивает беспорядок, необходимый для рассеяния фононов (т. е. низкий коэффициент теплопроводности), не нарушая подвижность носителей заряда в электронном кристалле (фактор мощности не изменяется) [192–194].

Несоразмерные слоистые сульфиды составов $(LnS)_z(NbS_2)_n$, где $n = 1, 2$ считаются одними из перспективных высокотемпературных термоэлектрических материалов. Молекулы хозяина NbS_2 (решетка типа CdI_2) образуют хорошо проводящие слои, а молекулы

гостя LnS (решетка типа NaCl) создают разупорядочение в структуре, отвечающее за рассеяние фононов [15,48,195,196]. Например, в работах [124,125] приводятся результаты, которые показали увеличение параметра ZT в соединении $(La_xS_x)_{1.14}NbS_2$ путем регулирования содержания лантана. Упорядочение структуры и текстурированный рост зерен в образце $(La_xS_x)_{1.14}NbS_2$, где $x = 1.05$, привели к увеличению фактора мощности и термоэлектрической добротности на 30 и 25% соответственно.

Повышение добротности ZT в несоразмерных слоистых системах может быть достигнуто, например, путем введения дополнительных дефектов и напряжений в кристаллическую решетку. Другими словами, изменение реальной структуры может значительно снизить теплопроводность материала. Выше для системы твердых растворов полуторных сульфидов РЗЭ показано, что замещение одного редкоземельного элемента (Dy^{3+}) другим (Gd^{3+}) в определенной концентрации позволяет снизить общую теплопроводность на 20–25%. Принимая это во внимание, в настоящей работе синтезированы соединения составов $(Gd_xDy_{1-x}S)_z(NbS_2)_m$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0$; $m = 1, 2$; $z = 1.2 + q$, $q = 0.000–0.022$), где в подсистему моносulfида РЗЭ [LnS] вводятся два редкоземельных элемента с различными радиусами ионов (гадолиний и диспрозий) для создания нарушений ближнего порядка решетки и, следовательно, для увеличения числа центров рассеяния тепла.

3.4.1. Рентгенофазовый анализ

Первый этап характеристики полученных соединений заключался в определении их фазового состава. Результаты рентгеновской дифракции синтезированных поликристаллических соединений представлены на рис. 45. В связи с отсутствием в кристаллографической базе данных теоретических и экспериментальных дифрактограмм конкретно для исследуемых соединений, идентификация результатов РФА проведена с помощью программного обеспечения JANA 2006. Эксперименты по симуляции теоретических дифрактограмм выполнены по известным из литературы параметрам решеток (a_1, b_1, c_1 и a_2, b_2, c_2) и векторам модуляции ($\mathbf{q} = a_1/a_2$) соединений $(GdS)_{1.200}NbS_2$ и $(DyS)_{1.220}NbS_2$ [117,119,138,139]. На рис 45. б, в качестве примера показаны результаты симуляции теоретической дифрактограммы соединения $(GdS)_{1.200}NbS_2$. Поскольку дифрактограммы соединений с твердыми растворами $(Gd_xDy_{1-x}S)_zNbS_2$ подобны соответствующим дифрактограммам соединений $(GdS)_{1.200}NbS_2$ и $(DyS)_{1.220}NbS_2$, принимаем, что все синтезированные соединения имеют один тип кристаллической структуры. Необходимо отметить, что полнопрофильный анализ экспериментальных данных РФА требует уточнения порошковых данных, однако это выходит за рамки представленной диссертации.

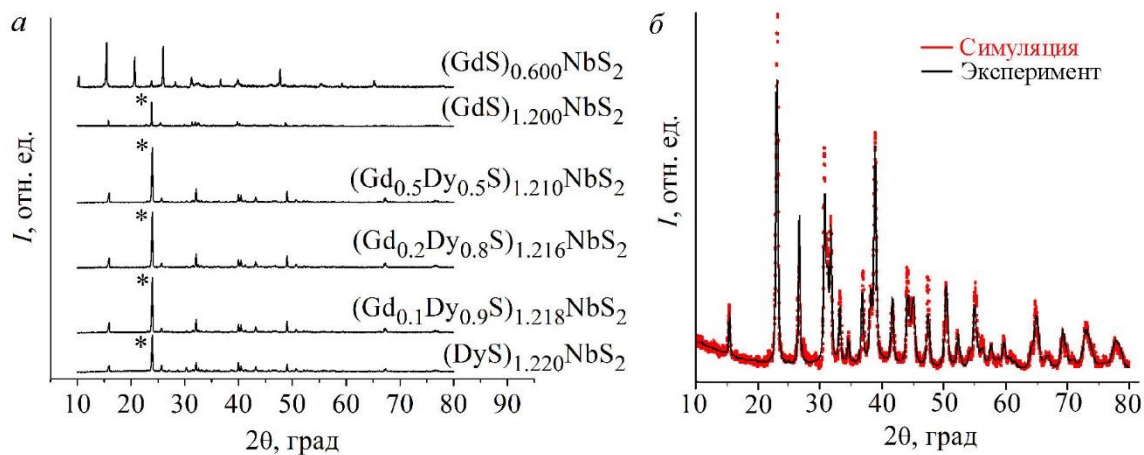


Рис. 45. РФА синтезированной керамики (а) и результаты симуляции теоретической дифрактограммы соединения $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$ (б). Рефлексы 006 и 412 отмечены знаком * [125].

По результатам рентгеновской дифракции определено, что в соединениях $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$ с уменьшением содержания $x\text{Gd}$ положение рентгеновских рефлексов смещается в сторону больших углов 2θ поскольку при КЧ = 6 радиус иона Dy^{3+} (0.105 нм) меньше радиуса Gd^{3+} (0.115 нм) [197].

Микрофотографии просвечивающей микроскопии высокого разрешения (рис. 46) позволили оценить межслоевые расстояния (d) в направлении оси c . Например, для соединения $(\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S})_{1.216}\text{NbS}_2$ при замещении ионов Gd^{3+} величина $d = 1.15$ нм, что меньше соответствующего значения для $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$ равного 1.18 нм. В случае введения дополнительного сэндвича $[\text{NbS}_2]$ в соединении $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$ параметр d увеличивается до 1.74 нм.

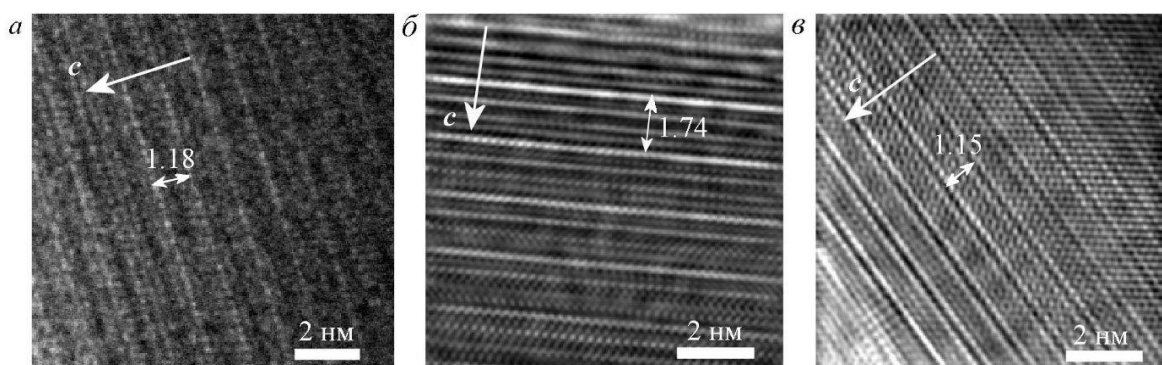


Рис. 46. HRTEM микрокристаллов $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$ (а), $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$ (б) и $(\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S})_{1.216}\text{NbS}_2$ (в).

Одной из задач представленной диссертационной работы является анализ влияния состава и структуры соединений с твердыми растворами сульфидов Gd и Dy: $(\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{S})_{1.218}\text{NbS}_2$, $(\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S})_{1.216}\text{NbS}_2$, $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$ на термоэлектрические параметры S , $\kappa_{\text{общ}}$ и ρ . Для того чтобы установить подобные корреляции, необходимо прежде всего обосновать образование твердых растворов $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})$. В связи с этим

необходимо определиться, какие из рефлексов относятся к конкретным подсистемам [LnS] и [NbS₂] кристаллической решетки. Для этого был проведен анализ изменения положения рефлексов с изменением состава соединения. Полученные экспериментальные результаты, представленные в приложении 6 и на рис. 47, показали отсутствие изменения положений рефлексов (006) и (412), в отличие от остальных рефлексов, которые проявляют нерегулярные сдвиги. Только для составов со значением $x > 0.2$ наблюдается смещение всех рефлексов, близкое к регулярному (см. приложение 6). Эти особенности могут быть связаны с взаимодействием двух подсистем с несоразмерной модуляцией в направлении оси a [15,141]. Таким образом, скорее всего, рефлексы $2\theta \approx 24$ и $\approx 32^\circ$ относятся к подсистеме [NbS₂], поскольку они не имеют сдвигов вплоть до $x = 0.2$. Более регулярные изменения положений рефлексов $2\theta = 40$ и 49° можно отнести к подсистеме [LnS]. Другие рефлексы $2\theta = 26$ и 67° связаны с обеими подсистемами. Рефлексы с $2\theta = 67$ и 40° индицировать не удалось. Установлено, что только для рефлекса $2\theta = 43^\circ$ наблюдается монотонная зависимость $2\theta = f(x)$, близкая по форме к прямолинейному закону Вегарда (см. рис. 47), демонстрирующему образование твердого раствора в исследуемой области составов ($R^2 = 0.979$). Следовательно, можно принять, что этот рефлекс соответствует подсистеме [LnS]. Возможность включения РЗЭ в слой [NbS₂] при синтезе мисфитов опровергнута известными в литературе результатами исследований подобных соединений [15].

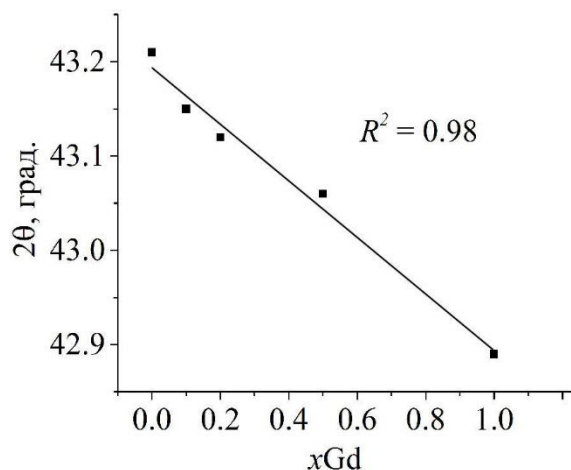


Рис. 47. Изменение положения рефлекса $2\theta \sim 43^\circ$ в зависимости от состава твердого раствора.

Вместе с тем увеличение полуширины рефлексов при введении ионов гадолиния указывает на понижение степени совершенства структуры. Этот эффект, вероятно, в большей степени связан с изменением структуры полукогерентной границы между подсистемами [Gd_xDy_{1-x}S] и [NbS₂], что, следовательно, деформирует близлежащие области решетки. Структура соединения (GdS)_{0.600}NbS₂ с двойным сэндвичем [(NbS₂)₂] является более дефектной по сравнению с соединением (GdS)_{1.200}NbS₂. На это указывает увеличение

ширины на полувысоте самого интенсивного рефлекса (006) до значения 0.1181 рад для $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$ против величины 0.0480 рад для $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$. Кроме того, наблюдается обратное соотношение интенсивностей рефлексов $2\theta = 15.5^\circ$ и $2\theta = 23.8^\circ$, а также образование рефлекса $2\theta = 20.7^\circ$. Поэтому эти рефлексы следует относить к подсистеме $[\text{NbS}_2]_2$. Далее необходимо перейти к изучению изменения реальной структуры материала в зависимости от состава полученного соединения.

3.4.2. КРС-спектроскопия соединений с различным составом

Ближний порядок и локальное окружение охарактеризованы спектроскопией комбинационного рассеяния. На рисунке 48 продемонстрированы КРС-спектры порошков $(\text{DyS})_{1.220}\text{NbS}_2$, $(\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S})_{1.216}\text{NbS}_2$, $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$, $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$ и $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$.

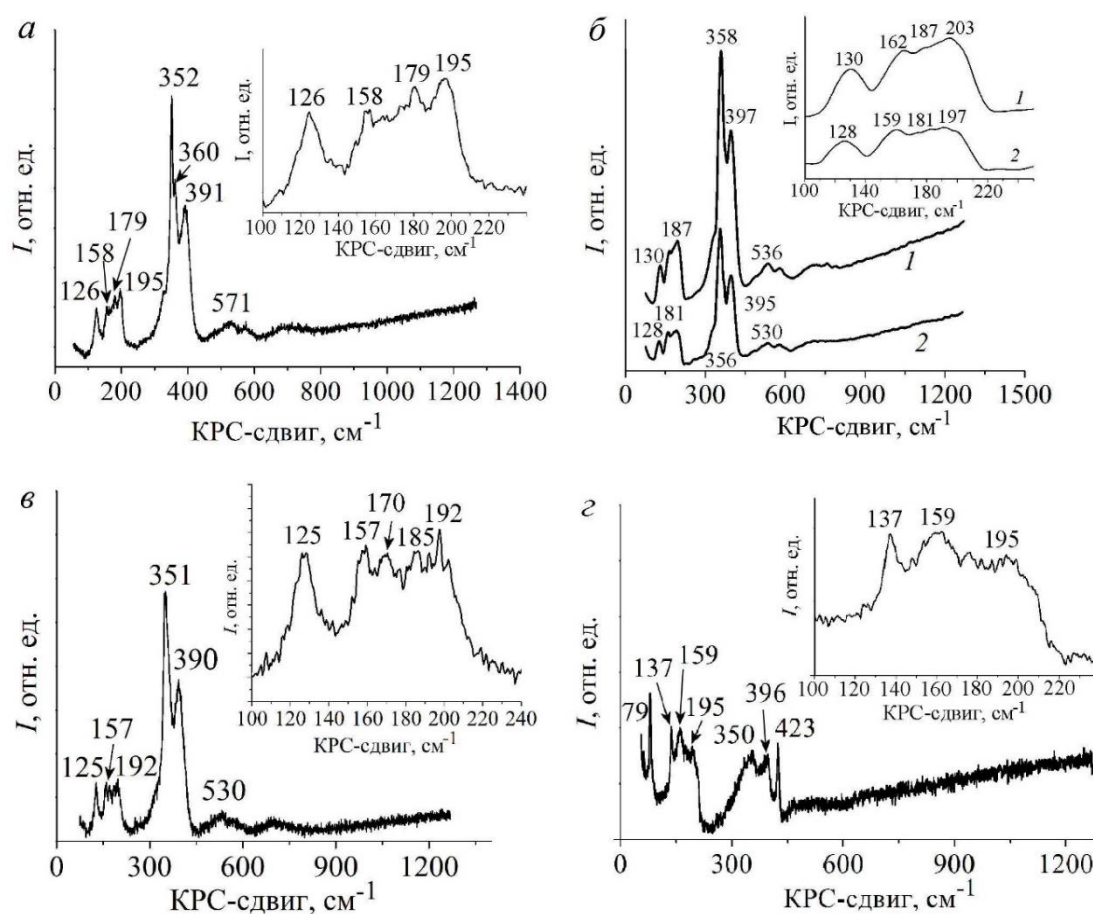


Рис. 48. КРС-спектры порошков $(\text{DyS})_{1.220}\text{NbS}_2$ (а); $(\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S})_{1.216}\text{NbS}_2$ (1) и $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$ (2) (б); $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$ (в) и $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$ (з).

Полосы в диапазоне $100\text{--}210\text{ см}^{-1}$ относятся к поперечным B_2 ($100\text{--}160\text{ см}^{-1}$) и продольным A_1 ($170\text{--}210\text{ см}^{-1}$) акустическим колебаниям связей Ln-S, а $300\text{--}450\text{ см}^{-1}$ – описывают колебания S-Nb в сэндвиче $[\text{NbS}_2]$ [198,199]. В нашем случае присутствуют моды A_1 связей Gd-S, Dy-S и суперпозиция $\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{-S}$ колебаний твердого

раствора при 192–203 см⁻¹. Появление полосы *E* при 351 см⁻¹ (связь Nb-S) характерно для исследуемых несоизоморфных слоистых соединений [199]. Немонотонное смещение максимума полос *A*_{1g} (351–358 см⁻¹) межслоевых колебаний с максимумом сдвига для соединения (Gd_{0.2}Dy_{0.8}S)_{1.216}NbS₂, вероятно, указывает на значительные нарушения локальной симметрии решетки между слоями [Gd_xDy_{1-x}S] и [NbS₂] для состава *x* = 0.2 (см. приложение 7). Кроме того, не исключена возможность структурного перехода между политипами 3R- и 2H-NbS₂ [198,199]. Атомы РЗЭ координируют пять атомов серы в слое [LnS]: четыре связи Ln-S практически параллельны плоскости (001) и образуют угол ≈ 90⁰, а одна связь Ln-S почти перпендикулярна плоскости (001). Таким образом, при образовании связи между ионами Ln³⁺ и S²⁻ сэндвича [NbS₂], координация Ln изменяется в пределах (5+1) и (5+2). В соответствии с этим в диапазоне волновых чисел 125–200 см⁻¹ проявляется более 5 колебательных мод. На рисунке 48, *a–в* показано, что замещение ионов Dy³⁺ ионами Gd³⁺ приводит к уменьшению интенсивности колебательных мод 195–197 см⁻¹, что может быть объяснено изменениями локальной симметрии сферы окружения катионов Ln и увеличением плотности фононных состояний (см. вставки на рис. 48).

Другой результат обнаружен в случае образования парных сэндвичей [NbS₂]₂ (см. рис. 48, *г*). Видно, что фоновая линия существенно больше изогнута. Этот факт указывает на усиление фоновой люминесценции, что обычно связано с повышением степени вакансионной дефектности решетки. Относительная интенсивность колебательных мод [LnS] уменьшается в интервале высоких энергий 180–195 см⁻¹, а также растет плотность фононных состояний в диапазоне 300–420 см⁻¹. Изменение параметров этих мод можно объяснить более сильным взаимодействием между ионами Gd³⁺ и S²⁻ сдвоенных сэндвичей [NbS₂]₂, а также нарушением локальной симметрии между подсистемами [GdS] и [NbS₂]₂. Эти факты согласуются с тем, что расстояния между Ln³⁺ и S²⁻ слоя [NbS₂] короче длины связей Ln-S в [LnS] и с тем, что взаимодействие между подсистемами более сильное [15]. В связи с этим представляет интерес воспользоваться методом EXAFS-спектроскопии для более детального анализа координации ионов и расстояний между ними.

3.4.3. EXAFS-спектроскопия соединений различного состава

EXAFS спектры GdL₃, NbK и DyL₂ исследуемых образцов представлены на рис. 49, *a, в, д* соответственно. Обработку спектров поглощения осуществляли с использованием программного обеспечения VIPER. Моделирование проводилось для фильтрованных в *R*-пространстве спектров: Δ*R* = 1.3–3.0 Å для спектров GdL₃; Δ*R* = 1.1–4.1 Å для NbK, Δ*R* = 1.8–2.9 Å для DyL₂. Для проведения процедуры моделирования использовались значения

взвешивающего коэффициента k^2 в интервале от 3 до 9–12 \AA^{-1} в зависимости от длины и качества спектров с помощью программного обеспечения EXCURVE 98 [200].

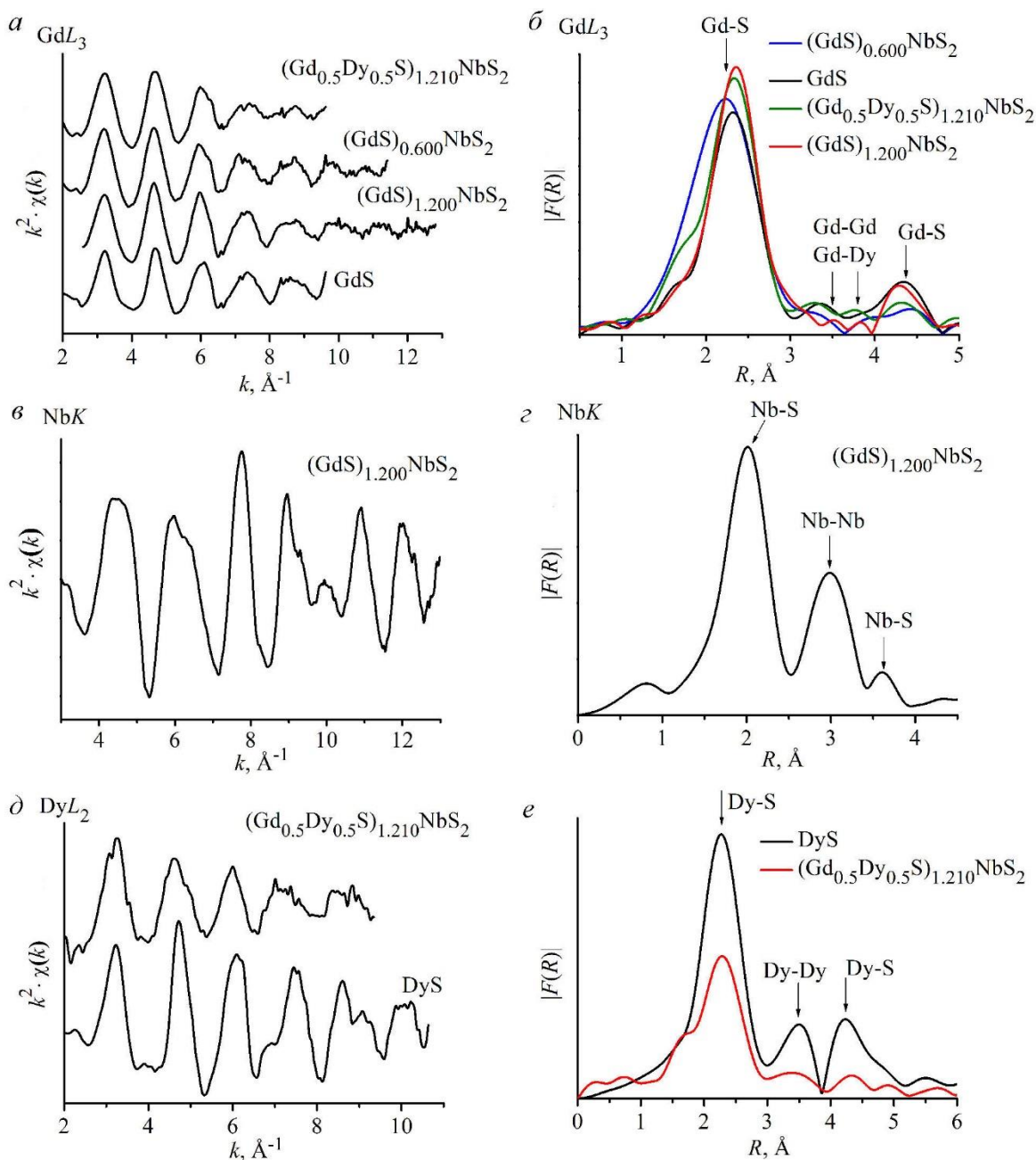


Рис. 49. EXAFS-спектры ($k^2 \cdot \chi(k)$) GdL₃ (a); NbK (c); DyL₂ (d) и их модули Фурье-преобразования (б), (e), (e) соответственно (k^2 – взвешивающий коэффициент, $\chi(k)$ – осциллирующая часть спектров).

Сравнение экспериментальных нефильтрованных и модельных EXAFS-спектров для соединения (GdS)_{1.200}NbS₂ и их модулей Фурье (рис. 50) продемонстрировало хорошую подгонку.

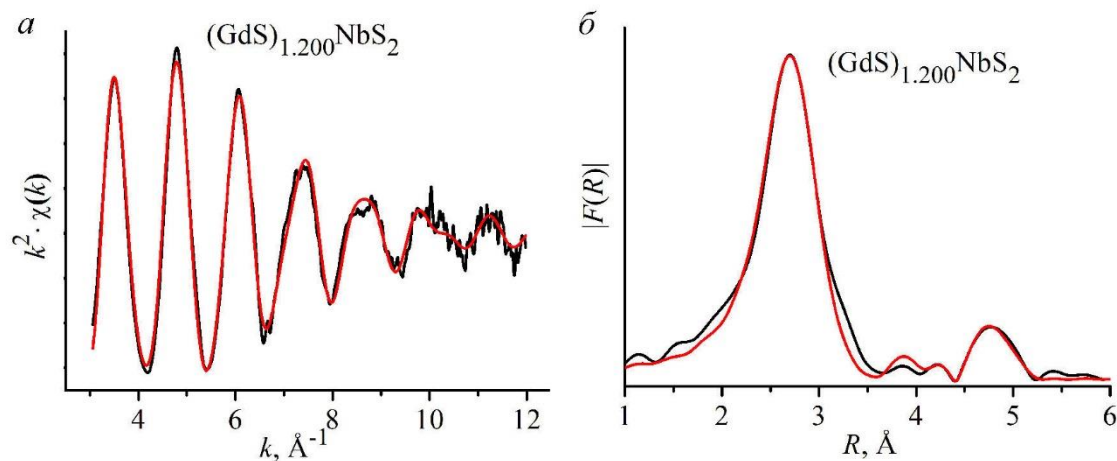


Рис. 50. Сравнение экспериментальных нефильтрованных (черная линия) и модельных (красная линия) EXAFS-спектров (а) и модуль Фурье (б) для соединения $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$ (k^2 – взвешивающий коэффициент, $\chi(k)$ – осциллирующая часть спектров).

Таким образом, для некоторых соединений при моделировании спектров Gd и Dy была выполнена оптимальная подгонка, включающая только первую сферу окружения, состоящую из атомов серы (табл. 10, 11), но для соединения $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$ сделаны оптимальные подгонки для второй и третьей сфер (см. рис. 50, табл. 12). КЧ – это координационные числа в сфере окружения Gd или Dy; R – межатомные расстояния (Ln-S) и (Ln-Ln); $2\sigma^2$ – коэффициент Дебая–Валлера, характеризующий статистический беспорядок. Значение индекса *fit* численно характеризует близость полученной модели и экспериментальных спектров (степень соответствия). В моделировании фактор Дебая–Валлера для двух типов атомов серы принимался одинаковым. При моделировании спектров GdL_3 значение фактора амплитудного подавления, обусловленного многоэлектронными процессами (S_0^2), принималось равным 0.7 для всех образцов.

Моделирование проводилось как для фильтрованного спектра ($\Delta R = 1.3\text{--}3.0 \text{ \AA}$), так и для исходного спектра GdL_3 . Данные в табл. 10 приведены для фильтрованного спектра. Следует отметить, что результаты, полученные в двух вариантах моделирования, очень близки, что также указывает на их надежность.

Т а б л и ц а 10

Моделирование экспериментальных EXAFS-спектров GdL_3 (первая сфера окружения)

Сфера окружения	$(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$			$(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$			$(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$		
	КЧ	$R, \text{ \AA}$	$2\sigma^2, \text{ \AA}^2$	КЧ ₁ , КЧ ₂	$R_1,$ $R_2, \text{ \AA}$	$2\sigma^2, \text{ \AA}^2$	КЧ ₁ , КЧ ₂	$R_1,$ $R_2, \text{ \AA}$	$2\sigma^2, \text{ \AA}^2$
S	6.5(3)	2.802(4)	0.021(1)	4.9(7) 2.0(4)	2.82(1) 2.67(2)	0.021(1)	5.9(2) 2.9(2)	2.80(1) 2.61(1)	0.021(2)
<i>Fit</i>	0.9	1.7	1.0	0.9	1.7	1.0	0.9	1.7	1.0

Первая сфера окружения гадолиния (состоящая из атомов серы) была смоделирована с одним и двумя расстояниями Gd-S. Было установлено, что моделирование с теми же расстояниями между металлом и серой в первой сфере является предпочтительным для исходного соединения $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$.

Для образцов $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$ и $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$ в табл. 10 указаны два координационных числа и два межатомных расстояния, т. е сфера окружения Gd деформирована. Расстояния R_1 и координационные числа КЧ_1 соответствуют слою LnS, R_2 и КЧ_2 характеризуют связь между Gd и S слоя NbS_2 . Следует отметить, что для образца $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$ с двойными сэндвичами $[\text{NbS}_2]_2$ наблюдается увеличение координационных чисел Gd. Кроме того, для этого соединения полученное расстояние $R_2 = 2.61 \text{ \AA}$ (между гадолинием и серой слоя NbS_2) меньше, чем аналогичное расстояние $R_2 = 2.67 \text{ \AA}$ в образце $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$. Эти результаты, в свою очередь, коррелируют с изменением колебательных мод в КРС-спектрах.

В таблице 11 показаны расстояния и координационные числа, полученные при моделировании экспериментальных EXAFS-спектров DyL_2 для $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$. В первой сфере атомов диспрозия сера находится на двух разных расстояниях Dy-S: $2.807(8) \text{ \AA}$ и $2.65(1) \text{ \AA}$ с координационными числами $5.1(3)$ и $1.9(2)$ соответственно.

Т а б л и ц а 11

Моделирование экспериментальных EXAFS-спектров DyL_2

Сфера окружения	$(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$		
	КЧ_1 , КЧ_2	R_1 , $R_2, \text{ \AA}$	$2\sigma^2, \text{ \AA}^2$
S	5.1(3) 1.9(2)	2.807(8) 2.65(1)	0.021
<i>Fit</i>	0.5		

Т а б л и ц а 12

Моделирование экспериментальных EXAFS-спектров GdL_3 (три сферы окружения) для $(\text{GdS})_{1.20}\text{NbS}_2$

Сфера окружения	$(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$		
	КЧ	$R, \text{ \AA}$	$2\sigma^2, \text{ \AA}^2$
S	6.7(2)	2.805(3)	0.022(1)
Gd ₁	2.0(8)	3.82(1)	0.020(7)
Gd ₂	2.2(9)	4.02(2)	
S	5.1(9)	4.81(1)	0.022(3)
<i>Fit</i>	1.5		

Как видно (табл. 12), смоделированный спектр GdL_3 с тремя сферами окружения в соединении $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$ не изменяет величин R и КЧ .

В таблице 13 показаны расстояния и координационные числа, полученные при моделировании экспериментальных EXAFS спектров NbK для $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$ (см. рис. 49, в, з).

Моделирование экспериментальных EXAFS-спектров NbK

Сфера окружения	(GdS) _{1.200} NbS ₂		
	КЧ	R, Å	2σ ² , Å ²
S	6.0	2.47 ± 0.004	0.007
Nb	6.4 ± 0.6	3.31 ± 0.004	0.01
S	3.0 ± 0.5	4.12 ± 0.02	0.007
<i>Fit</i>	1.0		

Ясно, что расстояние Nb-S меньше, чем Ln-S (S в сэндвиче NbS₂). Сравнение EXAFS-спектров рассматриваемых соединений со спектрами C-GdS и C-DyS (см. приложение 8) показало, что расстояния Gd-S и Dy-S в первой сфере окружения немного меньше, чем для моносульфидов.

Таким образом, для соединения (GdS)_{1.200}NbS₂ установлено, что расстояние от атома гадолиния до атома серы в слое [LnS] совпадает с расстоянием от атома Gd до S слоя [NbS₂] (2.802 Å). Обнаружено, что образование твердого раствора (Gd_xDy_{1-x}S) в подсистеме LnS приводит к уменьшению расстояний между подсистемами гостя и хозяина от 2.802(1) до 2.67(2) Å, что сопровождается увеличением эффективного координационного числа ионов Gd³⁺ и Dy³⁺ от 6.5(3) до 4.9(7) + 2.0(4). Это приводит к дальнейшему нарушению слоя [Gd_xDy_{1-x}S], ответственного за рассеяние тепла.

3.4.4. Исследование магнитных свойств соединений (Gd_xDy_{1-x}S)_z(NbS₂)_m

Зависимости обратной магнитной восприимчивости образцов в интервале температур 80–500К представлены на рис. 51.

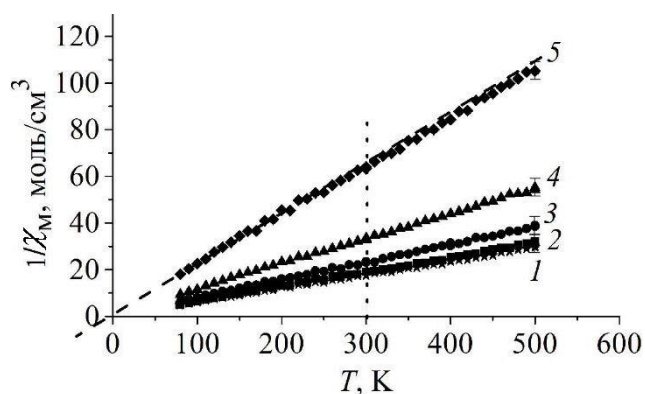


Рис. 51. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости для поликристаллических соединений: (Gd_{0.2}Dy_{0.8}S)_{1.216}NbS₂ (1), (GdS)_{0.600}NbS₂ (2), (GdS)_{1.200}NbS₂ (3), (Gd_{0.5}Dy_{0.5}S)_{1.210}NbS₂ (4) и (DyS)_{1.220}NbS₂ (5). Линия для образца (Gd_{0.1}Dy_{0.9}S)_{1.218}NbS₂ находится между зависимостями 1 и 2 и на рисунке не приводится.

Химический анализ всех образцов показал незначительное загрязнение парамагнитными и ферромагнитными примесями с уровнем ниже $5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4}$ мас. % (см. таблицу, приложение 1). Это пренебрежимо мало по сравнению с концентрациями основных парамагнитных элементов и не должно внести значимых погрешностей в значения эффективной молекулярной магнитной восприимчивости исследуемых образцов [201,202].

Магнитные параметры определяли по известному уравнению Кюри–Вейса $\chi_m = C_m / (T - \theta_C) + A_0$, где χ_m – магнитная восприимчивость, C_m – постоянная Кюри, θ_C – температура Кюри–Вейса и A_0 – диамагнитный вклад (рис. 52). Рассчитанные значения температуры Кюри–Вейса $-(2-4)$ К (табл. 14) по экстраполяции зависимостей в области температур 80–200К близки к известным из литературы величинам $-(2-3)$ К [15] и указывают на антиферромагнитный переход для всех соединений, за исключением соединения $(\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S})_{1.216}\text{NbS}_2$. Замещение ионов Dy^{3+} на Gd^{3+} при значении $x = 0.2$ приводит к аномальному отклонению константы Кюри и температуры Кюри–Вейса (см. рис. 52, б).

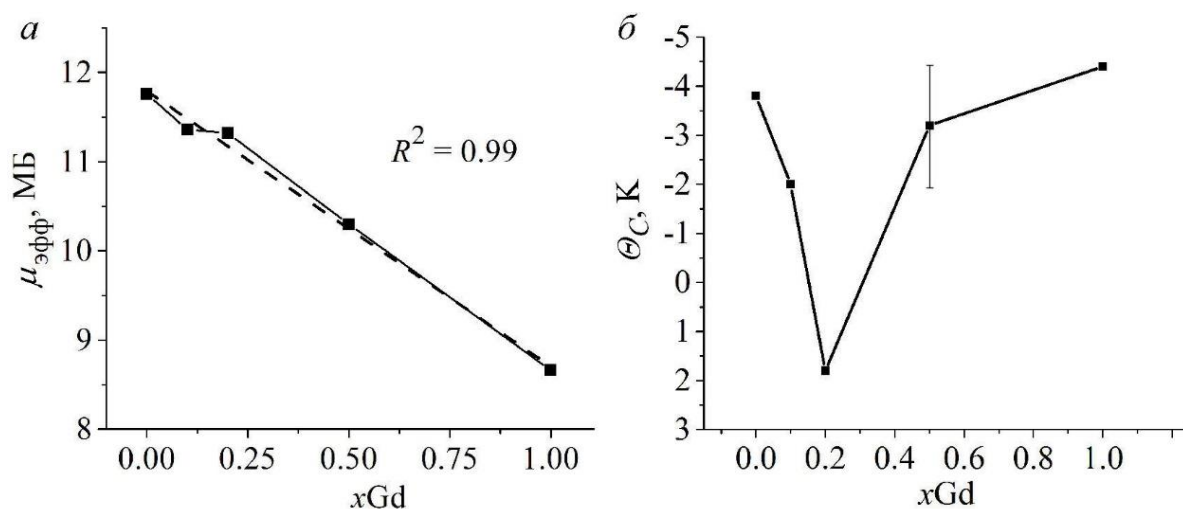


Рис. 52. Зависимости эффективного молекулярного магнитного момента (а) и температуры Кюри–Вейса (б) от содержания $x\text{Gd}^{3+}$.

Магнитные свойства исследуемых образцов

Образец	C_m , К·см ³ /моль	θ_C , К 80-500К 80-200К	$A_0 \cdot 10^6$, см ³ /моль	$\mu_{\text{эфф}}$, МБ, 80 - 500К	μ_{Gd} , МБ	$\mu_{\text{эфф.Dy}}$, МБ
(GdS) _{0.600} NbS ₂	4.85 ± 0.03	-12 ± 2 -5.2 ± 2	-119.8	6.22 ± 0.03	8.03 ± 0.04	-
(GdS) _{1.200} NbS ₂	9.38 ± 0.04	-12 ± 2 -4.4 ± 2	-154.6	8.66 ± 0.03	7.91 ± 0.03	-
(Gd _{0.5} Dy _{0.5} S) _{1.210} NbS ₂	13.25 ± 0.07	-9 ± 2 -3.2 ± 2	-154	10.30 ± 0.04	7.96 ± 0.04	10.72 ± 0.04
(Gd _{0.2} Dy _{0.8} S) _{1.216} NbS ₂	16.0 ± 0.1	-5 ± 2 +1.8 ± 2	-145.64	11.32 ± 0.04	7.96 ± 0.04	10.72 ± 0.04
(Gd _{0.1} Dy _{0.9} S) _{1.218} NbS ₂	16.2 ± 0.05	-3 ± 1 -2 ± 2	-153.5	11.36 ± 0.06	7.96 ± 0.04	10.72 ± 0.04
(DyS) _{1.220} NbS ₂	17.3 ± 0.1	-8 ± 2 -3.8 ± 2	-154.54	11.76 ± 0.04	-	10.69 ± 0.04
C-GdS	7.93 ± 0.04	-13 ± 2 -1.0 ± 2	-58	7.97 ± 0.03	7.97 ± 0.03	-
C-DyS	14.05 ± 0.06	-39 ± 2 -32.8 ± 2	-57	10.60 ± 0.03	-	10.60 ± 0.03

Примечание. Значения μ для свободных ионов РЗЭ Dy³⁺ 10.65 МБ, Gd³⁺ 7.94 МБ [15].

Замещение ионов Dy³⁺ ионами Gd³⁺ приводит к уменьшению магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ на молекулу, однако μ_{Gd} на ион Gd³⁺ остается постоянным и равняется значению для свободных ионов. Для Dy³⁺ $\mu_{\text{эфф}}$ на ион остается постоянным, но выше, чем у свободного иона Dy³⁺. Это увеличение может быть связано с влиянием кристаллического поля на магнитный момент иона Dy³⁺. Причем для исследованной области концентрации этих ионов (1-x) = 0.5–1.0 одно и то же их количество локализуется в нарушенном кристаллическом поле, например, в узлах полукогерентной границы с наименьшим расстоянием до ионов S²⁻ подсистемы [NbS₂].

Как видно из табл. 14, $\mu_{\text{эфф}}$ для соединений C-GdS и C-DyS совпадает с соответствующими значениями для свободных Gd³⁺ и Dy³⁺. Аномальные изменения температуры Кюри-Вейса и эффективного магнитного момента при x = 0.2 указывают на нарушение магнитной структуры соединения (Gd_{0.2}Dy_{0.8}S)_{1.216}NbS₂. Магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$ соединения (GdS)_{0.600}NbS₂ (см. табл. 14) на молекулу ниже, чем $\mu_{\text{эфф}}$ для (GdS)_{1.200}NbS₂, однако $\mu_{\text{эфф,Gd}}$ на ион Gd³⁺ немного выше, чем для свободного иона Gd³⁺. Таким образом, увеличение эффективного магнитного момента ионов Dy³⁺ коррелирует с нарушением дальнего и ближнего порядков в соответствии с данными РФА, КРС-спектроскопии и EXAFS-спектроскопии, что сопровождается изменением локальной симметрии вокруг части ионов Dy³⁺. Причиной этого может быть локализация части ионов Dy³⁺ в узлах с наименьшим расстоянием до ионов S²⁻ подсистемы [NbS₂] на полукогерентной границе между подсистемами [DyS] и [NbS₂]₂ [203,204].

3.4.5. Изменения ближнего порядка структуры мисфита в зависимости от состава соединения

Полученные экспериментальные результаты позволяют описать модель изменения ближнего порядка структуры несоизмерных слоистых соединений, а также связанные с ней фононные спектры и взаимодействия подсистем $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$ и $[\text{NbS}_2]$. Рассмотрено влияние замещения ионов Dy^{3+} ионами Gd^{3+} в интервале значений $x = 0.0-0.5$. Интерес к этому диапазону составов связан с известным эффектом значительного уменьшения теплопроводности твердого раствора полуторных сульфидов $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})\text{S}_{1.5-y}$ при $x = 0.2$. В соответствии с этим возникла идея уменьшения коэффициента теплопроводности для несоизмерных слоистых соединений с твердыми растворами сульфидов РЗЭ $(\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{S})_{1.218}\text{NbS}_2$, $(\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S})_{1.216}\text{NbS}_2$ и $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$.

По комплексу проведенных исследований реальной структуры материалов на основе несоизмерных соединений установлено, что при использовании в подсистеме $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$ двух близких по радиусу катионов образующиеся твердые растворы являются неупорядоченными до составов $x = 0.1-0.2$, о чем свидетельствуют немонотонные сдвиги рефлексов дифрактограмм с изменением состава. Это отражается в изменении расстояний между катионами Gd^{3+} (Dy^{3+}) и ионами S^{2-} сэндвича $[\text{NbS}_2]$ (см. рис. 13) при незначительных изменениях расстояний Gd^{3+} (Dy^{3+}) с ионами S^{2-} слоя $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$ (по данным EXAFS), и в увеличении плотности фононных состояний в КРС-спектрах. Эти факты свидетельствуют о нарушении ближнего порядка решетки в основном на полукогерентной границе между слоями подсистем $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$ и $[\text{NbS}_2]$. Причем, судя по незначительному увеличению эффективного магнитного момента катиона Dy^{3+} , кристаллическое поле вокруг этого иона испытывает искажение по сравнению с кубической решеткой C-DyS типа NaCl , что также свидетельствует об искажении ближнего порядка на полукогерентной границе. Вместе с тем, поскольку $\mu_{\text{эфф},\text{Dy}}$ остается постоянной величиной при изменении состава x от 0.1 до 0.5, логично предположить, что эти ионы в рассмотренной области концентраций занимают все катионные узлы, определяющие вектор модуляции несоизмерной структуры $\mathbf{q} = a_1/a_2$ (см. рис. 14). Аномальное изменение постоянной Кюри для состава $x = 0.2$ (см. рис. 52, б), вероятно, связано с нарушением магнитной структуры соединения $(\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S})_{1.216}\text{NbS}_2$.

Принимая во внимание существенно большее изменение КРС-спектров соединения $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$, ближний порядок его решетки испытывает еще большие искажения при формировании спаренного сэндвича $[\text{NbS}_2]$.

3.4.6. Термоэлектрические свойства $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$ в области температур 300–873К

На рисунке 53 представлены температурные зависимости коэффициента Зеебека и удельного сопротивления керамических материалов на основе соединений $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$. Экспериментальные зависимости монотонно увеличиваются в интервале температур 300–873К. Используемые индексы *in* и *out* относятся к измерениям параметров в плоскости, перпендикулярной направлению давления при прессовании керамических образцов и параллельно этому направлению, соответственно. Предположительно анизотропия прессованных образцов связана с преимущественным расположением плоскости слоев несоизоморфного соединения перпендикулярно оси давления [125].

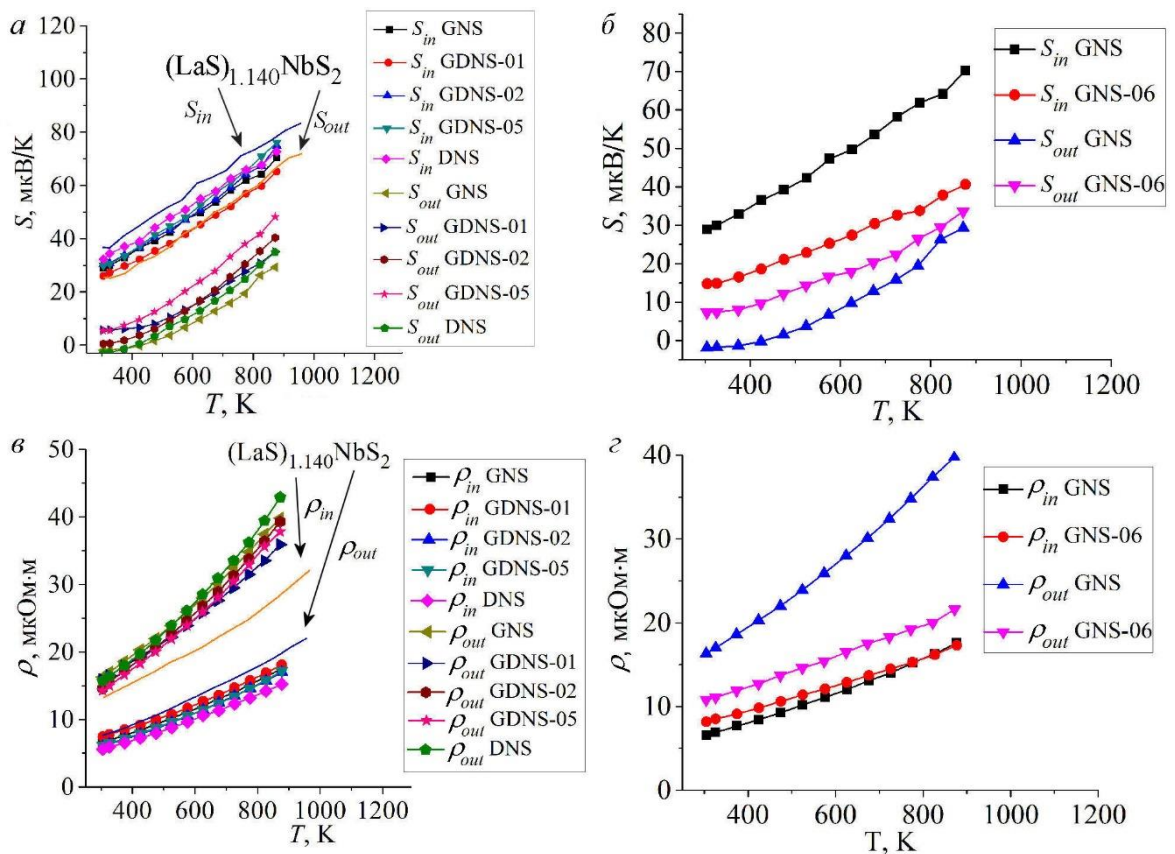


Рис. 53. Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а), (б) и удельного сопротивления (в), (г) исследуемых керамических образцов, а также литературные данные для соединения $(\text{LaS})_{1.140}\text{NbS}_2$ [125].

Поскольку несоизоморфные слоистые соединения привлекательны в качестве высокотемпературных термоэлектрических материалов, рассмотрим детально термоэлектрические свойства исследованных образцов при максимальной температуре горячего конца 873К и частично при комнатной температуре. Зависимости параметров S , ρ

и $\kappa_{\text{общ}}$ от состава твердого раствора характеризуются аномалией для состава $x = 0.1$ (рис. 54), что может быть связано главным образом с повышением степени дефектности кристаллической решетки. Это означает, что при малых величинах замещения ионов Dy^{3+} ионами Gd^{3+} происходит, как показано выше, существенное отклонение упорядоченности твердого раствора ($\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}$) и полукогерентной границы между подрешетками $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$ и $[\text{NbS}_2]$.

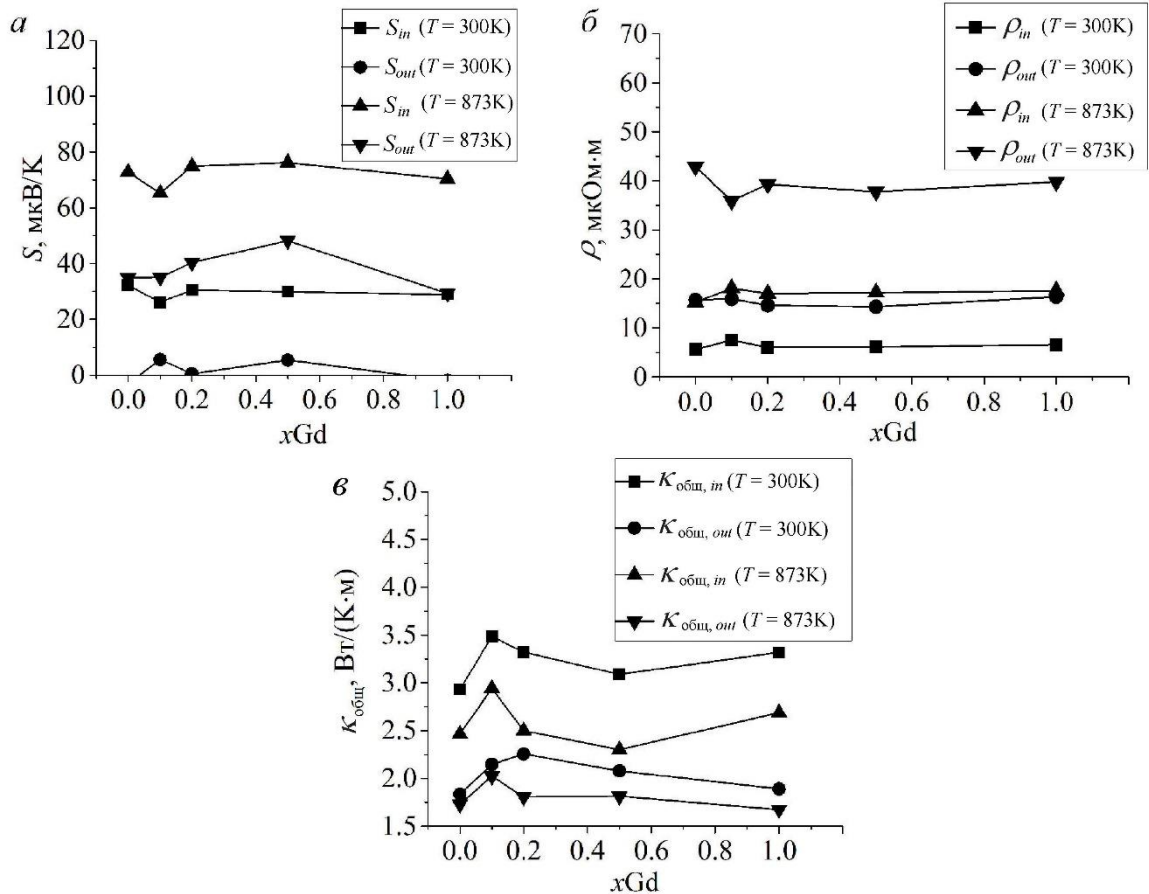


Рис. 54. Зависимости термоэлектрических параметров от состава твердого раствора ($x\text{Gd}$): коэффициента Зеебека (а), удельного сопротивления (б) и общего коэффициента теплопроводности (в) при $T = 300\text{K}$ и $T = 873\text{K}$.

Коэффициент Зеебека. Известно, что соединения $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$ и $(\text{DyS})_{1.220}\text{NbS}_2$ являются вырожденными полупроводниками с дырочным типом проводимости (p -тип). Понятно, что аналогичный тип проводимости будет характерен для твердых растворов $(\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{S})_{1.218}\text{NbS}_2$, $(\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S})_{1.216}\text{NbS}_2$, $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$. На рисунке 54, а представлены зависимости параметра S от состава твердого раствора. Как видно $S_{in} > S_{out}$ для всех составов. Это означает, что эффективная масса носителей заряда m^* (см. уравнение (5)) в плоскости слоистой структуры выше. Это совпадает с установленным фактом, что нарушение ближнего порядка решетки имеет место в основном вдоль полукогерентных границ подрешеток.

Рисунок 54, а демонстрирует увеличение параметра S_{out} до состава твердого раствора $x = 0.5$. Этот эффект коррелирует с уменьшением степени кристалличности в области составов $x = 0.2-0.5$ (рис. 55).

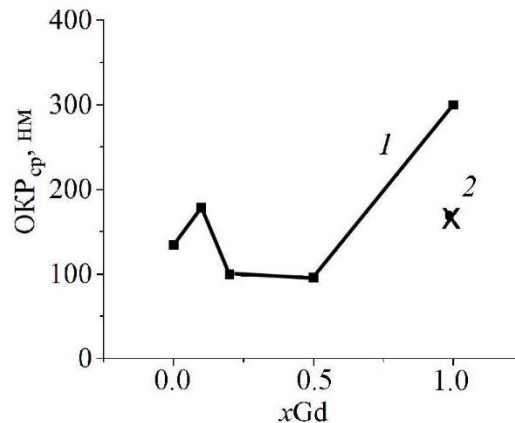


Рис. 55. Зависимость рассчитанных средних значений ОКР_{ср} от состава твердого раствора xGd для соединений $(GdS)_{1.200}NbS_2$, $(DyS)_{1.220}NbS_2$, $(Gd_{0.1}Dy_{0.9}S)_{1.218}NbS_2$, $(Gd_{0.2}Dy_{0.8}S)_{1.216}NbS_2$, $(Gd_{0.5}Dy_{0.5}S)_{1.210}NbS_2$ (1) и $(GdS)_{0.600}NbS_2$ (2).

В данном случае степень кристалличности представлена средними значениями ОКР_{ср} по всему набору рефлексов, полученных из дифрактограмм керамических образцов и обработанных по методу Шеррера. Как и ранее, мы основываемся на том, что уровень кристалличности образцов обратно пропорционален удельной поверхности кристаллитов на единицу объема и, соответственно, концентрации дефектов ближнего порядка.

Соединение $(GdS)_{0.600}NbS_2$ (с двойным сэндвичем $[NbS_2]_2$) в принципе характеризуется похожими температурными зависимостями параметров $S_{in}((GdS)_{0.600}NbS_2)$ и $S_{out}((GdS)_{0.600}NbS_2)$ и их близкими абсолютными значениями. Эти значения при высоких температурах, близких к 873К, имеют приблизительно среднее значение между S_{in} и S_{out} для соединения $(GdS)_{1.200}NbS_2$ с одним сэндвичем $[NbS_2]$. Это, вероятно, связано с особенностями взаимодействия смежных слоев (GdS) и $(NbS_2)_2$ на полукогерентной границе и средним уровнем кристалличности (см. рис. 55, точка 2).

Удельное сопротивление. Известно, что электропроводность несоразмерных слоистых соединений определяется подрешеткой $[NbS_2]$ [16]. Понятно, что при малых концентрациях ионов Gd^{3+} ($x = 0.1$) эта подрешетка не изменяет электропроводности (удельного сопротивления ρ_{in}), так как образование разбавленного раствора не оказывает значимого влияния на эту подрешетку. Это было показано анализом смещения рефлексов в РФА. Увеличение величины ρ_{out} может быть связано с преимущественной ориентацией кристаллитов так, что границы между слоями (GdS) и (NbS_2) ориентированы

перпендикулярно направлению давления при формировании керамики. В то время как перенос носителей заряда осуществляется по слою (NbS_2) . В целом удельное сопротивление слабо изменяется с изменением состава подрешетки $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$ из-за слабого возмущения электронной структуры подрешетки $[\text{NbS}_2]$.

Удельное сопротивление образцов $\rho_{in}((\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2)$ приблизительно равно $\rho_{in}((\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2)$ во всем интервале температур, а $\rho_{out}((\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2) \ll \rho_{out}((\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2)$, вероятно, вследствие влияния значимой структурной анизотропии прессованного образца и повышенной дефектности ближнего порядка решетки. Последнее следует из результатов РФА, КРС-, EXAFS-спектроскопий и изучения магнитной восприимчивости ионов Dy^{3+} .

Коэффициент теплопроводности. На рисунке 56 представлены температурные зависимости общего коэффициента теплопроводности ($\kappa_{\text{общ}}$) полученных керамических образцов.

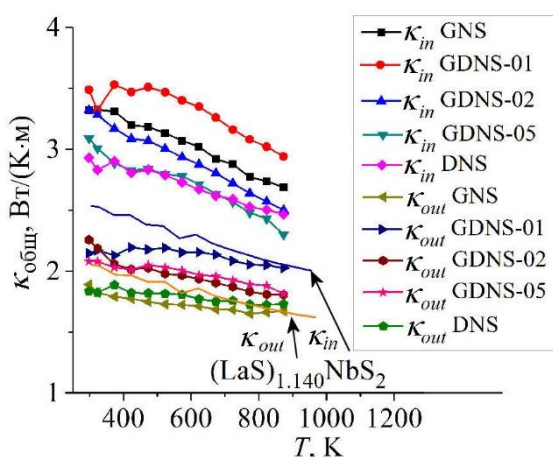


Рис. 56. Температурные зависимости общего коэффициента теплопроводности полученных образцов.

Как видно, экспериментальные значения теплопроводности снижаются с повышением температуры, причем $\kappa_{in} > \kappa_{out}$. Это соответствует локализации нарушений ближнего порядка вдоль полукогерентных границ подрешеток. Величина κ_{in} для соединения $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$ меньше соответствующей величины для соединения с бинарным сэндвичем $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$ на 15% при повышенных температурах (873К) (рис. 57). Это указывает на то, что двойной слой $(\text{NbS}_2)_2$ вносит заметный дополнительный вклад в передачу тепла в исследуемых материалах, что следовало ожидать из-за увеличения толщины этого слоя. Для твердых растворов коэффициенты теплопроводности $\kappa_{\text{общ},in}$ и $\kappa_{\text{общ},out}$ уменьшаются с ростом концентрации $x\text{Gd}^{3+}$. Вклад электронной составляющей теплопроводности ($\kappa_{эл}$) рассчитывали по закону Видемана–Франца $\kappa_{эл} = L_o \cdot T / \rho$, где L_o – число Лоренца (рис. 57).

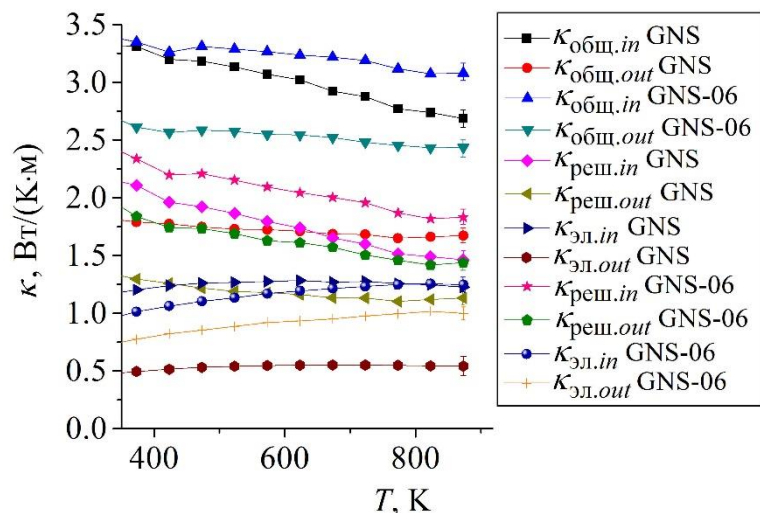


Рис. 57. Температурные зависимости вкладов электронной ($\kappa_{эл}$) и решеточной теплопроводности ($\kappa_{реш}$) для соединений $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$ и $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$.

Решеточная составляющая теплопроводности ($\kappa_{реш}$) вычислялась по разнице $\kappa_{общ} - \kappa_{эл}$. Экспериментальные зависимости $\kappa_{общ}$, $\kappa_{реш}$ и $\kappa_{эл}$ от состава твердого раствора представлены на рис. 58.

Вклад электронной составляющей в величину общей теплопроводности для образца состава $x = 0.2-0.5$ довольно большой и составляет около 45 и 30% в направлениях $\langle in \rangle$ и $\langle out \rangle$ соответственно. Эти величины сохраняются во всем интервале составов, кроме составов вблизи $x = 0.1$. Теплопроводность $\kappa_{общ}$, $\kappa_{реш}$ и $\kappa_{эл}$ соединения $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$ на 23, 20 и 3% выше в направлении плоскости слоя $\langle in \rangle$ и на 32, 26 и 49% выше в направлении $\langle out \rangle$. Однако вклад $\kappa_{эл}$ в направлении $\langle in \rangle$ для состава $x = 0.1$ незначительно снижается. Эти аномалии коррелируют: с повышением кристалличности образцов (OKP_{cp}) состава $x = 0.0-0.2$ (см. рис. 55), с областью перехода к упорядоченному твердому раствору $x = 0.2-0.5$ (до перегиба функций смещения положения рефлексов $2\theta = f(x)$, см. приложение 6) и началом увеличения плотности фоновых состояний по данным КРС-спектроскопии. Как было показано ранее, все эти эффекты отражают наличие значительных нарушений ближнего порядка кристаллической решетки изученных несоразмерных слоистых соединений.

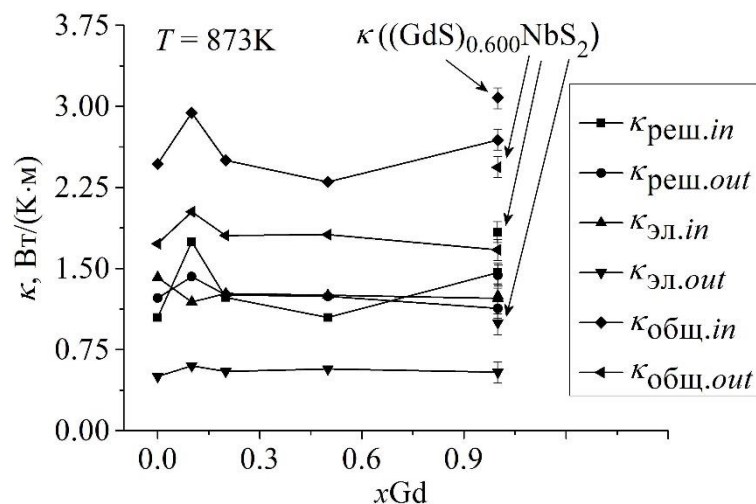


Рис. 58. Зависимости составляющих коэффициента теплопроводности ($\kappa_{\text{реш.}}$, $\kappa_{\text{эл.}}$) от состава твердого раствора $x\text{Gd}$ для соединений $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$, $(\text{DyS})_{1.220}\text{NbS}_2$, $(\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{S})_{1.218}\text{NbS}_2$, $(\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S})_{1.216}\text{NbS}_2$, $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$ при 873К.

Дополнительно нанесены результаты измерений и расчётов соответствующих параметров для соединения $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$, которые указаны точками справа.

Общий коэффициент теплопроводности соединения $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$ и все её составляющие имеют более высокие значения, что и следовало ожидать, так как подрешетка $[\text{NbS}_2]_2$ играет значимую роль в переносе тепла из-за увеличения её толщины.

Таким образом, основными факторами, определяющими величину теплопроводности изученных материалов на основе несоразмерных соединений, являются: используемое направление теплового потока ($\langle in \rangle$ или $\langle out \rangle$), нарушения дальнего и ближнего порядков кристаллической решетки, а также повышенная составляющая $\kappa_{\text{эл}}$ за счет переноса носителей зарядов.

Термоэлектрическая добротность. Фактор мощности (S^2/ρ) является одним из термоэлектрических параметров, который характеризует величину числителя термоэлектрической добротности материала (уравнение (1)). Для всех исследованных соединений фактор мощности увеличивается с ростом температуры и концентрации $x\text{Gd}^{3+}$ (см. приложение 9), а абсолютные значения в направлении слоев $\langle in \rangle$ много больше, чем в перпендикулярном к ним направлении $\langle out \rangle$.

Для составов $x = 0.2-0.5$ фактор мощности самый высокий. Вместе с тем для состава $x = 0.2$ наблюдается тенденция большего увеличения параметра S^2/ρ при более высоких температурах, чем для состава $x = 0.5$. Для соединения $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$ фактор мощности очень мал по абсолютной величине и практически одинаков для направлений $\langle in \rangle$ и $\langle out \rangle$.

На рисунке 59 представлены температурные зависимости параметра ZT исследуемых соединений (а) и зависимости параметра ZT от состава твердого раствора $x\text{Gd}$ (б).

Зависимости имеют монотонный характер и увеличиваются с повышением температуры в соответствии с уравнением (1) и температурными зависимостями параметров S , ρ и κ . Как и ранее, рассмотрим изменения параметра ZT в зависимости от состава твердого раствора при 873К.

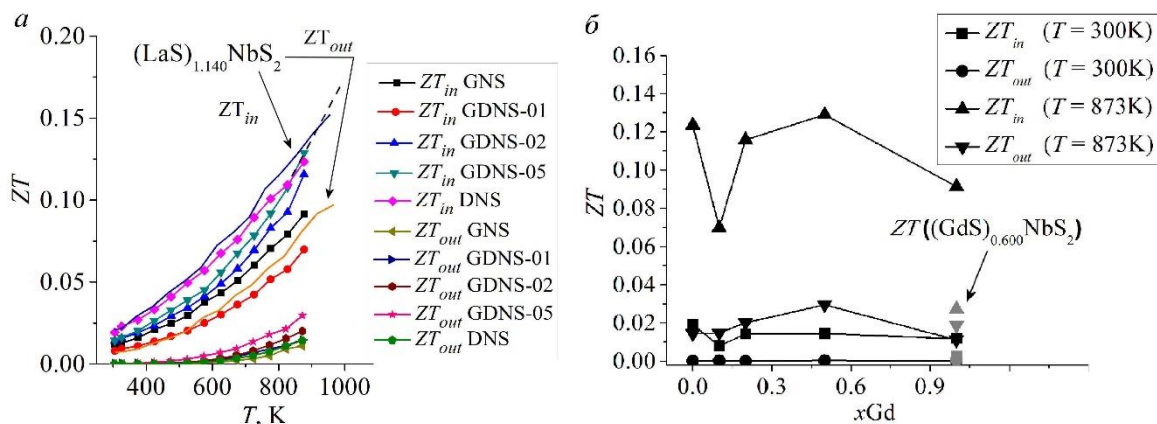


Рис. 59. Температурные зависимости параметра термоэлектрической добротности ZT соединений $(GdS)_{1.200}NbS_2$, $(DyS)_{1.220}NbS_2$, $(Gd_{0.1}Dy_{0.9}S)_{1.218}NbS_2$, $(Gd_{0.2}Dy_{0.8}S)_{1.216}NbS_2$, $(Gd_{0.5}Dy_{0.5}S)_{1.210}NbS_2$ (a) и зависимости параметра ZT от состава твердого раствора xGd (б).

Дополнительно нанесены результаты измерений и расчётов соответствующих параметров для соединения $(GdS)_{0.600}NbS_2$. Прямыми линиями представлены литературные данные для соединения $(LaS)_{1.140}NbS_2$.

Как видно, величины ZT_{in} (в направлении плоскости слоев) намного выше, чем значения ZT_{out} (в перпендикулярном направлении). Здесь целесообразно напомнить, что в данной работе принята практически оправданная тождественность кристаллографического направления c решетки слоистых мисфитов с направлением приложенного давления при высокотемпературном спекании керамики, так как при прессовании порошкового образца плоскости $a-b$ (006) кристалликов ориентируются в среднем близко к плоскости давления [124,125]. Это текстурирование наблюдается и в нашем случае (относительно интенсивный рефлекс (006) (см. рис. 45, a). Зависимости, построенные в координатах $ZT-x$, зеркально обратны изменениям функции $OKP_{cp} = f(x)$, характеризующей изменение наноструктуры образцов и нарушение ее дальнего и ближнего порядков. Это означает, что наноструктура и текстура образцов в основном задается процессом спекания несоразмерных слоистых порошков. Наибольшее значение параметра $ZT_{in} = 0.13$ получено по направлению плоскости слоев для соединения $(Gd_{0.5}Dy_{0.5}S)_{1.210}NbS_2$ (см. рис. 59, a). На рисунке 59, a для сравнения приведена известная зависимость параметра ZT от температуры для соединения $(LaS)_{1.140}NbS_2$ [124]. Значение ZT немного больше для соединения с лантаном, чем для исследуемых в данной работе соединений, однако экстраполяция полученной экспериментальной зависимости для соединения $(Gd_{0.5}Dy_{0.5}S)_{1.210}NbS_2$ в область более высоких температур указывает на возможность достижения относительно более высоких

значений ZT . На рисунке 59, б отдельными точками справа представлены также величины ZT керамики состава $(\text{GdS})_{0.600}\text{NbS}_2$. Как видно, эти величины примерно в 4 раза меньше максимальной величины $ZT_{in} = 0.13$ для соединения $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$.

Таким образом, впервые синтезированы несоразмерные слоистые соединения составов $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0$; $z = 1.2 + q$, $q = 0,000-0.020$; $m = 1, 2$). Проведено исследование реальной структуры в разных масштабах размерности, которое показало, что микроструктура, наноструктура, текстура и состав твердого раствора $x\text{Gd}$ в основном определяют дальний и ближний порядки кристаллической решетки прессованной керамики. Параметр термоэлектрической добротности ZT очень чувствителен к нарушению ближнего порядка на полукогерентных границах подрешеток $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$ и $[\text{NbS}_2]$, что продемонстрировано изменениями межатомных расстояний на этих границах (EXAFS-спектроскопия) и изменениями плотности фононных состояний (КРС-спектроскопия) при изменении состава $x\text{Gd}$.

Показано, что использование твердых растворов сульфидов РЗЭ в подсистеме $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$ повышает эффективность несоразмерных слоистых соединений с точки зрения термоэлектрических свойств. В связи с этим необходимо продолжить изучение подобных соединений с другими РЗЭ, имеющими большую разность ионных радиусов.

Заключение

Современное состояние в области создания высокотемпературных термоэлектрических материалов требует поиска альтернативных веществ, обеспечивающих повышенную эффективность преобразователей тепловой энергии в электрическую. Такими веществами могут быть высокотемпературные материалы на основе сульфидов РЗЭ.

Проведенные исследования показали, что сульфиды Gd и Dy и их твердые растворы $\gamma\text{-(Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}[\text{V}_{\text{Ln},n}]\text{S}_4$, в том числе в составе более сложных соединений с несоразмерной структурой $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$, являются достаточно приемлемыми объектами для рассмотрения природы их реальной структуры различной размерной масштабности и механизмов её влияния на термоэлектрические свойства соответствующих материалов. Развитая химическая структурно-равновесная вакансионная система этих объектов в сочетании с различными другими дефектами, вызванными морфологическими особенностями микроструктуры реального материала (границы кристаллитов, дислокации, деформационные центры, полукогерентные границы слоистой структуры несоразмерных соединений и др.), оказывает существенное влияние на термоэлектрические (теплопроводность, эффект Зеебека, электропроводность) характеристики, которые, в конечном счете, определяют термоэлектрическую добротность ZT изученных материалов.

Оптимизация процессов формирования материалов: синтез исходных реагентов твердых растворов оксидов Gd и Dy высокооднородных на молекулярном уровне по распределению катионов Gd^{3+} Dy^{3+} (золь-гель процесс), определение оптимальных условий сульфидирования оксидов по температуре и времени проведения синтеза, кинетически предопределяющих формирование высокооднородных твердых растворов полуторных сульфидов и твердых растворов сульфидов в несоразмерных слоистых соединениях, позволила получить образцы керамики высокооднородных по распределению основных элементов и высокочистых по содержанию неконтролируемых примесей. Это в свою очередь позволило изучить с высокой достоверностью закономерности изменения реальной структуры полученных материалов современными физико-химическими методами анализа.

Изменения реальной структуры твердых растворов сульфидов в частности, определяются различиями ионных радиусов катионов Gd^{3+} и Dy^{3+} и их концентрациями. Это приводит к значительным нарушениям дальнего и ближнего порядков решетки, вызывающих понижение теплопроводности за счет уменьшения длины свободного пробега фононов и также к изменению таких характеристик материала, как электропроводность и коэффициент Зеебека, и, следовательно, термоэлектрической добротности ZT .

Так как теплопроводность является одним из важных параметров добротности ZT термоэлектрических материалов, то именно понижение её при сохранении

электропроводности на уровне вырожденного полупроводника является основным направлением повышения эффективности термоэлектрических устройств. Перспективным путем решения этой задачи в дальнейшем является использование твердых растворов РЗЭ с большей разницей ионных радиусов. Для повышения термоЭДС (эффект Зеебека) и оптимизации электропроводности твердых растворов сульфидов РЗЭ, необходимо в дальнейшем проводить исследования в части легирования образцов элементами, повышающими электропроводность до оптимального уровня. Кроме того, большее отклонение стехиометрии соединений в направлении состава $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_3\text{S}_4$ предположительно может обеспечить более высокую термоэлектрическую добротность. При этом необходимо повышать термоэлектрическую совместимость материалов, что требует дополнительных детальных исследований. В этом отношении твердые растворы РЗЭ имеют перспективу, так как на основе сульфидов РЗЭ получают материалы *p*- и *n*-типа проводимости.

Основные результаты и выводы

1. Оптимизированы процессы синтеза однородных по распределению элементов твердых растворов γ -(Gd_xDy_{1-x})_{3-n}[V_{L_n,n}]S₄ со структурным типом Th₃P₄ при $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 1.0 , а также слоистых соединений с несоизмерной структурой (Gd_xDy_{1-x}S)_z(NbS₂)_m при $x = 0.0, 0.1, \dots, 0.5$; $z = 1.2 + q$; $q = 0.000-0.020$; $m = 1, 2$. Оптимизация процессов заключается в использовании модифицированного золь-гель метода синтеза исходных реагентов – однородных на молекулярном уровне твердых растворов оксидов Gd и Dy и последующего их твердофазного сульфидирования по режимам, найденным на основании изучения кинетики топохимических реакций: – система Gd–O–S: фаза Gd₂O₂S, $t = 8$ ч (800°C), фаза Gd₂S₃, $t = 4.5$ ч ($\geq 973^\circ\text{C}$); – система Dy–O–S: фаза Dy₂O₂S, $t = 9$ ч (800°C), фаза Dy₂S₃, $t = 5$ ч ($\geq 1020^\circ\text{C}$);
2. Установлено, что кинетические параметры сульфидирования оксидов Gd и Dy практически равны: константы скорости образования полуторных сульфидов Gd₂S₃ и Dy₂S₃ равны $(4.29 \pm 0.30) \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ и $(2.05 \pm 0.11) \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ (при $T = 900^\circ\text{C}$), кажущиеся энергии активации 56.51 ± 3.23 кДж/моль и 70.14 ± 3.64 кДж/моль, предэкспоненты реакций $(122.77 \pm 2.39) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ и $(148.75 \pm 5.21) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ соответственно. Это предопределило получение высокооднородных по реальной структуре образцов.
3. Отработан алгоритм исследования реальной структуры образцов (особенностей ближнего и дальнего порядков кристаллической структуры) набором физико-химических методов: РФА (дальний и ближний порядок), КРС- и EXAFS спектроскопий, магнитной восприимчивости по методу Фарадея (ближний порядок), а также SEM и HRTEM микроскопий. Показано, что структурно-равновесная вакансионная система полуторного сульфида GdS_{1.5-y} с концентрацией $N_V = 0.2 - 0.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и деформационные центры, связанные с микроструктурой поликристаллических образцов с концентрацией $N_C = 1.2 - 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ оказывают определяющее влияние на параметры теплопередачи материала и снижают теплопроводность на 10–20% в области 300 – 770К относительно монокристаллических образцов.
4. Установлено, что морфологические особенности образцов, а именно, удельная площадь поверхности кристаллитов, вызывающая изменение числа деформационных центров определяет величину теплопроводности твердых растворов γ -Gd_xDy_{1-x}S_{1.49}, причем установлено наличие аномального снижения теплопроводности для состава $x = 0.2$. Для этого состава достигнуто минимальное значение коэффициента теплопроводности $0.68 \pm 0.03 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 770К, что меньше чем аналогичный показатель для соединения GdS_{1.487} ($0.74 \pm 0.04 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$). При увеличении температуры до 770К эта аномалия незначительно уменьшается, а коэффициент теплопроводности снижается на 20%, при этом

термоэлектрическая добротность достигает величины $ZT = 0.23$.

5. Показано, что параметр ZT очень чувствителен к составу твердого раствора моносльфидов в слоистых соединениях с несоразмерной структурой $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$ при $x = 0.0, 0.1, \dots, 0.5$; $z = 1.2 + q$; $q = 0.000-0.020$; $m = 1, 2$. Изменение ближнего порядка структуры для данных соединений связано с изменением расстояний металл-сера в подсистемах $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$, $[\text{NbS}_2]$ и между ними. Использование твердых растворов моносльфидов $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})$ увеличивает термоэлектрическую добротность ZT до 0.13 при $T = 873\text{K}$ и имеет тенденцию к повышению этой величины относительно известного соединения $(\text{LaS})_{1.140}\text{NbS}_2$ при более высоких температурах. Повышение величины добротности ZT коррелирует с уменьшением области когерентного рассеяния (понижением степени кристалличности по РФА) керамических образцов, что согласуется с нарушением ближнего порядка кристаллической решетки.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Баковцу Владимиру Викторовичу за всестороннюю помощь и поддержку в ходе выполнения работы, приобретенные знания и опыт. Также автор выражает большую благодарность д.х.н. Наумову Н.Г., д.х.н. Васильевой И.Г., Филатовой И.Ю., к.х.н. Соколову В.В., Пичугину А.Ю. и всему коллективу лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ за ценные советы и конструктивную критику работы. Отдельную благодарность автор выражает Охта М. (AIST, Япония), Джуд П. (AIST, Япония), Айхара М. (AIST, Япония) и Ямамото А. (AIST, Япония) за помощь в постановке части задач исследования, возможность прохождения стажировки и обучение в научно-исследовательском центре AIST (Япония), а также помощь в исследовании высокотемпературных термоэлектрических свойств и обсуждении полученных результатов. Выполнение диссертационной работы было бы невозможно без помощи коллег, которые провели точные и информативные измерения. Автор выражает благодарности: к.х.н. Лаврову А.Н. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) за измерение электропроводности и консультации, д.х.н. Колесову Б.А. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) и Кожемяченко С.И. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) за получение КРС-спектров, к.х.н. Королькову И.В. (ИНХ СО РАН, Новосибирск), Матвееву О.В. (ИНХ СО РАН, Новосибирск), к.ф.-м.н. Кучумову Б.М. (ИНХ СО РАН, Новосибирск), к.х.н. Максимовскому Е.А. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) за результаты порошковых данные РФА, к.х.н. Комарову В.Ю. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) за полученные данные РСА, к.ф.-м.н. Трубиной С.В. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) и к.ф.-м.н. Эренбургу С.Б. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) за результаты по EXAFS-спектроскопии, к.ф.-м.н. Пищуру Д.П. (ИНХ СО РАН, Новосибирск), к.х.н. Агажанову А.Ш. (ИТФ СО РАН, Новосибирск), д.ф.-м.н. Станкусу С.В. (ИТФ СО РАН, Новосибирск) за измерение теплофизических свойств, к.х.н. Коротаеву Е.В. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) за измерение магнитных свойств, к.х.н. Зайковскому В.И. (ИК СО РАН, Новосибирск) за полученные снимки HRTEM, Столяровой С.Г. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) за помощь в получении некоторых керамических образцов, к.х.н. Цыганковой А.Р. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) и Гусельниковой Т.Я. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) за анализы на примесный состав реагентов и полученных соединений, к.х.н. Плюснину П.Е. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) за результаты термогравиметрического анализа, Манченко С.А. за помощь в поддержании рабочего состояния экспериментального оборудования.

Приложения

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Результаты анализа ICP-AES синтезированных соединений
(см. параграф 3.2., 3.3., 3.4)

Т а б л и ц а 1

Элемент/соединения	γ -GdS _{1.479} (I)	γ -GdS _{1.498} (II)
Al	н/о($7 \cdot 10^{-2}$)	н/о($7 \cdot 10^{-2}$)
As, Mo, P, Sb, Si, V, W, Zr	н/о($5 \cdot 10^{-2}$)	н/о($5 \cdot 10^{-2}$)
B, Be, Co, Cr, Hf, K, Na, Re, Ti	н/о($5 \cdot 10^{-3}$)	н/о($5 \cdot 10^{-3}$)
Ba, Fe, Mg, Mn, Ni, Rb, Zn	н/о($1 \cdot 10^{-3}$)	н/о($1 \cdot 10^{-3}$)
Ca, Ta	н/о($3 \cdot 10^{-2}$)	н/о($3 \cdot 10^{-2}$)
Cd, Li, Sr	н/о($5 \cdot 10^{-4}$)	н/о($5 \cdot 10^{-4}$)

Т а б л и ц а 2

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

Элемент/ соединения	GNS	GDNS-02	GDNS-01	GDNS-05	GNS-06
Ag, Be, Mn	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Al, Ga	$< 6 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$
As	< 0.08	< 0.08	< 0.08	< 0.08	< 0.08
Au, Pt, Tl	$< 4 \cdot 10^{-3}$	$< 4 \cdot 10^{-3}$	$< 4 \cdot 10^{-3}$	$< 4 \cdot 10^{-3}$	$< 4 \cdot 10^{-3}$
Ba	< 0.03	< 0.03	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Bi, Fe, Sn, Ti, V	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Ca, Te	< 0.02	< 0.02	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Cd	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Co, Cu, In, Ni	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Cr	$< 2 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$	$< 8 \cdot 10^{-3}$	$< 8 \cdot 10^{-3}$	$< 8 \cdot 10^{-3}$
Ge	< 0.06	< 0.06	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Mg, Mo, Zn	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Pb	$< 8 \cdot 10^{-3}$	$< 8 \cdot 10^{-3}$	$< 8 \cdot 10^{-3}$	$< 8 \cdot 10^{-3}$	$< 8 \cdot 10^{-3}$
Pd	< 0.05	< 0.05	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Пикнометрическая плотность, удельная поверхность и размеры частиц оксидов и сульфидов РЗЭ (см. главу №3, с. 61)

При работе со стеклянным пикнометром, изменяющим свой объём в зависимости от температуры из-за теплового расширения материала, расчет плотности при известных константах пикнометра следует вести по формуле:

$$\rho_{\text{пик}} = \frac{m(\rho_t - \lambda)}{[(P_4 + m) - P_{\text{м.в.}}] - \{(P_4 - P)[\beta(t - 4) - (\rho_4 - \rho_t)]\}} + \lambda, \quad (1)$$

где $[(P_4 + m) - P_{\text{м.в.}}]$ – масса воды, вытесненная минералом, β – коэффициент объемного расширения стекла пикнометра; $(P_4 - P)$ – масса воды в пикнометре при температуре 277К; $(\rho_4 - \rho_t)$ – разность плотностей воды при разных температурах; величина в фигурных скобках в знаменателе характеризует температурную поправку к объему пикнометра. Величины $(\rho_t - \lambda)$ при $\lambda = 0.0012 \text{ г/см}^3$ и $[\beta(t - 4) - (\rho_4 - \rho_t)]$ зависят только от температуры измерения при работе с водой в стеклянном пикнометре [164,205].

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Экспериментальные данные исследования кинетики сульфидирования оксидов Y и La (см. параграф 3.1.)

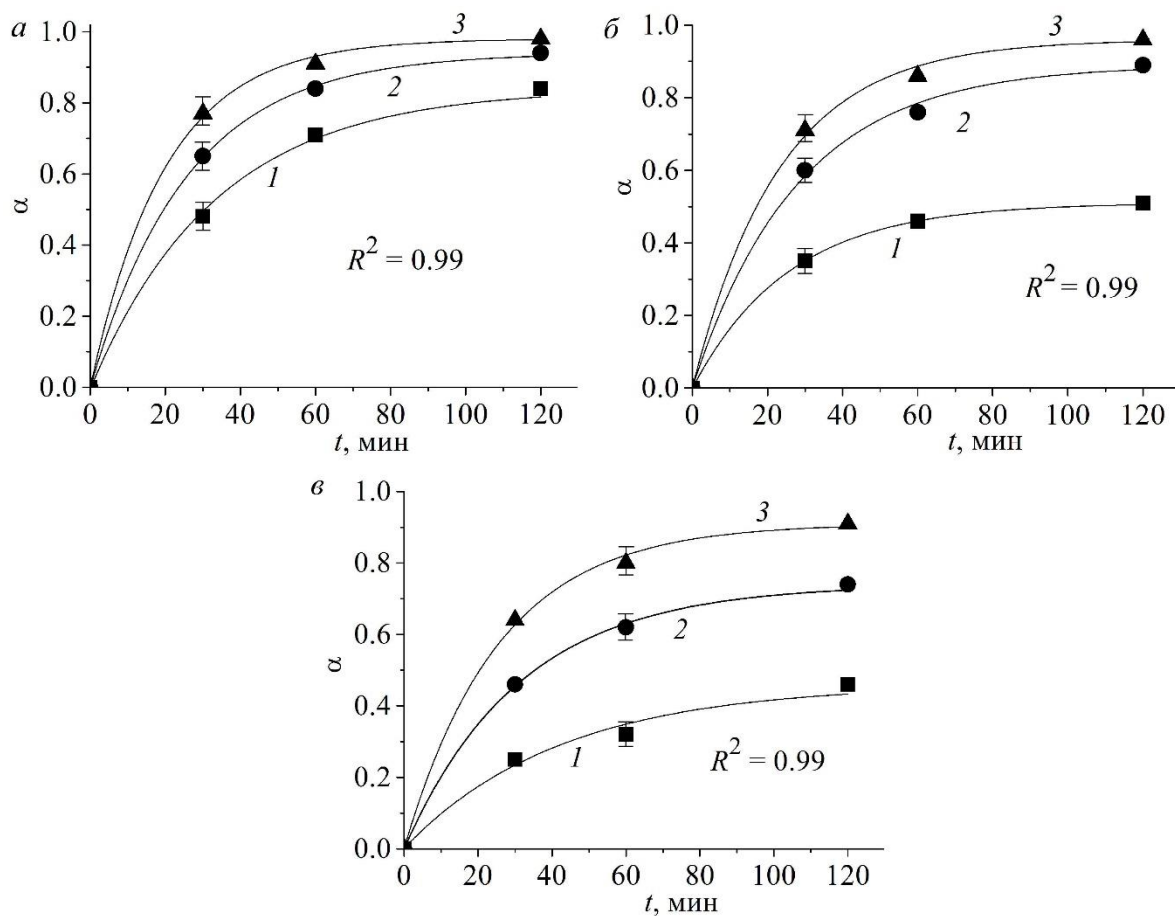


Рис. 1. Зависимость степени превращения фаз $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (а), $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ (б), La_2S_3 (в) от времени сульфидирования La_2O_3 при различных температурах: 1 – 600 °С, 2 – 800 °С, 3 – 900 °С.

R^2 – квадрат коэффициента регрессии аппроксимирующих кривых.

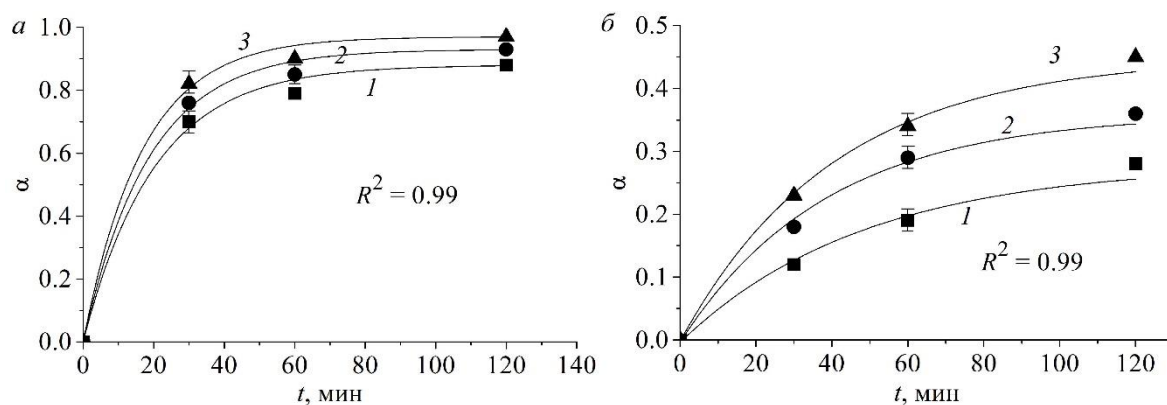


Рис. 2. Зависимость степени превращения фаз $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ (а), Y_2S_3 (б) от времени процесса сульфидирования Y_2O_3 при различных температурах: 1 – 800 °С, 2 – 900 °С, 3 – 1000 °С.

R^2 – квадрат коэффициента регрессии аппроксимирующих кривых.

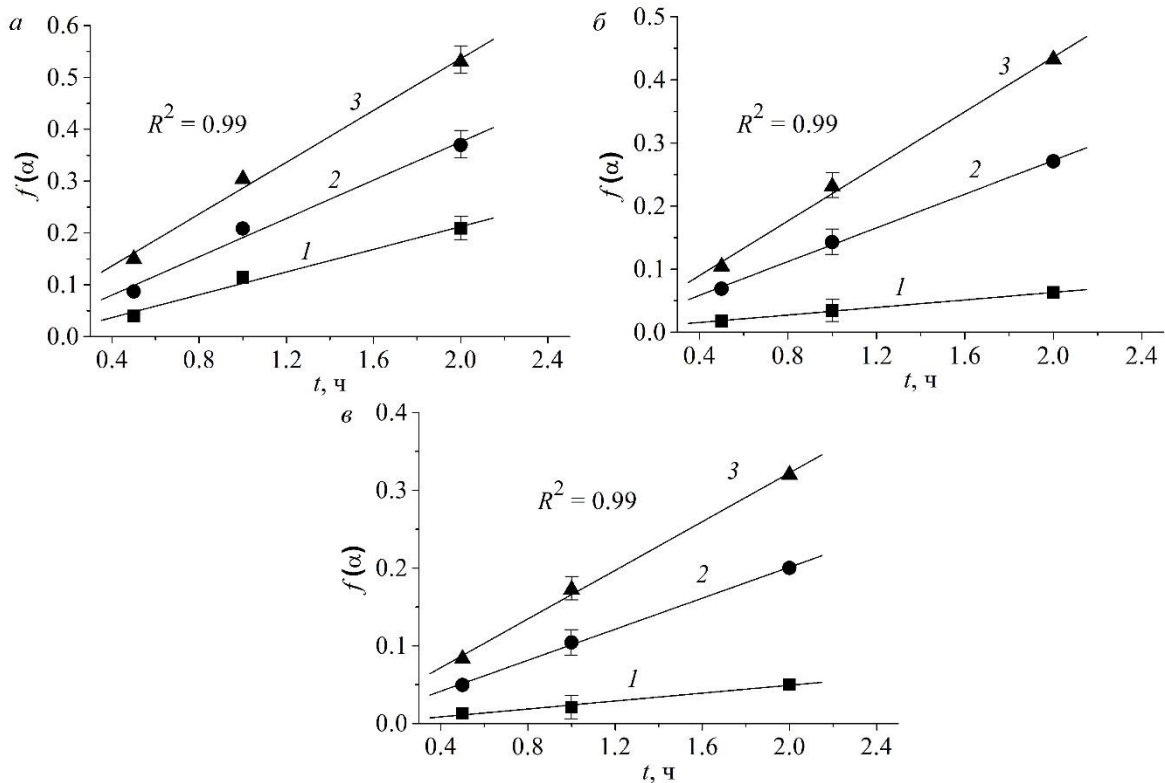


Рис. 3. Зависимость функции $f(\alpha)$ степени превращения фаз $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (а), $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ (б), La_2S_3 (в) от времени при температурах процесса: 1 – 600 °C, 2 – 800 °C, 3 – 900 °C, рассчитанной по уравнению Яндера.

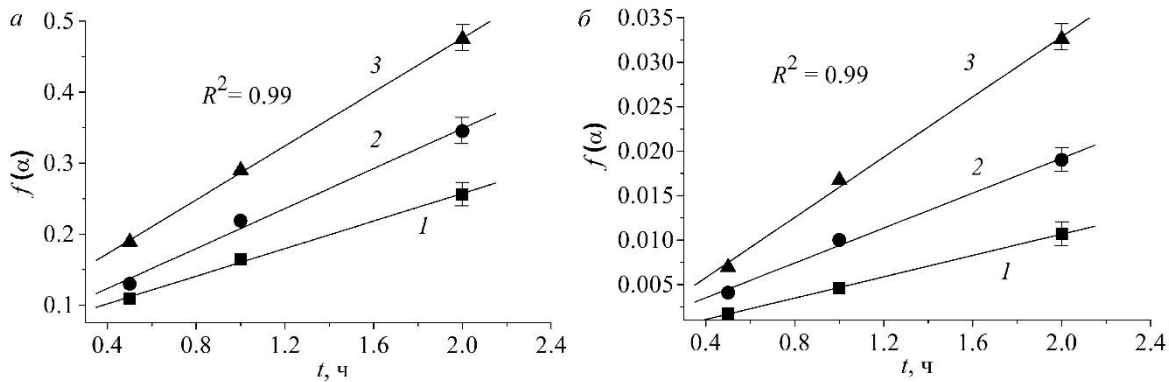


Рис. 4. Зависимость функции $f(\alpha)$ степени превращения фаз $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ (а), Y_2S_3 (б) от времени при температурах процесса: 1 – 800 °C, 2 – 900 °C, 3 – 1000 °C, рассчитанной по уравнению Яндера.

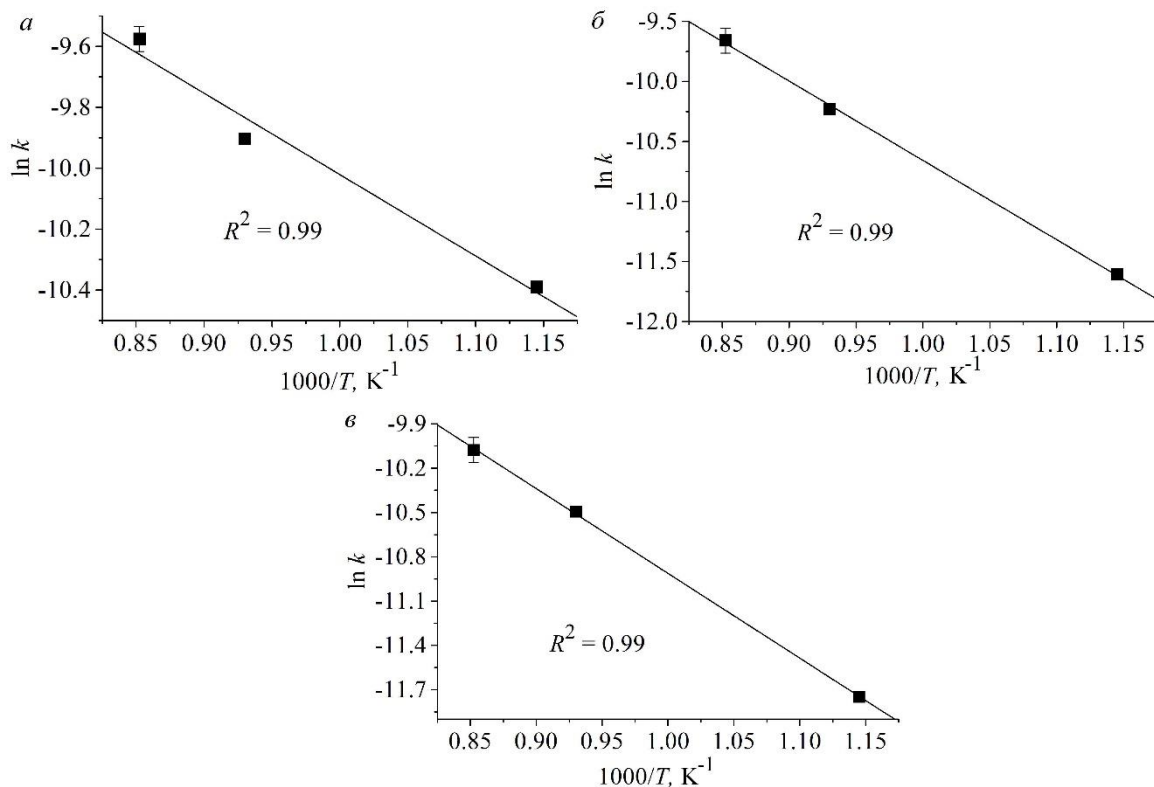


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции от температуры процесса образования $La_2O_2S_2$ (a), La_2O_2S (б), La_2S_3 (в).

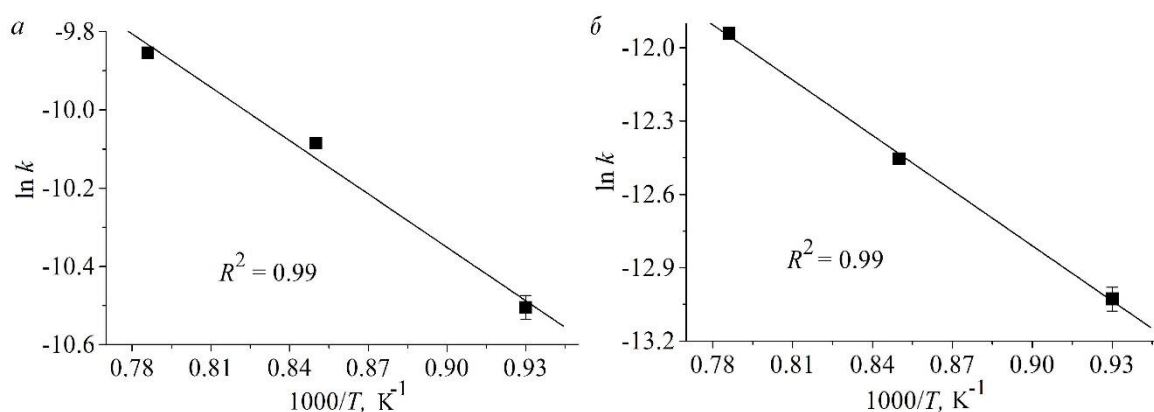


Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции от температуры процесса образования Y_2O_2S (a), Y_2S_3 (б).

Т а б л и ц а 1

Константы скоростей реакций образования соединений оксосульфидных и сульфидных фаз лантана

Стадия превращения	$k_1 \cdot 10^5, c^{-1},$ $T = 600^\circ C$	$k_2 \cdot 10^5, c^{-1},$ $T = 800^\circ C$	$k_3 \cdot 10^5, c^{-1},$ $T = 900^\circ C$
$La_2O_3 \rightarrow La_2O_2S_2$	3.06 ± 0.28	5.04 ± 0.42	6.94 ± 0.56
$La_2O_2S_2 \rightarrow La_2O_2S$	0.91 ± 0.03	3.61 ± 0.09	6.39 ± 0.34
$La_2O_2S \rightarrow La_2S_3$	0.79 ± 0.02	2.77 ± 0.07	4.20 ± 0.28

Т а б л и ц а 2

Значения кажущихся энергий активации реакций образования оксосульфидных и сульфидных фаз лантана

Стадия превращения	E_a , кДж/моль
$\text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$	22.35 ± 3.32
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	57.67 ± 0.91
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{La}_2\text{S}_3$	45.88 ± 1.16

Т а б л и ц а 3

Значения предэкспонента констант реакций образования соединений оксосульфидных и сульфидных фаз лантана

Стадия превращения	$A_{ii} \cdot 10^4$, с^{-1}
$\text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$	6.430 ± 0.410
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	174.0 ± 1.2
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{La}_2\text{S}_3$	56.81 ± 1.11

Т а б л и ц а 4

Константы скоростей реакций образования соединений оксосульфидных и сульфидных фаз иттрия

Стадия превращения	$k_1 \cdot 10^5$, с^{-1} , $T = 800^\circ\text{C}$	$k_2 \cdot 10^5$, с^{-1} , $T = 900^\circ\text{C}$	$k_3 \cdot 10^5$, с^{-1} , $T = 1000^\circ\text{C}$
$\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$	2.74 ± 0.19	4.17 ± 0.32	5.25 ± 0.43
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Y}_2\text{S}_3$	0.22 ± 0.01	0.39 ± 0.02	0.61 ± 0.04

Т а б л и ц а 5

Значения кажущихся энергий активации реакций образования оксосульфидных и сульфидных фаз иттрия

Стадия превращения	E_a , кДж/моль
$\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$	36.89 ± 1.33
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Y}_2\text{S}_3$	63.32 ± 2.74

Значения предэкспонента констант реакций образования соединений оксосульфидных и сульфидных фаз иттрия

Стадия превращения	$A_{\text{п}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
$\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$	19.11 ± 1.49
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Y}_2\text{S}_3$	24.18 ± 1.23

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

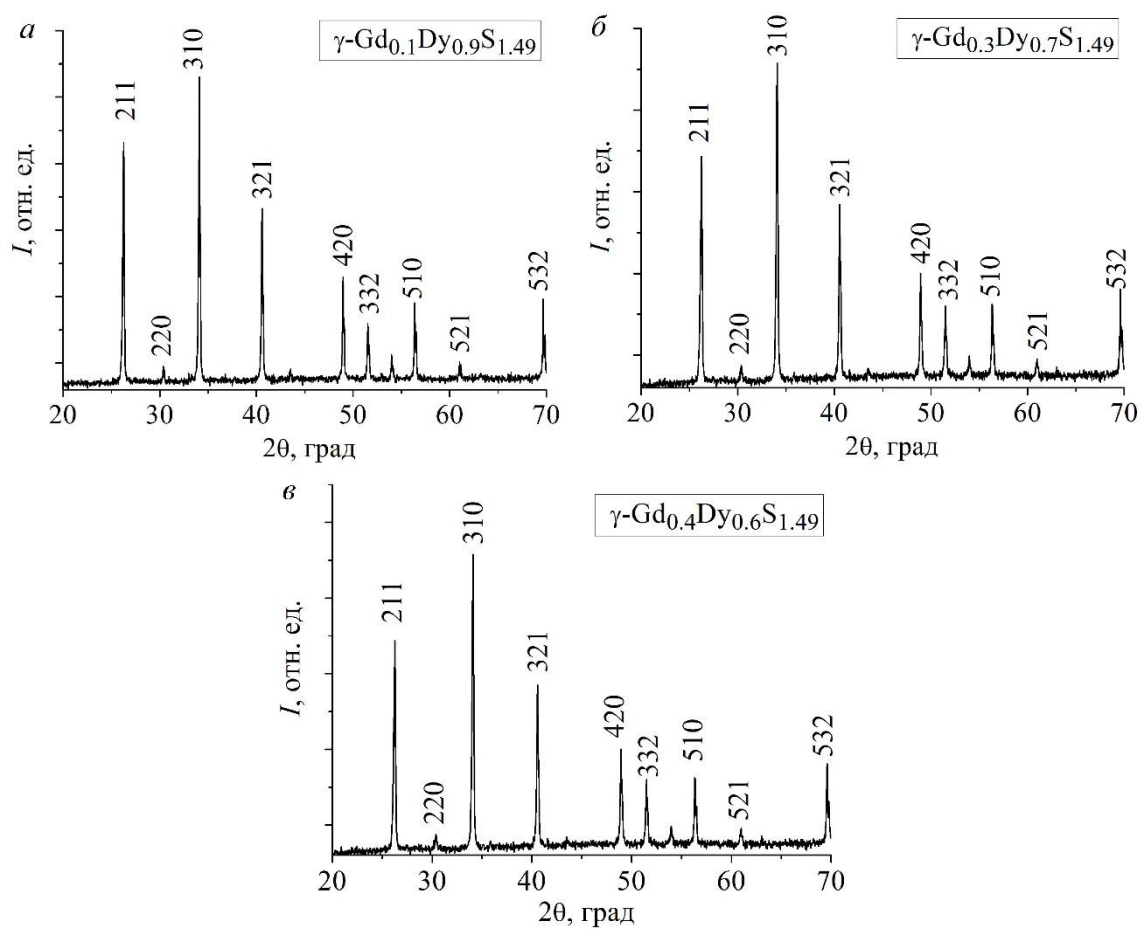
РФА твердых растворов составов $\gamma\text{-(Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S)}_{1.49}$ (см. параграф 3.3.1.)

Рис. 1. РФА прессованной керамики $\gamma\text{-(Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S)}_{1.49}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Отношения интенсивностей колебательных мод КРС-спектров (см. параграф 3.2.)

Т а б л и ц а 1

Отношения интенсивностей колебательных мод КРС-спектров твердых растворов сульфидов Gd и Dy

Соединение	$I(60/120 \text{ см}^{-1})$	$I(60/195 \text{ см}^{-1})$	$I(120/195 \text{ см}^{-1})$	$I(120/245 \text{ см}^{-1})$
$\gamma\text{-Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{S}_{1.49}$	1.019	0.440	0.432	0.601
$\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$	1.270	0.485	0.359	0.517
$\gamma\text{-Gd}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{S}_{1.49}$	1.025	0.441	0.431	0.619
$\gamma\text{-Gd}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}\text{S}_{1.49}$	1.020	0.436	0.428	0.609

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Изменение положения максимумов рефлексов в зависимости от концентрации гадолиния ($x\text{Gd}$) в твердых растворах $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z\text{NbS}_2$ (см. параграф 3.4.1.)

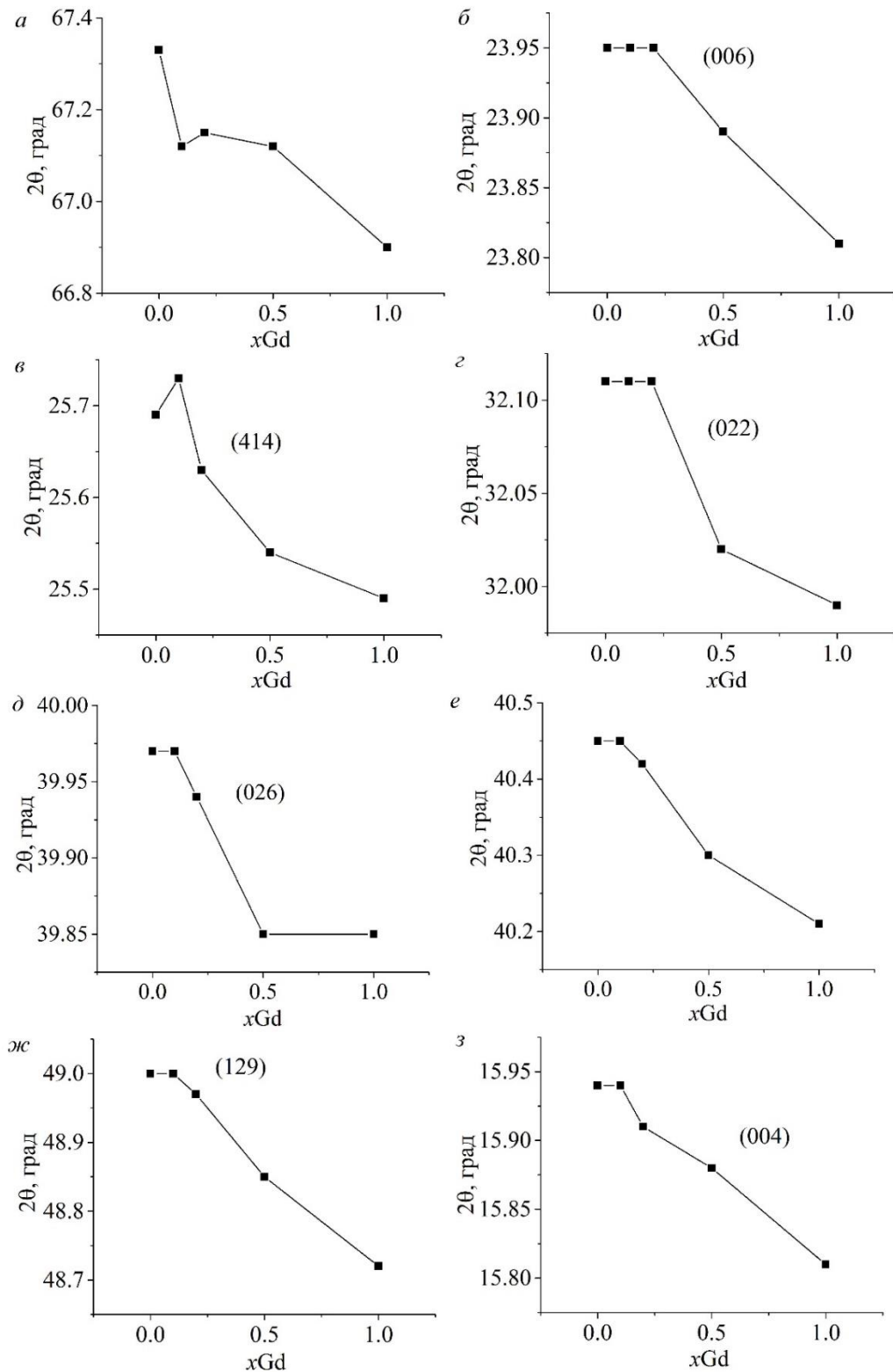


Рис. 1. Изменение положения максимумов рефлексов в зависимости от концентрации гадолиния ($x\text{Gd}$) в твердых растворах $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z\text{NbS}_2$. В скобках приведены положения рефлексов hkl .

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Частоты колебательных мод КРС-спектров (см. параграф 3.4.2.)

Т а б л и ц а 1

Частоты колебательных мод в КРС-спектрах для несоизмерных слоистых соединений

Соединение	[LnS]				[NbS ₂]				
	$E_{2g}, \text{см}^{-1}$		$A_{1g}, \text{см}^{-1}$		$E_{2g}, \text{см}^{-1}$		$A_{1g}, \text{см}^{-1}$		
DNS	126	158, 179	195		327	352, 360	391	529	571
GDNS-01	127	155, 181	196		328	352, 364	397	529	579
GDNS-02	130	158, 187	197		331	356, 366	395	535	579
GDNS-05	128	158	181, 203		328	352, 364	396	535	577
GNS	125	157	192	259	323	351	390	530	692
GNS-06	80, 137	159	195			350	396, 423		
C-DyS	96		180, 294	385					
C-GdS	102		194, 285	375, 441					

ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Моделирование экспериментальных EXAFS-спектров (см. параграф 3.4.3.)

Т а б л и ц а 1

Моделирование экспериментальных EXAFS-спектров GdL₃ для соединения C-GdS

Сфера окружения	GdS		
	КЧ	$R, \text{Å}$	$2\sigma^2, \text{Å}^2$
S	6	2.794(4)	0.024(1)
Gd ₁	5.3	3.80(2)	0.030(7)
Gd ₂	6.7	4.03(2)	
Gd _{cp}	12	3.91	
S	8	4.78(1)	0.024(3)
<i>Fit</i>	1.8		

Моделирование экспериментальных EXAFS-спектров DyL_2
для соединения C-DyS.

Сфера окружения	DyS		
	КЧ	$R, \text{Å}$	$2\sigma^2, \text{Å}^2$
S	6	2.751(3)	0.013(1)
Dy	12	3.90(1)	0.029(2)
S	8	4.68(1)	0.013(2)
<i>Fit</i>	1.9		

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

Фактор мощности исследуемых соединений
 $(Gd_xDy_{1-x}S)_z(NbS_2)_m$ (см. параграф 3.4.6.)

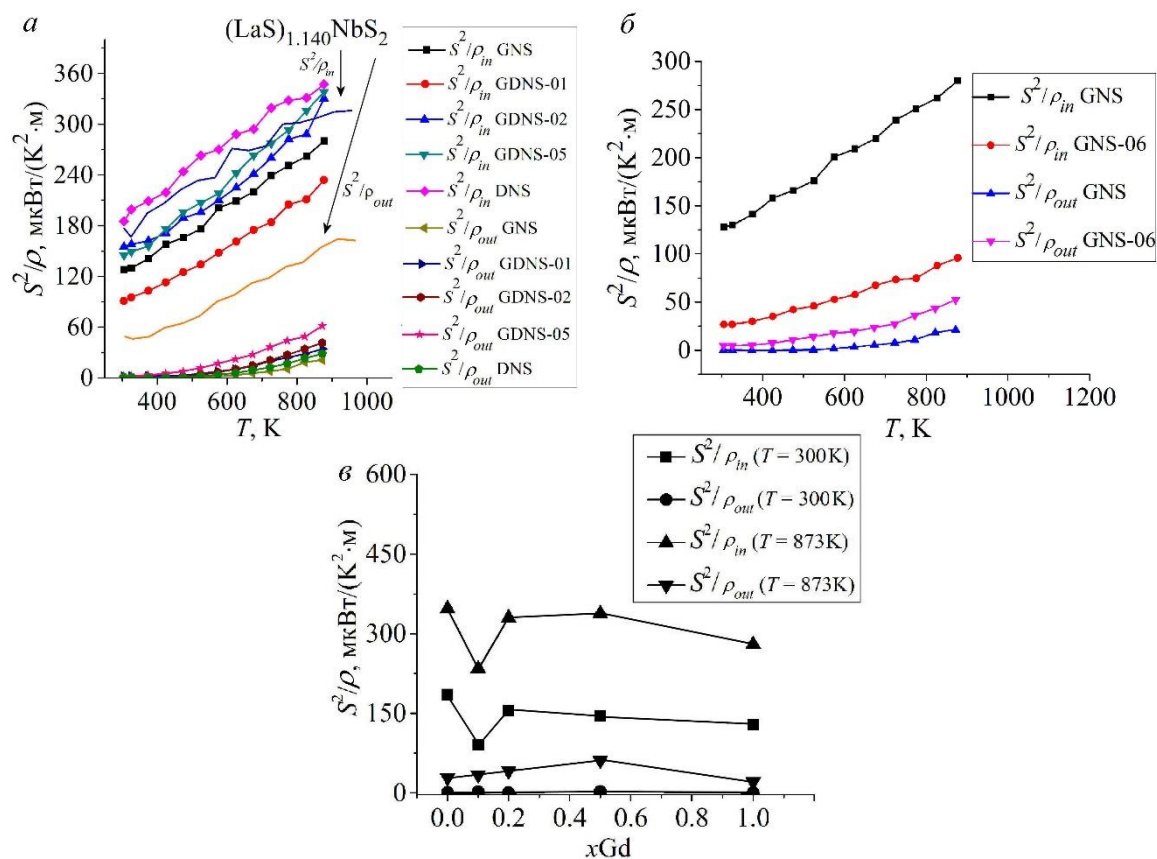


Рис. 1. Зависимости фактора мощности исследуемых поликристаллов от температуры (а, б) и от содержания xGd (в), а также литературные данные для соединения $(LaS)_{1.140}NbS_2$ [125].

Список литературы:

1. He J., Kanatzidis M.G., Dravid V.P. High performance bulk thermoelectrics via a panoscopic approach // *Mater. Today*. – 2013. – V. 16. – N. 5. – P. 166-176.
2. Aswal D.K., Basu R., Singh A. Key issues in development of thermoelectric power generators: High figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects // *Energy Convers. Manag.* – 2016. – V. 114. – P. 50-67.
3. Tritt T.M., Bottner H., Chen L. Thermoelectrics: Direct Solar Thermal Energy Conversion // *MRS Bull.* – 2008. – V. 33. – N. 4. – P. 366-368.
4. Liu W., Jie Q., Kim H.S., Ren Z. Current progress and future challenges in thermoelectric power generation: From materials to devices // *Acta Mater.* – 2008. – V. 87. – N. 155. – P. 357-376.
5. Zebarjadi M., Esfarjani K., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications // *Energy Environ.Sci.* – 2012. – V. 5. – N. 1. – P. 5147-5162.
6. Bell L.E. Cooling, Heating, Generating Power and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems // *Science*. – 2008. – V. 321. – N. 5895. – P. 1457-1461.
7. Sootsman J.R., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – N. 46. – P. 8616-8639.
8. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials // *Nat. Mater.* – 2008. – V. 7. – N. 2. – P. 105-114.
9. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77. – № 1. – С. 3-21.
10. Zevenhoven R., Beyene A. The relative contribution of waste heat from power plants to global warming // *Energy*. – 2011. – V. 36. – N. 6. – P. 3754-3762.
11. Yang J., Caillat T. Thermoelectric Materials for Space and Automotive Power Generation // *MRS Bull.* – 2006. – V. 31. – N. 3. – P. 224-229.
12. LeBlanc S. Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications // *Sustain. Mater. and Technol.* – 2014. – V. 1. – P. 26-35.
13. Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M. Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // *MRS Bull.* – 2006. – V. 31. – N. 3. – P. 199-205.
14. Лугуев С.М., Лугуева Н.В., Соколов В.В. Температурные и концентрационные зависимости теплопроводности твердых растворов сульфидов гадолиния и диспрозия // *Теплофизика и аэромеханика*. – 2012. – Т. 19. – № 3. – С. 375-380.

15. Wiegiers G.A. Misfit Layer Compounds: Structures and Physical Properties // Prog. Solid St. Chem. – 1996. – V. 24. – P. 1-139.
16. Rouxel J., Meerschaut A., Wiegiers G.A. Chalcogenide misfit layer compounds // J. Alloys Compd. – 1995. – V. 229. – N. 1. – P. 144-157.
17. Гаджиев Г.Г., Исмаилов Ш.М., Абдулаев Х.Х., Хамидов М.М., Омаров З.М. Тепловые и электрические свойства сульфидов гадолиния при высоких температурах // Теплофизика высоких температур. – 2001. – Т. 39. – № 3. – С. 437-442.
18. Лугуев С.М., Лугуева Н.В., Соколов В.В. Теплопроводность Gd_2S_3 и Dy_2S_3 // Физ. тверд. тела. – 1988. – Т. 30. – № 3. – С. 873-875.
19. Wood C., Lockwood A., Parker J., Zoltan A., Zoltan D., Danielson L.R., Raag V. Thermoelectric properties of lanthanum sulfide // J. Appl. Phys. – 1985. – V. 58. – N. 4. – P. 1542-1547.
20. Лугуев С.М., Лугуева Н.В., Соколов В.В. Теплопроводность и термоэлектрические свойства сульфидов диспрозия // XIII Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения». Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе. Санкт-Петербург. – 2012. – С. 1–5.
21. Лугуев С.М., Лугуева Н.В., Соколов В.В. Теплопроводность Gd_2S_3 с избыточным содержанием гадолиния // Физ. тверд. тела. – 2000. – Т. 42. – № 6. – С. 1013-1016.
22. Сотников А.В., Баковец В.В., Агажанов А.Ш., Станкус С.В., Пищур Д.П., Соколов В.В. Влияние морфологических дефектов на теплофизические свойства γ - Gd_2S_3 // Физ. тверд. тела. – 2018. – Т. 60. – № 3. – С. 482-489.
23. Bakovets V.V., Sotnikov A.V., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V., Korotaev E.V. Pishchur D.P., Shkatulov A.I. Some features of thermophysical properties of γ - Gd_2S_3 ceramics based on real structure // J. Am. Ceram. Soc. – 2018. – V. 101. – N. 10. – P. 4773-4782.
24. Шаренкова Н.В., Каминский В.В., Петров С.Н. Размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения в тонких пленках SmS и их визуализация // Журн. технич. физики. – 2011. – Т. 81. – № 9. – С. 144-146.
25. Голубков А.В., Казанин М.М., Каминский В.В., Соколов В.В., Соловьев С.М., Трушников Л.Н. Термоэлектрические свойства SmS_x ($x = 0.8-1.5$) // Неорг. материалы. – 2003. – Т. 39. – № 12. – С. 1448-1454.
26. Rowe D.M. Handbook of thermoelectrics. CRS Press. – 1995. – 720 p.
27. Zhao L.-D., Dravid V.P., Kanatzidis G. The panoramic approach to high performance thermoelectrics // Energy Environ. Sci. – 2014. – V. 7. – N. 1. – P. 251-268.

28. Chen Z.-G., Han G., Yang L., Cheng L., Zou J. Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* – 2012. – V. 22. – N. 64. – P. 535-549.
29. Rull-Bravo M., Moure A., Fernandez J., Martin-Gonzalez M. Skutterudites as thermoelectric material: revisited // *RSC Advances.* – 2015. – V. 5. – N. 52. – P. 41653-41667.
30. Steininger J. Thermodynamics and calculation of the liquidus-solidus gap in homogeneous monotonic alloy systems // *J. Appl. Phys.* – 1970. – V. 41. – N. 6. – P. 2713-2724.
31. Harman T., Melngailis I. Narrow gap semiconductors // *Appl. Solid State Sci.* – 1974. – V. 4. – N. 6. – P. 1-94.
32. Snyder G.J., Ursell T.S. Thermoelectric Efficiency and Compatibility // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91. – N. 14. – P. 148301-1-148301-4.
33. Snyder G.J. Application of the compatibility factor to the design of segmented and cascaded thermoelectric generators // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84. – N. 13. – P. 2436-2438.
34. Ioffe A.F. Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling. London. Infosearch. – 1957. – 184 p.
35. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit // *Nature.* – 2001. – V. 413. – N. 6856. – P. 597-602.
36. Sales B.C., Mandrus D., Williams R.K. Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials // *Science.* – 1996. – V. 272. – N. 5266. – P. 1325-1328.
37. Hsu K.F., Loo S., Gou F., Chen W., Dyck J.S., Uher C., Hogan T., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G. Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit // *Science.* – 2004. – V. 303. – N. 5659. – P. 818-821.
38. Terasaki I. Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56. – N. 20. – P. 12685-12687.
39. Terasaki I. Research Update: Oxide thermoelectrics: Beyond the conventional design rules // *APL Mater.* – 2016. – V. 4. – N. 10. – P. 104501-1-104501-7.
40. Funahashi R., Matsubara I., Ikuta H., Takeuchi T., Mizutani U., Sodeoka S. An Oxide Single Crystal with High Thermoelectric Performance in Air // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 39. – N. 11B. – P. 1127-1129.
41. Okuda T., Nakanishi K., Miyasaka S., Tokura Y. // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63. – N. 11. – P. 113104-1-113104-4.

42. Lu Z., Zhang H., Lei W., Sinclair W.L., Reaney I.M. High-Figure-of-Merit Thermoelectric La-Doped A-Site-Deficient SrTiO₃ Ceramics // *Chem. Mater.* – 2016. – V. 28. – N. 3. – P. 925-935.
43. Sakai H., Ikeura K., Bahramy M.S., Ogawa N., Hashizume D., Fujioka J., Tokura Y., Ishiwata S. Critical enhancement of thermopower in a chemically tuned polar semimetal MoTe₂ // *Sci. Adv.* – 2016. – V. 2. – N. 11. – P. 1-7.
44. Koshibae W., Maekawa S. Effects of Spin and Orbital Degeneracy on the Thermopower of Strongly Correlated Systems // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 87. – N. 23. – P. 236603-1-236603-4.
45. Zhao L.-D., Tan G., Hao S., He J., Pei Y., Chi H., Wang H., Gong S., Xu H., Dravid V.P., Uher C., Snyder G.J., Wolverton C., Kanatzidis M.G. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe // *Science.* – 2016. – V. 351. – N. 6269. – P. 141-144.
46. Mills K. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. London. Butterworths – 1974. – 845 p.
47. Zhao L.-D., He J., Wu C.-I., Hogan T.P., Zhou X., Uher C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. Thermoelectrics with Earth Abundant Elements: High Performance p-type PbS Nanostructures with SrS and CaS // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – N. 18. – P. 7902-7912.
48. Wan C., Wang Y., Wnag N., Norimatsu W., Kusunoki M., Koumoto K. Intercalation: Building a Natural Superlattice for Better Thermoelectric Performance in Layered Chalcogenides // *J. Electron. Mater.* – 2011. – V. 40. – N. 5. – P. 1271-1280.
49. Wan C., Wang Y., Norimatsu W., Kusunoki M., Koumoto K. Nanoscale stacking faults induced low thermal conductivity in thermoelectric latered metal sulfides // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 100. – N. 10. – P. 101913-1-101913-4.
50. Guilmeau E., Breard Y., Maignan A. Transport and thermoelectric properties in Copper intercalated TiS₂ chalcogenide // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 99. – N. 5. – P. 052107-1-052107-3.
51. Andreev P.O., Polkovnikov A.A., Denisenko Y.G., Andreev O.V., Burkhanova T.M. Bobylevb A.N., Pimneva L.A. Temperatures and enthalpies of melting of Ln₂S₃ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) compounds // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2018. – V. 131. – N. 2. – P. 1545-1551.
52. Wood C. High-temperature thermoelectric energy conversion-I. Theory // *Energy Convers. Manag.* – 1984. – V. 24. – N. 4. – P. 317-329.

53. Wood C. High-temperature thermoelectric energy conversion-II. Materials survey // *Energy Convers. Manag.* – 1984. – V. 24. – N. 4. – P. 331-343.
54. Ohta M., Yuan H., Hirai S., Yajima Y., Nishimura T., Shimakage K. Thermoelectric properties of Th₃P₄-type rare-earth sulfides Ln₂S₃ (Ln = Gd, Tb) prepared by reaction of their oxides with CS₂ gas // *J. Alloys Compd.* – 2008. – V. 451. – N. 1. – P. 627-631.
55. Ohta M., Hirai S., Kuzuya T. Preparation and Thermoelectric Properties of LaGd_{1+x}S₃ and SmGd_{1+x}S₃ // *J. Electron. Mater.* – 2011. – V. 40. – N. 5. – P. 537-542.
56. Sofi A.H., Abubakr B., Shah M.A. Enhancement of Figure of Merit of Thermoelectric Materials: A New Theoretical Approach // *Thermophys. Aeromechanics.* – 2016. – V. 23. – N. 2. – P. 255-260.
57. Sotnikov A.V., Bakovets V.V., Ohta M., Jood P. Some principles of figure of merit enhancement in thermoelectric solid solutions based on Gd and Dy sulfides // *Japan-Russia Joint Seminar “Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure” Sendai. Japan.* – 2016.
58. Сотников А.В., Баковец В.В., Пищур Д.П., Агажанов А.Ш. Наумов Н.Г., Романенко А.И. Связь термоэлектрической добротности материалов с их реальной структурой: полуторный сульфид Gd // *XI семинар СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение».* Екатеринбург. – 2016.
59. Pei Y., Shi X., LaLonde A.D., Wang H., Chen L., Snyder G.J. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics // *Nature.* – 2011. – V. 473. – N. 7345. – P. 66-69.
60. Pei Y., LaLonde A.D., Heinz N.A., Snyder G.J. High Thermoelectric Figure of Merit in PbTe Alloys Demonstrated in PbTe–CdTe // *Adv. Energy Mater.* – 2012. – V. 2. – N. 6. – P. 670-675.
61. Wnag Y., Rogado N.S., Cava R.J., Ong N.P. Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in Na_xCo₂O₄ // *Nature.* – 2003. – V. 423. – N. 6938. – P. 425-428.
62. Kim C.-E., Soon A. Unraveling the origins of conduction band valley degeneracies in Mg₂Si_{1-x}Sn_x thermoelectrics // *Phys. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – P. 939-946.
63. Okamoto Y., Sakamaki A., Takenaka K. Thermoelectric properties of antiperovskite calcium oxides Ca₃PbO and Ca₃SnO // *J. Appl. Phys.* – 2016. – V. 119. – N. 20. – P. 205106-1-205106-5.
64. Heremans J.P., Wiendlocha B., Chamoire A.M. Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors // *Enerfy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5. – N. 2. – P. 5510-5530.

65. Levin E.M., Bud'ko S.L., Schmidt-Rohr K. Enhancement of Thermopower of TAGS-85 High-Performance Thermoelectric Material by Doping with the Rare Earth Dy // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V. 22. – N. 13. – P. 2766-2774.
66. He M., Ge J., Lin Z., Feng X., Wang X., Lu H., Yang Y., Qiu F. Thermopower enhancement in conducting polymer nanocomposites via carrier energy scattering at the organic-inorganic semiconductor interface // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5. – N. 8. – P. 8351-8358.
67. Zebarjadi M., Joshi G., Zhu G., Yu B., Minnich A., Lan Y., Wang X., Dresselhaus M., Ren Z., Chen G. Power Factor Enhancement by Modulation Doping in Bulk Nanocomposites // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – N. 6. – P. 2225-2230.
68. Yu B., Zebarjadi M., Wang H., Lukas K., Wang H., Wang D., Opeil C., Dresslhaus M., Chen G., Ren Z. Enhancement of thermoelectric properties by ,odulation-doping in silicon germanium alloy nanocomposites // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – N. 4. – P. 2077-2082.
69. Zhao L.D., Wu H.J., Hao S.Q., Wu C.I., Zhou X.Y., Biswas K., He J.Q., Hogan T.P., Uher C., Wolverton C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. All-scale hierarchical thermoelectrics: MgTe in PbTe facilitates valence band convergence and suppresses bipolar thermal transport for high performance // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – V. 6. – N. 11. – P. 3346-3355.
70. Калашников С.Г. Электричество. М.: Физматлит. – 2003. – 624 с.
71. Regel A.R., Smirnov I.A., Shadrachev E.V. Investigation of thermal conductivity of semiconducting melts // *J. Non-cryst. Solids.* – 1972. – V. 8. – P. 266-271.
72. He J., Sootsman J.R., Girard S.N., Zheng J.-C., Wen J., Zhu Y., Kanatzidis M.G., Dravid V.P. On the Origin of Increased Phonon Scattering in Nanostructured Pb Te Based Thermoelectric Materials // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 25. – P. 8669-8675.
73. Lo S.-H., He J., Biswas K., Kanatzidis M.G., Dravid V.P. Phonon Scattering and Thermal Conductivity in p-Type Nanostructured PbTe-BaTe Bulk Thermoelectric Materials // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V. 22. – N. 24. – P. 5175-5184.
74. Sokolov V.V., Bakovetz V.V., Luguev S.M., Lugueva N.V. Thermoelectrical Investigation of Rare Earth Sulfide Materials // *Adv. Mater. Phys. Chem.* – 2012. – V. 2. – N. 4. – P. 25-27.
75. Callaway J., Baeyer H.C. Effect of Point Imperfections on Lattice Thermal Conductivity // *Phys. Rev.* – 1960. – V. 120. – N. 4. – P. 1149-1154.
76. Chen G., Lou H. Effect of Nanocrystallization on the Oxidation Behavior of a Ni-8Cr-3.5Al Alloy // *Oxid. Met.* – 2000. – V. 54. – N. 1. – P. 155-162.

77. Carruthers P. Theory of Thermal Conductivity of Solids at Low Temperatures // *Rev. Mod. Phys.* – 1961. – V. 33. – N. 1. – P. 92-138.
78. Mingo N., Hauser D., Kobayashi N.P., Plissonnier M., Shakouri A. “Nanoparticle-in-Alloy” Approach to Efficient Thermoelectrics: Silicides in SiGe // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – N. 2. – P. 711-715.
79. Zou J., Kotchetkov D., Balandin A.A., Florescu D.I., Polla F.H. Thermal Conductivity of GaN films: Effects of impurities and dislocations // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 92. – N. 5. – P. 2534-2539.
80. Walker C.T., Pohl R.O. Phonon Scattering by Point Defects // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 131. – N. 4. – P. 1433-1442.
81. Klemens P.G. Some Scattering Problems in Conduction Theory // *Can. J. Phys.* – 1957. – V. 35. – N. 4229. – P. 441-450.
82. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices // *Science.* – 2002. – V. 297. – N. 5590. – P. 2229-2232.
83. Zhou M., Li J.-F., Kita T. Nanostructured $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ System Bulk Materials with Enhanced Thermoelectric Performance // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – N. 3. – P. 4527-4532.
84. Slack G.A. The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals // *Solid State Phys.* – 1979. – V. 34. – P. 1-71.
85. He J., Girard S.N., Kanatzidis M.G., Dravid V.P. Microstructure-Lattice Thermal Conductivity Correlation in Nanostructured $\text{PbTe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ Thermoelectric Materials // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – V. 20. – N. 5. – P. 764-772.
86. Biswas K., He J., Blum I.D. Wu C.-I., Hogan T.P., Seidman D.N., Dravid V.P. Kanatzidis M.G. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures // *Nature.* – 2008. – V. 489. – N. 7421. – P. 414-418.
87. Prasher R.S. Mie Scattering Theory for Phonon Transport in Particulate Media // *J. Heat Transfer.* – 2004. – V. 126. – N. 5. – P. 793-804.
88. Girard S.N., He J., Li C., Moses S., Wang G., Uher C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. In Situ Nanostructure Generation and Evolution within a Bulk Thermoelectric Material to Reduce Lattice Thermal Conductivity // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10. – N. 8. – P. 2825-1831.
89. Androulakis J., Lin C.-H., Kong H.-J., Uher C., Wu C.-I., Hogan T., Cook B.A., Caillat T., Paraskevopoulos K.M., Kanatzidis M.G. Spinodal Decomposition and Nucleation and Growth as a Means to Bulk Nanostructured Thermoelectrics: Enhanced Performance in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te-PbS}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – N. 31. – P. 9780-9788.

90. Sootsman J.R., He J., Dravid V.P., Ballikaya S., Vermeulen D., Uher C., Kanatzidis M.G. Microstructure and Thermoelectric Properties of Mechanically Robust PbTe–Si Eutectic Composites // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – N. 3. – P. 869-875.
91. Patterson A.L. The Sherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // *Phys. Rev.* – 1939. – V. 56. – N. 10. – P. 978-982.
92. Williamson G.K., Smallman R.E. Dislocation Densities in Some Annealed and Cold-Worked Metals from Measurement on the X-ray Debye-Sherrer Spectrum // *Philos. Mag.* – 1956. – V. 1. – N. 1. – P. 34-46.
93. Williamson G.K., Hall W.H. X-Ray Line Broadening From Filled Aluminium and Wolfram // *Acta Metall.* – 1953. – V. 1. – P. 22-31.
94. Gschneidner K.A. Preparation and Processing of Rare Earth Chalcogenides // *J. Mater. Eng. Perform.* – 1988. – V. 7. – N. 5. – P. 656-660.
95. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука. – 1975. – 246 с.
96. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Metallургия. – 1972. – 304 с.
97. Kamarzin A.A., Mironov K.E., Sokolov V.V., Malovitsky Y.N., Vasilyeva I.G. Growth and Properties of Lanthanum and Rare-Earth Metal Sesquisulfide Crystals // *J. Cryst. Growth.* – 1981. – V. 52. – N. 2. – P. 619-622.
98. Yaguchi K. Crystallographic and Magnetic Properties of Gd₃S₄ and Gd₃Se₄ // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1967. – V. 22. – N. 2. – P. 673-674.
99. Flahaut P.J., Guittard M., Patrie M., Pardo M.P. Golabi S.M., Domange L. Phases Cubiques Type Th₃P₄ dans les Sulfures, les Seleniures et les Tellurures L₂X₃ et L₃X₄ des Terres Rares, et dans leurs Combinaisons ML₂X₄ avec les Sulfures et Seleniures MX de Calcium, Strontium et Baryum. Formation et Proprietes Cristallines // *Acta Cryst.* – 1965. – V. 19. – P. 14-19.
100. Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П., Логинов Г.М., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов Л: Наука. – 1973. – 304 с.
101. Миронов К.Е. Физика и химия редкоземельных полупроводников. Новосибирск: Наука. – 1990. – 192 с.
102. Cotton S. Lanthanide and Actinide Chemistry. Wiley. – 2006. – 263 p.
103. Henderson J.R., Muramoto M., Loh E. Electronic Structure of Rare-Earth Sesquisulfide Crystals // *J. Chem. Phys.* – 1967. – V. 47. – N. 9. – P. 3347-3356.
104. Moeller T. Chemistry of the Lanthanides. New York: Reinhold Publishing Corporation. – 1963. – 118 p.

105. Petrucci R.H., Herring F.G., Madura J.D., Bissonnette C. General Chemistry: Principles and Modern Applications. Toronto: Pearson Canada. – 2011. – 1426 p.
106. Samsonov G.V. Crystal-Chemical Properties of Sulfides of the Rare-Earth Metals and Actinides // Poroshkovaya Metallurgiya. – 1962. – V. 4. – N. 10. – P. 11-19.
107. Zhang Y. Structures and thermodynamics of some rare earth sulfides. Dissertation. – 1991. – 110 p.
108. Гордиенко С.П. Термодинамические свойства моносльфидов РЗЭ // Журн. физич. химии. – 1973. – V. 47. – N. 9. – P. 24-25.
109. Ohta M., Hirai S. Thermoelectric Properties of $\text{NdGd}_{1+x}\text{S}_3$ Prepared by CS_2 Sulfurization // J. Electron. Mater. – 2009. – V. 38. – N. 7. – P. 1287-1292.
110. Al-Edani M.C., Dubey K.S. Lattice thermal conductivity of gadolinium monosulphide above room temperature in the frame of two-mode conduction of phonons // Phys. St. Sol. – 1986. – V. 137. – P. 449-452.
111. Khusnutdinova V., Oskotskii V.S., Smirnov I.A., Sergeeva V.M. Thermal conductivity of gadolinium monosulphide. – 1971. – V. 48. – P. 353-357.
112. Kurnick S.W., Merriam M.F., Fitzpatrick R.L. Rare Earth Sulfides as High-Temperature Thermoelectric Materials // Adv. Energy Convers. – 1961. – V. 1. – P. 157-164.
113. Han. S.Y. High temperature rare earth and Si-Ge thermoelectric materials. Dissertation. – 1992. – 150 p.
114. Миронов К.Е., Васильева И.Г., Камарзин А.А. Фазовая диаграмма системы лантан–сера // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1978. – Т. 14. – № 4. – С. 641-644.
115. Moffatt W.G. Handbook of Binary Phase Diagrams. General Electric. – 1981. – 390 p.
116. Гризик А.А., Елисеев А.А., Толстова В.А., Бородуленко Г.П. Изучение области гомогенности сульфидов РЗЭ со структурой типа Th_3P_4 // Журн. неорганич. химии. – 1978. – Т. 23. – № 3. – С. 595-598.
117. Miyazaki Y., Ogawa H., Nakajo T., Kikuchii Y., Hayashi K. Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Misfit-Layered Sulfides $[\text{Ln}_2\text{S}_2]_p\text{NbS}_2$ (Ln = Lanthanides) // J. Electron. Mater. – 2013. – V. 42. – N. 7. – P. 1335-1339.
118. Jood P., Ohta M. Hierarchical Architecturing for Layered Thermoelectric Sulfides and Chalcogenides // Materials. – 2015. – V. 8. – N. 3. – P. 1124-1149.
119. Meerschaut A., Rabu P., Rouxel J. Preparation and Characterization of New Mixed Sandwiched Layered Compounds $\text{Ln}_{32}\text{Nb}_{28}\text{S}_{88}$ (Ln = La, Ce) // J. Solid State Chem. – 1989. – V. 45. – P. 35-45.

120. Terashima T., Kojima N. Electrical Transport Properties of Incommensurate Layer Compounds $(RE)_xNbS_2$ (RE = Rare-Earth Metals; $x=1.2, 0.6$) // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1994. – V. 63. – N. 2. – P. 658-673.
121. Koumoto K., Terasaki I., Funahashi R. Complex Oxide Materials for Potential Thermoelectric Applications // *MRS Bull.* – 2006. – V. 31. – N. 3. – P. 206-210.
122. Putri Y.E., Wan C., Dang F., Mori T., Ozawa Y., Norimatsu W., Kusunoki M., Koumoto K. Effects of Transition Metal Substitution on the Thermoelectric Properties of Metallic $(BiS)_{1.2}(TiS_2)_2$ Misfit Layer Sulfide // *J. Electron. Mater.* – 2014. – V. 43. – N. 6. – P. 1870-1874.
123. Merrill D.R., Moore D.B., Ditto J., Sutherland D.R., Falmbigl M., Winkler M., Pernau H.-F., Johnson D.C. The Synthesis, Structure and Electrical Characterization of $(SnSe)_{1.2}TiSe_2$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – V. 2015. – N. 1. – P. 83-91.
124. Jood P., Ohta M., Lebedev O.I., Berthebaud D. Nanostructural and Microstructural Ordering and Thermoelectric Property Tuning in Misfit Layered Sulfide $[(LaS)_x]_{1.14}NbS_2$ // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27. – N. 22. – P. 7719-7728.
125. Jood P., Ohta M., Nishiata H., Yamamoto A., Lebedev O.I., Berthebaud D., Suekuni K., Kunii M. Microstructural Control and Thermoelectric Properties of Misfit Layered Sulfides $(LaS)_{1+m}TS_2$ (T = Cr, Nb): The Natural Superlattice systems // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26. – N. 8. – P. 2684-2692.
126. Han S.N., Cook B.A. An experimental search for high ZT semiconductors: a survey of the preparation and properties of several alloy systems // *AIP Conf. Proc.* – 1994. – V. 316. – P. 66-70.
127. Imai H., Shimakawa Y., Kubo Y. Large thermoelectric power factor in TiS_2 crystal with nearly stoichiometric composition // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – N. 24. – P. 241104-1-241104-4.
128. Wan C., Wang Y., Wang N., Koumoto K. Low-Thermal-Conductivity $(MS)_{1+x}(TiS_2)_2$ (M = Pb, Bi, Sn) Misfit Layer Compounds for Bulk Thermoelectric materials // *Materials.* – 2010. – V. 3. – N. 4. – P. 2606-2617.
129. Wieggers G.A., Meetsma A., Haange R.J., De Boer J.L. Structure, Electrical Transport and Magnetic Properties of the Misfit Layer Compound $(CeS)_{1.16}NbS_2$, “ $CeNbS_3$ ” // *J. Solid State Chem.* – 1990. – V. 89. – N. 2. – P. 328-339.
130. Lafond A., Meerschaut A., Gressier P., Rouxel J. Crystal Structure Determination and Physical Properties of the Misfit Compound $(NdS)_{1.18}NbS_2$ // *J. Solid State Chem.* – 1993. – V. 103. – N. 2. – P. 458-465.

131. Rabu P., Meerschaut A., Rouxel J. The Crystal Structure of the Misfit Layer Compound $(YS)_{1.23}NbS_2$ // *J. Solid State Chem.* – 1990. – V. 88. – N. 2. – P. 451-458.
132. Wiegiers G.A., Meetsma A., van Smaalen S., Haange R.J., Wulff J., Zeinstra T., de Boer J.L. Misfit Layer Compounds $(MS)_nTS_2$ ($M = Sn, Pb, Bi$, Rare Earth Elements; $T = Nb, Ta$; $n = 1.08-1.19$), a New Class of Layer Compounds // *Solid State Commun.* – 1989. – V. 70. – N. 4. – P. 409-413.
133. Meerschaut A., Roesky R., Lafond A., Deudon C., Rouxel J. Misfit layered compounds: polytypism, multilayer stages, nonstoichiometry and electronic structure, self-misfit compounds // *J. Alloys Compd.* – 1995. – V. 219. – N. 1. – P. 157-160.
134. Cario L., Rouxel J., Meerschaut A., Moelo Y., Corraze B., Chauvet O. Band structure and electronic properties of the incommensurate misfit compound $(LaS)_{1.18}VS_2$ // *J. Phys. Condens. Mater.* – 1999. – V. 11. – N. 14. – P. 2887-2900.
135. Nader A., Lafond A., Briggs A., Meerschaut A., Roesky R. Structural characterization and superconductivity in the misfit layer compound $(LaSe)_{1.14}(NbSe_2)$ // *Synth. Met.* – 1998. – V. 97. – N. 2. – P. 147-150.
136. Wiegiers G.A., Meetsma A., Haange R.J., van Smaalen S., de Boer J.L. The Incommensurate Misfit Layer Structure of $(PbS)_{1.14}NbS_2$ and $(LaS)_{1.14}NbS_2$: an X-ray Diffraction Study // *Acta Cryst.* – 1990. – V. 46. – N. 3. – P. 324-332.
137. Wiegiers G.A., Meerschaut A. Structures of misfit layer compounds $(MS)_nTS_2$ ($M = Sn, Pb, Bi$, rare earth metals; $T = Nb, Ta, Ti, V, Cr$; $1.08 < n < 1.23$) // *J. Alloys Compd.* – 1992. – V. 178. – N. 1. – P. 351-368.
138. Roesky R., Meerschaut A., Gressier P., Rouxel J. Structure Parameters, Magnetic and Electronic Properties of Bilayer Misfit Compounds; Metal-Niobium Sulfides // *MRS Bull.* – 1994. – V. 29. – N. 9. – P. 943-952.
139. Jobst A., Van Smaalen S., Intersubsystem chemical bonds in the misfit layer compounds $(LaS)_{1.13}TaS_2$ and $(LaS)_{1.14}NbS_2$ // *Acta Cryst.* – 2002. – V. 58. – N. 2. – P. 179-190.
140. Petricek V., Cisarova I. The Modulated Structure of the Commensurate Misfit-Layer Compound // *Acta Cryst.* – 1993. – V. 49. – N. 2. – P. 258-266.
141. Van Smaalen S. Superspace-group approach to the modulated structure of the inorganic misfit layer compound $(LaS)_{1.14}NbS_2$ // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1991. – V. 3. – N. 10. – P. 1247-1263.
142. Flahaut J. Sulfides, Selenides and Tellurides. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Chapter 31. North-Holland Publishing Company. – 1991. – 88 p.

143. Ohta M., Yuan H., Hirai S., Uemura Y., Shimakage K. Preparation of R_2S_3 (R: La, Pr, Nd, Sm) powders by sulfurization of oxide powders using CS_2 gas // *J. Alloys Compd.* – 2004. – V. 374. – N. 1. – P. 112-115.
144. Hirai S., Shimakage K., Saitou Y. Synthesis and Sintering of Cerium (III) Sulfide Powders // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – V. 81. – N. 1. – P. 145-151.
145. Sato N., Shinohara G., Kirishima A., Tochiyama O. Sulfurization of rare-earth oxides with CS_2 // *J. Alloys Compd.* – 2008. – V. 451. – N. 1. – P. 669-672.
146. Skrobjan M., Sato N., Saito M., Fujino T. Preparation of neodymium sulphides by the reaction of $Nd_2(SO_4)_3$ with carbon disulphide // *J. Alloys Compd.* – 1994. – V. 210. – N. 1. – P. 291-297.
147. Romero S., Bosset A., Macaudiere P., Trombe J.C. Effect of some dopant elements on the low temperature formation of $\gamma-Ce_2S_3$ // *J. Alloys Compd.* – 2000. – V. 302. – N. 1. – P. 118-127.
148. Ohta M., Hirai S., Kato H., Sokolov V.V., Bakovets V.V. Thermal Decomposition of NH_4SCN for Preparation of Ln_2S_3 (Ln = La and Gd) by Sulfurization // *Mater. Trans.* – 2009. – V. 50. – N. 7. – P. 1885-1889.
149. Супоницкий Ю.Л., Кузьмичева Г.М., Елисеев А.А. Оксосульфиды редкоземельных элементов // *Усп. Хим.* – 1988. – Т. 57. – № 3. – С. 367-384.
150. Сотников А.В., Баковец В.В., Соколов В.В., Филатова И.Ю. Сульфидирование оксида лантана парами роданида аммония // *Неорг. материалы.* – 2014. – Т. 50. – № 10. – С. 1-6.
151. Сотников А.В., Баковец В.В. Кинетика сульфидирования оксида лантана в парах роданида аммония // *Неорг. материалы.* – 2014. – Т. 50. – № 12. – С. 1-5.
152. Bakovets V.V., Sotnikov A.V., Korolkov I.V. Kinetics of phase formation in the Ln–O–S (Ln = La, Gd, Y) systems during oxide sulfidation in ammonium thiocyanate vapor // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2017. – V. 100. – N. 4. – P. 1320-1329.
153. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия. – 1974. – 224 с.
154. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир. – 1972. – 556 с.
155. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. – 1984. – 232 с.
156. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия. – 1978. – 360 с.
157. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир. – 1976. – 400 с.
158. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-gel Science*. Academic Press. – 1990. – 908 p.
159. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2005. – 416 с.

160. Nalwa H.S. Nanostructured materials and Nanotechnology. – 2001. – 834 p.
161. Баковец В.В., Трушников Л.Н., Корольков И.В., Плюснин П.Е., Долговесова И.П., Пивоварова Т.Д., Алферова Н.И. Синтез наноструктурированного люминофора Y_2O_3 -Eu-Bi золь-гель методом // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83. – № 1. – С. 1-9.
162. Комиссарова Л.Н. Прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ оксида вольфрама с использованием дуги постоянного тока и двухструйной дуговой плазмы // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14. – № 2. – С. 73-81.
163. Карнаузов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. – 1999. – 470 с.
164. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир. – 1984. – 310 с.
165. Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. USA. – 1983. – 7 p.
166. Parker W.J. Jenkins R.J., Butler C.P. Abbott G.L. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity // J. Appl. Phys. – 1961. – V. 32. – N. 9. – P. 1679-1684.
167. Cape j., Lehman G. Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity // J. Appl. Phys. – 1963. – V. 34. – N. 7. – P. 1909-1913.
168. Blumm J., Opfermann J. Improvement of the Mathematical Modeling of Flash Measurement // High Temp.-High Press. – 2002. – V. 34. – P. 515-521.
169. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ. – 1976. – 232 с.
170. Golubkov A.V., Kazanin M.M., Kaminskii V.V., Sokolov V.V., Solov'ev S.M., Trushnikova L.N. Thermoelectric properties of SmS_x ($x = 0.8-1.5$) // Inorg. Mater. – 2003. – V. 39. – N. 12. – P. 1251-1256.
171. Connely N.G., Hartshorn R.M., Damhis T., Hutton A.T. Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005. RSC Publishing. – 2005. – 366 p.
172. Лугуев С.М., Лугуева Н.В., Исмаилов Ш.М. теплофизические свойства твердых растворов системы $CaLa_2S_4-La_2S_3$ // Теплофизика высоких температур. – 2004. – Т. 42. – № 5. – С. 704-708.
173. Лугуева Н.В., Лугуев С.М. Влияние особенностей структуры на теплопроводность поликристаллического сульфида цинка // Физ. тверд. тела. – 2002. – Т. 44. – № 2. – С. 251-256.
174. Sato M., Adachi G., Shiokawa J. Electrical properties of mixed valence rare earth sulfides $(Sm_{1-x}Gd_x)_3S_4$ // Solid State Commun. – 1980. – V. 34. – N. 1. – P. 69-70.

175. Peshev P., Bliznakov G., Toshev A. On the preparation and some physical properties of gadolinium sesquisulphide and gadolinium monosulphide // *J. Less-Common Met.* – 1968. – V. 14. – P. 379-386.
176. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия. – 1982. – 632 с.
177. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М.: Энергия. – 1975. – 488 с.
178. Лугуев С.М., Лугуева Н.В., Соколов В.В. Влияние катионных вакансий на теплопроводность твердых растворов GdS_x // *Неорг. материалы.* – 2008. – Т. 44. – № 8. – С. 906-910.
179. Каллаев С.Н., Омаров З.М., Бакмаев А.Г., Абдулвахидов К. Теплоемкость наноструктурированной керамики $BaTiO_3$ // *Физ. тверд. тела.* – 2013. – Т. 55. – № 5. – С. 1011-1013.
180. Som S., Sharma S.K., Lochab S.P. Swift heavy ion induced structural and optical properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoporphor // *MRS Bull.* – 2013. – V. 48. – N. 2. – P. 844-851.
181. Киттель Ч. Элементарная физика твердого тела. М.: Наука. – 1965. – 368 с.
182. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука. – 1987. – 248 с.
183. Жданов Г.С. Физика твердого тела. М.: МГУ. – 1962. – 505 с.
184. Knight D.S., White W.B. Raman spectroscopic study of the rare earth sesquisulfides // *Spectrochimica Acta.* – 1990. – V. 46. – N. 3. – P. 381-387.
185. Колесов Б.А., Камарзин А.А., Соколов В.В. КР спектры и структурные особенности вакансионных кристаллов $\gamma-Ln_2S_3$ // *Журн. структур. химии.* – 1997. – Т. 38. – № 4. – С. 655-661.
186. Гаджиев Г.Г., Исмаилов Ш.М., Айдамиров М.А., Дронова Г.Н., Хохлачев П.П., Магомедов М-Р. М. Термоэлектрические свойства сульфидов гадолиния // *Неорг. материалы.* – 1997. – Т. 33. – № 4. – С. 404-407.
187. Blundell S. *Magnetism in Condensed Matter.* Oxford. New York. – 2001. – 251 p.
188. Antic B., Mitric M., Rodic D. Magnetic properties of diluted magnetic $(Gd, Lu)_2O_3$ // *Phys. Rev.* – 1998. – V. 58. – P. 3212-3217.
189. Mitric M., Onnerud P., Rodic D., Tellgren R., Szytula A., Napijalo M.L. The preferential site occupation and magnetic properties of $Gd_xY_{2-x}O_3$ // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1993. – V. 54. – P. 967-972.
190. Чучалина Л.С., Васильева И.Г., Камарзин А.А., Соколов В.В. Косвенный газохроматографический метод определения состава сульфидов лантана // *Журн. аналит. химии.* – 1978. – Т. 33. – № 1. – С. 190-192.

191. Аркатова Т.Г., Жузе Б.П., Карий М.Г., Камарзш А.А., Кухарский А.А., Михайлов Б.А., Шелых А.И. Колебательные спектры сульфидов редкоземельных металлов состава Ln_2S_3 // Физ. тверд. тела. – 1979. – Т. 21. – № 11. – С. 3428-3433.
192. Slack G.A. New materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling. CRC Handbook of Thermoelectrics. – 1995. – P. 407-440.
193. Nolas G.S., Morelli D.T., Tritt T.M. Skutterudites: a Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications // Ann. Rev. Mater. Sci. – 1999. – V. 29. – N. 1. – P. 89-116.
194. Takabatake T., Suekuni K., Nakayama T., Kaneshita E. Phonon-Glass Electron-Crystal Thermoelectric Clathrates: Experiments and Theory // Rev. Mod. Phys. – 2014. – V. 86. – N. 2. – P. 669-716.
195. Koumoto K., Funahashi R., Guilmeau E., Miyazaki Y., Weidenkaff A., Wang Y., Wan C. Thermoelectric Ceramics for Energy Harvesting // J. Am. Ceram. Soc. – 2013. – V. 96. – N. 1. – P. 1-23.
196. Hebert S., Kobayashi W., Muguerra H., Breard Y., Raghavendra N., Gascoin F., Guilmeau E., Maignan A. From Oxides to Selenides and Sulfides: the Richness of the CdI_2 -type Crystallographic Structure for Thermoelectric Properties // Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. – 2013. – V. 210. – N. 1. – P. 69-81.
197. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective Ionic Radii in oxides and Fluorides // Acta Crystallogr. – 1969. – V. 25. – N. 5. – P. 925-946.
198. Hangyo M., Nakashima S., Hamada Y., Nishio T. Raman Scattering from the Misfit-Layer Compounds SnNbS_3 , PbNbS_3 and PbTiS_3 // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – N. 15. – P. 291-297.
199. Sourisseau C., Cavagnat R., Tirado J.L. A Raman Study of the Misfit Layer Compounds $(\text{SnS})_{1.17}\text{NbS}_2$ and $(\text{PbS})_{1.18}\text{TiS}_2$ // J. Raman Spectrosc. – 1992. – V. 23. – P. 647-651.
200. Binsted N. CCLRC Daresbury Laboratory Computer Program. – 1998.
201. Pena O., Rabu P., Meerschaut A. Magnetic Properties of Rare-Earth-Based Misfit Layered Materials of Formula $(\text{LnS})_n\text{NbS}_2$ (Ln identical to lanthanides, Y) // J. Phys. Condens. Mater. – 1991. – V. 3. – N. 49. – P. 9929-9940.
202. Antic B., Mitric M., Rodic D. Cation Ordering in Cubic and Monoclinic $(\text{Y, Eu})_2\text{O}_3$: an X-Ray Powder Diffraction and Magnetic Susceptibility Study // J. Phys. Condens. Mater. – 1997. – V. 9. – N. 2. – P. 365-374.
203. Fisher W.G., Sienko M.J. Stoichiometry, Structure and Physical Properties of Niobium Disulfide // Inorg. Chem. – 1980. – V. 19. – P. 39-43.

204. Верма А.Р., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир. – 1969. – 274 с.
205. Ильинский Г.А. Определение плотности минералов. Л.: Недра. – 1975. – 119 с.