

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель**

доктор химических наук, главный научный сотрудник  
Баковец Владимир Викторович

**Официальные оппоненты:**

член-корреспондент РАН, доктор химических наук  
главный научный сотрудник  
Бамбуров Виталий Григорьевич  
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,  
г. Екатеринбург

доктор технических наук, главный научный сотрудник  
Каминский Владимир Васильевич  
ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
г. Санкт-Петербург

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
г. Москва

Защита диссертации состоится «17» апреля 2019 года в 12-00 час.  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
на базе ИНХ СО РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН  
и на сайте организации по адресу:  
<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovjet/>

Автореферат разослан «18» февраля 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В связи с огромными запасами тепловых ресурсов в недрах Земли и увеличением спроса на потребление электрической энергии, разработка и оптимизация новых устройств, генерирующих электроэнергию из природного и техногенного тепла, является актуальным решением проблемы энергетического кризиса. Утилизация большого объема тепла ( $\approx 70\%$  мировой энергии), теряемого в автомобилях и многочисленных заводских процессах, поможет предотвратить глобальные климатические изменения. Решение подобных задач осуществимо с помощью эффекта термоэлектричества, использование которого приведет к экономии и аккумулярованию мировых запасов электроэнергии.

В последние годы в области материаловедения активно изучаются термоэлектрические (ТЭ) материалы, демонстрирующие повышенные значения добротности ( $ZT$ ), определяющей эффективность термоэлектрического устройства  $ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{\kappa_{\text{общ}}}$ , где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность,  $\kappa_{\text{общ}}$  – общая теплопроводность.

В ИНХ СО РАН проводятся исследования по созданию высокотемпературных термоэлектрических преобразователей на основе сульфидов редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурным типом  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . Отличительной особенностью таких соединений является возможность регулирования концентрации структурно-равновесных вакансий и катионных замещений при сохранении структурного типа кубической решетки. Вместе с тем влияние структурно-равновесной катионной вакансионной системы сульфидов РЗЭ со структурой  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , 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. Представляет интерес также изучить несоизмерные слоистые соединения  $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0$ ;  $z = 1.2 + q$ ;  $q = 0.000-0.020$ ;  $m = 1, 2$ ) с твердыми растворами сульфидов Gd и Dy для оценки их использования в качестве высокотемпературных термоэлектрических материалов.

Таким образом, актуальной современной задачей освоения термоэлектричества является детальное изучение природы нарушений кристаллической структуры и их влияния на термоэлектрические свойства материала, и, как следствие, оптимизация методик получения материалов с повышенной термоэлектрической добротностью. Настоящая работа нацелена на изучение природы дефектов реальной структуры сульфидов РЗЭ, значимо влияющих на их термоэлектрические свойства.

**Степень разработанности темы исследования.** В последнее время проводится изучение новых материалов как возможных аналогов для создания эффективных преобразователей тепла в электрическую энергию. Одними из перспективных высокотемпературных термоэлектриков являются полупроводниковые сульфиды РЗЭ, в том числе сульфиды Gd и Dy, поскольку эти материалы частично исследованы, и для них обнаружены некоторые эффекты, предопределяющие оптимизацию термоэлектрических характеристик. В частности, наличие различных типов дефектов в сульфидах РЗЭ, например, вакансий, дислокаций, границ раздела кристаллитов и границ сопряженных решеток разного типа и соразмерности, оказывает существенное влияние на ближний порядок и, следовательно, на величину длины свободного пробега фононов ( $l_{\text{ф}}$ ) и, соответственно, на коэффициент теплопроводности ( $\kappa_{\text{обш}}$ ), а также на электропроводность материала.

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 полупроводниковых оксидов Gd и Dy и твердых растворов на их основе;
- оптимизация процессов синтеза однородных по химическому и структурному составу с минимальным количеством неконтролируемых примесей твердых растворов сульфидов  $\gamma\text{-(Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}[\text{V}_{\text{Ln},n}]\text{S}_4$  на основе изучения кинетики сульфидирования полупроводниковых оксидов Gd и Dy, а также слоистых соединений с несоразмерной 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,  $\rho$  – удельного сопротивления,  $\kappa_{\text{обш}}$  – коэффициента теплопроводности полученных соединений;
- описание взаимосвязи термоэлектрических характеристик полученных материалов с их реальной структурой.

**Научная новизна** 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  $C-(Gd_xDy_{1-x})_2O_3$  после отжига при 973К с последующим твердофазным сульфидированием их при 1273К парами разлагающегося при кипении до  $CS_2$  и  $H_2S$  роданида аммония ( $T_{раз} \approx 473K$ ).

Исследование кинетики сульфидирования оксидов La, Gd, Dy и Y показало, что константы скоростей топохимических реакций образования полупрозрачных сульфидов Gd и Dy практически равны в отличие от этих величин для сульфидов La и Y. Полученные результаты использовали для оценки оптимальных режимов синтеза твердых растворов  $\gamma-(Gd_xDy_{1-x})_{3-n}[V_{Ln,n}]S_4 \equiv \gamma-(Gd_xDy_{1-x})S_{1.5-y}$  с однородным распределением Gd и Dy: температура  $\geq 1273K$  и достаточное время проведения процесса 5-6 часов. Отработаны режимы вакуумного отжига образцов для формирования 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 соединений  $\gamma-(Gd_xDy_{1-x})_{3-n}[V_{Ln,n}]S_4$  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 температурах до 770К. Полученное значение термоэлектрической добротности для твердого раствора состава  $\gamma-Gd_{0.2}Dy_{0.8}S_{1.49}$  при  $T = 770K$  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 несообразной структурой  $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0$ ;  $z = 1.2 + q$ ;  $q = 0.000-0.020$ ;  $m = 1, 2$ ). 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. Использование твердых растворов сульфидов Gd и Dy при  $x = 0.2-0.5$  увеличивает ТЭ 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 ТЭ свойствами могут быть использованы для создания прототипов высокотемпературных элементов  $n$ - и  $p$ -типов проводимости для ТЭ генераторов. Результаты комплексных исследований полученных материалов на основе сульфидов РЗЭ с управляемой модификацией их свойств путем формирования твердых растворов и изучением их ТЭ свойств в широком интервале температур (300–873К) могут быть использованы для разработки ТЭ материалов других химических соединений и твердых растворов на их основе. Совокупность полученных экспериментальных данных позволила обосновать значимую роль реальной структуры материала в повышении их ТЭ добротности. Создание высокоэффективных ТЭ 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 ТЭ материалов, а также получение и исследование новых классов веществ обеспечит надежную основу более эффективного использования существующих 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 характеризацию 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 ТЭ характеристик: коэффициента Зеебека ( $S$ ), теплопроводности ( $\kappa_{\text{общ}}$ ), удельного сопротивления ( $\rho$ ) и изучение их связи с реальной структурой материала. Для достоверной характеризации исходных веществ и сформированной керамики использовался набор физико-химических методов, перечисленных ранее.

### На защиту выносятся:

- алгоритм оптимизации процессов формирования термоэлектрических материалов на основе твердых растворов  $\gamma\text{-(Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}[\text{V}_{\text{Ln},n}]\text{S}_4$  с кубической решеткой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$  однородных по пространственному распределению катионов, а также слоистых соединений с несообразной 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, изученных 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  $\gamma\text{-(Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}[\text{V}_{\text{Ln},n}]\text{S}_4$ , и термоэлектрическими характеристиками соответствующих керамических материалов в области температур 300 – 770К;
- повышение величины термоэлектрической добротности  $ZT$  материалов на основе соединений  $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$  за счет нарушения ближнего порядка кристаллической решетки при использовании твердого раствора состава  $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})$ .

**Личный вклад автора.** Поиск, изучение, анализ и обобщение литературных данных. Постановка цели и задач диссертационной работы проводились совместно с научным руководителем. Синтезированы все описанные в работе образцы сульфидов РЗЭ, а также их твердые растворы. Обработка экспериментальных данных, анализ и интерпретация результатов проводились 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 обсужданы 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), выводов и приложений.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* показана актуальность выбранной темы диссертационного исследования, степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи данной работы, представлены научная новизна, практическая значимость работы, и изложены положения, выносимые на защиту.

*Первая глава* представляет собой обзор литературы в области изучения и создания ТЭ материалов на основе сульфидов РЗЭ и переходных металлов.

В начале литературного обзора описаны базовые представления о ТЭ устройствах и современное состояние исследований в области создания эффективных ТЭ материалов. Продемонстрирована актуальность поиска новых материалов, сочетающих в себе свойства вырожденного полупроводника с низким коэффициентом теплопроводности при повышенном коэффициенте Зеебека и оптимальной электропроводности. На примере двух систем: известного термоэлектрика на основе твердого раствора  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  и исследуемого полуторного сульфида гадолиния высокотемпературной  $\gamma$ -модификации  $\text{GdS}_{1.5-y}$  (структурный тип  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ), проведен подробный сравнительный анализ изменений параметра  $ZT$  в зависимости от величины параметров таких, как концентрация ( $n$ ), эффективная масса ( $m^*$ ) и подвижность ( $\mu$ ) носителей заряда, теплоемкость ( $C_p$ ) и длина свободного пробега фононов ( $l_\phi$ ), которые непосредственно связаны с реальной структурой материала, а также рассмотрены перспективы достижения более высоких величин  $ZT$  для  $\text{GdS}_{1.5-y}$ .

Во второй части обзора рассмотрены основные используемые методы повышения ТЭ добротности  $ZT$  материала путем увеличения его фактора мощности, а также уменьшения общего коэффициента теплопроводности ( $\kappa_{\text{общ}}$ ). Продемонстрирована возможность использования материалов на основе полуторных сульфидов РЗЭ ( $\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}$ ) $_3$ - $n\text{S}_4$ , а также несоразмерных слоистых соединений ( $\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}$ ) $_z$ ( $\text{NbS}_2$ ) $_m$  для создания эффективных высокотемпературных ТЭ устройств.

В третьей части приводится обзор методов синтеза  $\gamma$ - $\text{LnS}_{1.5-y}$ , твердых растворов на их основе, а также несоразмерных слоистых соединений, и дана характеристика некоторых физико-химических свойств. Известно, 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. В обзоре литературы приведено сравнение методов синтеза, и обоснован выбор наиболее оптимальных методик золь-гель синтеза твердых растворов оксидов РЗЭ и твердофазного сульфидирования до высокооднородных сульфидов  $\gamma$ -( $\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}$ ) $\text{S}_{1.5-y}$ .

На основании анализа литературных данных сделаны выводы

об актуальности темы данного диссертационного исследования, выбраны основные объекты, и сформулированы задачи исследований.

**Вторая глава** содержит описание методик получения высокооднородных на молекулярном уровне по распределению катионов  $Gd^{3+}$  и  $Dy^{3+}$  твердых растворов оксидов РЗЭ, твердофазного сульфидирования оксидов газообразными продуктами разложения роданида аммония для получения твердых растворов сульфидов составов  $\gamma-(Gd_xDy_{1-x})S_{1.5-y}$ , а также несоответствующих слоистых соединений  $(Gd_xDy_{1-x}S)_z(NbS_2)_m$  с последующим спеканием синтезированных порошков методом горячего прессования в вакууме. Также приводится описание применяемых методик физико-химической характеристики: химический (атомно-абсорбционный) и энергодисперсионный (ЭДА) анализы на элементный и примесный составы, газохроматографическое определение отклонения состава от стехиометрического, РФА, SEM- и HRTEM-микроскопии, 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.

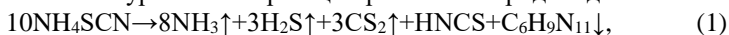
В **третьей главе** представлено описание результатов экспериментов и их обсуждение.

### **3.1. Анализ фазовых превращений в системах Ln–O–S и определение оптимальных режимов формирования твердых растворов на базе Ln(1)Ln(2)S<sub>1.5-y</sub>**

Одной из основных задач исследования являлось получение высокооднородных материалов с оптимальными химическим и фазовым составом. Для решения такой задачи изучалась кинетика образования индивидуальных полупрозрачных сульфидов La, Gd, Dy, Y сульфидированием порошков соответствующих оксидов газообразными продуктами разложения роданида аммония (смесь  $H_2S/CS_2$ ) и на основании этого определены оптимальные режимы сульфидирования исходных реагентов: температуры и времена процессов формирования однофазных индивидуальных полупрозрачных сульфидов  $\alpha-Ln_2S_3$ . Формирование однородных (гомогенных) твердых растворов Ln(1)Ln(2)S<sub>1.5-y</sub> предопределяется равными скоростями сульфидирования оксидов каждого РЗЭ.

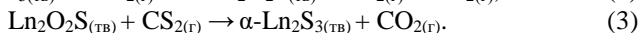
*Кинетика топомимических реакций сульфидирования оксидов Gd, Dy.*

В соответствии с уравнением реакции разложения роданида аммония:

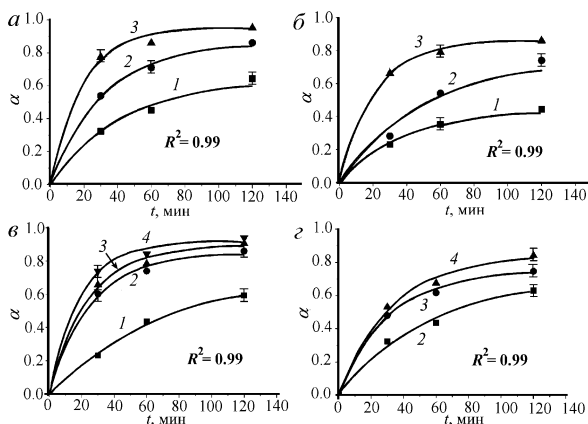


с учетом скорости потока аргона 7 л/ч парциальные давления сульфидирующих реагентов ( $H_2S$  и  $CS_2$ ) составляют 160 мм рт. ст. Условия в газовой фазе являлись стационарными в течение всего процесса сульфидирования.

Установлено, что при сульфидировании оксидов Gd и Dy на первой стадии процесса зарождаются фазы оксосульфидов (уравнение (2)), и в дальнейшем, начиная от поверхностного слоя частицы, из  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{S}$  образуются полуторные сульфиды (уравнение (3)):



Сопоставление интенсивностей наибольших рефлексов рентгеновских дифрактограмм позволило определить изменения степеней превращения продуктов во времени и построить кинетические зависимости образования фаз  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$  и  $\text{Gd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  (рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость степени превращения фаз  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  (а),  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  (б),  $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$  (в),  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  (з) от времени процесса сульфидирования  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  при различных температурах (°C): 1 – 600, 2 – 800, 3 – 900, 4 – 950.

Дифрактограммы полученных образцов были обработаны с помощью методов внутреннего стандарта и корундовых чисел. Погрешность фазового состава по результатам дифрактометрии не превышала 1%. В результате аппроксимации экспериментальных точек по 6 различным диффузионным моделям топохимических реакций, установлено, что по модели Яндера  $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = k \cdot t$  получены наибольшие величины коэффициентов регрессии для всех найденных зависимостей степеней превращения  $f(\alpha)$  от времени  $t$  процесса ( $R^2 = 0.99$ ). Экспериментальные зависимости в координатах  $(f(\alpha)-t)$  по модели Яндера позволили вычислить константы скоростей реакций ( $k$ ) образования  $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$  и  $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$  для ряда температур (точки на рис. 2), например для  $T = 900^\circ\text{C}$ :  $(4.29 \pm 0.30) \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$  и  $(2.05 \pm 0.11) \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ , соответственно. По полученным значениям  $k$  с использованием уравнения Аррениуса, построены зависимости  $(\ln k - 1000/T)$ , и рассчитаны кажущиеся энергии активации ( $\text{Gd}_2\text{S}_3$ :  $56.51 \pm 3.23 \text{ кДж/моль}$

и  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ :  $70.14 \pm 3.64$  кДж/моль), а также определены значения предэкспонента реакций ( $\text{Gd}_2\text{S}_3$ :  $(122.77 \pm 2.39) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$  и  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ :  $(148.75 \pm 5.21) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ ).

Анализ изменения констант реакций образования фаз. Для определения оптимальных температур и времен проведения процессов сульфидирования построены функциональные зависимости  $k = f(T)$  (рис. 2), которые аппроксимируются полиномами второго порядка с показателем  $R^2 > 0.99$ .

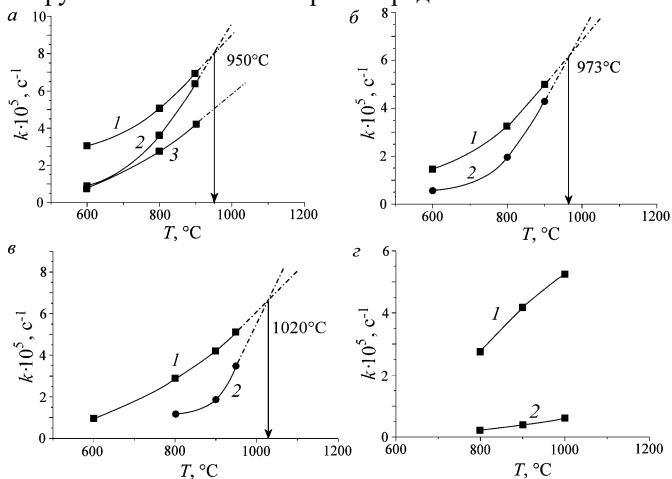


Рис. 2. Диаграммы изменения констант скоростей реакций образования фаз от температуры проведения процесса сульфидирования в системах:

$\text{La-O-S}$ : 1 –  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$ , 2 –  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ , 3 –  $\text{La}_2\text{S}_3$  (а);  $\text{Gd-O-S}$ : 1 –  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ , 2 –  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  (б);  
 $\text{Dy-O-S}$ : 1 –  $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ , 2 –  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  (в);  $\text{Y-O-S}$ : 1 –  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ , 2 –  $\text{Y}_2\text{S}_3$  (г).

Для систем  $\text{La-O-S}$  и  $\text{Y-O-S}$  кинетика фазообразования иная. Экстраполированием функциональных зависимостей в область высоких температур найдены точки пересечения кривых, и рассчитаны оптимальные температуры решением системы двух аппроксимирующих полиномов при условии  $k_{\text{Gd}} = k_{\text{Dy}}$ . С использованием уравнения Яндера при условии  $\alpha_i = 1$  определены оптимальные условия получения конкретной фазы. Например, для системы  $\text{Gd-O-S}$ , фаза  $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$  образуется при сульфидировании оксида Gd в течение  $t = 4.5$  ч при  $T \geq 973^\circ\text{C}$ , а в системе  $\text{Dy-O-S}$ , фаза  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  при  $t = 5$  ч и  $T \geq 1020^\circ\text{C}$ .

Таким образом, константы скоростей реакций образования  $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$  и  $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$  достаточно близки при практически одинаковых температурах, что предопределяет образование высокооднородных по распределению ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  по объему образцов твердых растворов  $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.5-y}$ . В свою очередь, это позволит предотвратить образование областей с различными химическим и структурным составами и, следовательно, исключить шунтирование областей с оптимальными ТЭ характеристиками  $S$ ,  $\rho$  и  $\kappa_{\text{общ}}$ .

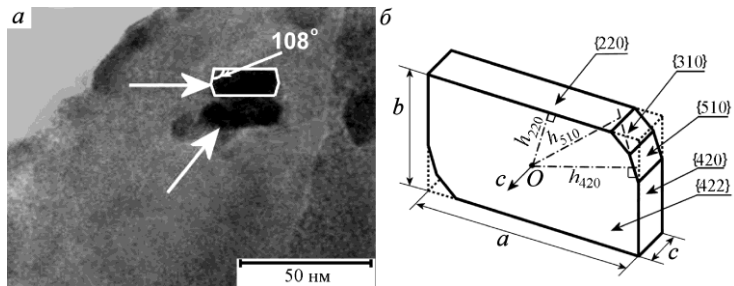
### 3.2. Нестехиометрические сульфиды $\gamma$ -GdS<sub>1.5-y</sub>

Полуторные сульфиды  $\gamma$ -GdS<sub>1.479±0.007</sub> (I) и  $\gamma$ -GdS<sub>1.498±0.008</sub> (II) получены отжигом  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при  $T = 1473\text{K}$  в течение 2-4 ч. Затем методом горячего прессования получены таблетки соответствующей керамики.

В настоящей работе исследовали керамические образцы, которые имеют развитую систему смежных кристаллитов с полукогерентными границами. Эти границы содержат сеть дислокаций, которые вызывают значительные деформационные напряжения в кристаллической решетке. Соответствующие деформационные центры являются областями рассеяния фононов. Представлялось необходимым установить концентрацию таких центров, сравнить её с концентрацией структурно-равновесных вакансий и оценить влияние обоих дефектов на теплофизические свойства: теплоемкость, температуропроводность и теплопроводность материалов  $\gamma$ -GdS<sub>1.5-y</sub>.

*Рентгенофазовый анализ и микроструктура образцов.* Фазовый состав образцов  $\gamma$ -GdS<sub>1.479±0.007</sub> (I) и  $\gamma$ -GdS<sub>1.498±0.008</sub> (II) был подтвержден РФА. По дифрактограммам вычислены величины областей когерентного рассеяния (ОКР<sub>экс</sub>) по направлениям  $hkl$  согласно модели Дебая–Шеррера, и проведена оценка вклада деформационных напряжений  $\varepsilon$ . Найденные за вычетом  $\varepsilon$  величины геометрических размеров кристаллитов (ОКР<sub>гео</sub>) по направлениям  $hkl$  указывают на их анизотропную форму, что подтверждено просвечивающей микроскопией высокого разрешения (рис. 3а).

*Микроструктура и дефекты.* Для оценки числа деформационных центров провели построение модельной средней формы кристаллитов по данным ОКР<sub>гео</sub> (рис. 3б). Далее по размерам кристаллитов рассчитали удельные площади границ кристаллитов на 1 см<sup>3</sup> образца для образцов (I) и (II).



**Рис. 3.** Морфология кристаллитов по результатам HRTEM микроскопии – (а) и средняя призматическая форма кристаллитов керамических образцов (I) и (II) – (б).

SEM микроскопия показала наличие пор в образце (I) и микровключений в образце (II) при очень низкой концентрации пор. Различие микроструктуры образцов связано с разной температурой их спекания в вакууме:

образец (I) прессовали при 1273К, а образец (II) – при 1223К в течение двух часов.

Удельные площади границ пор и включений на 1 см<sup>3</sup> образцов составляют 8.4 для образца (I) и 5.7 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup> для образца (II), а удельные площади границ кристаллитов, согласно их размерам, на 5 порядков больше:  $S_{кр} = 10.2 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup> для образца (I) и  $6.02 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup> для образца (II). Таким образом, вклад границ кристаллитов в деформирование решетки несоизмеримо больше, чем вклад границ пор и включений. Числа  $N_C$  были определены по выражению  $N_C = 2 \cdot 10^{15} S_{кр}$ , где числовой коэффициент равен числу узлов решетки, приходящихся на 1 см<sup>2</sup> при 5 слоях деформации с каждой стороны границы кристаллитов. При переходе от состава  $\gamma$ -GdS<sub>1.479</sub> (I) к составу  $\gamma$ -GdS<sub>1.498</sub> (II) изменяются количества структурно-равновесных вакансий ( $N_V$ ), в соответствии с вариацией катионной подрешетки и деформационных центров ( $N_C$ ), величины которых представлены в табл. 1. Там же приведены концентрации деформационных центров  $N_{C,\varepsilon}$ , оцененных по величинам  $\varepsilon$  согласно модели Холла-Вильямсона. Как видно, величины  $N_V \ll N_C \cong N_{C,\varepsilon} / 2$ , причем  $N_{C(I)} > N_{C(II)}$ .

Т а б л и ц а 1

**Удельные количества структурно-равновесных вакансий  $N_V$  и деформационных центров  $N_C, N_{C,\varepsilon}$**

Образец	$N_V \cdot 10^{21}, \text{см}^{-3}$	$N_C \cdot 10^{21}, \text{см}^{-3}$	$(N_V + N_C) \cdot 10^{21}, \text{см}^{-3}$	$N_{C,\varepsilon} \cdot 10^{21}, \text{см}^{-1}$
$\gamma$ -GdS <sub>1.479</sub>	0.2	2.0	2.2	4.0
$\gamma$ -GdS <sub>1.498</sub>	0.3	1.2	1.5	3.5

*Теплоемкость и ее связь с реальной структурой материала.* Соотношения концентраций структурно-равновесных вакансий  $N_V$  образцов (I) и (II) и их теплоемкостей (например, при  $T = 773\text{К}$ ,  $C_p = 0.35 \pm 0.01$  Дж/г·К для образца (I) и  $C_p = 0.31 \pm 0.01$  Дж/г·К для образца (II)) указывают на противоречие известной закономерности увеличения теплоемкости веществ с увеличением концентрации дефектов. С другой стороны, соотношение величин деформационных центров  $N_{C(I)} > N_{C(II)}$  согласуется с изменением соответствующих теплоемкостей. Таким образом, концентрация центров деформации в большей степени влияет на величину теплоемкости, чем концентрация структурно-равновесных вакансий в решетке  $\gamma$ -GdS<sub>1.5-γ</sub>.

*Температуропроводность и теплопроводность сульфидов  $\gamma$ -GdS<sub>1.5-γ</sub>.* Используя экспериментальные результаты измерений величин температуропроводности  $\chi_T$ , плотности керамики  $\rho_{кер}$  и теплоемкости  $C_p$ , по выраже-

нию  $\kappa_{\text{общ}} = \chi_T \cdot C_p \cdot \rho_{\text{кер}}$  вычислены температурные зависимости общей теплопроводности (рис. 4).

Теплопроводность керамики  $\gamma\text{-GdS}_{1.5-y}$  для состава  $1.5-y = 1.479$  достигает величины  $0.74 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  при  $T = 773\text{К}$ , что существенно ниже, чем для известных монокристаллов. Величины удельных сопротивлений образцов позволили оценить электронную составляющую  $\kappa_{\text{эл}} = 15\%$  от  $\kappa_{\text{общ}}$ , и, таким образом, общая теплопроводность поликристаллических образцов практически равна решеточной ( $\kappa_{\text{реш}}$ ).

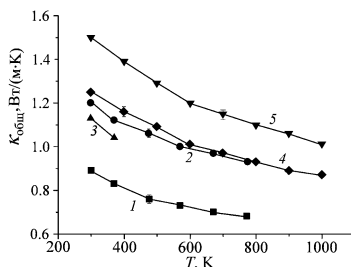
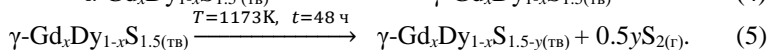
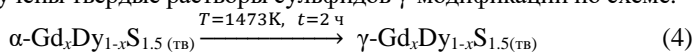


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности полупроводников гадолиния: 1 – образец (I), 2 – образец (II); монокристаллы: 3 –  $\text{GdS}_{1.479}$ , 4 –  $\text{GdS}_{1.487}$  и  $\text{GdS}_{1.495}$ .

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

Введение ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в сульфид гадолиния должно создать дополнительные нарушения ближнего порядка решетки и тем самым увеличить рассеивание фононов и уменьшить теплопроводность без кардинального изменения электрон-транспортных свойств. В представленной работе синтезированы соединения составов  $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$  при  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  с фиксированным отклонением от стехиометрии ( $y = 0.01$ ). В этой области концентраций для  $x = 0.2$  ранее была отмечена аномально низкая теплопроводность при 298 и 373К. С помощью золь-гель метода осаждения гидроксидов РЗЭ и последующего их отжига были получены серии образцов твердых растворов оксидов для их дальнейшего сульфидирования при оптимальной температуре 1273К и времени синтеза 6–8 ч до образования твердых растворов  $\alpha\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.5}$ . В результате последующего отжига и компактирования получены твердые растворы сульфидов  $\gamma$ -модификации по схеме:



Энергодисперсионный анализ шлифов спеченной керамики подтвердил высокооднородное распределение атомов Gd, Dy и S. (рис. 5).

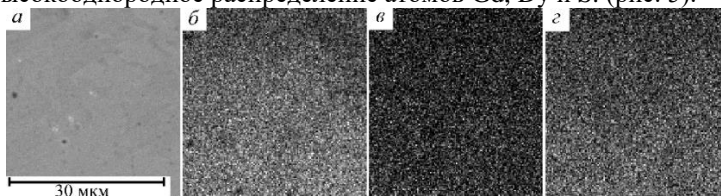
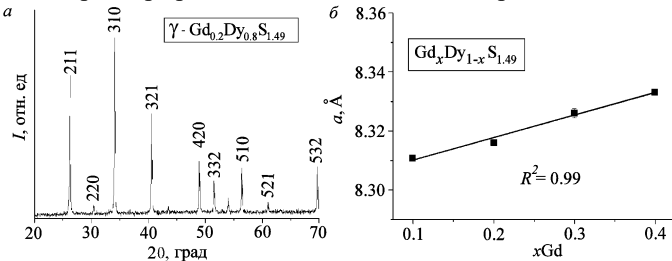


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение шлифа (a) и распределение элементов: S (б), Gd (в) и Dy (г) по шлифу керамики состава  $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$ .

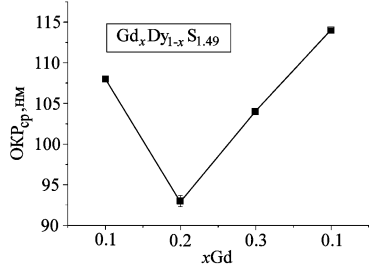
*РФА твердых растворов.* Типичная дифрактограмма образцов и изменение параметра решетки ( $a$ ) от состава  $x\text{Gd}$  представлены на рис. 6.



**Рис. 6.** РФА прессованной керамики  $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$  (а) и рассчитанные параметры элементарной ячейки исследуемых твердых растворов сульфидов Gd и Dy (б).

Линейная аппроксимация изменения параметра решетки ( $a$ ) с  $R^2 = 0.99$  подтверждает образование твердых растворов в исследуемой области составов. Изменение средних величин ОКР<sub>ср</sub> от вариации состава  $x\text{Gd}$  представлены на рис. 7.

Обнаруженная немонотонность зависимости  $\text{ОКР}_{\text{ср}} = f(x)$  с минимумом при  $x = 0.2$  характеризует изменение удельной площади поверхности границ кристаллитов и, следовательно, концентрации деформационных центров  $N_C$  с максимумом при этом значении  $x$ .



**Рис. 7.** Рассчитанные средние величины области когерентного рассеяния (ОКР<sub>ср</sub>) исследуемых твердых растворов сульфидов Gd и Dy.

*КРС-спектроскопия твердых растворов.* Анализ отношений интенсивностей колебательных мод КРС-спектров продемонстрировал, что в результате замещения ионов  $\text{Dy}^{3+}$  ионами  $\text{Gd}^{3+}$  происходит перестройка ближнего порядка кристаллической решетки. Установлено, что полученные изменения интенсивностей характеристических полос КРС-спектров коррелируют с вариациями ОКР<sub>ср</sub> и, следовательно, непосредственно связаны с изменением концентрации центров  $N_C$  на границах раздела кристаллитов.

*Магнитные свойства твердых растворов.* Установленное значение магнитного момента на ион  $\text{Gd}^{3+}$  в исследуемых твердых растворах  $7.94 \pm 0.14$  МБ совпадает с этим показателем для свободного иона. Для  $\text{Dy}^{3+}$  экспериментальное значение  $10.79 \pm 0.04$  МБ постоянно, но немного выше, чем для свободного иона 10.65 МБ. Это, вероятно, связано с искажением кристаллического поля в окружении иона  $\text{Dy}^{3+}$  и постоянством концентрации структурно-равновесных вакансий.



Термоэлектрические свойства твердых растворов в области температур 300-770К. Установлено, что с увеличением температуры монотонно изменяются ТЭ параметры:  $S$  и  $\kappa_{\text{общ}}$  уменьшаются, а  $\rho$  возрастает. При этом добротность  $ZT$  увеличивается. На рис. 8 представлены зависимости исследуемых ТЭ параметров от состава твердого раствора.

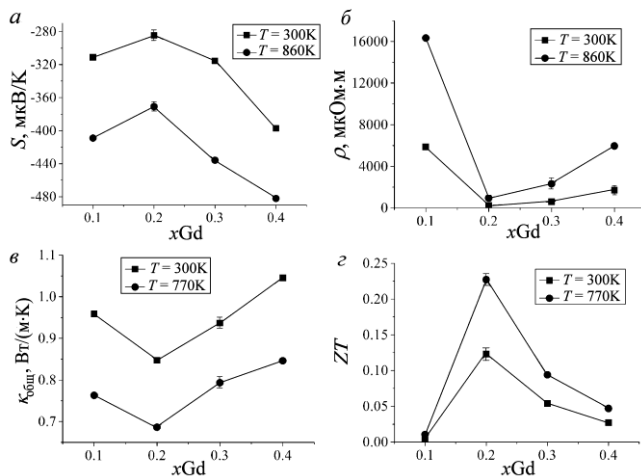
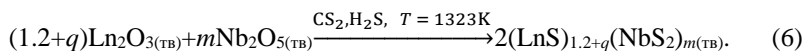


Рис. 8. Зависимости термоэлектрических параметров и добротности  $ZT$  от состава твердого раствора  $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$ .

Полученные экспериментальные зависимости изменяются немонотонно с резким изменением величин ТЭ параметров ( $\kappa_{\text{общ}}$  и  $\rho$ ) для состава  $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$  (аномалии сохраняются и при 770К). Аномальные изменения термоэлектрических параметров коррелируют с изменением дефектности решетки, что вызвано изменением микроструктуры и деформациями решетки керамики при  $x\text{Gd} = 0.2$ . Для соединения  $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.49}$  достигнуты при 770К: минимальное значение коэффициента теплопроводности  $0.68 \pm 0.03$  Вт/м·К, что меньше чем аналогичный показатель для известного соединения  $\text{GdS}_{1.487}$  ( $0.74 \pm 0.04$  Вт/м·К); наименьшие величины удельного сопротивления; повышенный коэффициент Зеебека. Термоэлектрическая добротность при  $T = 770\text{K}$  достигает величины 0.23 при  $x\text{Gd} = 0.2$ , что на 60% выше соответствующих значений для других составов твердого раствора. Термоэлектрическая добротность  $ZT$  может быть увеличена для соединения  $\gamma\text{-Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{S}_{1.5-y}$  за счет уменьшения концентрации структурно-равновесных катионных вакансий до состава  $y = 0.022$ . Кроме того, для повышения параметра  $ZT$  имеет смысл использовать РЗЭ с большей разницей радиусов ионов, а также проводить легирование твердых растворов элементами, повышающими электропроводность материала.

### 3.4. Несоразмерные слоистые соединения $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$

Впервые синтезированы соединения составов  $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0$ ;  $m = 1, 2$ ;  $z = 1.2 + q$ ,  $q = 0.000\text{--}0.022$ ), где в подсистему моносulfида РЗЭ  $[\text{LnS}]$  вводятся два редкоземельных элемента с различными радиусами ионов для создания нарушений ближнего порядка решетки и, следовательно, для увеличения числа центров рассеяния фононов, что позволит снизить теплопроводность материала. Соединения получали сульфидированием смеси оксидов Ln и Nb с последующим отжигом в запаянной ампуле в вакууме по схеме:



*Рентгенофазовый анализ.* Идентификация результатов РФА проведена с помощью симуляции теоретических дифрактограмм по известным из литературы параметрам решеток и векторам модуляции соединений  $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$  и  $(\text{DyS})_{1.220}\text{NbS}_2$  в программном обеспечении JANA 2006. Установлено, что экспериментальные дифрактограммы соответствуют теоретически рассчитанным. Полнопрофильный анализ экспериментальных данных РФА требует уточнения порошковых данных, однако это выходит за рамки представленной диссертации.

*КРС-спектроскопия соединений с различным составом.* Полученные КРС-спектры позволили охарактеризовать ближний порядок и локальное окружение ионов Gd и Nb. Установлено, что происходит изменение фононных спектров соединений в зависимости от состава твердого раствора  $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})$ . Наблюдаемая мода  $E$  при  $351\text{ см}^{-1}$  (связь Nb-S) характерна для аналогичных соединений. Смещение максимума полосы  $A_{1g}$  ( $351\text{--}358\text{ см}^{-1}$ ) указывает на значительные нарушения локальной симметрии решетки между слоями  $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$  и  $[\text{NbS}_2]$ . Замещение ионов  $\text{Dy}^{3+}$  ионами  $\text{Gd}^{3+}$  приводит к уменьшению интенсивности мод  $195\text{--}197\text{ см}^{-1}$ , что может быть объяснено изменениями локальной симметрии сферы окружения катионов Ln и увеличением плотности фононных состояний.

*EXAFS-спектроскопия соединений различного состава.* При моделировании спектров Gd и Dy была выполнена оптимальная подгонка, в основном включающая только первую сферу окружения, состоящую из атомов серы (таблица 2) (для соединения  $(\text{GdS})_{1.200}\text{NbS}_2$  сделаны оптимальные подгонки для второй и третьей сфер). В образце  $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$  обнаружено два координационных числа и два межатомных расстояния, т. е. сфера окружения Gd деформирована. Расстояния  $R_1$  и координационные числа  $\text{KЧ}_1$  соответствуют слою LnS,  $R_2$  и  $\text{KЧ}_2$  характеризуют связь между Gd и S слоя  $\text{NbS}_2$ .

**Моделирование экспериментальных EXAFS-спектров GdL<sub>3</sub>  
(первая сфера окружения)**

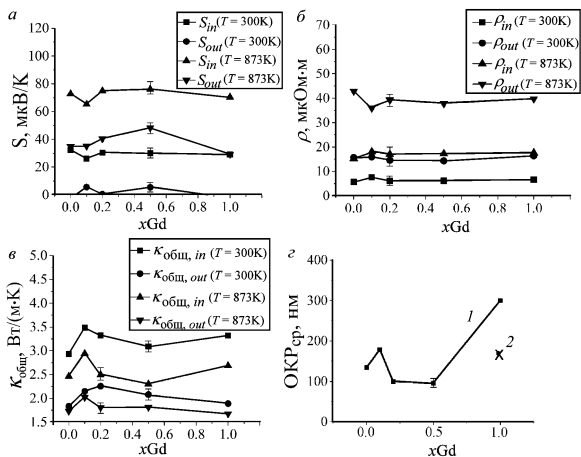
Сфера окружения	(GdS) <sub>1.200</sub> NbS <sub>2</sub>			(Gd <sub>0.5</sub> Dy <sub>0.5</sub> S) <sub>1.210</sub> NbS <sub>2</sub>		
	КЧ	R, Å	2σ <sup>2</sup> , Å <sup>2</sup>	КЧ <sub>1</sub> , КЧ <sub>2</sub>	R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , Å	2σ <sup>2</sup> , Å <sup>2</sup>
S	6.5(3)	2.802(4)	0.021(1)	4.9(7) 2.0(4)	2.82(1) 2.67(2)	0.021(1)
<i>Fit</i>	0.9	1.7	1.0	0.9	1.7	1.0

Для соединения (GdS)<sub>1.200</sub>NbS<sub>2</sub> установлено, что расстояние от атома гадолиния до атома серы в слое [LnS] совпадает с расстоянием от атома Gd до S слоя [NbS<sub>2</sub>] (2.802 Å). Близкие значения получены и для спектра DyL<sub>2</sub>. Обнаружено, что образование раствора (Gd<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>S) 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 Gd<sup>3+</sup> и Dy<sup>3+</sup> от 6.5(3) до (4.9(7) + 2.0(4)). Это приводит к нарушению ближнего порядка в слое [Gd<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>S], ответственного за рассеяние фононов.

*Исследование магнитных свойств соединений (Gd<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>S)<sub>z</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>m</sub>.* Замещение ионов Dy<sup>3+</sup> ионами Gd<sup>3+</sup> приводит к уменьшению магнитного момента μ<sub>эфф</sub> на молекулу, но μ<sub>Gd</sub> на ион Gd<sup>3+</sup> остается постоянным (7.96 ± 0.04 МБ) и равным этому показателю для свободного иона (7.94 МБ). Для Dy<sup>3+</sup> μ<sub>эфф</sub> на ион остается постоянным (10.72 ± 0.04 МБ), но выше, чем у свободного иона Dy<sup>3+</sup> (10.65 МБ), что может быть связано с влиянием нарушений симметрии кристаллического поля на магнитный момент иона Dy<sup>3+</sup>. Значительное изменение константы Вейса коррелирует с нарушением ближнего порядка в области составов x = 0.1–0.5 согласно данным ОКР (РФА), КРС-спектроскопии и EXAFS-спектроскопии.

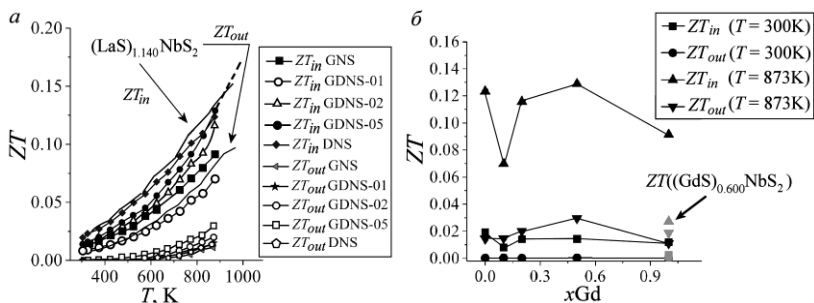
*Термоэлектрические свойства (Gd<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>S)<sub>z</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>m</sub> в области температур 300–873 К.* Анизотропия характеристик прессованных образцов связана с преимущественным расположением плоскости слоев несоразмерного слоистого соединения перпендикулярно оси давления.

Зависимости параметров S, ρ и κ<sub>общ</sub> от состава твердого раствора характеризуются аномалией для состава x = 0.1 (рис. 9а,б,в), что связано главным образом с понижением степени дефектности кристаллической решетки (рис. 9г). Степень кристалличности представлена средними значениями ОКР<sub>ср</sub> по всему набору рефлексов, полученных из дифрактограмм керамических образцов и обработанных по методу Шеррера.



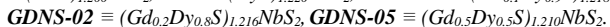
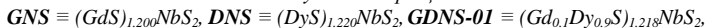
**Рис. 9.** Зависимости параметров  $S$ ,  $\rho$  и  $K_{обш}$  от состава твердого раствора ( $a, b, c$ ) и рассчитанные средние величины ОКР<sub>ср</sub> ( $z$ ). Индексы  $in$  и  $out$  относятся к измерениям параметров в плоскости, перпендикулярной направлению давления при прессовании керамических образцов и параллельно этому направлению, соответственно.

На рис. 10 представлены температурные зависимости параметра  $ZT$  исследуемых соединений ( $a$ ) и зависимости параметра  $ZT$  от состава твердого раствора  $x\text{Gd}$  ( $b$ ). Величины  $ZT_{in}$  намного выше значений  $ZT_{out}$ .



**Рис. 10.** Температурные зависимости параметра  $ZT$  исследуемых соединений ( $a$ ) и зависимости параметра  $ZT$  от состава твердого раствора  $x\text{Gd}$  ( $b$ ).

Используемые сокращения:



Зависимости  $ZT$ - $x$  зеркально-обратны изменениям функции ОКР<sub>ср</sub> =  $f(x)$ , характеризующей изменение наноструктуры образцов и нарушение ее дальнего и ближнего порядков. Наибольшее значение параметра  $ZT_{in} = 0.13$  получено по направлению плоскости слоев для

соединения  $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$ . На рис. 10а для сравнения приведена известная зависимость параметра  $ZT$  от температуры для соединения  $(\text{LaS})_{1.140}\text{NbS}_2$ . Значение  $ZT$  немного больше для соединения с La, чем для исследуемых в данной работе соединений, однако экстраполяция полученной экспериментальной зависимости для соединения  $(\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{S})_{1.210}\text{NbS}_2$  в область более высоких температур указывает на возможность достижения относительно более высоких значений  $ZT$ . Показано, что использование твердых растворов сульфидов РЗЭ в подсистеме  $[\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}]$  повышает эффективность несоизмерных слоистых соединений с точки зрения ТЭ свойств. Необходимо продолжить изучение подобных соединений с другими РЗЭ, имеющими большую разность ионных радиусов.

В *заключении* диссертационной работы кратко подведены итоги исследования, указано возможное дальнейшее развитие работы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Оптимизированы процессы синтеза однородных по распределению элементов твердых растворов  $\gamma\text{-(Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_{3-n}[\text{V}_{\text{Ln},n}]\text{S}_4$  со структурным типом  $\text{Th}_3\text{P}_4$  при  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  и  $1.0$ , а также слоистых соединений с несоизмерной структурой  $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$  при  $x = 0.0, 0.1, \dots, 0.5$ ;  $z = 1.2 + q$ ;  $q = 0.000\text{--}0.020$ ;  $m = 1, 2$ . 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  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $t = 8$  ч ( $800^\circ\text{C}$ ), фаза  $\text{Gd}_2\text{S}_3$ ,  $t = 4.5$  ч ( $\geq 973^\circ\text{C}$ ); – система Dy–O–S: фаза  $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $t = 9$  ч ( $800^\circ\text{C}$ ), фаза  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ ,  $t = 5$  ч ( $\geq 1020^\circ\text{C}$ );.

2. Установлено, что кинетические параметры сульфидирования оксидов Gd и Dy практически равны: константы скорости образования полуторных сульфидов  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  и  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  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  $56.51 \pm 3.23$  кДж/моль и  $70.14 \pm 3.64$  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  $\text{GdS}_{1.5-y}$  с концентрацией  $N_V = 0.2 - 0.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$

и деформационные центры, связанные с микроструктурой поликристаллических образцов с концентрацией  $N_C = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , 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  $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$ , 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  $\text{GdS}_{1.487}$  ( $0.74 \pm 0.04 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ). 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 моносulfидов в слоистых соединениях с несоразмерной структурой  $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_z(\text{NbS}_2)_m$  при  $x = 0.0, 0.1, \dots, 0.5$ ;  $z = 1.2 + q$ ;  $q = 0.000\text{--}0.020$ ;  $m = 1, 2$ . 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 моносulfидов  $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})$  увеличивает термоэлектрическую добротность  $ZT$  до 0.13 при  $T = 873\text{К}$  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.

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. 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.
2. 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.
3. Сотников А.В., Баковец В.В. Кинетика сульфидирования оксида лантана в парах роданида аммония // Неорг. материалы. – 2014. – Т. 50, № 12. – С. 1-5.

4. Сотников А.В., Баковец В.В., Агажанов А.Ш., Станкус С.В., Пищур Д.П., Соколов В.В. Влияние морфологических дефектов на теплофизические свойства  $\gamma$ -Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> // Физика тверд. тела. – 2018. – Т. 60, № 3. – С. 482-489.
5. 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  $\gamma$ -Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ceramics based on real structure // J. Am. Ceram. Soc. – 2018. – V. 101. – N. 10. – P. 4773-4782.
6. Сотников А.В., Баковец В.В. Твердые растворы на основе сульфидов РЗЭ (Gd, Dy): получение, характеристика и термоэлектрические свойства // II Всероссийская конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов». Новосибирск. 2015. С. 142.
7. 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». Akiu. Sendai. Japan. 2016. P. 66.
8. 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: полупроводник сульфид Gd // XI семинар СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». Екатеринбург. 2016. С. 285.
9. Сотников А.В., Баковец В.В., Наумов Н.Г., Филатова И.Ю. Микроструктура и термоэлектрические свойства несоизмерных слоистых соединений (Gd<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>S)<sub>1,2</sub>NbS<sub>2</sub>. // 12-й Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» Санкт-Петербург. 2018. С. 108.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Баковцу Владимиру Викторовичу за всестороннюю помощь и поддержку в ходе выполнения работы. Также автор выражает большую благодарность д.х.н. Наумову Н.Г., д.х.н. Васильевой И.Г., Филатовой И.Ю. и всему коллективу лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ. Отдельно автор хочет поблагодарить Охта М., Джуд П., Айхара М. и Ямамото А. за обучение в научно-исследовательском центре AIST (Япония), помощь в исследовании высокотемпературных термоэлектрических свойств и обсуждение полученных результатов. Автор благодарит центр коллективного пользования ИИХ СО РАН, а также к.х.н. Агажанова А.Ш. (ИТФ СО РАН), д.ф.-м.н. Станкуса С.В. (ИТФ СО РАН) и к.х.н. Зайковского В.И. (ИК СО РАН) за обсуждение полученных результатов.

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**

Изд. лиц. ИД № ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 07.12.2018г.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 283

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090