

УДК 538.911

ПРОГРЕСС В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. А. А. Иванов^{1,*}, Е. П. Каплар¹, Ю. П. Прилепо¹, В. В. Муравьев¹, В. С. Устинов¹¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: ivanov_aal@nrcki.ru

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

Рассмотрены различные классы химических соединений, которые относятся к перспективным термоэлектрическим материалам с высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую. Описаны стратегии повышения термоэлектрической добротности и примеры их применения. Проведена оценка прогресса исследований таких соединений, как SnX ($X = \text{S, Se, Te}$), AgSbTe_2 , $\text{M}_{3-x}\text{Te}_4$ ($M = \text{La, Nd, Pr}$), Mg_3Sb_2 , Mg_2X ($X = \text{Si, Ge, Sn}$), MgAgSb . Определен вклад использования информационных технологий в развитие термоэлектрического материаловедения.

DOI: 10.1134/S1992722321030067

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Развитие термоэлектрического материаловедения
 2. Халькогениды
 - 2.1. SnX ($X = \text{S, Se, Te}$)
 - 2.2. AgSbTe_2
 - 2.3. $\text{M}_{3-x}\text{Te}_4$ ($M = \text{La, Nd, Pr}$)
 3. Скуттерудиты
 4. Фазы Цинтля
 - 4.1. Mg_3Sb_2
 - 4.2. Mg_2X ($X = \text{Si, Ge, Sn}$)
 5. Половинные сплавы Гейслера
 - 5.1. MgAgSb
 6. Информационные технологии в материаловедении
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

С начала XXI века в связи с истощением ископаемых энергоресурсов из года в год растут инвестиции в отрасль альтернативных источников энергии и различные энергосберегающие технологии. По данным информационного агентства Bloomberg с 2004 по 2019 г. мировые объемы инвестиций выросли с 40 до 270 млрд. долларов. Основными объектами капиталовложений являются солнечная энергетика и ветряные генераторы. Резко возрос интерес и к исследованиям и разработкам в области термоэлектрического преоб-

ращения энергии. Такие фонды и организации, как DARPA, DOE и NSF (США), NSFC и MOST (КНР), NEDO (Япония), FP7 (Евросоюз), вкладывают десятки миллионов долларов США в инновационные разработки. Сравнить объемы исследований альтернативных источников энергии за последние годы можно на рис. 1.

Термоэлектрические (ТЭ) преобразователи являются устройствами, которые обеспечивают прямое преобразование тепловой энергии в электрическую за счет эффекта Зеебека, а также позволяют проводить отвод тепла при пропускании через них электрического тока за счет эффекта Пельтье. Принципиальными достоинствами таких приборов являются надежность, отсутствие движущихся частей, долговечность, простота управления, произвольная ориентация в пространстве и отсутствие вредных выбросов в окружающую среду. ТЭ-холодильники, которые часто называют тепловыми насосами, а также приборы для регистрации температуры (термопары) к настоящему времени получили наибольшее применение как в промышленности, так и в быту.

Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) способны вырабатывать постоянный ток мощностью вплоть до сотен ватт, что идеально подходит для большинства современных электроприборов. Несмотря на это, ТЭГ не получили широкого применения и заняли очень узкую, уникальную нишу как основные или вспомогательные источники питания для автономных устройств, обслуживание которых затруднено или невозможно. Например, для обеспечения электроэнергией



Рис. 1. Динамика публикаций исследований в различных областях альтернативной энергетики по годам по данным Scopus.

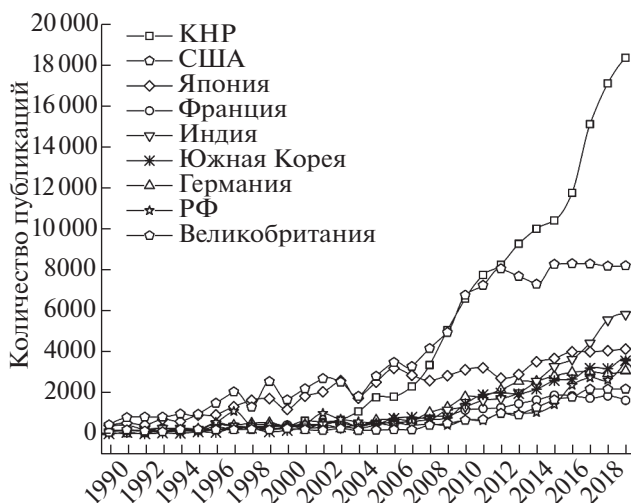


Рис. 2. Динамика публикаций исследований в области термоэлектричества ежегодно в разных странах по данным Scopus.

бортовой аппаратуры космических аппаратов, предназначенных для исследования дальнего космоса. Причиной этого является низкий КПД, который у коммерчески доступных преобразователей не превышает 5–8%. Соответственно основной целью большинства современных исследовательских программ является существенное увеличение этого параметра, что позволило бы использовать ТЭГ для получения дополнительной энергии от преобразования бросового тепла, которое сбрасывается в атмосферу в промышленности или транспортных средствах. Данный вопрос особенно актуален в индустриально развитом Китае, отчего в последние годы количество разработок в этом направлении существенно возросло (рис. 2).

Максимальное значение КПД η термоэлектрических генераторов определяется по формуле

$$\eta = \frac{T_r - T_x}{T_r} \left[\frac{\sqrt{1 + \bar{z}T_{cp}} - 1}{\sqrt{1 + \bar{z}T_{cp}} + T_x/T_r} \right], \quad (1)$$

где $\frac{T_r - T_x}{T_r}$ – КПД классического цикла Карно идеальной тепловой машины, работающей в интервале температур T_r (горячий спай) и T_x (холодный спай), а \bar{z} – среднеинтегральная термоэлектрическая добротность полупроводникового материала.

Согласно уравнению (1) для получения высоких значений η необходим широкий рабочий диапазон температур ТЭГ и материал, обладающий как можно более высоким значением сред-

неинтегральной добротности \bar{z} , которая определяется по формуле

$$\bar{z} = \frac{\int_{T_x}^{T_r} Z(T)dt}{T_r - T_x}, \quad (2)$$

где Z – добротность термоэлектрического материала (ТЭМ):

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}, \quad (3)$$

где α – коэффициент Зеебека (термоэдс), σ – удельная электропроводность, κ – полная теплопроводность материала.

Из выражений (2) и (3) следует, что высокоэффективный термоэлектрик должен иметь высокую электропроводность и термоэдс, но при этом обладать как можно более низкой теплопроводностью в заданном интервале температур. Создание такого материала является весьма непростой задачей, поскольку данные характеристики взаимосвязаны между собой через концентрацию носителей заряда. Оптимизация этого соотношения с целью повышения добротности является ключевой задачей ТЭ-материаловедения и в настоящее время решению этой проблемы посвящено большинство научных проектов. За последние полвека был разработан ряд эффективных стратегий повышения Z , а также открыты новые перспективные ТЭМ. К сожалению, значительный прогресс наблюдается только в рамках лабораторных исследований. Коммерчески доступные образцы ТЭМ на основе теллурида висмута обладают максимальной добротностью $Z \sim (2.8-3.2) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и остаются единственной альтернати-

вой в рабочем диапазоне температур до 300°C, который является наиболее перспективным для генерации энергии. Эффективность материалов для более высоких диапазонов температур, как правило, значительно ниже, однако на фоне развития альтернативной энергетики исследования среднетемпературных ТЭМ (300–600°C) приобрели интенсивный характер, поскольку их использование позволяет расширить области применения ТЭГ и повысить их КПД за счет увеличения рабочего диапазона температур. В настоящем обзоре представлены наиболее перспективные исследования в области поиска и разработки высокоэффективных неорганических термоэлектрических материалов последних лет.

1. РАЗВИТИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

ТЭ-преобразователи являются устройствами, в основе работы которых лежат взаимосвязанные между собой эффекты Зеебека, Пельтье и Томпсона, открытые в XIX веке. Сущность данных эффектов заключается в возникновении электрического потенциала при создании разности температур в цепи из двух разнородных проводников или, наоборот, возникновении разности температур на контактах проводников при пропускании тока в той же цепи. Таким образом было показано, что существует возможность прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Однако первые опыты проводились с металлами, чьи ТЭ-свойства крайне слабы, и вплоть до начала эры полупроводников единственным ТЭ-устройством, получившим широкое применение, была термопара – прибор для измерения температуры.

В начале 30-х годов XX века выдающийся советский ученый-физик А.Ф. Иоффе предсказал перспективность применения полупроводниковых материалов в электротехнике, где также указал возможность создания на их основе термоэлектрических генераторов с КПД больше 4% [1]. Уже во времена Великой Отечественной войны эта идея нашла воплощение в широко известном “партизанском котелке” – термогенераторе с КПД 1.5–2%, который питал портативные радиостанции за счет тепла костра и охлаждения кипящей водой. В послевоенные годы, возглавляя Ленинградский физико-технический институт, Иоффе разработал теорию энергетических применений полупроводниковых термоэлементов и сформулировал требования к материалам, необходимым для создания эффективных генераторных и охлаждающих устройств [2]. Параллельно академик закладывал основу теории твердых растворов, в то же время в мире активно развивалось полупроводниковое материаловедение, что в сово-

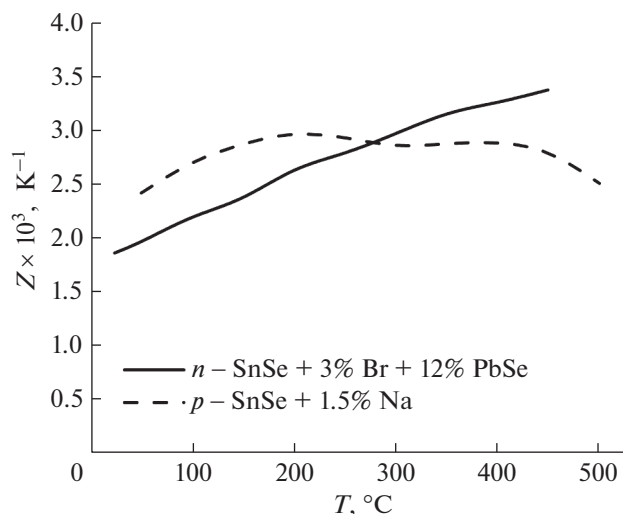


Рис. 3. Температурная зависимость термоэлектрической добротности легированного SnSe *n*- и *p*-типов проводимости [42, 43].

купности послужило мощным толчком к развитию ТЭ-отрасли.

В соответствии с уравнением добротности (2) первые стратегии повышения Z были направлены на поиск оптимальной концентрации носителей заряда, модификацию зонной структуры и снижение теплопроводности путем изменения химического состава полупроводниковых соединений с применением теории твердых растворов. Благодаря этому были открыты и оптимизированы многие ТЭМ, среди которых твердые растворы на основе Bi_2Te_3 , PbTe и сплавы SiGe , по сей день широко использующиеся в приборостроении. Тем не менее, несмотря на отсутствие теоретических ограничений на величину Z , вплоть до последних 15 лет не удавалось получить материал, чья добротность превышала $3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

В конце XX века исследования малоразмерных структур воплотились в идею создания объемных материалов с наноразмерными элементами в структуре. В [3, 4] показано, что наличие неоднородностей может одновременно снизить решеточную составляющую теплопроводности за счет рассеяния фононов на поверхностях раздела структурных элементов и увеличить электронные свойства за счет изменения электронной плотности состояний. Эти работы заложили основу направления исследований структур с пониженной размерностью, к которым относятся системы с квантовыми ямами, проволоками и точками, а также наноккомпозиты. Рекордный результат $Z = 8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 300 K удалось получить на пленке со структурой сверхрешеток $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ за счет сильного снижения решеточной составляющей теплопроводности до 0.22 Вт/м K^{-1} [5].

К сожалению, такие структуры неприменимы в генераторной технике ввиду наличия термодиффузионных процессов в условиях пропускания больших токов и высоких температурных градиентов, а сама технология является сложновоспроизводимой и дорогостоящей, из-за чего данные разработки не вышли за пределы лаборатории.

С практической точки зрения более перспективным оказалось создание объемных материалов с наноразмерными неоднородностями, которые играют роль потенциальных барьеров – нанокомпозитов. Было обнаружено, что даже неупорядоченное распределение нановключений может положительно влиять на добротность не только за счет снижения решеточной теплопроводности, но и за счет увеличения термоэдс, что объяснялось механизмом энергетической фильтрации носителей заряда [6, 7]. Так, в соединении $\text{AgPb}_{2x}\text{SbTe}_{2x+2}$, известном как LAST, легированном Ag и Sb, значение $Z = 2.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [8] при 527°C К было достигнуто за счет наличия нановключений, образующихся при выпадении второй фазы, обогащенной серебром и сурьмой. Стратегия применения наноструктурирования в настоящее время очень распространена, поскольку может быть воплощена посредством технологий порошковой металлургии, перспективных с точки зрения масштабирования и доступности. Основной проблемой разработки таких материалов для ТЭГ является их термостабильность. В большом перепаде температур тонкая наноструктура подвержена деградации под воздействием термических напряжений, диффузионных процессов и рекристаллизации, что неизбежно приводит к ухудшению свойств конечного устройства.

Параллельно с исследованиями по наноструктурированию развивалось направление, которое заключалось в поиске и разработке материалов с уникальной кристаллической структурой и электрофизическими свойствами. В 1995 г. была предложена концепция материала “фононное стекло–электронный кристалл” (PGEC, “phonon glass–electron crystal”) [9], который должен обладать теплопроводностью стекла и в то же время электропроводностью, свойственной монокристаллическим полупроводникам. Предлагалось использовать соединения со сложной структурой и элементарной ячейкой большого объема, куда можно внедрить атомы или даже молекулы, которые будут слабо связаны с основным каркасом кристаллической матрицы. При такой конфигурации подвижные элементы структуры (рэттлеры, от англ. *rattler* – погремушка) способны свободно колебаться и выполнять роль ангармоничных осцилляторов, увеличивающих рассеяние фононов, но не оказывать существенного влияния на электрофизические свойства материала,

определяемые кристаллической решеткой. Первым воплощением данной концепции стал новый класс ТЭМ – скуттерудиты [10], к которым относятся соединения на основе CoAs_3 , CoSb_3 , имеющие общую формулу MeX_3 . Затем начались активные исследования таких соединений, как клатраты, имеющих сложную структуру, образованную десятками или сотнями атомов, где гостевые атомы не являются внедренными, поскольку без них клатрат не может существовать. Позднее было показано, что данной концепции соответствуют различные интерметаллиды типа половинных сплавов Гейслера, фаз Цинтля, а также некоторые силициды [11–15]. За последние 20 лет открыто и разработано множество высокоэффективных термоэлектриков класса PGEC, а перспективность их применения в настоящее время рассматривается для создания радиоизотопных термоэлектрических генераторов (РИТЭГ) нового поколения в NASA [16]. Помимо конкурентных значений добротности перечисленные выше соединения выгодно отличаются от классических халькогенидов тем, что на их основе возможно создать материалы без токсичных и дорогостоящих элементов в составе (Pb, Te, Ge, Bi). Скуттерудиты и интерметаллиды представляют собой отличную альтернативу, которая удовлетворяет экологическим требованиям большинства стран, а их стоимость по сырью может быть в 5–10 раз меньше, чем у классических материалов [17].

В [18] исследовали селенид меди, чья высокотемпературная модификация $\beta\text{-Cu}_2 - x\text{Se}$ имела аномально низкую теплопроводность при высоких температурах и, как следствие, высокую добротность $Z = 1.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 727°C . Эксперимент показал, что с ростом температуры теплоемкость материала начинает снижаться как в жидкостях, т.е. происходит отклонение от закона Дюлонга–Пти. Это объяснялось исчезновением поперечных фононных мод в области низких частот, что приводило к дополнительному рассеянию и снижению решеточной теплопроводности. Таким образом, родилась концепция ТЭМ “фононная жидкость–электронный кристалл” (PLEC – “phonon liquid–electron crystal”).

Представленные стратегии и концепции повышения ТЭ-добротности в настоящее время активно используются для поиска, создания и разработки высокоэффективных ТЭМ для разных рабочих диапазонов температур. Рассмотрим наиболее интересные и перспективные исследования последних лет.

2. ХАЛЬКОГЕНИДЫ

Среди прочих классов соединений халькогениды наиболее широко представлены в термоэлектричестве. Так, твердые растворы на основе

теллуридов висмута и свинца стали одними из первых ТЭМ, получивших применение. К настоящему времени Bi_2Te_3 является наиболее изученным термоэлектриком. Соединение состоит из тяжелых атомов, обладает слоистой структурой и выраженной анизотропией свойств. Установлено, что наиболее перспективными ТЭ-свойствами обладают тройные твердые растворы на его основе $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ (p -тип) и $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (n -тип). В последние годы основные направления исследований этих материалов связаны с использованием различных лигатур [19], наноструктурированием [20–22] и использованием нанодобавок в виде наночастиц Ag, Ni, графена или керамических соединений вроде Al_2O_3 , SiO_2 , SiC , ZnO , Y_2O_3 [23–28]. Кроме того, используются такие технологии синтеза и компактирования, как закалка в жидкости [29], спиннингование [30], искровое плазменное спекание (ИПС) [22] и горячая ковка [31]. Однако до сих пор данные исследования не нашли применения в промышленном производстве, современные коммерчески доступные образцы материалов на основе Bi_2Te_3 обладают ТЭ-добротностью $Z = (2.8\text{--}3.2) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 300 K [32, 33].

Халькогениды свинца известны как термоэлектрики для среднего диапазона температур, имеют кристаллическую структуру типа NaCl и низкую теплопроводность. Благодаря многолетним усилиям исследователей значения добротности PbTe p -типа проводимости достигают $Z = (2.5\text{--}3) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [34, 35] при $Z_{\text{cp}} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур 27–623°C. В системах теллурида свинца с электронной проводимостью удается достичь $Z > 2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при температуре 500°C [36, 37]. Сопоставимых результатов удается добиться и на более доступных PbSe , PbS [38–40], но наличие токсичного свинца в составе сильно ограничивает применение данных термоэлектриков по экологическим нормам, введенным в западных странах. Вследствие этого возникает необходимость поиска новых ТЭМ, не уступающих в эффективности.

2.1. Sn (S, Se, Te)

В 2014 г. исследовательская группа под руководством Li-Dong Zhao на селениде олова получила рекордную добротность $Z = 2.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 650°C [41]. Соединение p -типа проводимости состоит из относительно дешевых, легких элементов, имеет слоистую орторомбическую кристаллическую структуру и выраженную анизотропию свойств. Столь высокое значение добротности обусловлено естественными свойствами монокристалла SnSe в узком интервале температур ~500–700°C: очень низкой теплопроводностью (<0.4 Вт/м К) и относительно высоким фактором мощности

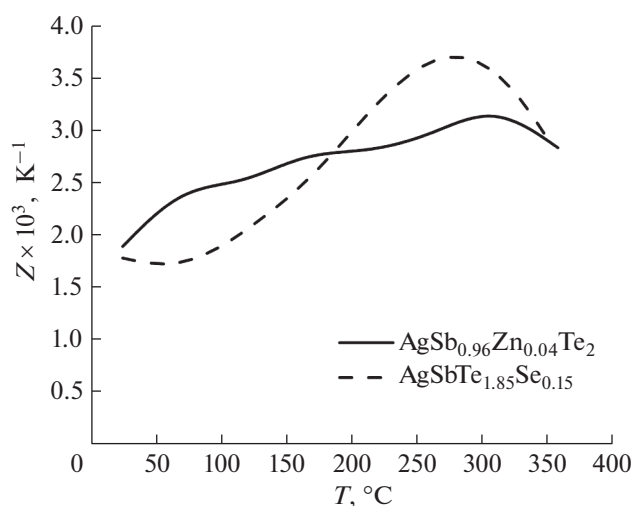


Рис. 4. Температурная зависимость термоэлектрической добротности соединений на основе AgSbTe_2 [49, 50].

(~9 мкВт/см K^2). Попытки оптимизации свойств SnSe за счет легирования оказались весьма успешными и многообещающими (рис. 4).

В [42, 43] сообщается о получении средней интегральной добротности $Z_{\text{cp}} \approx 2.53 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ у SnSe n -типа и $Z_{\text{cp}} \approx 2.86 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ у SnSe p -типа в интервале температур 27–500°C. Столь высокие показатели делают SnSe перспективным генераторным материалом, способным успешно конкурировать с современными коммерческими термоэлектриками как в среднетемпературном, так и в низкотемпературном диапазоне. Однако существенных результатов удалось достичь исключительно на монокристаллах, имеющих плохие механические свойства, обусловленные слоистой структурой, а их получение является технологически сложным и дорогостоящим. Обычно эти недостатки решаются применением современных технологий порошковой металлургии, но получение эффективных поликристаллов или нанокмозитов на основе SnSe сильно затруднено анизотропией электрофизических свойств. Разработки SnSe спровоцировали волну исследований других халькогенидов олова, в которых удалось достичь значения добротности $Z = 1.26 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 600°C [44] и $Z = 2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 627°C [45] на сильнолегированных SnS и SnTe соответственно.

2.2. AgSbTe₂

Соединение AgSbTe_2 относится к группе соединений $I\text{--}V\text{--}VI_2$, где I – Ag, V – Sb, Bi, VI – Te, Se, и обладает разупорядоченной структурой поваренной соли. Данный материал рассматривает-

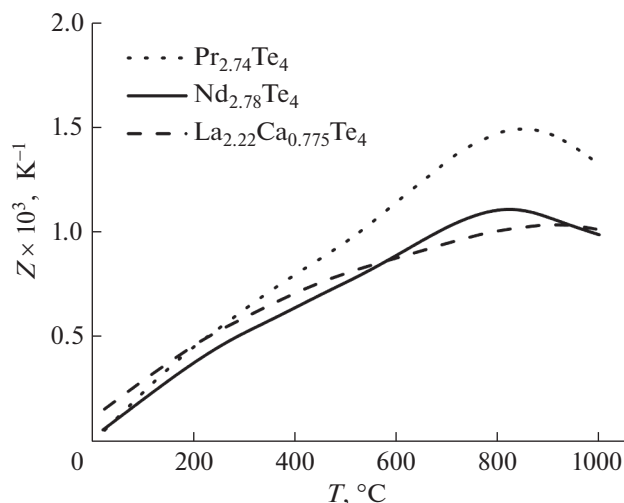


Рис. 5. Температурная зависимость термоэлектрической добротности теллуридов лантана, неодима и празеодима [55–57].

ся как перспективный узкозонный термоэлектрик p -типа проводимости для диапазона температур 400–700 К с низкой теплопроводностью ~ 0.7 Вт/мК [46]. Сплавы AgSbTe_2 с PbTe и GeTe образуют широко известные своей высокой добротностью материалы LAST и TAGS, получившие применение в генераторах для космических миссий. Сам по себе AgSbTe_2 в номинальном составе термодинамически стабилен в виде β -фазы в интервале температур 360–574°C, при $T < 360^\circ\text{C}$ разлагается, образуя α - и ϵ -фазы, состоящие из твердых растворов $\text{Ag-Sb}_2\text{Te}_3$ и $\text{Sb-}\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ соответственно [47]. Образование Ag_2Te приводит к деградации ТЭ-свойств, поскольку данное соединение обладает электронной проводимостью и имеет фазовый переход при $\sim 152^\circ\text{C}$ [48]. В настоящее время усилия исследователей направлены на повышение химической стабильности материала и оптимизации электрофизических свойств.

В лабораториях данный материал обычно синтезируют путем длительного прямого сплавления в кварцевой ампуле, после чего компактируют с помощью ИПС. Установлено, что легирование Zn позволяет увеличить электропроводность, уменьшить фононную теплопроводность и подавить образование Ag_2Te , увеличивая его растворимость в AgSbTe_2 [49]. На рис. 5 показано, что материал состава $\text{AgSb}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}_2$ обладает высокой средней добротностью $Z_{\text{cp}} = 2.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в широком интервале температур 27–350°C. Легирование Se позволило получить сопоставимую среднюю добротность на составе $\text{AgSbTe}_{1.85}\text{Se}_{0.15}$ при рекордном пиковом значении $Z = 3.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 275°C [50]. Тенденция ухода от использования теллур-содержащих материалов в термоэлектричестве

мотивировала исследователей на изучение гомологов обсуждаемого соединения: AgBiSe_2 и AgSbSe_2 . Установлено, что AgBiSe_2 обладает дырочной проводимостью и проявляет высокие ТЭ-свойства в кубической модификации после фазового перехода при $T > 300^\circ\text{C}$, достигая $Z = 2.1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 427°C [51]. Легирование Nb увеличивает его среднюю добротность в широком диапазоне температур и меняет проводимость на n -тип, позволяя достичь максимальной $Z = 1.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 500°C [52]. Наноструктурированный AgSbSe_2 обладает высоким фактором мощности, что обусловлено повышенной концентрацией дырок и низкой теплопроводностью. Добротность $Z = 1.78 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 400°C была достигнута на составе $\text{AgSb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Se}_2$ за счет легирования кальцием [53].

2.3. $M_{3-x}\text{Te}_4$ ($M = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$)

Теллурид лантана является перспективным высокотемпературным ТЭМ n -типа проводимости, который рассматривается в качестве замены сплавам кремния, германия. $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$ кристаллизуется со структурой типа Th_3P_4 и имеет 28 атомов в элементарной ячейке, а концентрация носителей определяется вакансиями La^{+3} вплоть до $x = 0.33$ [54]. Благодаря сложной кристаллической структуре и сильному рассеянию фононов на вакансиях материал обладает низкой решеточной теплопроводностью, что позволило достичь $Z = 0.86 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 1000°C на составе $\text{La}_{2.74}\text{Te}_4$ [54]. В [55] на теллуриде лантана, легированном Са, достигнута добротность $Z = 1.04 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 900°C и $Z_{\text{cp}} = 1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в интервале $T = 600\text{--}1000^\circ\text{C}$. Дальнейшие исследования показали, что наличие электронов на $4f$ -орбитали у теллуридов других лантаноидов может существенно увеличить коэффициент Зеебека при сходной концентрации вакансий за счет увеличения плотности состояний вблизи уровня Ферми. Так, на теллуриде празеодима состава $\text{Pr}_{2.74}\text{Te}_4$ увеличение добротности достигло $\sim 20\%$ при среднем значении $Z_{\text{cp}} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в интервале $T = 600\text{--}1000^\circ\text{C}$ [56]. Следующим объектом интереса той же группы исследователей стал теллурид неодима, однако, как видно на рис. 6, в этом случае значительного прироста средней добротности добиться не удалось [57]. Вместе с увеличением коэффициента Зеебека наблюдалось уменьшение электропроводности, что в будущем возможно нивелировать с помощью легирования.

Материалы $M_{3-x}\text{Te}_4$ получали с помощью механохимического синтеза, поскольку использование классических расплавных методов осложнено разницей температур плавления компонентов. Заявлено, что теллурид лантана химически

стабилен при температуре 1000°C, что сделало его основным кандидатом для высокотемпературного сегмента РИТЭГ нового поколения, разрабатываемого в Jet Propulsion Laboratory [16]. Исследование ТЭ-свойств других соединений теллура с лантаноидами, возможно, позволит найти ему более эффективную замену.

3. СКУТТЕРУДИТЫ

К скуттерудитам относятся соединения, обладающие кристаллической структурой минерала скуттерудита $Ni_{1-x}Co_xAs_3$ и имеющие общую формулу MX_3-CoP_3 , $CoAs_3$, $CoSb_3$, RhP_3 и др. Элементарная ячейка данной группы материалов образована 32 атомами и может быть разбита на восемь октантов, где помимо восьми атомов переходных металлов лишь в шести октантах располагаются 24 элемента 15 группы, что делает два оставшихся вакантными. Скуттерудиты на основе $CoSb_3$ вызывали наибольший интерес как термоэлектрики ввиду относительно широкой запрещенной зоны и высокой подвижности носителей заряда. Кроме того, атомы сурьмы образуют полости наибольшего размера по сравнению с As или P, что способствует увеличению амплитуды колебаний гостевых атомов. Поскольку собственная теплопроводность антимонида кобальта относительно высока, данный критерий является очень важным. Соответственно следующим шагом в разработке эффективных термоэлектриков на основе $CoSb_3$ закономерно стал поиск подходящих элементов наполнителей. Было установлено, что термодинамическая стабильность заполненного скуттерудита определяется тем, что разница по электроотрицательности между гостевым атомом и Sb должна превышать 0.8 [58, 59]. В качестве наполнителей использовали щелочные и щелочно-земельные металлы (Li, Na, Ca, Sr, Ba), редкоземельные элементы (La, Ce, Pr, Yb), а также In, Sn, Ti и I [60–64]. Существенное увеличение ТЭ-добротности произошло после того, как было показано, что с увеличением разницы между резонансными частотами разнородных гостевых атомов увеличивается эффективность фононного рассеяния [65].

За этим последовало множество исследований скуттерудитов с несколькими гостевыми атомами. На оптимизированном составе $Ba_{0.08}La_{0.05}Yb_{0.04}Co_4Sb_{12}$ была получена добротность $Z = 2 \times 10^{-3} K^{-1}$ при 577°C за счет введения сразу трех гостевых атомов [66]. Исследовательской группой G. Rogl была проделана огромная работа по получению высокоэффективных скуттерудитов с использованием дешевых гостевых соединений DD (didymium – природная смесь из 4.76% Pr и 95.24% Nd) и Mm (mischmetall – сплав редкоземельных элементов 50.8% Ce +

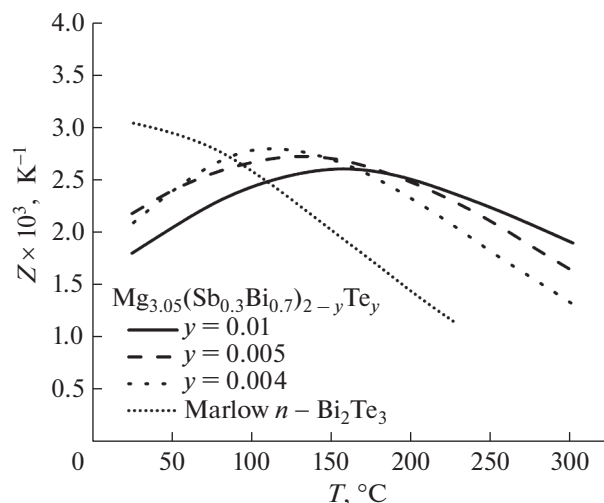


Рис. 6. Температурная зависимость термоэлектрической добротности твердого раствора $Mg_{3.05}(Sb_{0.3}Bi_{0.7})_{2-y}Te_y$ [97].

+ 28.1% La + 16.1% Nd + 5% Pr) [67–71]. На наноструктурированных горячепрессованных образцах *n*-типа $(Mm, Sm)_yCo_4Sb_{12}$ получена добротность $1.9 \times 10^{-3} K^{-1}$ при 550°C [71]. С помощью технологии кручения под высоким давлением (high-pressure torsion process) была достигнута $Z = 2 \times 10^{-3} K^{-1}$ при 527°C у образца *p*-типа $DD_{0.6}Fe_3CoSb_{12}$ [72, 73], а на образце $Sr_{0.09}Ba_{0.11}Yb_{0.05}Co_4Sb_{12}$ средняя добротность составила $Z_{cp} \approx 1.9 \times 10^{-3} K^{-1}$ в интервале 150–560°C при максимальной $Z = 2.3 \times 10^{-3} K^{-1}$ при 500°C [74]. Также была успешно применена стратегия формирования нановключений: путем добавления избытка Yb в твердом растворе $Sr_{0.09}Ba_{0.11}Yb_{0.05}Co_4Sb_{12}$ по границам зерен происходило формирование наноразмерных включений Yb_2O_3 , что приводило к дополнительному рассеянию фононов и повышенной добротности $Z = 1.9 \times 10^{-3} K^{-1}$ при 835°C [75]. В [61] избыток In привел к образованию включений InSb, что позволило получить $Z_{cp} \approx 1.9 \times 10^{-3} K^{-1}$ в диапазоне 27–510°C за счет значительного снижения теплопроводности и повышения электрофизических свойств. На настоящий момент наибольшая средняя добротность $Z_{cp} = 2.3 \times 10^{-3} K^{-1}$ в интервале 150–550°C была получена на составе *n*-типа $(Sr, Ba, Yb)Co_4Sb_{12}$, легированном 9.1%-ным $In_{0.4}Co_4Sb_{12}$ [76].

4. ФАЗЫ ЦИНТЛЯ

Способность образовывать сложные поликомпонентные соединения с уникальной структурой и возможность регулировать транспортные свойства за счет формирования твердых растворов

сделали интерметаллиды, относящиеся к подклассу фаз Цинтля, очень привлекательными для разработки в качестве ТЭМ. В течение нескольких десятков лет исследований было выявлено множество семейств данных соединений, среди которых обнаружены материалы, отвечающие концепции PGEC. Например, антимонид цинка $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, обладающий высокой степенью разупорядоченности структуры и, как следствие, низкой теплопроводностью, известен как доступный и нетоксичный высокоэффективный ТЭМ со средней добротностью $Z_{\text{cp}} \approx 1.5 - 1.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в интервале $27-450^\circ\text{C}$ [77–81]. Однако его практическое использование затруднено из-за сложностей в получении гомогенного материала и низкой термостабильности.

По мере открытия новых материалов критерии определения фаз Цинтля были адаптированы для тройных соединений. Поскольку количество вариаций составов кратно увеличилось, для удобства различные семейства стали обозначать согласно индексам фиксированного состава. Так, были открыты и исследованы такие группы соединений, как 11–6–2 ($\text{Eu}_{11}\text{Cd}_6\text{Sb}_{12}$ [82]), 5–2–6 ($\text{Ca}_5\text{In}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}_6$ [83]), 3–1–3 ($\text{Sr}_3\text{Ga}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{Sb}_3$ [84]) и 9–4.5–9 ($\text{Ca}_9\text{Zn}_{4.6}\text{Sb}_9$ [85]), которые обладают относительно высокими ТЭ-свойствами. Тройной твердый раствор $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, соответствующий группе соединений 14–1–11 состава $A_{14}BX_{11}$ (где A – щелочные или редкоземельные металлы, B – переходные металлы или металлы A -групп, X – пниктиды), в настоящее время рассматривается как перспективный ТЭМ для высокотемпературного сегмента ветви p -типа РИТЭГ нового поколения NASA [86]. В результате работ, посвященных оптимизации ТЭ-свойств $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, удалось достичь средней добротности $Z_{\text{cp}} \approx 1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур $600-1000^\circ\text{C}$ [86–90]. Особое внимание сейчас уделяется группе соединений 1–2–2 состава AB_2X_2 (где A – щелочные или двухвалентные редкоземельные металлы, B – переходные металлы или металлы A -групп вроде Mg , X – элементы 14 или 15 группы вроде Sb , Bi), которые являются узкозонными полупроводниками p -типа проводимости со сложной слоистой структурой типа CaAl_2Si_2 . На тройном твердом растворе на основе $(\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5})_1 - x\text{Ca}_x\text{Mg}_2\text{Bi}_2$ была получена максимальная добротность $Z = 1.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 500°C , что сравнимо с похожими результатами у некоторых скуттерудитов и половинных сплавов Гейслера [91]. Совсем недавно появились сообщения о перспективных ТЭМ на основе Mg_3Sb_2 , которые также относятся к семейству 1–2–2 ($A = B = \text{Mg}$) и могут составить конкуренцию традиционным термоэлектрикам.

4.1. Mg_3Sb_2

Большинство соединений, относящихся к фазам Цинтля с достаточно высокой добротностью в среднем и высоком интервале температур, являются антимонидами ($\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, Ca_2AlSb_3 [92, 93]) p -типа проводимости, что сильно ограничивает возможности их практического применения. Стехиометрический антимонид магния не является исключением, однако в [94] обнаружено, что введение донорных примесей гораздо эффективнее влияет на фактор мощности материала, а наиболее перспективной с точки зрения зонной структуры является система твердых растворов $\text{Mg}_3\text{Sb}_2\text{--Mg}_3\text{Bi}_2$. На легированном теллуром соединении $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$ было получено пиковое $Z = 2.1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 443°C [95], а позднее $Z = 2.27 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 450°C [94]. В [96] сообщается о получении $Z = 2.55 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 450°C на том же составе с дополнительным легированием Mn .

Изначально Mg_3Sb_2 разрабатывался как дешевый и эффективный ТЭМ, способный обеспечить высокие показатели удельной мощности (плотность $\sim 4.5 \text{ г/см}^3$) в среднем диапазоне температур. Благодаря отсутствию анизотропии антимонид магния достаточно технологичен с точки зрения получения, а согласно последним опубликованным результатам данный термоэлектрик встал в один ряд по показателям добротности с наиболее перспективными среднетемпературными материалами. В [97] сообщалось о возможности повысить среднюю добротность твердого раствора $\text{Mg}_3\text{Sb}_2\text{--Mg}_3\text{Bi}_2$ в низкотемпературном диапазоне до 300°C . За счет оптимизации энергетического спектра носителей заряда удалось добиться высоких результатов: средняя интегральная ТЭ-добротность в интервале температур $35-300^\circ\text{C}$ достигала $Z_{\text{cp}} = (2.3-2.38) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

На рис. 7 видно, что добротность составов $y = 0.004-0.01$ соединения $\text{Mg}_{3.05}(\text{Sb}_{0.3}\text{Bi}_{0.7})_{2-y}\text{Te}_y$ в широком диапазоне температур значительно выше, чем у современных коммерческих образцов на основе Bi_2Te_3 n -типа. В низкотемпературной генераторной технике уже около 50 лет твердые растворы Bi_2Te_3 не имеют альтернативы. Более того, n -ветвь всегда уступала по свойствам p -ветви, что отрицательно сказывалось на эффективности преобразования готовой термобатареи. Таким образом, твердые растворы на основе антимонида магния можно всерьез рассматривать как полноценную замену теллуриду висмута электронного типа проводимости.

4.2. Mg_2X ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)

Соединения на основе Mg_2B^{IV} ($B^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}$ и Sn) являются одними из наиболее перспективных материалов для ТЭГ среднетемпературного диа-

пазона ввиду распространенности элементов в природе, дешевизны и нетоксичности компонентов. Обладая благоприятным комплексом электрофизических и физико-химических свойств в виде оптимальной зонной структуры и высоких значений подвижности носителей тока, эти соединения имеют слишком высокую теплопроводность (6–8 Вт/мК при комнатной температуре). Были предприняты попытки уменьшить этот параметр за счет наноструктурирования Mg_2Si , однако существенного улучшения добиться не удалось [98]. Установлено, что уменьшение размера зерна снижает электропроводность материала вследствие уменьшения подвижности носителей заряда. В результате подавляется положительный эффект от снижения решеточной теплопроводности и возникает лишь небольшое увеличение показателя термоэдс.

По причине низкой эффективности соединений Mg_2B^{IV} в чистом виде стали исследовать их твердые растворы. Было установлено, что система Mg_2Si-Mg_2Sn наиболее перспективна, поскольку имеет максимальную разницу по молекулярной массе, что определяет наименьшую теплопроводность кристаллической решетки, а также удачную особенность зонной структуры, которая заключается в наличии двух близко расположенных зон проводимости с электронами большей и меньшей эффективной массы [99]. Установлено, что в тройном твердом растворе $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ на составе, обогащенном оловом $x = 0.65-0.7$, происходит совмещение зон, за счет чего происходит увеличение коэффициента Зеебека [100]. Для оптимизации электропроводности обычно используются Sb или Bi, эффективные даже при очень малых количествах (0.005–0.02 мол. %).

На составе $Mg_{2.15}Si_{0.28}Sn_{0.71}Sb_{0.006}$ максимальная ТЭ-добротность составила $Z = 2 \times 10^{-3} K^{-1}$ при $327^\circ C$, а средняя $Z_{cp} = 1.8 \times 10^{-3} K^{-1}$ в интервале температур $27-527^\circ C$ [100]. В [101] была получена средняя добротность $Z_{cp} = 1.9 \times 10^{-3} K^{-1}$ в диапазоне $27-500^\circ C$ на составе $Mg_{2.08}Si_{0.364}Sn_{0.6}Sb_{0.036}$. Небольшой избыток Mg закладывают не только для того, чтобы компенсировать потери при синтезе, но и с целью оптимизации транспортных свойств. В обогащенной магнием структуре часть атомов Mg уходит в междоузлия, что приводит к повышению электронной плотности и положительно сказывается на факторе мощности. В рамках исследований системы $Mg_2Si-Mg_2Ge-Mg_2Sn$ было получено $Z = 1.93 \times 10^{-3} K^{-1}$ при $500^\circ C$ на составе $Mg_{2.16}(Si_{0.3}Ge_ySn_{0.7-y})_{0.98}Sb_{0.02}$ ($y = 0.04-0.05$) [102]. Замещение кремния германием оказалось эффективной стратегией для уменьшения теплопроводности за счет подавления биполярных эффектов, однако прирост фактора мощно-

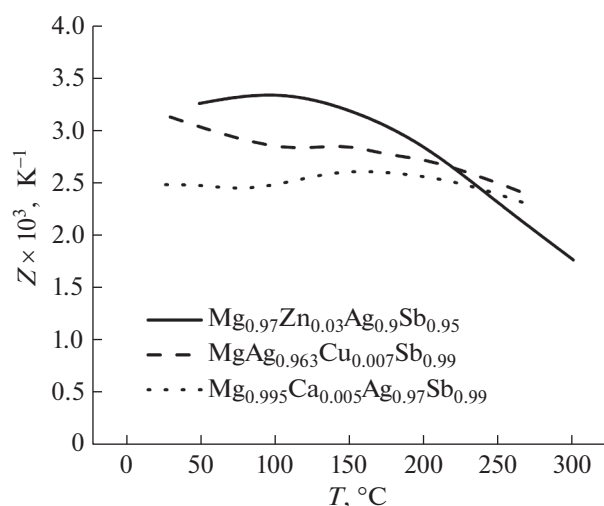


Рис. 7. Температурная зависимость термоэлектрической добротности $MgAgSb$, легированного различными элементами [118, 122, 124].

сти был несущественным [103]. Рекордное значение добротности $Z = 2.5 \times 10^{-3} K^{-1}$ при $400^\circ C$ было получено в [104], где за счет совместного легирования Bi и Cr удалось добиться оптимальной концентрации носителей заряда и уменьшения теплопроводности за счет формирования нановключений в виде Cr и $CrSn_2$. Материал получали прямым сплавлением в индукционной печи с последующим ИПС, а средняя добротность в интервале температур $27-400^\circ C$ составляла $Z_{cp} \approx 2 \times 10^{-3} K^{-1}$.

Высокие ТЭ-характеристики позволяют твердым растворам на основе $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ конкурировать с соединениями теллурида свинца в средне-температурном диапазоне. Более того, удельная масса (плотность) указанных выше силицидов приблизительно в 2.5 раза ниже, чем у коммерческих халькогенидов, что дает существенный выигрыш по удельной мощности готового устройства. С точки зрения получения синтез данных соединений методом сплавления компонентов затруднен ввиду разностей температур плавления компонентов и особенностей перитектической реакции при охлаждении расплава. В последнее время стали появляться сообщения об успешном применении механохимического синтеза, который является более перспективным с точки зрения масштабирования [105, 106]. Широкое применение силицида магния ограничивается низкой термостабильностью ввиду окисления химически активного магния при температурах выше $450^\circ C$, что требует использования антисублимационной защиты [107]. В то же время относительно высокие показатели добротности в низкотемпературном диапазоне позволяют рассматривать твердые растворы на основе Mg_2Si в

качестве дешевого аналога теллурида висмута *n*-типа для генераторов, работающих при 280°C.

5. ПОЛОВИННЫЕ СПЛАВЫ ГЕЙСЛЕРА

Высокие электрофизические свойства, механическая прочность, термостабильность при высоких температурах, доступность и отсутствие токсичных компонентов сделали интерметаллиды, относящиеся к половинным сплавам Гейслера, одними из идеальных кандидатов для разработки в качестве высокоэффективных средне- и высокотемпературных материалов для ТЭГ. Данные соединения кристаллизуются в структурном типе MgAgAs (пр. гр. $F\bar{4}3m$) с взаимопроникающими кубическими подрешетками, образованы многими химическими элементами и способны проявлять полупроводниковые свойства даже с одними металлами в составе. Имея 18 электронов на элементарную ячейку, половинные сплавы Гейслера являются стабильными полупроводниками с шириной запрещенной зоны до 1.1 эВ [108, 109]. Обладая подходящими электронными транспортными свойствами, такие сплавы имеют слишком большую теплопроводность для получения высоких значений добротности, поэтому большинство исследований направлено на ее уменьшение.

Наиболее изученными сплавами являются соединения как *n*-, так и *p*-типа проводимости на основе $MNiSn$ и $MCoSb$, где $M = Hf, Zr, Ti$ [12, 110–114]. На составе *n*-типа $Zr_{0.2}Hf_{0.8}NiSn_{0.985}Sb_{0.015}$ была достигнута $Z = 1 \times 10^{-3} K^{-1}$ при 700°C за счет изоэлектронного замещения Zr более тяжелым Hf [110]. Добавление титана позволило получить $Z = 1.8 \times 10^{-3} K^{-1}$ при 550°C на составе $Ti_{0.5}Zr_{0.25}Hf_{0.25}NiSn$ [115]. При исследовании группы сплавов $MCoSb$ было обнаружено, что чистый $ZrCoBi$ обладает вдвое меньшей решеточной теплопроводностью (9 Вт/мК), чем его гомологи $ZrCoSb$ и $TiCoSb$ [116]. Таким образом, с помощью легирования оловом и наноструктурирования удалось снизить до $\kappa_{реш} \sim 2.2$ Вт/мК и достичь средней добротности $Z_{ср} \approx 1.4 \times 10^{-3} K^{-1}$ при температурах 400–700°C. Еще одной перспективной группой соединений, относящейся к сплавам Гейслера, являются $FeMSb$ ($M = V, Nb$), которые в чистом виде имеют проводимость *n*-типа. Однако было установлено, что с точки зрения повышения добротности гораздо выгоднее вводить акцепторные примеси, формируя тем самым уникальную зонную структуру. Таким образом, на сплаве $FeNbSb$ за счет введения Hf и применения наноструктурирования удалось получить $Z_{ср} = 1.2 \times 10^{-3} K^{-1}$ в интервале 450–927°C [117].

5.1. MgAgSb

Сплав MgAgSb исследуется как перспективный высокоэффективный термоэлектрик *p*-типа проводимости для низкотемпературного диапазона. Соединение может существовать в трех модификациях α -MgAgSb (<290°C), β -MgAgSb (290–330°C) и γ -MgAgSb (330–420°C). Структура низкотемпературной модификации представляет собой сложную тетрагональную решетку (пр. гр. $I\bar{4}c2$), которую можно рассматривать как искаженную структуру половинного сплава Гейслера. Соединение демонстрирует высокие значения фактора мощности, низкую теплопроводность (~ 0.7 – 1.3 Вт/м K^{-1}) и хорошие механические свойства [118]. Установлено, что небольшой недостаток Sb позволяет увеличить термоэдс и подвижность носителей заряда, а также незначительно уменьшить решеточную теплопроводность [119]. Легирование щелочными металлами Li, Na и Ca повышает концентрацию носителей заряда, фактор мощности и, как следствие, ТЭ-добротность [120–122] (рис. 8). Высоких значений добротности ($Z > 3 \times 10^{-3} K^{-1}$) удалось достичь за счет легирования переходными металлами Ni, Cu, Zn [118, 123, 124]. В последнем случае было получено наибольшее на настоящий момент значение $Z = 3.4 \times 10^{-3} K^{-1}$ при 100°C и $Z_{ср} = 2.81 \times 10^{-3} K^{-1}$ в интервале 50–300°C на составе $Mg_{0.97}Zn_{0.03}Ag_{0.9}Sb_{0.95}$ [118].

Для получения MgAgSb успешно применяется механохимический синтез в шаровой мельнице с последующим горячим прессованием или ИПС. Часто полученный образец подвергают длительному отжигу (до 10 дней) для улучшения гомогенности. Химическая активность магния осложняет получение сплава требуемого стехиометрического состава ввиду склонности к окислению и возможности загрязнения материала на разных технологических этапах. Поэтому стабильность MgAgSb при длительной эксплуатации под воздействием высоких температур подлежит тщательному исследованию. По сравнению с теллуридом висмута *p*-типа обсуждаемый сплав обладает более высокими механическими характеристиками. Для сравнения параметры прочности на сжатие и трещиностойкости у горячепрессованных образцов MgAgSb составляют 389.6 МПа и 1.1 МПа/м² соответственно, в то время как аналогичные параметры у $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$, полученного ИПС, имеют значения ~ 110 МПа и 0.9 МПа/м² соответственно [125].

6. ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

В 2011 г. правительством США запущен национальный инфраструктурный проект Materials

Genome Initiative (MGI), основной задачей которого является обеспечение разработки и внедрения новых материалов за счет создания баз данных по свойствам веществ, а также программного и аппаратного обеспечения для их обработки [126, 127]. Актуальность данного проекта связана не только с производственными запросами. За последние 3 года по тематике термоэлектричества ежегодно публикуется не менее 5000 статей, постоянно пополняются различные базы данных по свойствам материалов, например в Cambridge Structure Database (CSD) набралось порядка 1 млн. экспериментальных данных о структуре различных соединений. Систематизация и разработка эффективных методов анализа для определения взаимосвязей между свойствами различного уровня просто необходимы для эффективной работы с такими объемами информации, а интеграция с передовыми методами моделирования в перспективе позволит прогнозировать характеристики новых соединений. Позднее подобные проекты были запущены в Японии (Elements Strategy Initiative, 2012), Индии (Mapping the Materials Genome, 2012), Европейском союзе (Novel Materials Discovery – NoMaD, 2015). В Китайской Народной Республике в рамках стратегической программы Made in China 2025 спонсируется инициатива, аналогичная MGI. Практические достижения разработок по этому направлению сложно отследить, поскольку в большинстве случаев коммерчески привлекательные результаты либо не публикуют, либо публикуют без технических деталей. В последнем обзоре по исследованиям в рамках “парадигмы MGI” [128] указываются успешные примеры открытия новых пьезоэлектриков, сегнетоэлектриков, сплавов с эффектом памяти формы, фотовольтаических материалов и т.д.

В рамках ТЭ-материаловедения также ведутся исследования с использованием технологий машинного обучения, которые заключаются в анализе данных, моделировании и поиска новых материалов. В [129] команде разработчиков из “Materials Genome Institute” Шанхайского Университета (MGI SU) удалось обнаружить несколько потенциальных термоэлектриков, у одного из которых на составе $\text{Cd}_{1.6}\text{Cu}_{3.4}\text{In}_3\text{Te}_8$ экспериментально получена ТЭ-добротность $Z = 1.14 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 600°C . Исследователями была создана вычислительная платформа (Materials Informatics Platform – MIP), предназначенная для быстрого автоматического моделирования электронно-транспортных свойств и зонной структуры соединений, что позволяет прогнозировать их фактор мощности. Ввиду сложности расчета полной теплопроводности оценка перспективности материалов осуществлялась по решеточной теплопроводности через зависимость от среднего атомного веса.

На Международной конференции по термоэлектричеству в Южной Корее 2019 г. исследовательская группа из Японии представила доклад о проектировании ТЭМ. Цель работы: предсказывание экспериментальных ТЭ-свойств в зависимости от химического состава с помощью технологии машинного обучения. Созданный разработчиками алгоритм обучался по данным температурных зависимостей электропроводности, термоэдс, теплопроводности и ТЭ-добротности из ~3200 научных статей. Используемые данные обрабатывались, результаты с погрешностью более 20% исключались, после чего натренированный алгоритм использовался для предсказания свойств уже известных соединений, а потом и потенциальных кандидатов – выборки из ~10000 стабильных соединений по базе данных Materials Project с учетом легирования и шириной запрещенной зоны $E_g > 0$. Благодаря объему обработанных данных разработчикам удалось увеличить точность прогнозирования ТЭ-свойств по сравнению с аналогичным проектом в США [130]. В результате программа определила около 400 соединений с расчетной добротностью $Z = (0-2.5) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 300–1000 K, среди которых было 58 уже известных ТЭМ. В дальнейшем разработчики планируют увеличить объем обрабатываемых данных, усовершенствовать алгоритм добавлением новых зависимостей и провести экспериментальную проверку выявленных соединений.

Внедрение информационных технологий в материаловедение весьма перспективно. Наибольшие плоды такие разработки начали приносить в последние 10 лет на фоне нарастающих вычислительных мощностей и бурно развивающихся технологий анализа данных, вроде машинного обучения. Основной сложностью такого рода исследований является требовательность к количеству и качеству данных, которые могут обладать значительными девиациями и зависеть от методики измерений, интерпретации, качества оборудования, квалификации, а порой и мотивации авторов. Тем не менее эта проблема преодолима, возможно, вскоре данные технологии станут неотъемлемым материаловедческим инструментом в дополнение к существующим экспериментальным и вычислительным методам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования в области термоэлектрического преобразования в последние годы протекают интенсивнее, чем когда-либо. Совершенствуется технологическая база получения термоэлектрических материалов, появляются новые стратегии повышения добротности, а также исследуются более дешевые и эффективные материалы. При-

веденные в настоящей работе данные позволяют сделать следующие выводы:

– в коммерческом применении все еще преобладают ТЭМ на основе Bi_2Te_3 , PbTe , GeTe , SiGe , разработанные и оптимизированные около полувека назад;

– соединения на основе скутерудитов, $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$ и фаз Цинтля рассматриваются как перспективные для применения в РИТЭГ. Данные материалы обладают высокими прочностными характеристиками, однако подтверждение их термостабильности при высоких температурах отсутствует. В последнее время появляются сообщения об использовании различных антисублимационных покрытий, которые могут помочь решить эту проблему, что также требует подтверждения;

– селенид олова демонстрирует высокие показатели добротности, однако потребуется еще время для уточнения его характеристик и разработки методов получения;

– твердые растворы на основе $\text{Mg}_3(\text{Sb},\text{Bi})_2$, AgSbTe_2 и сплав $\alpha\text{-MgAgSb}$ рассматриваются как альтернатива теллуриду висмута в низкотемпературном диапазоне. При этом наличие химически активного магния в составе данных материалов оставляет вопрос об их химической стабильности открытым, а присутствие дорогостоящего серебра может оказаться существенным препятствием на пути к их практической реализации.

В целом в литературе представлены материалы со средней добротностью $Z_{\text{cp}} \sim (2-2.5) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $(1.5-2) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и $(0.5-1) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в низком, среднем и высоком диапазонах температур термоэлектрических генераторов соответственно. Однако к таким значениям стоит относиться с осторожностью, поскольку погрешность измерений ТЭ-характеристик материалов может достигать 20% в зависимости от методики и используемого оборудования. В отсутствие единых стандартных методик измерений “рекордные” экспериментальные результаты трудно проверить, а зачастую и воспроизвести, так как в описании не в полном объеме раскрыты условия испытаний. Кроме того, лабораторная стадия исследования новых материалов не уделяет достаточного внимания таким важным характеристикам материалов, как термостойкость, механическая прочность, и ресурсная стабильность, что сильно усложняет оценку инженерной пригодности перспективного термоэлектрика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иоффе А.Ф.* // Социалистическая реконструкция и наука. 1931. Т. 2–3. С. 108.
2. *Иоффе А.Ф.* // М.; Л.: АН СССР, 1960.
3. *Hicks L.D., Dresselhaus M.S.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 19. P. 12727. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>
4. *Hicks L.D., Dresselhaus M.S.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 24. P. 16631. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.16631>
5. *Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T. et al.* // Nature. 2001. V. 413. № 6856. P. 597. <https://doi.org/10.1038/35098012>
6. *Kishimoto K., Koyanagi T.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. № 5. P. 2544. <https://doi.org/10.1063/1.1499206>
7. *Moizhes B.Y., Nemchinsky V.* // Proc. 11th Intern. Conf. Thermoelectr / Ed. Rao K.R. Arlington: TX Univ. Texas Press, 1992. P. 232.
8. *Hsu K.F., Loo S., Guo F. et al.* // Science. 2004. V. 303. № 5659. P. 818. <https://doi.org/10.1126/science.1092963>
9. *Slack G.* CRC Handbook of Thermoelectrics. Boca Raton. CRC Press, 1995. <https://doi.org/10.1201/9781420049718.ch34>
10. *Sales B.C., Mandrus D., Williams R.K.* // Science. 1996. V. 272. № 5266. P. 1325. <https://doi.org/10.1126/science.272.5266.1325>
11. *Yan X., Joshi G., Liu W. et al.* // Nano Lett. 2011. V. 11. № 2. P. 556. <https://doi.org/10.1021/nl104138t>
12. *Yan X., Liu W., Wang H. et al.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 6. P. 7543. <https://doi.org/10.1039/c2ee21554c>
13. *Gascoin F., Ottensmann S., Stark D. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2005. V. 15. № 11. P. 1860. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500043>
14. *Toberer E.S., Cox C.A., Brown S.R. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2008. V. 18. № 18. P. 2795. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800298>
15. *Burkov A.T.* // Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 2018. V. 215. № 17. P. 1800105. <https://doi.org/10.1002/psa.201800105>
16. *Matthes C.S.R., Woerner D.F., Hendricks T.J. et al.* // IEEE Aerospace Conference Proceedings. 2018. <https://doi.org/10.1109/AERO.2018.8396738>
17. *LeBlanc S., Yee S.K., Scullin M.L. et al.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2014. V. 32. P. 313. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.030>
18. *Liu H., Shi X., Xu F. et al.* // Nat. Mater. 2012. V. 11. № 5. P. 422. <https://doi.org/10.1038/nmat3273>
19. *Kim K., Kim G., Kim S. II et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 772. P. 593. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.099>
20. *Tang X., Xie W., Li H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. № 1. <https://doi.org/10.1063/1.2425007>
21. *Ma Y., Hao Q., Poudel B. et al.* // Nano Lett. 2008. V. 8. № 8. P. 2580. <https://doi.org/10.1021/nl8009928>
22. *Xie W., He J., Kang H.J. et al.* // Nano Lett. 2010. V. 10. № 9. P. 3283. <https://doi.org/10.1021/nl100804a>

23. *Li C., Qin X., Li Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 661. P. 389.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.217>
24. *Li F., Zhai R., Wu Y. et al.* // *J. Mater.* 2018. V. 4. № 3. P. 208.
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.05.008>
25. *Dou Y.C., Qin X.Y., Li D. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. № 4.
<https://doi.org/10.1063/1.4817074>
26. *Li J., Tan Q., Li J.F. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2013. V. 23. № 35. P. 4317.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201300146>
27. *Madavali B., Lee C.H., Kim H.S. et al.* // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2018. V. 15. № 1. P. 125.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12789>
28. *Madavali B., Kim H.S., Lee K.H. et al.* // *Intermetallics.* 2017. V. 82. P. 68.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.11.002>
29. *Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г. и др.* // *ЖТФ.* 2019. Т. 53. № 5. С. 659.
<https://doi.org/10.21883/ftp.2019.05.47558.16>
30. *Ivanova L.D., Petrova L.I., Granatkina Y.V. et al.* // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. № 7. P. 741.
<https://doi.org/10.1134/S0020168515070067>
31. *Hu L.P., Liu X.H., Xie H.H. et al.* // *Acta Mater.* 2012. V. 60. № 11. P. 4431.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.05.008>
32. *Dashevsky Z., Skipidarov S.* // *Novel Thermoelectric Materials and Device Design Concepts.* 2019. P. 3.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-12057-3_1
33. *Lavrentev M.G., Osvenskii V.B., Parkhomenko Y.N. et al.* // *Apl. Mater.* 2016. V. 4. № 10.
<https://doi.org/10.1063/1.4953173>
34. *Korkosz R.J., Chasapis T.C., Lo S.H. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 8. P. 3225.
<https://doi.org/10.1021/ja4121583>
35. *Wu H.J., Zhao L.D., Zheng F.S. et al.* // *Nat. Commun.* 2014. V. 5.
<https://doi.org/10.1038/ncomms5515>
36. *Xiao Y., Wu H., Cui J. et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2018. V. 11. № 9. P. 2486.
<https://doi.org/10.1039/c8ee01151f>
37. *Zhang J., Wu D., He D. et al.* // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. № 39.
<https://doi.org/10.1002/adma.201703148>
38. *Pei Y.L., Liu Y.* // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 514. P. 40.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.036>
39. *Lee Y., Lo S.H., Chen C. et al.* // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. art. 3640.
<https://doi.org/10.1038/ncomms4640>
40. *Hodges J.M., Hao S., Grovogui J.A. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 51. P. 18115.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b11050>
41. *Zhao L.D., Lo S.H., Zhang Y. et al.* // *Nature.* 2014. V. 508. № 7496. P. 373.
<https://doi.org/10.1038/nature13184>
42. *Zhao L.D., Tan G., Hao S. et al.* // *Science.* 2016. V. 351. № 6269. P. 141.
<https://doi.org/10.1126/science.aad3749>
43. *Chang C., Wang D., He D. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2019. V. 9. № 28. P. 1901334.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201901334>
44. *Wu H., Lu X., Han X. et al.* // *Novel Thermoelectric Materials and Device Design Concepts.* 2019. P. 47.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-12057-3_3
45. *Tang J., Gao B., Lin S. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. № 34. P. 1803586.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201803586>
46. *Morelli D.T., Jovovic V., Heremans J.P.* // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. № 3. art. 035901.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.035901>
47. *Wu H.J., Chen S.W.* // *Acta Mater.* 2011. V. 59. № 16. P. 6463.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.010>
48. *Du B., Li H., Xu J. et al.* // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. № 19. P. 5521.
<https://doi.org/10.1021/cm101503y>
49. *Roychowdhury S., Panigrahi R., Perumal S. et al.* // *ACS Energy Lett. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 2. № 2. P. 349.
<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00639>
50. *Hong M., Chen Z.G., Yang L. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. № 9. P. 1702333.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201702333>
51. *Xiao C., Qin X., Zhang J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 44. P. 18460.
<https://doi.org/10.1021/ja308936b>
52. *Pan L., Bérardan D., Dragoe N.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 13. P. 4914.
<https://doi.org/10.1021/ja312474n>
53. *Gao W., Wang Z., Huang J. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. № 22. P. 18685.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b03243>
54. *May A.F., Fleurial J.P., Snyder G.J.* // *Phys. Rev. B. Condens. Matter Mater. Phys.* 2008. V. 78. № 12. art. 125205.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.125205>
55. *Clarke S.M., Ma J.M., Huang C.K. et al.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2013. V. 1490. P. 83.
<https://doi.org/10.1557/opl.2013.25>
56. *Cheikh D., Hogan B.E., Vo T. et al.* // *Joule.* 2018. V. 2. № 4. P. 698.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.01.013>
57. *Gomez S.J., Cheikh D., Vo T. et al.* // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 12. P. 4460.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00964>
58. *Shi X., Zhang W., Chen L.D. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. № 18. art. 185503.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.185503>
59. *Shi X., Zhang W., Chen L.D. et al.* // *Acta Mater.* 2008. V. 56. № 8. P. 1733.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.12.012>
60. *He T., Chen J., Rosenfeld H.D. et al.* // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 3. P. 759.
<https://doi.org/10.1021/cm052055b>
61. *Khovaylo V.V., Korolkov T.A., Voronin A.I. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. № 7. P. 3541.
<https://doi.org/10.1039/c6ta09092c>

62. *Nolas G.S., Takizawa H., Endo T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 1. P. 52.
<https://doi.org/10.1063/1.126874>
63. *Sales B., Chakoumakos B., Mandrus D.* // Phys. Rev. B. Condens. Matter. Mater. Phys. 2000. V. 61. № 4. P. 2475.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.2475>
64. *Li X., Xu B., Zhang L. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 615. P. 177.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.198>
65. *Yang J., Zhang W., Bai S.Q. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. № 19. P. 192111.
<https://doi.org/10.1063/1.2737422>
66. *Shi X., Yang J., Salvador J.R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 20. P. 7837.
<https://doi.org/10.1021/ja111199y>
67. *Rogl G., Grytsiv A., Bauer E. et al.* // Intermetallics. 2010. V. 18. № 1. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.06.005>
68. *Rogl G., Grytsiv A., Rogl P. et al.* // Solid State Phenomena. 2011. V. 170. P. 240.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.170.240>
69. *Rogl G., Grytsiv A., Rogl P. et al.* // Intermetallics. 2011. V. 19. № 4. P. 546.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.12.001>
70. *Zhang L., Grytsiv A., Kerber M. et al.* // J. Alloys Compd. 2010. V. 490. № 1–2. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.033>
71. *Rogl G., Grytsiv A., Rogl P. et al.* // Acta Mater. 2014. V. 76. P. 434.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.051>
72. *Rogl G., Grytsiv A., Bursik J. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 5. P. 3715.
<https://doi.org/10.1039/c4cp05230g>
73. *Rogl G., Grytsiv A., Rogl P. et al.* // Acta Mater. 2013. V. 61. № 18. P. 6778.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.052>
74. *Rogl G., Grytsiv A., Rogl P. et al.* // Acta Mater. 2014. V. 63. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.039>
75. *Rogl G., Rogl P.* // Materials Today Physics. 2017. V. 3. P. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.12.004>
76. *Rogl G., Grytsiv A., Yubuta K. et al.* // Acta Mater. 2015. V. 95. P. 201.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.05.024>
77. *Caillat T., Fleurial J.P., Borshchevsky A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. № 7. P. 1119.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(96\)00228-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(96)00228-4)
78. *Lin J., Li X., Qiao G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 4. P. 1497.
<https://doi.org/10.1021/ja410605f>
79. *Wang Q.Q., Qin X.Y., Li D. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 12. P. 124901.
<https://doi.org/10.1063/1.4795840>
80. *Panchenko V.P., Tabachkova N.Y., Ivanov A.A. et al.* // Semiconductors. 2017. V. 51. № 6. P. 714.
<https://doi.org/10.1134/S1063782617060252>
81. *Ivanov A.A., Bogomolov D.I., Bublik V.T. et al.* // J. Electron. Mater. 2020. V. 49. № 5. P. 2704.
<https://doi.org/10.1007/s11664-020-08056-3>
82. *Kazem N., Xie W., Ohno S. et al.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 3. P. 1393.
<https://doi.org/10.1021/cm403345a>
83. *Zevalkink A., Swallow J., Snyder G.J.* // Dalton. Trans. 2013. V. 42. № 26. P. 9713.
<https://doi.org/10.1039/c3dt50428j>
84. *Zevalkink A., Zeier W.G., Pomrehn G. et al.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 10. P. 9121.
<https://doi.org/10.1039/c2ee22378c>
85. *Ohno S., Aydemir U., Amsler M. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2017. V. 27. № 20. P. 1606361.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201606361>
86. *Cerretti G., Villalpando O., Fleurial J.P. et al.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. № 17. P. 175102.
<https://doi.org/10.1063/1.5118227>
87. *Hu Y., Wang J., Kawamura A. et al.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 1. P. 343.
<https://doi.org/10.1021/cm504059t>
88. *Hu Y., Bux S.K., Grebenkemper J.H. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 40. P. 10566.
<https://doi.org/10.1039/c5tc02326b>
89. *Grebenkemper J.H., Hu Y., Barrett D. et al.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 16. P. 5791.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02446>
90. *Paik J.A., Brandon E., Caillat T. et al.* // Nuclear and Emerging Technologies for Space 2011, NETS-2011. 2011.
91. *Shuai J., Geng H., Lan Y. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2016. V. 113. № 29. P. 4125.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1608794113>
92. *Brown S.R., Kauzlarich S.M., Gascoin F. et al.* // Chem. Mater. 2006. V. 18. № 7. P. 1873.
<https://doi.org/10.1021/cm060261t>
93. *Zevalkink A., Toberer E.S., Zeier W.G. et al.* // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. № 2. P. 510.
<https://doi.org/10.1039/c0ee00517g>
94. *Zhang J., Song L., Pedersen S.H. et al.* // Nat. Commun. 2017. V. 8. № 1. art. 13901.
<https://doi.org/10.1038/ncomms13901>
95. *Tamaki H., Sato H.K., Kanno T.* // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 46. P. 10182.
<https://doi.org/10.1002/adma.201603955>
96. *Chen X., Wu H., Cui J. et al.* // Nano Energy. 2018. V. 52. P. 246.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.07.059>
97. *Imasato K., Kang S.D., Snyder G.J.* // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. № 3. P. 965.
<https://doi.org/10.1039/C8EE03374A>
98. *Satyala N., Vashaee D.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. № 9. P. 093716.
<https://doi.org/10.1063/1.4764872>
99. *Zaitsev V.* // Thermoelectrics Handbook. Boca Raton: CRC Press, 2005.
<https://doi.org/10.1201/9781420038903.ch29>
100. *Liu W., Tan X., Yin K. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. № 16. art. 166601.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.166601>
101. *Gao P., Berkun I., Schmidt R.D. et al.* // J. Electron. Mater. 2014. V. 43. № 6. P. 1790.
<https://doi.org/10.1007/s11664-013-2865-8>

102. *Mao J., Kim H.S., Shuai J. et al.* // *Acta Mater.* 2016. V. 103. P. 633.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.006>
103. *Zhang L., Xiao P., Shi L. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. № 15. P. 155103.
<https://doi.org/10.1063/1.4918311>
104. *Goyal G.K., Mukherjee S., Mallik R.C. et al.* // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. V. 2. № 3. P. 2129.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02148>
105. *Bux S.K., Yeung M.T., Toberer E.S. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 33. P. 12259.
<https://doi.org/10.1039/c1jm10827a>
106. *Yin K., Su X., Yan Y. et al.* // *Chem. Mater.* 2016.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02308>
107. *Zhang L., Chen X., Tang Y. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. № 45. P. 17726.
<https://doi.org/10.1039/c6ta07611d>
108. *Aliev F.G., Kozyrkov V.V., Moshchalkov V.V. et al.* // *Z. Phys. B. Condens. Matter.* 1990. V. 80. № 3. P. 353.
<https://doi.org/10.1007/BF01323516>
109. *Yang J., Li H., Wu T. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. № 19. P. 2880.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200701369>
110. *Chen S., Lukas K.C., Liu W. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2013. V. 3. № 9. P. 1210.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201300336>
111. *He R., Zhu H., Sun J. et al.* // *Mater. Today Phys.* 2017. V. 1. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.05.002>
112. *Kimura Y., Tanoguchi T., Kita T.* // *Acta Mater.* 2010. V. 58. № 13. P. 4354.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.04.028>
113. *He R., Huang L., Wang Y. et al.* // *APL Mater.* 2016. V. 4. № 10. P. 104804.
<https://doi.org/10.1063/1.4952994>
114. *Yan X., Liu W., Chen S. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2013. V. 3. № 9. P. 1195.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201200973>
115. *Rogl G., Sauerschnig P., Rykavets Z. et al.* // *Acta Mater.* 2017. V. 131. P. 336.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.071>
116. *Zhu H., He R., Mao J. et al.* // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. № 1. art. 2497.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-04958-3>
117. *Fu C., Bai S., Liu Y. et al.* // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. № 1. art. 8144.
<https://doi.org/10.1038/ncomms9144>
118. *Zheng Y., Liu C., Miao L. et al.* // *Nano Energy.* 2019. V. 59. P. 311.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.045>
119. *Liu Z., Shuai J., Mao J. et al.* // *Acta Mater.* 2016. V. 102. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.033>
120. *Liu Z., Wang Y., Mao J. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2016. V. 6. № 7. P. 1502269.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201502269>
121. *Shuai J., Kim H.S., Lan Y. et al.* // *Nano Energy.* 2015. V. 11. P. 640.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.027>
122. *Liu Z., Wang Y., Gao W. et al.* // *Nano Energy.* 2017. V. 31. P. 194.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.010>
123. *Zhao H., Sui J., Tang Z. et al.* // *Nano Energy.* 2014. V. 7. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.04.012>
124. *Sui J., Shuai J., Lan Y. et al.* // *Acta Mater.* 2015. V. 87. P. 266.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.018>
125. *Liu Z., Gao W., Meng X. et al.* // *Scr. Mater.* 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.08.037>
126. *Киселева Н.Н., Дударев В.А., Столяренко А.В.* // *Теплофизика высоких температур.* 2016. Т. 54. № 2. С. 228.
<https://doi.org/10.7868/s0040364416020083>
127. *Гречников Ф.В., Бобровский И.Н., Ерисов Я.А. и др.* // *Изв. Самарского научного центра РАН.* 2017. Т. 19. № 1–3. С. 563.
128. *de Pablo J.J., Jackson N.E., Webb M.A. et al.* // *npj Comput. Mat.* 2019. V. 5. № 1. art. 41.
<https://doi.org/10.1038/s41524-019-0173-4>
129. *Xi L., Pan S., Li X. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 34. P. 10785.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b04704>
130. *Gaultois M.W., Sparks T.D., Borg C.K.H. et al.* // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. № 15. P. 2911.
<https://doi.org/10.1021/cm400893e>