

УДК 537.9, 53.043

## СОВРЕМЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ И ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{BiCuSeO}$

© 2021 г. А. П. Новицкий<sup>1,\*</sup>, В. В. Ховайло<sup>1</sup>, Т. Мори<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,  
Научно-образовательный центр энергоэффективности, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный институт материаловедения, Международный центр наноархитектоники материалов,  
Цукуба, Япония

<sup>3</sup> Университет Цукубы, Высшая школа теоретических и прикладных наук, Цукуба, Япония

\*E-mail: [novitskiy@msis.ru](mailto:novitskiy@msis.ru)

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 02.12.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

Представлен краткий обзор экспериментальных исследований, направленных на создание высокоэффективных термоэлектрических материалов на основе слоистых оксиселенидов  $\text{BiCuSeO}$ . Приведен краткий исторический обзор, обсуждаются имеющиеся данные о кристаллической и электронной структурах, термоэлектрических свойствах оксиселенидов  $\text{BiCuSeO}$ . Рассмотрены основные физические идеи и методы, используемые для повышения термоэлектрической эффективности материалов на основе  $\text{BiCuSeO}$ .

DOI: 10.1134/S1992722321030158

### ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

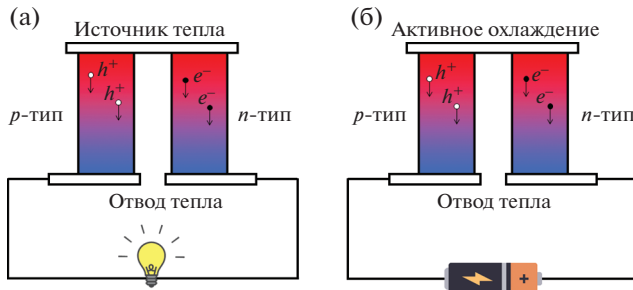
1. Исторический обзор
2. Кристаллическая и электронная структуры
3. Тепло- и электротранспортные свойства  $\text{BiCuSeO}$
4. Пути улучшения термоэлектрической добротности оксиселенидов  $\text{BiCuSeO}$
5. Методы получения объемных поликристаллических оксиселенидов

Заключение

### ВВЕДЕНИЕ

Мировое потребление энергии с каждым годом растет, в то время как запасы ископаемого топлива истощаются [1]. Более того, остро стоит вопрос глобального изменения климата, парникового эффекта, загрязнения атмосферы и других экологических и климатических проблем. Поэтому создание и внедрение альтернативных источников энергии становится необходимым условием устойчивого развития [2, 3]. Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) — твердотельные устройства, способные напрямую преобразовывать тепловую энергию в электрическую за счет эффекта Зеебека. Таким образом, потенциально они могут стать простым и компактным решени-

ем. Активное применение подобных устройств позволит расширить возможности генерации электроэнергии и повысить эффективность существующих процессов. Термоэлектрические (ТЭ) устройства (модули Пельтье) могут также работать в обратном направлении, генерируя разницу температур при прохождении электрического тока за счет эффекта Пельтье (рис. 1). Материалами, способными эффективно преобразовывать разницу температур в разницу потенциалов, в основном являются неорганические полупроводники, именно они используются в качестве рабочего тела устройств ТЭ-генерации энергии. Устройство ТЭГ (преобразователей, модулей) относительно просто и представляет собой последовательную или параллельную цепь полупроводниковых термоэлементов  $p$ - и  $n$ -типа проводимости, коммутационные пластины горячего и холодного спаев и активную нагрузку, как схематично показано на рис. 1. ТЭ-модули имеют ряд преимуществ перед другими типами устройств генерации электрической энергии — отсутствие движущихся частей, высокая надежность, простота конструкции, долговечность, бесшумность, возможность создания миниатюрных устройств необходимой формы без потери эффективности и экологичность. Однако в настоящее время ТЭГ имеют довольно узкие области применения, в условиях, при которых другие



**Рис. 1.** Схема простейших термоэлектрических устройств для генерации тока (а) и охлаждения (б).

методы преобразования энергии неэффективны или неприменимы. Они используются как источники электропитания космических аппаратов, автономных метеостанций в труднодоступных регионах, а также существуют прототипы автомобилей с системой рекуперации тепловой энергии выхлопной системы [4]. Широкое применение устройств на основе ТЭГ в промышленности ограничивается в основном их низкой эффективностью. Эффективность ТЭ-преобразования тепловой энергии в электрическую напрямую зависит от электро- и теплофизических свойств материала, используемого в качестве рабочего тела, и определяется так называемой термоэлектрической добротностью  $zT$  материала [5]:

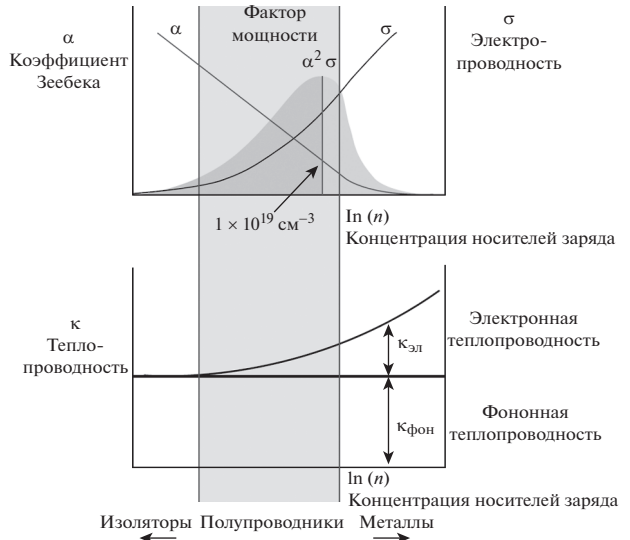
$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность,  $\kappa$  – теплопроводность,  $T = (T_r + T_x)/2$  – рабочая или средняя температура. Произведение  $\alpha^2 \sigma$  называют фактором мощности, он определяет эффективность транспорта носителей заряда.

В свою очередь, в твердом теле существуют два основных механизма переноса тепла: упругими колебаниями (фононная составляющая) и электронами проводимости (электронная составляющая). Полная теплопроводность представляет собой сумму этих вкладов и может быть записана как  $\kappa_{\text{полн}} = \kappa_{\text{фон}} + \kappa_{\text{эл}}$ . Эффективный термоэлектрический материал (ТЭМ) должен иметь низкую теплопроводность и высокий фактор мощности. Следовательно, электропроводность должна быть как можно большей при наименьшей теплопроводности. Однако электронная составляющая теплопроводности  $\kappa_{\text{эл}}$  связана с электропроводностью по закону Видемана–Франца:

$$\frac{\kappa_{\text{эл}}}{\sigma} = L_0 T, \quad (2)$$

здесь  $L_0$  – число Лоренца, равное  $2.45 \times 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$  для вырожденной статистики электронов и  $1.5 \times 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$  для невырожденной. Таким образом, увеличение электропроводности влечет за собой



**Рис. 2.** Схематическое изображение зависимостей электропроводности, коэффициента Зеебека, фактора мощности и теплопроводности от концентрации носителей заряда. Адаптировано из [6].

увеличение теплопроводности, более того, зачастую это сопровождается падением коэффициента Зеебека. Следовательно, свойства материала, входящие в выражение  $zT$ , не могут быть оптимизированы независимо, и создание высокоэффективных ТЭМ является нетривиальной задачей. В 1949 г. советский физик Абрам Федорович Иоффе разработал теорию полупроводниковых термоэлементов [5]. Прежде всего он показал, что наиболее приемлемых результатов с точки зрения эффективности ТЭ-преобразования стоит ожидать в полупроводниковых материалах, как показано на рис. 2. В изоляторах каждый свободный электрон очень эффективен (высокий коэффициент Зеебека), однако их количество мало ( $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) и суммарная эффективность переноса заряда оказывается незначительной. В металлах количество носителей огромно ( $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ), но их эффективность предельно мала. Оптимальное сочетание тепло- и электрофизических свойств достигается в сильнолегированных полупроводниках или полуметаллах с концентрацией носителей заряда порядка  $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (рис. 2). Несмотря на относительно низкую по сравнению с металлами электропроводность, полупроводники зачастую обладают относительно высоким коэффициентом Зеебека и меньшими значениями теплопроводности.

КПД термоэлектрических устройств,  $\eta$ , главным образом зависит только от разницы температур, создаваемой между горячей,  $T_r$ , и холодной,

$T_x$ , сторонами, и от термоэлектрической добротности материала:

$$\eta = \frac{T_r - T_x}{T_r} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT + T_x/T_r}}, \quad (3)$$

где  $ZT$  – среднее значение термоэлектрической эффективности устройства в температурном интервале между  $T_x$  и  $T_r$ . Первый множитель (множитель Карно) в выражении (3) чисто термодинамический и требует наличия большой разницы температур между горячим и холодным спаями ТЭ-модуля. Второй множитель включает в себя параметр  $ZT$ , увеличение которого оказывает более заметное влияние на КПД и может быть обеспечено за счет увеличения максимальных значений  $zT$  материалов  $p$ - и  $n$ -типа, используемых в качестве рабочего тела. Важно отметить, что  $ZT$  ТЭ-устройства может значительно отличаться от ТЭ-эффективности материала  $zT$  и необходимо аккуратно подходить к оценке КПД [7]. ТЭ-эффективность устройства  $ZT$  для любого материала при конечной разнице температур  $\Delta T = T_r - T_x$  определяется максимальным КПД,  $\eta$ , термоэлектрической ветви:

$$ZT = \left( \frac{T_r - T_x(1 - \eta)}{T_r(1 - \eta) - T_x} \right)^2 - 1, \quad (4)$$

где максимальное КПД,  $\eta$ , рассчитывается из температурных зависимостей свойств  $\alpha(T)$ ,  $\sigma(T)$ , и  $\kappa(T)$  в интервале температур от  $T_x$  до  $T_r$  [7].

ТЭМ принято делить по оптимальной рабочей температуре [6]. Халькогениды висмута и сурьмы являются соединениями, на основе которых были созданы первые низкотемпературные ТЭМ и которые до сих пор являются наиболее эффективными при температурах  $< 450$  К. Эти материалы производятся в промышленных масштабах, широко используются в холодильных устройствах и не имеют конкурентов в этом интервале температур [8]. В среднем интервале до 850 К наиболее перспективными являются ТЭМ на основе твердых растворов халькогенидов свинца и меди, скуттерудитов, клатратов, соединений магния и элементов 4-й группы, сплавов Гейслера и сложных металлооксидов [9]. Для высокотемпературных применений пригодны сплавы на основе твердых растворов кремний–германий, бориды, фазы Цинтля, кобальтиты кальция и натрия, оксид цинка [8–10]. Большинство перечисленных ТЭМ являются сплавами на основе тяжелых металлов, в том числе редкоземельных, малораспространенных и дорогостоящих элементов. В связи с этим материалы, состоящие из распространенных, нетоксичных и дешевых элементов, привлекают все большее внимание научного сообщества [11]. В частности, наиболее перспективными в этом направлении считаются сульфиды меди

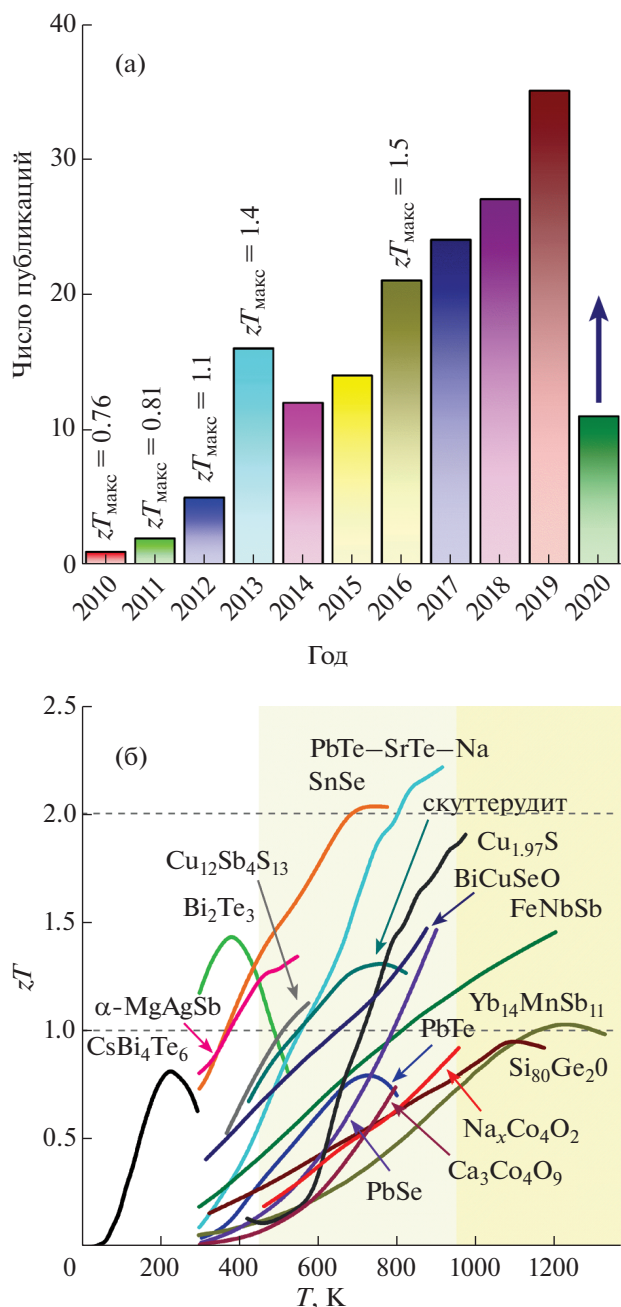
(халькозины, халькопириты, тетраэдриты, колуситы и др.) [12, 13] и сложные оксиды (перовскиты, титанат стронция, кобальтиты кобальта и натрия, оксихалькогениды и др.) [14, 15].

С тех пор как в 2010 г. было показано, что оксиселениды  $\text{BiCuSeO}$ , относящиеся к семейству оксихалькогенидов, являются перспективными ТЭМ, они до сих пор активно исследуются и количество публикаций ежегодно растет (рис. 3а) [16]. В исследование этих материалов вовлечено множество ведущих научных групп, благодаря чему за шесть лет удалось увеличить максимальное значение их ТЭ-эффективности в  $\sim 2$  раза с  $\sim 0.8$  до  $\sim 1.5$  [16, 17]. В настоящее время оксиселениды  $\text{BiCuSeO}$  являются одними из наиболее эффективных оксидных ТЭМ с максимальной ТЭ-добротностью, по величине сопоставимой с классическими ТЭМ (рис. 3б).

Цель данной работы – обзор современного состояния экспериментальных исследований ТЭМ на основе оксиселенидов  $\text{BiCuSeO}$ . Приведен краткий исторический обзор, проанализирована взаимосвязь между химическим составом, методами синтеза и термоэлектрическими свойствами  $\text{BiCuSeO}$ , обсуждаются основные физические идеи и методы, используемые для увеличения термоэлектрической эффективности материалов на основе оксиселенидов  $\text{BiCuSeO}$ .

## 1. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Слоистые четырехкомпонентные силицидоарсениды  $\text{ZrCuSiAs}$  и  $\text{HfCuSiAs}$  (фазы 1111) были впервые синтезированы V. Johnson и W. Jeitschko в 1974 г. [37]. Данные соединения обладают тетрагональной структурой (пр. гр.  $P4/nmm$ , две формульные единицы). Оказалось, что более 250 соединений (в том числе фазы 111 и 122) можно отнести к структурному типу  $\text{ZrCuSiAs}$  [38]. В 1980 г. M. Palazzi исследовал окисульфид  $\text{LaAgSO}$  как ионный проводник и показал, что кристаллическая структура  $\text{LaAgSO}$  состоит из расположенных вдоль кристаллографической оси  $c$  тетрагональной кристаллической ячейки проводящего слоя  $\text{AgS}$  и изолирующего слоя  $\text{LaO}$  [39, 40]. Благодаря схожести кристаллических структур 1111-фаз и сверхпроводящих купратов 1111-фазы привлекли особое внимание как потенциальные высокотемпературные сверхпроводники [38, 41–43]. После работы K. Ueda, в которой показано, что  $\text{ZrCuSiAs}$ -подобные оксихалькогениды  $\text{RCuChO}$  (где  $R$  – редкоземельные элементы (РЗЭ),  $Ch$  – халькогены) являются широкозонными полупроводниками  $p$ -типа проводимости, они стали активно исследоваться для оптоэлектронных применений [44–46]. Более того, исследования последних лет показали, что полупроводниковые фазы 1111 могут служить базисными



**Рис. 3.** Число публикаций о ТЭМ на основе оксиселенидов BiCuSeO (а). Указаны достигнутые максимальные значения  $zT$  [16–21]. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности современных ТЭМ  $p$ -типа проводимости (б) [17, 22–36].

фазами для создания новых магнитных материалов [47].

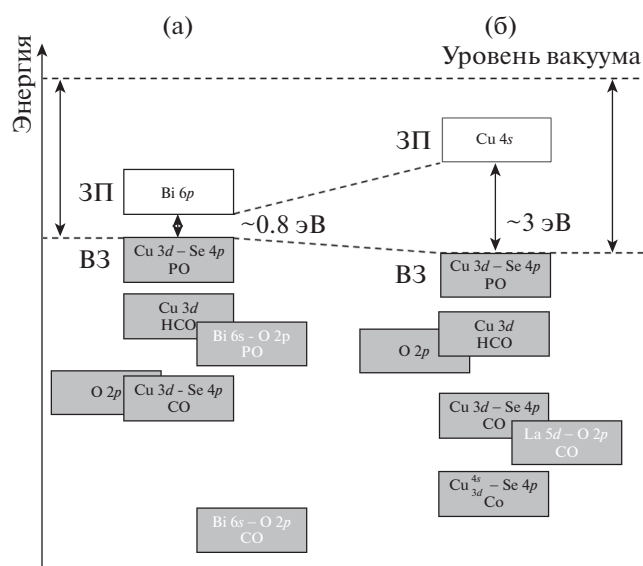
В поисках новых высокотемпературных сверхпроводников и ферроэлектриков соединение химического состава BiCuSeO впервые было синтезировано группой Б.А. Поповкина в 1993 г. [48, 49]. Были установлены особенности кристаллической структуры и отработан метод синтеза со-

единений. Однако электрофизические и оптические свойства соединений не исследовались. Спустя несколько лет Т. Ohtani и соавт. показали, что оксиселениды BiCuSeO являются полупроводниками  $p$ -типа проводимости, а гетеровалентное замещение висмута стронцием или создание вакансий на позиции меди приводят к значительному увеличению концентрации основных носителей заряда, соответственно, приводя к значительному снижению удельного электросопротивления [50]. Аналогичные исследования проводились для других соединений семейства оксихалькогенидов. Было показано, что удельное электрическое сопротивление  $RCuChO$  оксихалькогенидов также может быть уменьшено за счет замещения атома на позиции  $R$  или на позиции  $Ch$ , так называемое изовалентное замещение, приводящее к уменьшению ширины запрещенной зоны [51–54]. В целом для соединений семейства 1111-фаз характерна чувствительность функциональных свойств к легированию, нестехиометрии и микроструктуре, что, в свою очередь, позволяет “управлять” свойствами этих фаз, существенно расширяя их потенциал [38, 47, 55].

Следующей работой, послужившей дополнительным толчком к изучению оксихалькогенидов как перспективных ТЭМ, стала работа Н. Hiramatsu, в которой было проведено комплексное исследование кристаллической и электронной структур  $MCuChO$  ( $M = Bi, La$ ) и показано, что в то время как РЗЭ-содержащие оксихалькогениды являются широкозонными полупроводниками с перспективными оптоэлектрическими свойствами и высоким электросопротивлением, соединения BiCuChO обладают гораздо меньшей шириной запрещенной зоны порядка 0.8–1.2 эВ и высоким коэффициентом Зеебека 300–500 мкВ/К, что делает эти соединения перспективными с точки зрения ТЭ-преобразования энергии (рис. 4) [56].

Согласно накопившимся знаниям об этом семействе соединений основным фактором, ограничивающим достижение высокой ТЭ-эффективности в BiCuSeO, является их высокое удельное электросопротивление, которое может быть уменьшено за счет оптимизации концентрации носителей заряда [50]. В 2010 г. L.D. Zhao и соавт. показали, что для Bi<sub>0.925</sub>Sr<sub>0.075</sub>CuSeO можно достичь  $zT \sim 0.75$  при температуре 873 К [16]. После этого началось активное исследование материалов на основе оксиселенидов BiCuSeO как перспективных ТЭМ и за несколько следующих лет удалось получить  $zT > 1$  в барий-легированных оксиселенидах [19–21], а в 2016 г. за счет двойного замещения в системе Bi<sub>1–2x</sub>Ca<sub>x</sub>Pb<sub>x</sub>CuSeO удалось получить  $zT \sim 1.5$  при 873 К, что до сих пор является максимальным значением ТЭ-эффективно-





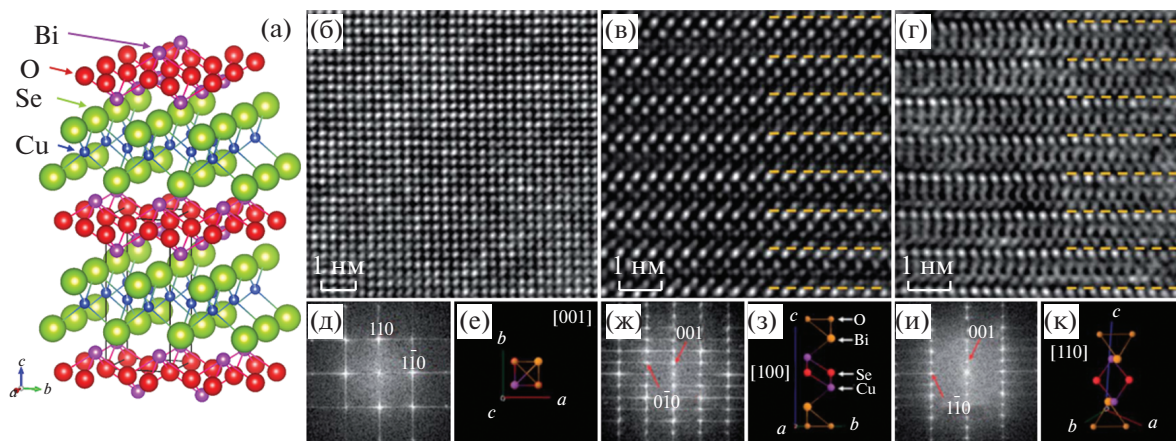
**Рис. 4.** Схематичное изображение электронной структуры  $\text{BiCuSeO}$  (а) и  $\text{LaCuSeO}$  (б); ЗП, ВЗ – зона проводимости и валентная зона соответственно, РО, СО, НСО – разрыхляющие, связывающие и несвязывающие орбитали. Адаптировано из [56].

сти этих материалов [17]. Такой подход позволяет сочетать сразу несколько механизмов увеличения ТЭ-эффективности: увеличение фактора мощности за счет оптимизации концентрации носителей заряда; значительное уменьшение фонной составляющей теплопроводности за счет увеличения рассеяния фононов на точечных дефектах. Важно отметить, что этот подход по сей день остается одним из наиболее перспективных для увеличения ТЭ-эффективности  $\text{BiCuSeO}$ .

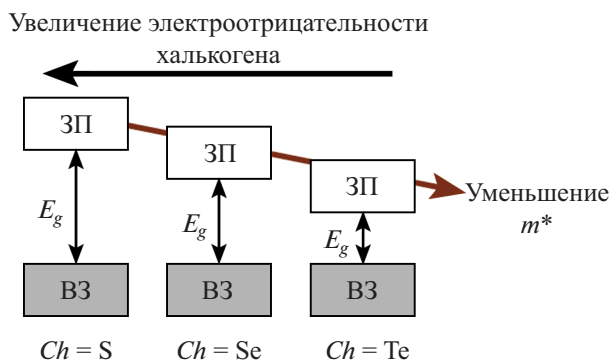
## 2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРЫ

Тетрагональная слоистая кристаллическая структура  $\text{BiCuSeO}$  относится к структурному типу  $\text{ZrCuSiAs}$ , пр. гр.  $P4/nmm$ ,  $Z = 2$ , параметры решетки  $a = b = 3.9273$ ,  $c = 8.9293$  Å (№ 129, PDF 00-45-0296); атомы Bi и Se занимают позиции  $2c$  ( $1/2, 0, z$ ), Cu – позицию  $2b$  ( $0, 0, 1/2$ ), O –  $2a$  ( $0, 0, 0$ ) [48]. Аналогично другим соединениям семейства фаз 1111 кристаллическая структура  $\text{BiCuSeO}$  состоит из расположенных вдоль кристаллографической оси с тетрагональной кристаллической ячейки слоев  $\text{Cu}_2\text{Se}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  (рис. 5) [38, 57]. Для оксиселенидов характерна нетривиальная система межатомных связей, в соответствии с анализом заселенности по Маллиневи в слое Bi–O преобладает ионная связь, в то время как в слое Cu–Se – ковалентная, а между слоями умеренно ковалентная связь [58]. Также показано, что существует перенос заряда между слоями  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}_2$  [58, 59]. Слоистая структура  $\text{BiCuSeO}$  была исследована методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) [60]: как ожидалось, изображение кристаллической структуры вдоль кристаллографической оси  $c$  (рис. 5б, 5д, 5е) не позволяет увидеть слоистую структуру, в то время как съемка изображения вдоль осей  $a$  и  $b$  позволила увидеть слои Cu–Se и Bi–O.

Оксихалькогениды  $\text{RCuChO}$  являются прямыми полупроводниками с шириной запрещенной зоны  $\sim 3$  эВ (рис. 4), с максимумом валентной зоны и минимумом зоны проводимости в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна [62, 63]. Дно зоны проводимости формируется орбиталями Cu  $4s$ , а потолок валентной зоны – гибридованными орбиталями Cu  $3d$  и  $Ch\ np$ , как показано на рис. 4б



**Рис. 5.** Кристаллическая структура  $\text{BiCuSeO}$  (а). Для создания изображения использовалась программа VESTA 3 [61]. ВРПЭМ-изображения образца  $\text{BiCuSeO}$ : б–г – структура вдоль осей зон [001], [100] и [110] соответственно; д, ж, и – быстрое преобразование Фурье изображений б, в и г соответственно; е, з, к – кристаллическая структура  $\text{BiCuSeO}$  вдоль осей зон [001], [100] и [110] соответственно. Адаптировано из [59].



**Рис. 6.** Схематичное изменение ширины запрещенной зоны при  $Ch = S, Se$  или  $Te$  в соединениях  $RCuChO$  [56, 64, 66, 67].

на примере  $LaCuSeO$ . Энергетические уровни, обусловленные присутствием кислорода и РЗЭ, лежат глубоко в валентной зоне и фактически не вносят значительного вклада в строение электронной структуры вблизи уровня Ферми. Однако соединения типа  $BiCuChO$  с  $Bi$  на атомной позиции  $R$  обладают гораздо меньшей шириной запрещенной зоны от  $\sim 1.1$  эВ до 0.8 и 0.5 эВ в зависимости от  $Ch = S, Se$  или  $Te$  (рис. 6). Связано это с присутствием около дна зоны проводимости орбиталей  $Bi\ 6p$ , которые, очевидно, не представлены в  $RCuChO$ . При этом состояния  $Bi\ 6s$  расположены глубоко в валентной зоне. Слои  $R_2O_2$  и  $Cu_2Ch_2$  состоят из слабо искаженных тетраэдров  $OR_4$  и  $CuCh_4$  соответственно. Именно искажение тетраэдра  $CuCh_4$ , зависящее от радиуса халькоге-

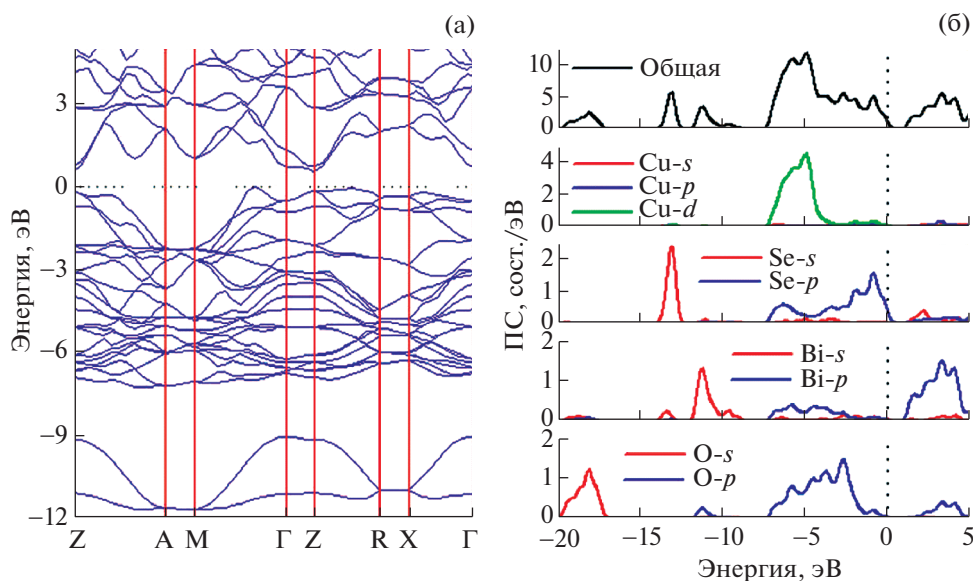
на, приводит к изменению ширины запрещенной зоны (рис. 6) [56, 64, 65].

Отметим, что  $BiCuChO$ , как и  $RCuChO$ , являются многозонными полупроводниками, однако в случае  $BiCuSeO$  дно зоны проводимости находится в  $Z$ -точке, а потолок валентной зоны на линии  $\Gamma$ – $M$  зоны Бриллюэна (рис. 7). В ряде других работ расчет зонной структуры показывал, что дно зоны проводимости находится в  $\Gamma$ -точке, подтверждая, что оксихалькогениды  $BiCuChO$  являются непрямозонными полупроводниками в отличие от  $RCuChO$  [55, 56, 59].

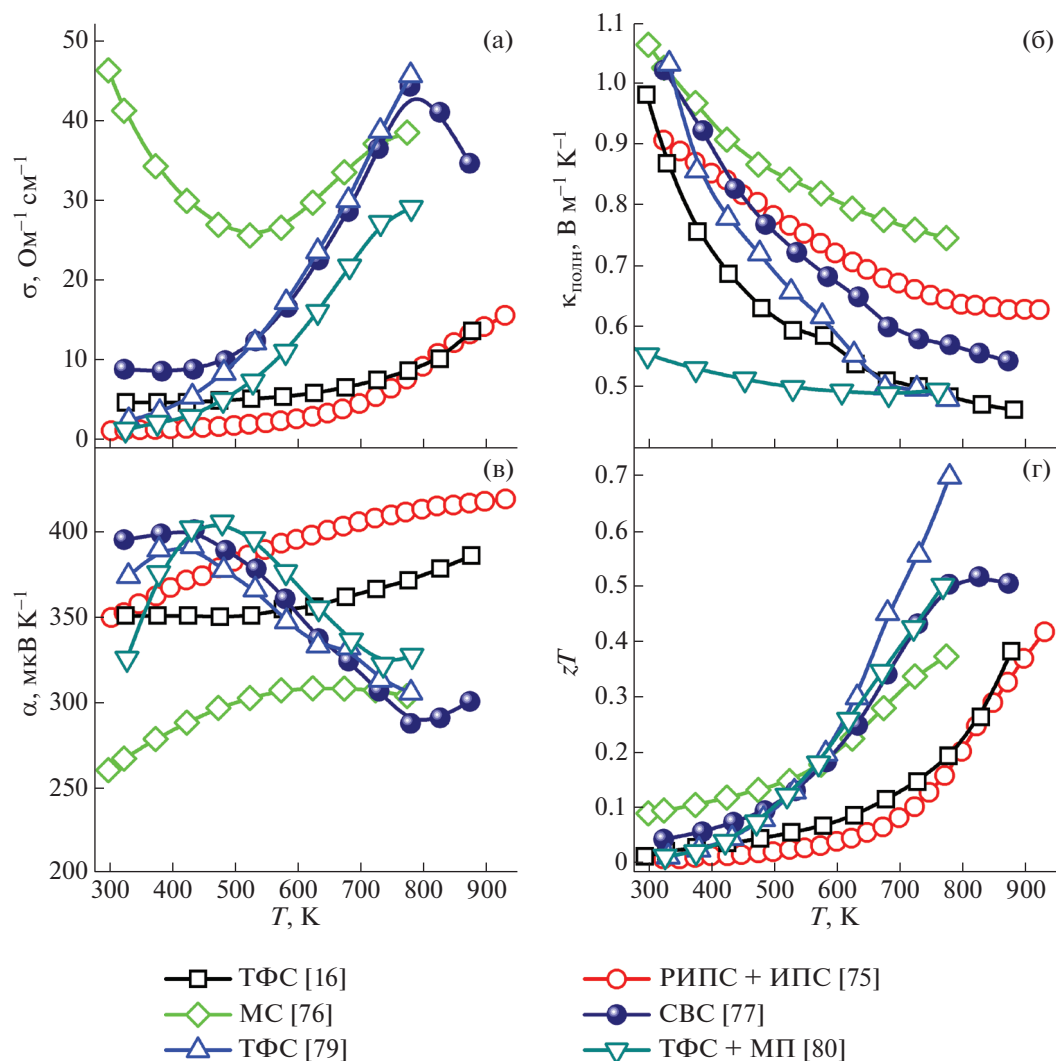
### 3. ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $BiCuSeO$

Нелегированный  $BiCuSeO$  является полупроводником  $p$ -типа проводимости с концентрацией носителей заряда  $\sim 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $\sim 20 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при комнатной температуре. Неоднократно экспериментально и теоретически было показано, что вакансии по меди всегда присутствуют в соединении и обуславливают дырочный тип проводимости оксихалькогенидов  $RCuChO$ , а их контролируемое формирование позволяет значительно повысить концентрацию носителей заряда [18, 50, 56, 68–74].

Соответственно, электрофизические свойства оксихалькогенидов, в частности  $BiCuSeO$ , чувствительны к стехиометрии и могут сильно варьироваться в зависимости от метода получения (рис. 8). Более того, как показано в ряде работ, соединения на основе  $BiCuSeO$  могут быть получены не только традиционным методом твердофаз-



**Рис. 7.** Электронная структура  $BiCuSeO$  (а) и спроецированная плотность состояний для каждого элемента и общая (б) [60].



**Рис. 8.** Температурная зависимость удельной электропроводности (а), теплопроводности (б), коэффициента Зеебека (в) и термоэлектрической добротности (г) для нелегированного  $\text{BiCuSeO}$  [16, 75–77, 79, 80]. МП – механический помол.

ного синтеза (ТФС), но и различными методами порошковой металлургии, такими как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), механохимический синтез или механосплавление (МС) и реакционное искровое плазменное спекание (ИПС) [75–78]. Более подробно методы получения и их влияние на термоэлектрические свойства  $\text{BiCuSeO}$  обсудим далее.

Электропроводность  $\text{BiCuSeO}$  значительно ниже, чем у традиционных ТЭМ, что прежде всего обусловлено относительно низкими значениями концентрации и подвижности носителей заряда. Коэффициент Зеебека положительный и во всем интервале температур изменяется от 250 до 400 мкВ  $\text{K}^{-1}$  (рис. 8в). Несмотря на относительно высокие значения коэффициента Зеебека фактор мощности  $\text{BiCuSeO}$  не превы-

шает 2.5–4.0 мкВт  $\text{cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ , что ниже значений, характерных для современных ТЭМ [81, 82]. Однако теплопроводность  $\text{BiCuSeO}$  не превышает 1.1 Вт  $\text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$  при комнатной температуре и еще больше снижается с ростом температуры до  $\sim 0.5$  Вт  $\text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$  при 900 К (рис. 8б). Отметим, что это одни из наиболее низких значений теплопроводности среди объемных ТЭМ [81, 83–86], даже по сравнению с наноструктурированными образцами системы  $\text{Bi-Sb-Te}$  [29]. Основной вклад в теплопроводность  $\text{BiCuSeO}$  вносит ее фононная составляющая, в то время как электронная часть составляет не более 5%. Причинами такой низкой теплопроводности оксиселенидов являются слоистая кристаллическая структура, низкий модуль Юнга и большая атомная масса входящих в состав элементов [55, 59]. Таким образом, за счет предельно низкой теплопроводности ТЭ-эффектив-

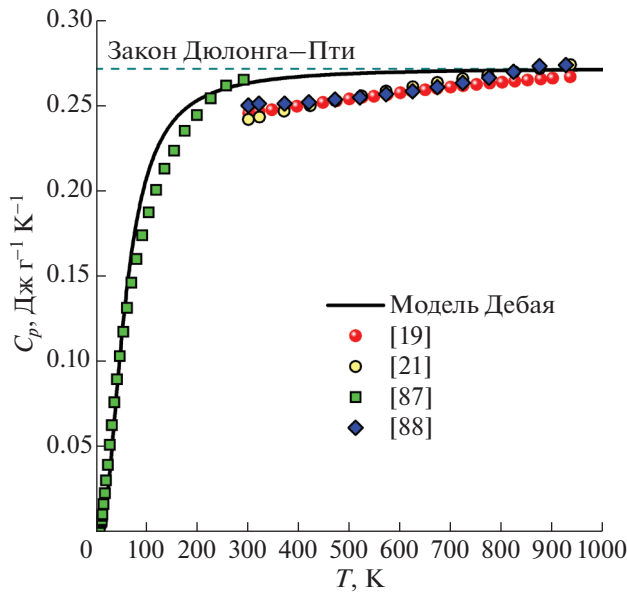


Рис. 9. Температурная зависимость теплоемкости, рассчитанная по модели Дебая и экспериментальные данные из работ [19, 21, 87, 88].

ность нелегированного оксиселенида BiCuSeO составляет не менее 0.4 при температурах выше 773 К (рис. 8г), что делает их весьма привлекательными для ТЭ-преобразования энергии.

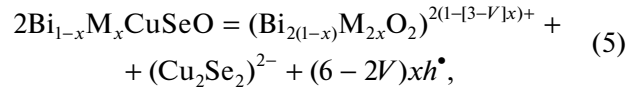
Температурная зависимость удельной теплоемкости BiCuSeO хорошо описывается теорией Дебая и при высоких температурах не превышает 0.271 Дж г<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> в соответствии с законом Дюлонга-Пти (рис. 9).

#### 4. ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДОБРОТНОСТИ ОКСИСЕЛЕНИДОВ BiCuSeO

Одним из самых простых с практической точки зрения и распространенных подходов увеличения эффективности ТЭМ является оптимизация концентрации носителей заряда за счет выбора оптимального уровня легирования, обеспечивающего максимальное значение добротности  $zT$ . Существование оптимального уровня концентрации носителей заряда связано с тем, что при ее увеличении электропроводность обычно растет, а коэффициент Зеебека падает из-за вырождения газа носителей заряда [89].

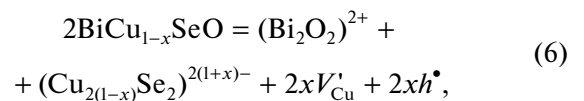
Фактор мощности оксиселенидов BiCuSeO может быть оптимизирован за счет увеличения концентрации носителей заряда до оптимального значения  $\sim 10^{19} - 10^{20}$  см<sup>-3</sup> (рис. 2). Основными носителями заряда в оксиселенидах являются дырки, соответственно, для оптимизации концентрации носителей заряда должны быть использованы акцепторные примеси. Простая ионная

модель не подходит для описания BiCuSeO, но может быть использована для наглядной иллюстрации механизма легирования в этих соединениях и выбора легирующих элементов [59]. Таким образом, учитывая валентности входящих в состав элементов Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>1+</sup>, Se<sup>2-</sup> и O<sup>2-</sup>, элементы с валентностью меньше 3 могут быть использованы для замещения висмута и, соответственно, увеличения концентрации дырок:

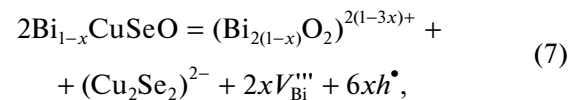


где  $M$  – замещающий элемент,  $V$  – валентность замещающего элемента,  $h^*$  – дырка.

Аналогичным образом могут быть подобраны элементы для замещения кислорода или селена. Как отмечалось ранее, вакансии меди являются основным источником дырок в BiCuSeO. Более того, контролируемое создание вакансий в BiCuSeO на позициях как меди, так и висмута позволяет увеличить концентрацию дырок [50]:



или



где  $V'_{\text{Cu}}$  – вакансия меди,  $V'''_{\text{Bi}}$  – вакансия висмута.

Важно отметить, что перенос заряда происходит в слое Cu<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, в то время как слой Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> не участвует в переносе носителей заряда, но служит резервуаром носителей заряда (рис. 10а). Формирующаяся дырка в слое Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> сначала переходит в проводящий слой и затем начинает участвовать в переносе заряда. С другой стороны, при формировании вакансии на позиции меди генерируемая при этом дырка находится непосредственно в проводящем слое (рис. 10б).

Учитывая, что наибольшее количество акцепторных легирующих элементов можно подобрать для висмута, замещение висмута стало наиболее популярным подходом по увеличению концентрации носителей заряда в BiCuSeO. За последние 10 лет было проведено большое количество исследований по замещению висмута щелочными, щелочноземельными и другими элементами. Такой подход позволяет значительно повысить концентрацию носителей заряда на несколько порядков, вплоть до  $\sim 10^{21}$  см<sup>-3</sup> (рис. 11а), однако невысокая подвижность носителей заряда снижается вплоть до 1–5 см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> (рис. 11б), что ограничивает возможность дальнейшего увеличения ТЭ-эффективности BiCuSeO.



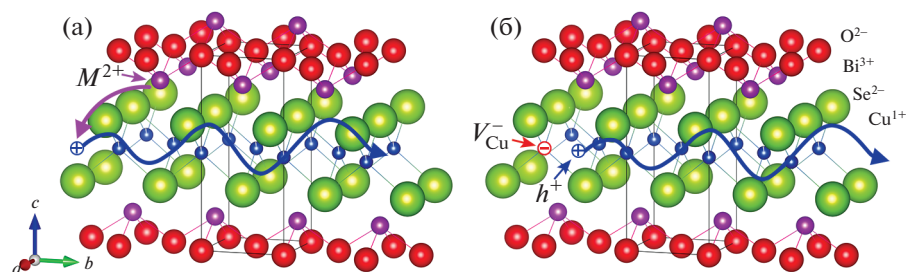


Рис. 10. Схематичное изображение механизма проводимости при генерации носителей заряда в слое Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при замещении висмута (а) и в слое Cu<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> при формировании вакансий меди (б) [59].

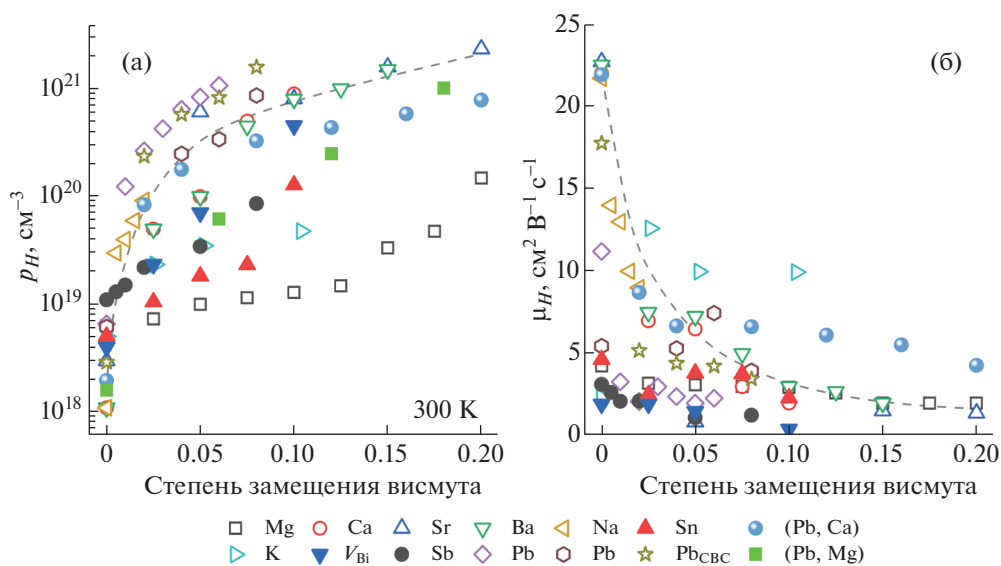


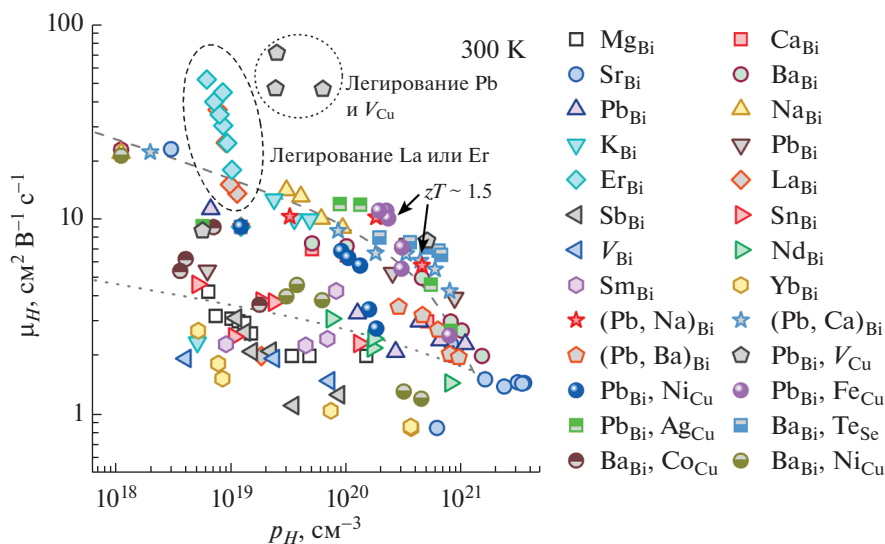
Рис. 11. Зависимость концентрации (а) и подвижности (б) основных носителей заряда от типа замещающего элемента и степени замещения висмута в Bi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>CuSeO [17, 19, 58, 60, 77, 79, 87, 90–96].

Отметим, что помимо непосредственного влияния на концентрацию и подвижность носителей заряда замещение висмута оказывает влияние на теплопроводность. Фононная теплопроводность зачастую снижается при замещении висмута за счет разности масс и ионных радиусов висмута и легирующего элемента [97]. При этом электронная составляющая увеличивается в соответствии с законом Видемана–Франца.

Именно поэтому большое распространение получил подход так называемого двойного замещения, т.е. замещения висмута сразу двумя элементами [17, 93, 98–101], замещения сразу нескольких элементов [102–107] или комбинации замещения и создания вакансий [108, 109] в BiCuSeO (рис. 12). Такой подход позволяет одновременно создать большие искажения решетки и увеличить концентрацию основных носителей заряда. В настоящее время это представляется наиболее перспективным направлением исследования ТЭМ на основе BiCuSeO. Тем не менее

сильно превзойти значения, полученные при одинарном замещении Bi, не удалось.

Как отмечалось выше, замещение висмута щелочными и щелочноземельными металлами или свинцом вместе с увеличением концентрации носителей заряда приводят к значительному падению подвижности основных носителей заряда BiCuSeO (рис. 11, 12). В то же время было показано, что замещение висмута некоторыми РЗЭ (La или Er) позволяет увеличить подвижность носителей заряда до  $\sim 40 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  в основном за счет уменьшения расстояния между зонами тяжелых и легких дырок [88, 110]. Однако при этом концентрация носителей заряда снижается, а ширина запрещенной зоны и теплопроводность растут. Рост теплопроводности прежде всего обусловлен увеличением электронной составляющей, в то время как фононная теплопроводность слабо зависит от концентрации Er или La. В результате ТЭ-эффективность La или Er легированного BiCuSeO составила  $\sim 0.8$  при 900 К. Тем не менее



**Рис. 12.** Холловская подвижность носителей заряда как функция холловской концентрации носителей заряда [17, 19, 58, 60, 79, 87, 88, 90–92, 94–96, 99, 101–103, 105–108, 110–114].

легирование лантаном оптимально легированного  $\text{Bi}_{0.94}\text{Pb}_{0.06}\text{CuSeO}$  не приводит к такому же значительному увеличению подвижности, соответственно, такой подход не позволил заметно увеличить  $zT$  [98].

С другой стороны, изовалентное замещение позволяет “управлять” фактором мощности за счет изменения ширины запрещенной зоны  $\text{BiCuSeO}$  (рис. 6) [64, 115, 116]. Однако замещение Se в  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$  приводит к увеличению  $zT$  на ~15% в основном за счет дополнительного снижения теплопроводности, в то время как электротранспортные свойства фактически не изменяются по сравнению с  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$  [19, 102].

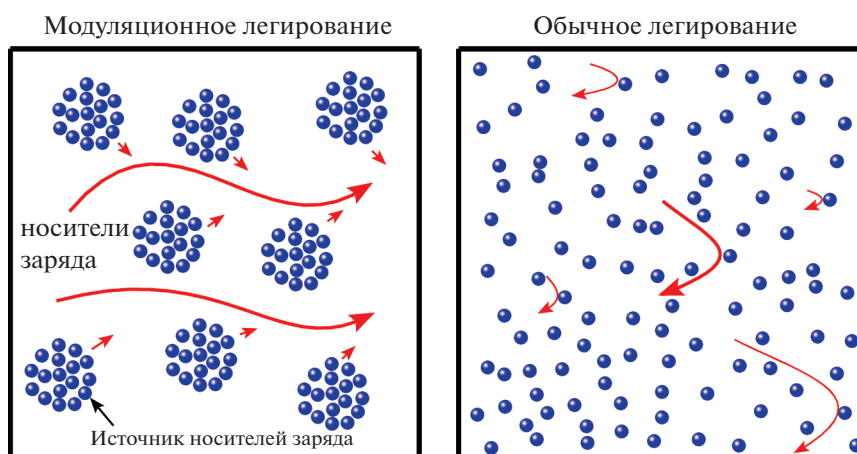
Помимо этого, активно ведутся исследования влияния вакансий, формируемых в соединении, на ТЭ-свойства  $\text{BiCuSeO}$  [18, 50, 71, 90, 117]. В течение последних двух лет были предприняты попытки по созданию  $\text{BiCuSeO}$  *n*-типа проводимости за счет замещения меди [114, 118] или селена [119, 120].

Наряду с описанным выше перспективным подходом по увеличению ТЭ-эффективности  $\text{BiCuSeO}$  является так называемое модуляционное легирование (МЛ). Оно заключается в создании композиционного материала, состоящего из матрицы с высокой подвижностью носителей заряда, в которой происходит их перенос и сильнолегированных включений (рис. 13). Впервые такой подход применен для  $\text{BiCuSeO}$  в 2014 г., было показано, что использование МЛ позволяет повысить подвижность носителей заряда в соединении номинального химического состава  $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$  (композит

$50\% \text{BiCuSeO} + 50\% \text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{CuSeO}$ ) примерно в 2 раза по сравнению с  $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ , легированным обычным способом [21]. Увеличение подвижности носителей заряда прежде всего обусловлено уменьшением их рассеяния на ионах примеси, при этом концентрация носителей заряда в зависимости от типа легирования фактически не изменяется. Следовательно, такой подход позволяет увеличить ТЭ-эффективность на ~25% по сравнению с образцами, легированными обычным способом, что подтверждено в ряде работ [102, 107, 110].

### 5. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИХАЛЬКОГЕНИДОВ

Как и для большинства металлооксидов и оксихалькогенидов, традиционным методом получения поликристаллических оксиселенидов на основе  $\text{BiCuSeO}$  является ТФС. Метод заключается в смешении исходной смеси реагентов, ее холодном прессовании и отжиге в течение 5–30 ч в запаянной кварцевой ампуле; в ряде случаев полученный образец подвергают размолу, прессованию и повторному отжигу в кварцевой ампуле. Для полупроводниковых материалов критически важным является наличие пор и дефектов. В этом случае эффективный ТЭМ должен как минимум обладать высокой плотностью и хорошим электрическим и тепловым контактом между частицами. Соответственно, для получения качественных ТЭМ на основе  $\text{BiCuSeO}$  полученный методом ТФС полуфабрикат в виде порошка спекают методами горячего прессования, ИПС или сверхвысокого давления [14]. Отметим, что в подавля-



**Рис. 13.** Схематичное изображение механизма переноса носителей заряда в случае модуляционного легирования (а) и при использовании обычного легирования (б) [21].

ющем количестве работ для спекания оксиселенидов используется ИПС, позволяющее за короткое время провести спекание образца и получить объемный поликристаллический материал с относительной плотностью не менее 90%.

Как отмечалось ранее, тепловые и особенно электрофизические свойства  $\text{BiCuSeO}$  чувствительны к стехиометрии и количеству дефектов, и соответственно, могут сильно варьироваться даже в зависимости от метода размола в процессе получения (рис. 8). Так, в [80] показано, что использование механического помола (МП) после стадии ТФС и перед ИПС позволяет значительно увеличить концентрацию носителей заряда за счет образования в процессе помола большого количества акцепторных дефектов, в том числе вакансий меди. Подобная оптимизация процесса получения позволяет достичь  $zT \sim 0.7$  при 773 К для нелегированного  $\text{BiCuSeO}$ . Важно отметить, что для оксиселенидов в качестве дефектов характерны не только вакансии по меди, но и вакансии по кислороду [121], антиструктурные дефекты [122] или наличие в соединении ионов  $\text{Bi}^{2+}$  [90, 123]. Помимо времени размола не менее важна скорость размола, которая также влияет на размер зерна и концентрацию носителей заряда [124]. Этим в литературе обусловлен большой разброс значений концентрации носителей заряда, подвижности и электропроводности для нелегированного  $\text{BiCuSeO}$ .

Метод ТФС является довольно энергозатратным и сложно реализуемым в промышленных масштабах. Именно поэтому много работ посвящено синтезу оксиселенидов такими методами, как механосплавление, СВС или реакционное ИПС [75–78]. Помимо того, что перечисленные выше методы могут быть масштабированы до промышленных масштабов и позволяют сократить время синтеза соединений на основе  $\text{BiCuSeO}$ ,

ТЭ-эффективность синтезируемых оксиселенидов выше по сравнению с образцами, полученными методом ТФС (табл. 1). Увеличение  $zT$  прежде всего обусловлено особенностями структуры, формирующейся в ходе синтеза. Так, в ходе механосплавления с последующим ИПС удается сохранить мелкозернистую структуру, что позволяет значительно снизить общую теплопроводность (рис. 8) и незначительно увеличить электропроводность за счет увеличения концентрации носителей заряда [76, 124]. Аналогично в процессе СВС в  $\text{BiCuSeO}$  образуются нанопоры и аморфные области, что также приводит к значительному снижению теплопроводности при одновременном увеличении фактора мощности [77]. В табл. 1 указано примерное время получения  $\text{BiCuSeO}$  без учета пробоподготовки и промежуточных стадий для различных методов синтеза.

**Таблица 1.** Примерное время синтеза и термоэлектрическая эффективность  $zT$  для различных методов синтеза  $\text{BiCuSeO}$

Метод	Примерное время синтеза, ч	$zT$ при 773 К	Литература
ТФС + ИПС	32	0.3	[80]
ТФС + ИПС	24	0.2	[16]
ТФС + ИПС	32	0.2	[77]
ТФС + МП + ИПС	41	0.7	[80]
РИПС + ИПС	10	0.4	[75]
МС + ИПС	12	0.4	[76]
СВС + ИПС	1–2	0.5	[77]

Примечание. ТФС – твердофазный синтез в запаянной ампуле, ИПС – искровое плазменное спекание, МП – механический помол, РИПС – реакционное искровое плазменное спекание, МС – механосплавление, СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последнее время одним из наиболее перспективных классов материалов для термоэлектрической генерации энергии считаются сложные оксиды металлов, в частности соединения на основе  $\text{BiCuSeO}$  со структурой типа  $\text{ZrCuSiAs}$ , так называемые 1111-фазы.

Представлен краткий анализ экспериментальных исследований термоэлектрических свойств полупроводниковых оксиселенидов  $\text{BiCuSeO}$  со структурой типа  $\text{ZrCuSiAs}$ . Оксиселениды  $\text{BiCuSeO}$  активно исследуются с 2010 г., и их термоэлектрическая эффективность была значительно повышена до  $\sim 1.5$  при 873 К за счет так называемого двойного замещения, позволяющего одновременно оптимизировать концентрации носителей заряда и увеличивать степень рассеяния фононов на точечных дефектах. За последние 10 лет предложено множество различных подходов по получению и увеличению  $zT$  оксиселенидов  $\text{BiCuSeO}$ . В работе обозначены наиболее перспективные, по мнению авторов, подходы к увеличению термоэлектрической эффективности данных материалов.

Несмотря на высокое значение  $zT$ , полученное для этих материалов, остается множество проблем, требующих решения на пути к широкому применению  $\text{BiCuSeO}$  в качестве рабочего тела ТЭГ. К ним можно отнести вопросы разработки антидиффузионных и/или проводящих слоев, необходимых для сборки термоэлектрического модуля, механических свойств и термической стабильности  $\text{BiCuSeO}$  в эксплуатационных условиях.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-79-10282). Такао Мори благодарит JSPS KAKENHI JP16H06441 и JST Mirai JPMJMI19A1.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Michaelides E.E.* Energy, the Environment, and Sustainability. Boca Raton: CRC Press, 2018. 483 p. <https://doi.org/10.1201/b22169>
2. *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability* / Eds. Ginley D.S., Cahen D. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511718786>
3. *Freer R., Powell A.V.* // *J. Mater. Chem. C.* 2020. V. 8. № 2. P. 441. <https://doi.org/10.1039/C9TC05710B>
4. *Champier D.* // *Energy Convers. Manag.* 2017. V. 140. P. 167. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.070>
5. *Ioffe A.F.* Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling. London: Infosearch, 1957. 184 p.
6. *Rowe D.M.* CRC Handbook of Thermoelectrics: Macro to Nano. CRC Press, 2006. 954 p.
7. *Snyder G.J., Snyder A.H.* // *Energy Environ. Sci.* 2017. V. 10. № 11. P. 2280. <https://doi.org/10.1039/C7EE02007D>
8. *Ravindra N.M., Jariwala B., Bañobre A., Maske A.* Thermoelectrics. Fundamentals, Materials Selection, Properties, and Performance. Cham: Springer International Publishing, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-96341-9>
9. *Thermoelectric Materials and Devices* / Eds. Nandhakumar I. et al. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016. 268 p. <https://doi.org/10.1039/9781782624042>
10. *Materials Aspect of Thermoelectricity* / Ed. Uher C. Boca Raton: CRC Press, 2017. 625 p.
11. *Beretta D., Neophytou N., Hodges J.M. et al.* // *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 2019. V. 138. P. 100501. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.09.001>
12. *Powell A.V.* // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. № 10. P. 100901. <https://doi.org/10.1063/1.5119345>
13. *Mori T.* // *Small.* 2017. V. 13. № 45. P. 1702013. <https://doi.org/10.1002/smll.201702013>
14. *Ren G.-K., Lan J.-L., Zhao L.-D. et al.* // *Mater. Today.* 2019. V. 29. P. 68. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.07.003>
15. *Fergus J.W.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. № 3. P. 525. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.007>
16. *Zhao L.D., Berardan D., Pei Y.L. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. № 9. P. 092118. <https://doi.org/10.1063/1.3485050>
17. *Liu Y., Zhao L.-D., Zhu Y. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2016. V. 6. № 9. P. 1. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502423>
18. *Liu Y., Zhao L.D., Liu Y. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 50. P. 20112. <https://doi.org/10.1021/ja2091195>
19. *Li J., Sui J., Pei Y. et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. № 9. P. 8543. <https://doi.org/10.1039/c2ee22622g>
20. *Sui J., Li J., He J. et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. № 10. P. 2916. <https://doi.org/10.1039/c3ee41859f>
21. *Pei Y.-L., Wu H., Wu D. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 39. P. 13902. <https://doi.org/10.1021/ja507945h>
22. *Chung D.* // *Science.* 2000. V. 287. № 5455. P. 1024. <https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1024>
23. *Wang H., Gibbs Z.M., Takagiwa Y., Snyder G.J.* // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. № 2. P. 804. <https://doi.org/10.1039/C3EE43438A>
24. *Liu Z., Mao J., Sui J., Ren Z.* // *Energy Environ. Sci.* 2018. V. 11. № 1. P. 23. <https://doi.org/10.1039/C7EE02504A>
25. *Heo J., Laurita G., Muir S. et al.* // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. № 6. P. 2047. <https://doi.org/10.1021/cm404026k>
26. *Zhao L., Wang X., Fei F.Y. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. № 18. P. 9432. <https://doi.org/10.1039/C5TA01667C>



27. *Ito M., Furumoto D.* // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 450. № 1–2. P. 517.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.081>
28. *Saini S., Yaddanapudi H.S., Tian K. et al.* // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 44621.  
<https://doi.org/10.1038/srep44621>
29. *Poudel B., Hao Q., Ma Y. et al.* // *Science.* 2008. V. 320. № 5876. P. 634.  
<https://doi.org/10.1126/science.1156446>
30. *Poudeu P.F.P., Angelo J.D., Downey A.D. et al.* // *Angew. Chem.* 2006. V. 45. № 23. P. 3835.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200600865>
31. *Biswas K., He J., Blum I.D. et al.* // *Nature.* 2012. V. 489. P. 414.  
<https://doi.org/10.1038/nature11439>
32. *Brown S.R., Kauzlarich S.M., Gascoin F., Snyder G.J.* // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 7. P. 1873.  
<https://doi.org/10.1021/cm060261t>
33. *Joshi G., Lee H., Lan Y. et al.* // *Nano Lett.* 2008. V. 8. № 12. P. 4670.  
<https://doi.org/10.1021/nl8026795>
34. *Fu C., Bai S., Liu Y. et al.* // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. № 1. P. 8144.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms9144>
35. *Rogl G., Grytsiv A., Heinrich P. et al.* // *Acta Mater.* 2015. V. 91. P. 227.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.03.008>
36. *Zhao L.-D., Tan G., Hao S. et al.* // *Science.* 2016. V. 351. № 6269. P. 141.  
<https://doi.org/10.1126/science.aad3749>
37. *Johnson V., Jeitschko W.* // *J. Solid State Chem.* 1974. V. 11. № 2. P. 161.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90111-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90111-X)
38. *Pöttgen R., Johrendt D.* // *Z. Naturforsch. B.* 2008. B. 63. № 10. S. 1135.  
<https://doi.org/10.1515/znb-2008-1001>
39. *Palazzi M., Carcaly C., Flahaut J.* // *J. Solid State Chem.* 1980. V. 35. № 2. P. 150.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90487-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90487-9)
40. *Palazzi M., Jaulmes S.* // *Acta Cryst. B.* 1981. V. 37. № 7. P. 1337.  
<https://doi.org/10.1107/S0567740881005876>
41. *Ozawa T.C., Kauzlarich S.M.* // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008. V. 9. № 3. P. 033003.  
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/033003>
42. *Muir S., Subramanian M.A.* // *Prog. Solid State Chem.* 2012. V. 40. № 4. P. 41.  
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.08.001>
43. *Paglione J., Greene R.L.* // *Nat. Phys.* 2010. V. 6. № 9. P. 645.  
<https://doi.org/10.1038/nphys1759>
44. *Hiramatsu H., Kamioka H., Ueda K. et al.* // *Phys. Status Solidi.* 2006. V. 203. № 11. P. 2800.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.200669665>
45. *Ueda K., Inoue S., Hirose S. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. № 17. P. 2701.  
<https://doi.org/10.1063/1.1319507>
46. *Ueda K., Takafuji K., Hiramatsu H. et al.* // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 19. P. 3692.  
<https://doi.org/10.1021/cm030175i>
47. *Bannikov V.V., Ivanovskii A.L.* // *J. Struct. Chem.* 2015. V. 56. № 1. P. 148.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476615010217>
48. *Kholodkovskaya L.N., Akselrud L.G., Kusainova A.M. et al.* // *Mater. Sci. Forum.* 1993. V. 133–136. P. 693.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.133-136.693>
49. *Kusainova A.M., Berdonosov P.S., Akselrud L.G. et al.* // *J. Solid State Chem.* 1994. V. 112. № 1. P. 189.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1285>
50. *Ohtani T., Tachibana Y., Fujii Y.* // *J. Alloys Compd.* 1997. V. 262–263. P. 175.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00375-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00375-7)
51. *Ohtani T., Hirose M., Sato T. et al.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. V. 32. № S3. P. 316.  
<https://doi.org/10.7567/JJAPS.32S3.316>
52. *Zhu W.J., Huang Y.Z., Dong C., Zhao Z.X.* // *Mater. Res. Bull.* 1994. V. 29. № 2. P. 143.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)90134-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90134-1)
53. *Ueda K., Hosono H., Hamada N.* // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. № 4. P. 043506.  
<https://doi.org/10.1063/1.2001749>
54. *Ohki Y., Komatsuzaki S., Takahashi Y. et al.* // *AIP Conference Proceedings.* AIP, 2006. V. 850. P. 1309.  
<https://doi.org/10.1063/1.2355188>
55. *Barreteau C., Pan L., Amzallag E. et al.* // *Semicond. Sci. Technol.* 2014. V. 29. № 6. P. 064001.  
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/6/064001>
56. *Hiramatsu H., Yanagi H., Kamiya T., Ueda K.* // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. № 10. P. 326.  
<https://doi.org/10.1021/cm702303r>
57. *Berdonosov P.S., Kusainova A.M., Kholodkovskaya L.N. et al.* // *J. Solid State Chem.* 1995. V. 118. № 1. P. 74.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1312>
58. *Barreteau C., Berardan D., Amzallag E. et al.* // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. P. 3168.  
<https://doi.org/10.1021/cm301492z>
59. *Zhao L.-D., He J., Berardan D. et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 2900.  
<https://doi.org/10.1039/c4ee00997e>
60. *Pei Y.-L., He J., Li J.-F. et al.* // *NPG Asia Mater.* 2013. V. 5. № 5. P. e47.  
<https://doi.org/10.1038/am.2013.15>
61. *Momma K., Izumi F.* // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. № 6. P. 1272.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
62. *Ueda K., Hosono H., Hamada N.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2004. V. 16. № 28. P. 5179.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/28/036>
63. *Ueda K., Hiramatsu H., Ohta H. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. № 15. P. 155305.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.155305>
64. *Barreteau C., Bérardan D., Zhao L., Dragoë N.* // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. № 8. P. 2921.  
<https://doi.org/10.1039/c2ta00818a>
65. *Richard A.P., Russell J.A., Zakutayev A. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 187. P. 15.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.11.013>

66. Labégorre J.-B., Al Rahal Al Orabi R., Virfeu A. et al. // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 3. P. 1085.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04989>
67. Zhu H., Su T., Li H. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 4. P. 1541.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.021>
68. Hiramatsu H., Ueda K., Ohta H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. № 1. P. 012104.  
<https://doi.org/10.1063/1.2753546>
69. Hiramatsu H., Kamiya T., Tohei T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 42. P. 15060.  
<https://doi.org/10.1021/ja107042r>
70. Xu W., Liu Y., Zhao L.-D. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 39. P. 12154.  
<https://doi.org/10.1039/C3TA12094E>
71. Li Z., Xiao C., Fan S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 20. P. 6587.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b01863>
72. An T.-H., Lim Y.S., Choi H.-S. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 46. P. 19759.  
<https://doi.org/10.1039/c4ta04057k>
73. Stampler E.S., Sheets W.C., Bertoni M.I. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 21. P. 10009.  
<https://doi.org/10.1021/ic801267m>
74. Goto Y., Tanaki M., Okusa Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. № 2. P. 022104.  
<https://doi.org/10.1063/1.4890302>
75. Novitskii A., Guélou G., Voronin A. et al. // Scr. Mater. 2020. V. 187. P. 317.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.043>
76. Wu J., Li F., Wei T.-R. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 2. P. 507.  
<https://doi.org/10.1111/jace.13965>
77. Ren G.-K., Lan J.-L., Butt S. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 69878.  
<https://doi.org/10.1039/c5ra13191j>
78. Pele V., Barreteau C., Berardan D. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 203. P. 187.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.04.029>
79. Li J., Sui J., Pei Y. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 14. P. 4903.  
<https://doi.org/10.1039/c3ta14532h>
80. Li F., Li J.-F., Zhao L.-D. et al. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 5. P. 7188.  
<https://doi.org/10.1039/c2ee21274a>
81. Li J.F., Liu W.S., Zhao L.D., Zhou M. // Npg Asia Mater. 2010. V. 2. № 4. P. 152.  
<https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.138>
82. Koumoto K., Mori T. Thermoelectric Nanomaterials: Materials Design and Applications // Springer Series in Materials Science / Eds. Robert Hull Richard M. Osgood et al. Heidelberg: Springer, 2013. V. 182. 395 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-37537-8>
83. Kanatzidis M.G. // Chem. Mater. 2010. V. 22. № 3. P. 648.  
<https://doi.org/10.1021/cm902195j>
84. Sootsman J.R., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. // Angew. Chemie Int. Ed. 2009. V. 48. № 46. P. 8616.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200900598>
85. Snyder G.J., Toberer E.S. // Nat. Mater. 2008. V. 7. № 2. P. 105.  
<https://doi.org/10.1038/nmat2090>
86. Ren G., Lan J., Zeng C. et al. // JOM. 2015. V. 67. № 1. P. 211.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-014-1218-2>
87. Pan L., Bérardan D., Zhao L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. № 2. P. 023902.  
<https://doi.org/10.1063/1.4775593>
88. Liu Y., Ding J., Xu B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. № 23. P. 233903.  
<https://doi.org/10.1063/1.4922492>
89. Fistul' V.I. Heavily Doped Semiconductors. Boston, MA: Springer New York, 1995. 427 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8821-0>
90. Ishizawa M., Yasuzato Y., Fujishiro H. et al. // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. № 24. P. 245104.  
<https://doi.org/10.1063/1.5034499>
91. Feng B., Li G., Hou Y. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 712. P. 386.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.121>
92. Lan J. Le, Liu Y.-C., Zhan B. et al. // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 36. P. 5086.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201301675>
93. Sun Y., Zhang C., Cao C. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 18. P. 17186.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.143>
94. Lan J. Le, Zhan B., Liu Y.C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 123905.  
<https://doi.org/10.1063/1.4799643>
95. Yang Y., Liu X., Liang X. // Dalton. Trans. 2017. V. 46. № 8. P. 2510.  
<https://doi.org/10.1039/c6dt04885d>
96. Sun Lee D., An T.H., Jeong M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. № 23. P. 3.  
<https://doi.org/10.1063/1.4837475>
97. Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications / Ed. Tritt T.M. New York: Springer US, 2004. 306 p.  
<https://doi.org/10.1007/b136496>
98. Li F., Ruan M., Chen Y. et al. // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. № 3. P. 799.  
<https://doi.org/10.1039/C8QI01402G>
99. Feng B., Li G., Pan Z. et al. // Mater. Lett. 2018. V. 217. P. 189.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.074>
100. Liu Y., Zhu Y., Liu W.-S. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 4. P. 1541.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16200>
101. Das S., Valiyaveetil S.M., Chen K.-H. et al. // AIP Adv. 2019. V. 9. № 1. P. 015025.  
<https://doi.org/10.1063/1.5066296>
102. Feng B., Li G., Pan Z. et al. // J. Solid State Chem. 2018. V. 266. P. 297.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.07.034>
103. Li F., Zheng Z., Chang Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 49. P. 45737.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b16723>
104. Novitskii A.P., Voronin A.I., Usenko A.A. et al. // J. Electron. Mater. 2016. V. 45. № 3. P. 1705.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-015-4181-y>

105. Wen Q., Zhang H., Xu F. et al. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 711. P. 434.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.031>
106. Wen Q., Chang C., Pan L. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. № 26. P. 13392.  
<https://doi.org/10.1039/C7TA03659K>
107. Feng B., Li G., Pan Z. et al. // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 271. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.001>
108. Chen Y., Shi K.-D., Li F. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. № 10. P. 5989.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16469>
109. Feng B., Li G., Pan Z. et al. // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2018. V. 126. № 9. P. 699.  
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.18070>
110. Feng B., Li G., Pan Z. et al. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 4. P. 4493.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.130>
111. Novitskii A., Guélou G., Moskovskikh D. et al. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 785. № 15. P. 96.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.183>
112. Kang H., Zhang X., Wang Y. et al. // *Mater. Res. Bull.* 2020. V. 126. P. 110841.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110841>
113. Kang H., Li J., Liu Y. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. № 31. P. 8479.  
<https://doi.org/10.1039/C8TC02700E>
114. Pan L., Lang Y., Zhao L. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. № 27. P. 13340.  
<https://doi.org/10.1039/C8TA03521K>
115. Liu Y., Lan J., Xu W. et al. // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. № 73. P. 8075.  
<https://doi.org/10.1039/c3cc44578j>
116. Berardan D., Li J., Amzallag E. et al. // *Materials (Basel)*. 2015. V. 8. № 3. P. 1043.  
<https://doi.org/10.3390/ma8031043>
117. Das S., Ramakrishnan A., Chen K. // *J. Phys. D.* 2018. V. 51. № 3. P. 035501.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa9d7a>
118. Tan S., Gao C., Wang C. et al. // *Solid State Sci.* 2019. V. 98. P. 106019.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106019>
119. Zhang X., Feng D., He J., Zhao L.D. // *J. Solid State Chem.* 2018. V. 258. P. 510.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.11.012>
120. Zhang X., Wang D., Wang G., Zhao L.-D. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 12. P. 14953.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.231>
121. Ren G.-K., Wang S., Zhou Z. et al. // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 2814.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-10476-7>
122. Feng D., Zheng F., Wu D. et al. // *Nano Energy.* 2016. V. 27. P. 167.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.07.003>
123. Hsiao C.-L., Qi X. // *Acta Mater.* 2016. V. 102. P. 88.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.079>
124. Mizuno S., Ishizawa M., Fujishiro H. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2016. V. 55. № 11. P. 115801.  
<https://doi.org/10.7567/JJAP.55.115801>