

УДК 544.228

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗ И НАРУШЕНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В НАНОСТРУКТУРАХ $\text{SmS@Y}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S@SmS}$ ТИПА CORE-SHELL

© 2022 г. А. В. Сотников¹*, В. В. Баковец¹, М. М. Сыроковашин¹, И. Ю. Филатова¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: sotnikov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 12.05.2022 г.

После доработки 13.08.2022 г.

Принята к публикации 15.08.2022 г.

Исследован процесс получения керамики $\text{SmS@Y}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S@SmS}$ с наноструктурой типа core-shell сульфидированием при $T = 1123$ К оксидов РЗЭ, полученных золь–гель-методом из исходных растворов нитратов металлов осаждением NH_4OH с последующим отжигом сульфидных фаз в индукционной печи при $T = 1473$ К. Методами РФА и СЭМ рассчитаны средние величины ОКР, изучена морфология фаз в полученных образцах, а также проведен детальный анализ ближнего порядка сосуществующих наноструктур методами КРС-спектроскопии и РФЭС.

Ключевые слова: оксиды и сульфиды РЗЭ, золь–гель-синтез, нарушение ближнего порядка, морфология, core-shell, топологические реакции

DOI: 10.31857/S0002337X2210013X

ВВЕДЕНИЕ

Для решения проблемы, связанной с увеличением спроса на потребление электрической и механической энергий, необходимо разрабатывать термогенераторы на основе термоэлектрических материалов (ТЭМ), способных преобразовывать тепловую энергию в электрическую. Внедрение таких устройств, несомненно, позволит существенно экономить и утилизировать мировые потери тепловой энергии [1]. С другой стороны, использование ТЭМ способствует замене бензиновых и дизельных двигателей на гибридные моторы, что существенно сократит выбросы угарного газа в атмосферу и повысит энергетическую эффективность [2]. Таким образом, исследование новых и модифицирование уже известных ТЭМ являются актуальными проблемами [3]. Последние технические достижения дают надежду, что в ближайшем будущем термоэлектрические устройства смогут выиграть конкуренцию по эффективности и стоимости у традиционных электромеханических преобразователей энергии [4].

В последнее время большое внимание уделяется исследованию материалов на основе тугоплавких халькогенидов редкоземельных металлов (РЗМ) [5–9]. Среди них известны соединения на основе твердых растворов сульфидов РЗМ со структурой типа Th_3P_4 . Например, в работе [10] показано, что введение в полуторный сульфид диспрозия $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ ионов гадолиния Gd^{3+} позволяет существенно сни-

зить коэффициент теплопроводности за счет дополнительного рассеяния тепла на деформациях решетки. Известна и недавняя работа [11], в которой продемонстрировано, что термоэлектрические параметры (S , ρ и $\kappa_{\text{общ}}$) керамических образцов $\gamma\text{-Dy}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{S}_{1.5-y}$ обладают высоким коэффициентом Зеебека и низкими удельным электросопротивлением и коэффициентом теплопроводности. Это объясняется наличием высокой удельной площади границ кристаллитов, повышенной концентрацией дислокаций и деформационных напряжений вдоль полукоргерентных границ кристаллитов, что приводит к ограничению движения фононов в направлении градиента температуры. При этом полученное максимальное значение параметра термоэлектрической добротности достигает значения $ZT = 0.60$ при 770 К для соединения $\gamma\text{-Dy}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{S}_{1.481}$.

Одним из основных путей достижения высоких значений термоэлектрической добротности (ZT) является уменьшение коэффициента теплопроводности (κ) и удельного сопротивления (ρ), с другой стороны, необходимо увеличивать коэффициент Зеебека (S) [12]. С этой точки зрения, перспективным направлением поиска представляется синтез керамических высокотемпературных композитов с наноструктурой типа ядро/оболочка (core-shell) на основе оксидов, оксосульфидов и сульфидов РЗМ. Эти композиты строятся по принципу гость-хозяин, в которых гость выполняет роль фононного стекла с низкой теплопроводностью,

а хозяин, обладая полупроводниковым или металлическим типом проводимости, выполняет роль электронного кристалла. Причем в качестве хозяина выступают сульфидные фазы, а в качестве гостей — оксиды и оксосульфиды РЗМ [13]. Для понимания возможностей такой системы прежде всего необходимо отработать методику формирования наноструктур core-shell на основе оксидов, оксосульфидов и сульфидов РЗМ. В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны оксид и оксосульфид иттрия, а также моносульфид самария. Оксид иттрия имеет высокий коэффициент Зеебека, достаточно низкую теплопроводность, но высокое удельное сопротивление, проявляя свойства диэлектрика [14]. При этом образование фазы оксосульфида иттрия в виде граничной прослойки не должно значимо повлиять на величину параметра термоэлектрической добротности. В свою очередь моносульфид самария имеет достаточно высокую электропроводность, но низкую ЭДС [15]. Предлагается, что сочетание таких особенностей компонентов может повысить термоэлектрическую добротность ZT композита в целом за счет контакта наноразмерных ядра и оболочки с низкими значениями коэффициента теплопроводности и удельного сопротивления соответственно.

Цель данной работы заключается в изучении морфологии фаз и ближнего порядка в объеме и на границах сосуществующих наноструктур $\text{SmS}@Y_2O_3$ и $Y_2O_3@SmS$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза наноструктурированных порошков композитов со структурой типа ядро/оболочка золь-гель-метод имеет ряд преимуществ, в т.ч. низкие температуры синтеза, простоту и доступность проведения эксперимента. В данной работе в качестве исходных твердых веществ использованы нитраты РЗЭ $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с содержанием основных компонентов не менее 99.9%, а также роданид аммония NH_4SCN (ГОСТ 27067-86) в роли сульфидирующего реагента.

Процесс получения порошков $\text{Sm}(\text{OH})_3@Y(\text{OH})_3$ и $Y(\text{OH})_3@Sm(\text{OH})_3$ с наноструктурой типа ядро/оболочка проводили с помощью золь-гель-метода осаждением растворов нитратов РЗМ водным раствором аммиака по описанной в [13] методике. Далее гидроксиды РЗМ подвергали отжигу при $t = 700^\circ\text{C}$ для синтеза композитов $\text{Sm}_2\text{O}_3@Y_2\text{O}_3$ и $Y_2\text{O}_3@Sm_2\text{O}_3$ с наноструктурой типа ядро/оболочка с мольным соотношением металлов $\text{Sm} : \text{Y} = 1 : 1$.

Оксосульфиды и сульфиды РЗМ получали твердофазным синтезом с использованием порошков $\text{Sm}_2\text{O}_3@Y_2\text{O}_3$ и $Y_2\text{O}_3@Sm_2\text{O}_3$ и сульфидирующего реагента — паров роданида аммония, а также газаносителя аргона (скорость потока 7 л/ч). Процесс

сульфидирования проводили при $T = 1123$ К в течение 6 ч. Полученные порошки сульфидов и оксосульфидов РЗМ смешивали с порошком металлического самария в стехиометрическом соотношении металлов 1 : 1, тщательно перемешивали и дополнительно отжигали в индукционной печи при $T = 1473$ К в атмосфере аргона ($v_{\text{потока}} = 7$ л/ч). Далее порошки $Y_2O_3@SmS$ и $SmS@Y_2O_3$ спекали методом горячего прессования в вакууме при $T = 1473$ К в течение 2 ч. Одноосное давление при формировании плотной керамики составляло 70 МПа.

Фазовый состав полученных соединений определяли методом порошковой дифрактометрии. Рентгенофазовый анализ поликристаллов осуществлялся на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, диапазон 2θ $10^\circ - 80^\circ$, шаг 0.03° , накопление 2 с).

Морфологию спрессованных порошков с наноструктурой типа ядро/оболочка изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JEOL 6700F. Мольное соотношение элементов определяли с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на установке Hitachi TM3000 TableTop SEM с приставкой Bruker QUANTAX 70 EDS.

Для исследования изменений ближнего порядка кристаллической решетки проводили регистрацию спектров комбинационного рассеяния света (КРС) образцов на спектрометре LabRAM HR Evolution (Horiba) с возбуждением на 632 нм (He-Ne-лазер) с диаметром пятна $\sim 1-2$ мкм и мощностью 1 мВт.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) были получены на спектрометре Specs с полусферическим анализатором PHOIBOS 150 с использованием мнوخроматизированного AlK_α -излучения ($h\nu = 1486.6$ эВ). Шкала энергии связи ($E_{\text{св}}$) спектрометра была откалибрована по $\text{Au } 4f_{7/2}$ ($E_{\text{св}} = 84.0$ эВ) и $\text{Cu } 2p_{3/2}$ ($E_{\text{св}} = 932.6$ эВ). Обработка спектров проводилась в программном пакете CasaXPS 2.3.15 Энергетическая привязка спектров осуществлялась по энергии связи углерода на поверхности $\text{C } 1s_2$ ($E_{\text{св}} = 932.6$ эВ). Травление поверхности образцов проводили ионами аргона в течение 10 мин. Разложение спектров на компоненты осуществлялось с использованием функции Гаусса-Лоренца в соотношении 7 : 3, вычитание фона экспериментальных спектров — методом Ширли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и РФА. На рис. 1а представлены результаты РФА полученных композитов $Y_2O_3@SmS$ и $SmS@Y_2O_3$. В образце $Y_2O_3@SmS$ структура типа ядро представлена в виде фазы Y_2O_3 , на которой формируется поверхностный слой SmS — структура типа оболочка. По данным

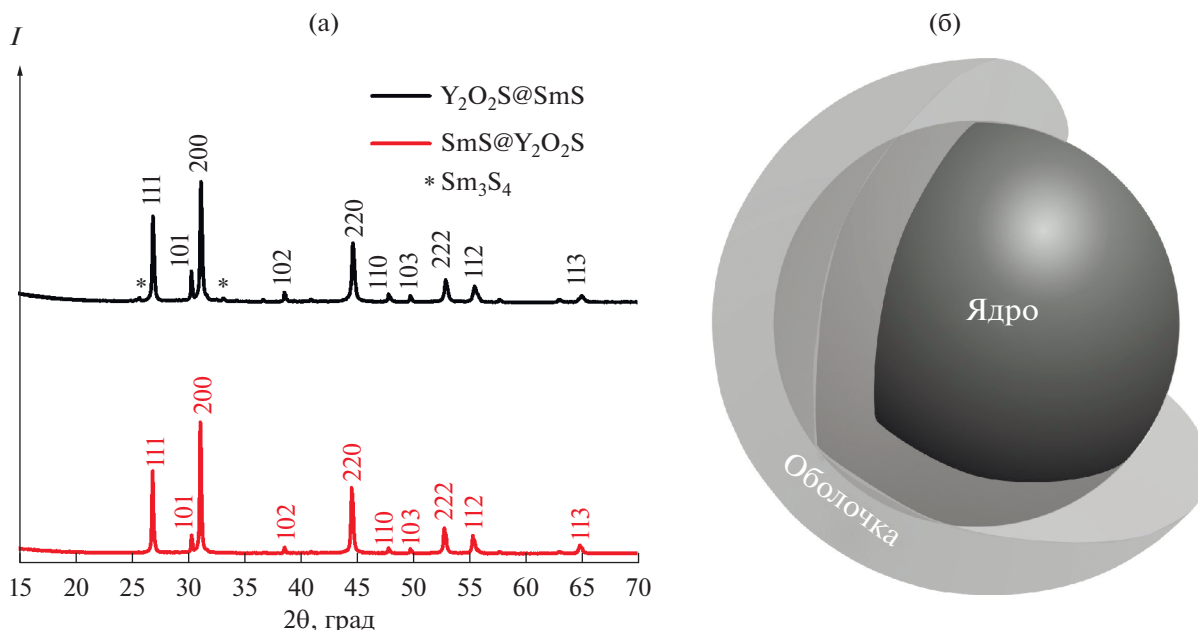


Рис. 1. РФА полученных композитов $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$ (а) и изображение частицы с наноструктурой типа ядро/оболочка (б).

РФА, в образце $Y_2O_2S@SmS$ содержится небольшое количество ($\approx 1\%$) примесной фазы $\gamma-Sm_3S_4$. В образце $SmS@Y_2O_2S$ слой, содержащий фазу Y_2O_2S , формируется на ядрах SmS (рис. 1б).

С помощью известного соотношения Дебая–Шеррера [16], связывающего размеры кристаллитов с шириной дифракционных пиков на полувысоте, с использованием программного обеспечения X’Pert HighScore Plus проведена оценка области когерентного рассеяния (ОКР) исследуемых образцов. Оценку кристалличности синтезированных образцов проводили, используя средние значения $ОКР_{ср} = \sum ОКР_{эксп} / n_{РФА}$, где $n_{РФА}$ – число рефлексов на дифрактограмме. Ввиду формирования сложной наноструктуры типа ядро/оболочка рассчитывали размеры кристаллитов, находящихся в ядре и в оболочке (табл. 1). Для этого были использованы параметры $FWHM_{РФА}$ рефлексов, найденных отдельно для фаз Y_2O_2S и SmS в каждом из образцов.

Полученные величины $ОКР_{ср}$ демонстрируют, что в исследуемых образцах толщины оболочек меньше, чем размеры ядер. Так и должно быть из геометрических соображений, когда одно вещество находится в окружении другого при одинаковом соотношении молей.

СЭМ и ЭДА. На рис. 2 представлены результаты ЭДА (рис. 2а, 2б) и СЭМ (рис. 2в–2е) спрессованных порошков. Результаты, представленные на рис. 2д, 2е, подтвердили образование композита с наноструктурой типа ядро/оболочка. Найденные

средние размеры полученных частиц в $Y_2O_2S@SmS$ – 270 ± 14 нм, в $SmS@Y_2O_2S$ – 240 ± 12 нм.

Элементный состав исследованных образцов коррелирует с теоретической эталонной концентрацией атомов. Результаты ЭДА подтвердили соотношение атомов Y и Sm в продуктах синтеза $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$ (табл. 2). Погрешность определения составила $\sim 1\%$.

КРС-спектроскопия. Для анализа изменений ближнего порядка использовали КРС-спектроскопию. На рис. 3 представлены КРС-спектры порошков $Y_2O_2S@SmS$ (образец I) и $SmS@Y_2O_2S$ (образец II).

В исследованном диапазоне спектров наблюдаются: мода A_1 – 186 см^{-1} образца I и 187 см^{-1} образца II, а также набор мод E – $77, 96 \text{ см}^{-1}$ (I) и $82, 97 \text{ см}^{-1}$ (II), 138 см^{-1} (I) и 139 см^{-1} (II) и F_2 – набор широких полос в области частот $238–266 \text{ см}^{-1}$ (I) и $230–270 \text{ см}^{-1}$ (II). Значительная полуширина некоторых линий КРС позволяет принять статистическое распределение вакансий в полученных

Таблица 1. Рассчитанные величины $ОКР_{ср}$ композитов с наноструктурой типа ядро/оболочка

Композит	$ОКР_{ср}$, нм	
	$Y_2O_2S@SmS$	Y_2O_2S (ядро) 152 ± 8
$SmS@Y_2O_2S$	SmS (ядро) 127 ± 6	Y_2O_2S (оболочка) 90 ± 5

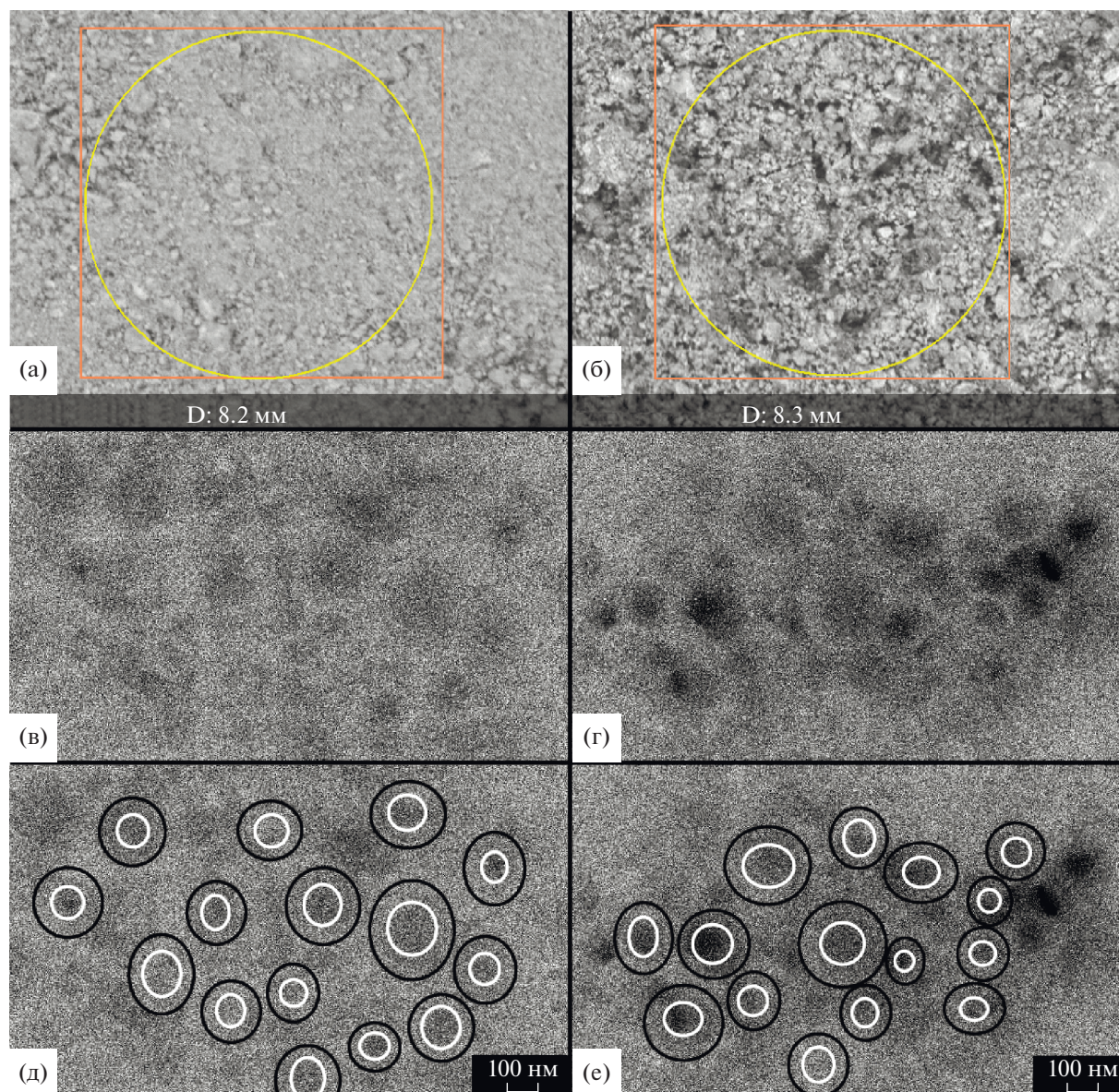


Рис. 2. ЭДА (а, б) и результаты СЭМ (в–е) полученных композитов $Y_2O_2S@SmS$ (а, в, д) и $SmS@Y_2O_2S$ (б, г, е).

соединениях [17]. Обнаруженные полосы можно приписать колебаниям определенных атомных групп. Согласно [18, 19], моды колебаний атомов металла лежат в области $70\text{--}110\text{ см}^{-1}$, а атомов серы – $180\text{--}350\text{ см}^{-1}$. Таким образом, движению кати-

онов Sm^{3+} и Y^{3+} соответствуют полосы $77, 96\text{ см}^{-1}$ (I) и $82, 97\text{ см}^{-1}$ (II), а движению анионов S^{2-} – $186, 200, 238\text{--}266\text{ см}^{-1}$ (I) и $186, 202, 230\text{--}270\text{ см}^{-1}$ (II). Основываясь на результатах работ [10, 11], полосы $96, 118\text{ см}^{-1}$ (I) и $97, 119\text{ см}^{-1}$ (II) следует отне-

Таблица 2. Результаты ЭДА композитов $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$

Образец	Содержание элемента в образце, мас. %			
	Sm	Y	O	S
Теоретический состав	35	42	8	15
$Y_2O_2S@SmS$	35	42	7	16
$SmS@Y_2O_2S$	34	42	8	16

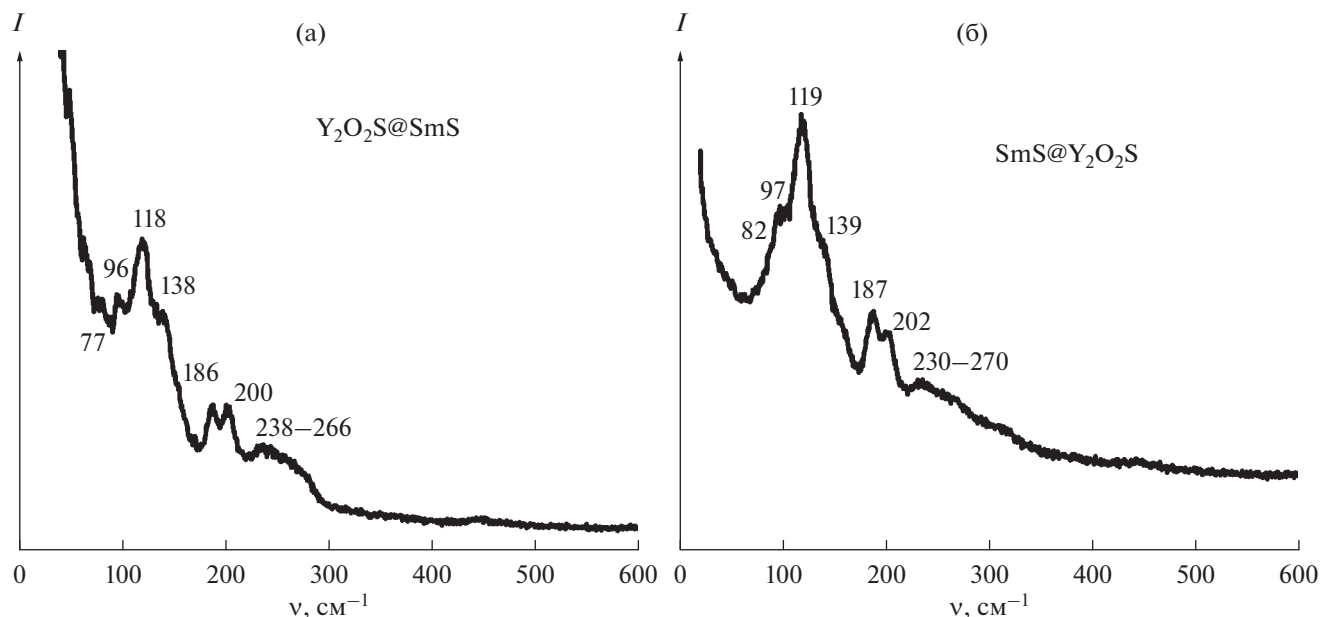


Рис. 3. КРС-спектры полученных композитов $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$.

сти к суперпозиции колебаний Sm^{3+} и Y^{3+} . Оставшиеся полосы 138 (I) и 139 (II) cm^{-1} относятся к движению катионов Y^{3+} в кристаллической решетке оксосульфида Y_2O_2S [20]. Отмечается заметное изменение соотношений интенсивностей полос для композитов I и II, что указывает на значительную разницу фононных спектров и, следовательно, ближнего порядка катионных подрешеток в образцах I и II. Более широкие полосы КРС и большая плотность состояний (наличие плеч и наложение полос) свидетельствуют об усложнении фононного спектра образца $SmS@Y_2O_2S$. Это в сочетании с большой кривизной базовой линии указывает на повышенную дефектность наноструктуры $SmS@Y_2O_2S$.

РФЭС O1s представляют собой суперпозицию двух линий, относящихся к двум различным типам атомов кислорода (рис. 4). Энергии связи представлены в табл. 3. Поскольку РФЭС является поверхностным методом и глубина анализа составляет ~ 10 нм, пик группы линий с энергией связи ~ 533.9 эВ ($SmS@Y_2O_2S$ и $Y_2O_2S@SmS$) относится к атомам кислорода, адсорбированным на поверхности исследуемых образцов [21, 22] (см. вставку на рис. 4а). Пик O1s, находящийся в низкоэнергетической области, относится к атомам кислорода (связи Y–O) в составе оксосульфида иттрия Y_2O_2S ($E_{cb}(O1s) = 531.6$ эВ) [23]. Ионное травление поверхности приводит к исчезновению O1s-линии, относящейся к поверхностным формам кислорода (рис. 4), и появлению в структуре спектра новой компоненты ($E_{cb}(O1s) \sim 529.6$ эВ), соответствующей примесной фазе Y_2O_3 [24–26].

В образце $SmS@Y_2O_2S$ наблюдается большее содержание непросульфидированного Y_2O_3 , чем в образце $Y_2O_2S@SmS$, что соответствует механизму топологической реакции, а именно, связано с разной скоростью сульфидирования оксидов РЗМ. В соответствии с данными [27] сульфидирование ряда оксидов Ln_2O_3 ($Ln = La, Gd, Y$) протекает быстрее чем Y_2O_3 . Тогда можно допустить, что скорость сульфидирования Sm_2O_3 также будет выше, чем Y_2O_3 , и тогда лимитированной стадией в рассматриваемом процессе будет образование фазы Y_2O_2S . Следовательно, ионы S^{2-} должны быстро диффундировать по границам кристаллитов и по анионным вакансиям к ядру Sm_2O_3 с образованием сульфидов Sm. Этот процесс в сочетании с противодиффузией O^{2-} будет поддерживать дефицит S^{2-} в оболочке Y_2O_3 и тем самым сохранять в ней повышенную концентрацию этого оксида. При этом становится очевидным, что РФА не отражает полного набора фаз в наночастицах типа core-shell.

РФЭС S2s композита $Y_2O_2S@SmS$ представляют собой суперпозицию двух линий с энергией связи ~ 227 и ~ 225.5 эВ, которые относятся к атомам серы в составе моносульфида самария SmS и оксосульфида иттрия Y_2O_2S соответственно [23]. В случае образца $SmS@Y_2O_2S$ S2s-спектр содержит одну линию, относящуюся к атомам серы в составе Y_2O_2S (рис. 5). После процедуры ионного травления в S2s-спектрах наблюдаются две линии с $E_{cb} \sim 228$ и ~ 225.5 эВ, которые относятся к SmS и Y_2O_2S соответственно (вставка на рис. 5). В силу

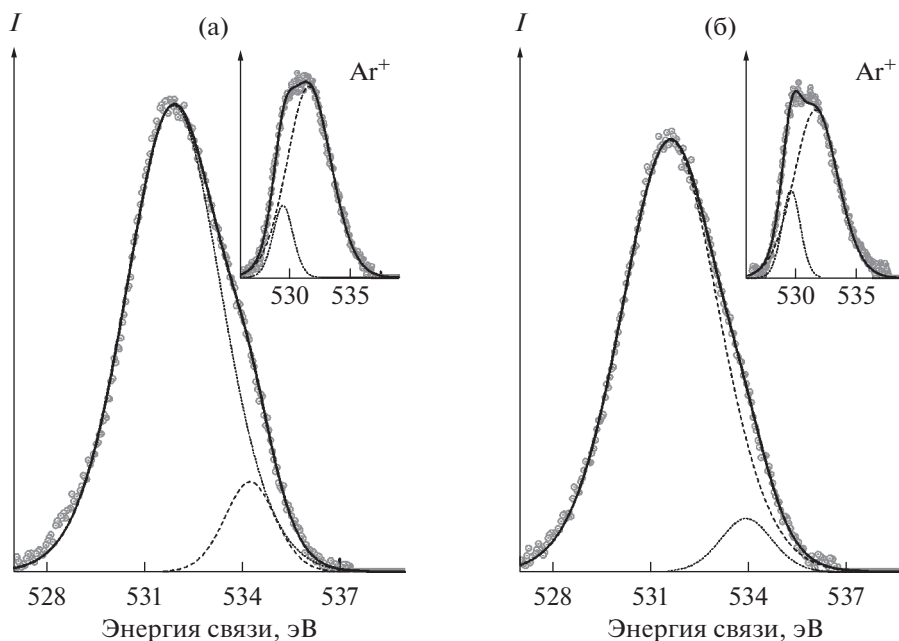


Рис. 4. O1s-спектры $Y_2O_2S@SmS$ (а) и $SmS@Y_2O_2S$ (б); на вставке спектры после травления аргоном.

описанной выше кинетики процесса для образца $Y_2O_2S@SmS$ оболочка прекурсора Sm_2O_3 будет быстро сульфидироваться до SmS и даже частично образовывать фазу Sm_3S_4 , которая и обнаружена методом РФА (рис. 1). Наблюдаемые изменения ширины на полувысоте обнаруженных полос S2s в РФЭС коррелируют с рассчитанными ранее средними величинами OKP_{cp} (табл. 1): чем выше значение $FWHM_{РФЭС}$, тем меньше размер частиц [28]. Также необходимо отметить, что обнаруженные изменения в РФЭС после ионного травления Ar^+ подтверждают строение наночастиц типа ядро/оболочка: например, в образце $SmS@Y_2O_2S$ формируется оболочка Y_2O_2S на поверхности ядра SmS .

$Sm3d_{5/2}$ -спектры представляют собой суперпозицию двух линий (рис. 6). Для сульфида самария SmS известно, что атомы самария находятся в двух зарядовых состояниях: Sm^{2+} и Sm^{3+} [15]. Таким образом, группа линий, лежащая в высокоэнергетической области, относится к Sm^{3+} , а группа линий, расположенная в низкоэнергетической области – к Sm^{2+} [21, 29, 30].

В результате реакции сульфидирования образца $Y_2O_2S@SmS$ образуется большее количество моносulfида SmS , что также соответствует механизму топологической реакции. При этом очевидно, что РФА не отражает полностью фазовый состав соединений Sm .

На $Y3p$ -спектрах до травления присутствуют две компоненты, соответствующие спин-орби-

Таблица 3. Энергии связей элементов в РФЭС композитов $Y_2O_2S@SmS$ и $SmS@Y_2O_2S$ и значения ширины на полувысоте наблюдаемых пиков

Образец	$E_{св}$, эВ				$FWHM_{РФЭС}$, эВ
	O1s	$Y3p_{3/2}$	$Sm3d_{5/2}$	S2s	
$Y_2O_2S@SmS$	531.6	300.8	1082.0	225.2	2.9
	533.8		1084.3	227.1	2.4
$Y_2O_2S@SmS$ после травления	529.5	300.5	1081.8	225.5	3.4
	531.6	303.1	1084.0	228.0	3.6
$SmS@Y_2O_2S$	531.6	300.6	1082.7	225.4	3.8
	533.9		1085.0		
$SmS@Y_2O_2S$ после травления	529.6	300.5	1082.7	225.7	3.5
	531.6	303.3	1085.2	228.2	3.2

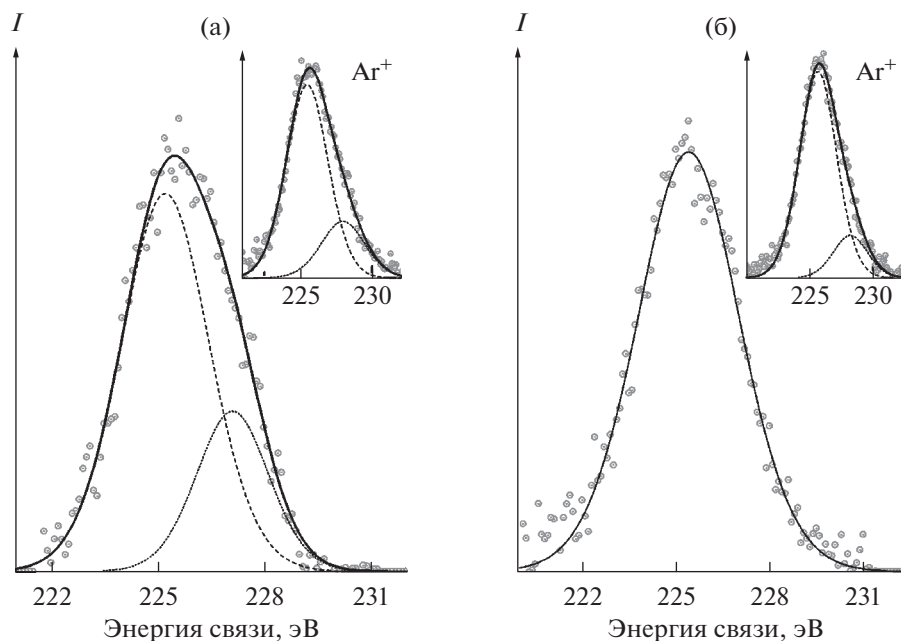


Рис. 5. S2s-спектры Y₂O₂S@SmS (а) и SmS@Y₂O₂S (б); на вставке спектры после травления аргоном.

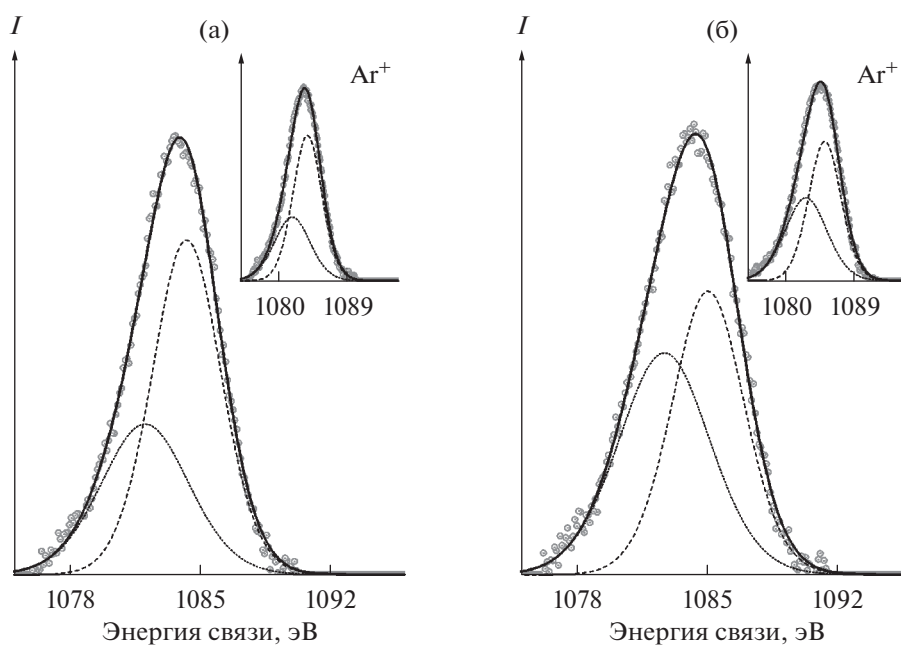


Рис. 6. Sm3d_{5/2}-спектры Y₂O₂S@SmS (а) и SmS@Y₂O₂S (б); на вставке спектры после травления аргоном.

тальному расщеплению Y3p-уровня (3p_{1/2} и 3p_{3/2}). В табл. 3 представлены энергии связи для Y3p_{3/2}-линии. Ионное травление приводит к частичному разрушению оболочки частиц и появлению в низкоэнергетической области дополнительных компонент в Y3p-спектрах (рис. 7), относящихся к примесной фазе Y₂O₃. Из анализа этих спектров

также следует, что наночастицы после сульфидирования содержат примесную фазу оксида иттрия.

Анализ РФЭС показал, что фазовый состав композитов с наноструктурой типа core-shell сложнее, чем показывает РФА, и наночастицы содержат следующий набор фаз: основные фазы – Y₂O₂S, SmS и фазы на уровне примесей – Y₂O₃, Sm₂O₂S и Sm₃S₄.

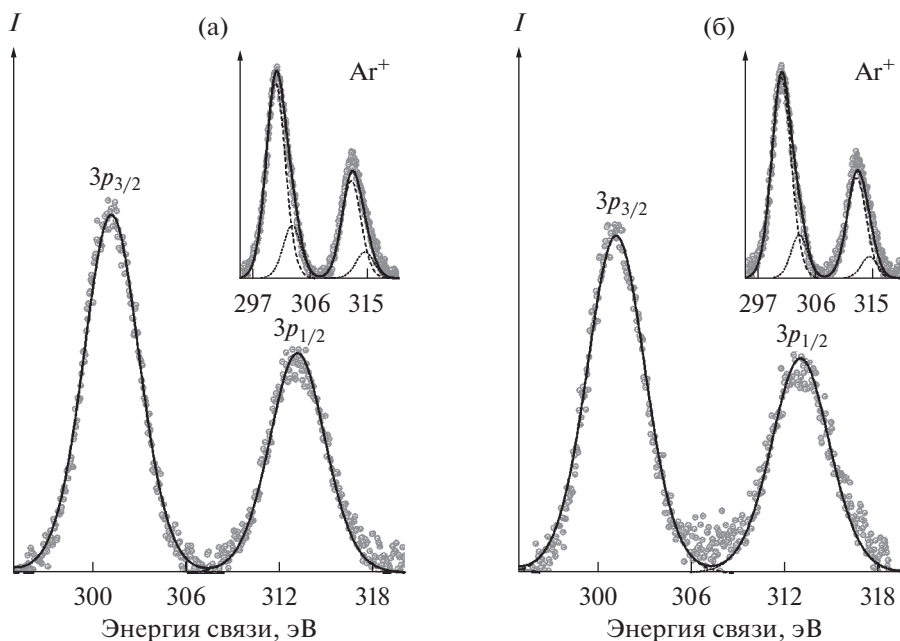


Рис. 7. Y_2O_2S -спектры $Y_2O_2S@SmS$ (а) и $SmS@Y_2O_2S$ (б); на вставке спектры после травления аргоном.

Вместе с тем, морфология наночастиц и расположение основных фаз соответствуют поставленной задаче синтеза core-shell-материалов. Из полученных результатов следует, что для достижения необходимого оптимального соотношения основных фаз SmS и Y_2O_3 нужно использовать в качестве прекурсора композит $Sm_2O_3@Y_2O_3$. Однако требуется снизить время сульфидирования исходных оксидов до получения необходимого соотношения основных фаз SmS и Y_2O_3 (размеров оболочки и ядра) таким образом, чтобы содержание этих основных фаз было соизмеримо и обе фазы регистрировались на дифрактограммах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены закономерности изменения дефектности ближнего порядка кристаллических решеток в композитах $SmS@Y_2O_2S$ и $Y_2O_2S@SmS$ с наноструктурой типа ядро/оболочка. В соответствии с результатами проведенного исследования методами РФА, СЭМ, КРС-спектроскопии и РФЭС установлено, что образец $SmS@Y_2O_2S$, в котором на поверхности ядра SmS формируется тонкая оболочка Y_2O_2S , характеризуется большей дефектностью по сравнению с $Y_2O_2S@SmS$. Это в конечном счете должно обеспечить пониженный коэффициент теплопроводности синтезированного материала.

Для получения перспективного ТЭМ с наноструктурой типа ядро/оболочка требуется определить минимальное и достаточное время сульфидирования прекурсора $Sm_2O_3@Y_2O_3$ с повышен-

ным содержанием фазы Y_2O_3 . Это в свою очередь позволит значительно увеличить коэффициент Зеебека при сохранении оптимальных величин удельного сопротивления и коэффициента теплопроводности и получить материал, соответствующий концепции “фононное стекло – электронный кристалл”.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках научного проекта Президента РФ № МК-3688.2021.1.3.

Авторы статьи благодарят Т.Д. Пивоварову за помощь в синтезе гидроксидов самария и иттрия и Б.А. Колесова за помощь в интерпретации результатов.

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700315-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pourkiaei S.M., Ahmadi M.H., Sadeghzadeh M., Moosavi S., Pourfayaz F., Chen L., Yazdi M.A.-P., Kumar R. Thermoelectric Cooler and Thermoelectric Generator Devices: A Review of Present and Potential Applications, Modeling and Materials // Energy. 2019. V. 186. P. 115849. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.179>
2. Cao Q., Luan W., Wang T. Performance Enhancement of Heat Pipes Assisted Thermoelectric Generator for Automobile Exhaust Heat Recovery // App. Therm. Eng. 2017. V. 130. P. 1472–1479. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.09.134>

3. *Alsalama M.M., Hamoudi H., Abdala A., Ghouri Z.K., Youssef K.M.* Enhancement of Thermoelectric Properties of Layered Chalcogenide Materials // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2020. V. 59. P. 371–398. <https://doi.org/10.1515/rams-2020-0023>
4. *Snyder G.J.* Application of the Compatibility Factor to the Design of Segmented and Cascaded Thermoelectric Generators // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 2436–2438. <https://doi.org/10.1063/1.1689396>
5. *Zhu T., He R., Gong S., Xie T., Gorai P., Nielsch K., Grossman J.C.* Charting Lattice Thermal Conductivity for Inorganic Crystals and Discovering Rare Earth Chalcogenides for Thermoelectrics // *Energy Environ. Sci.* 2021. V. 14. P. 3559–3566. <https://doi.org/10.1039/D1EE00442E>
6. *Sotnikov A.V., Jood P., Ohta M.* Enhancing the Thermoelectric Properties of Misfit Layered Sulfides $(MS)_{1.2+q}(NbS_2)_n$ (M = Gd and Dy) through Structural Evolution and Compositional Tuning // *ACS Omega.* 2020. V. 5. P. 13006–13013. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00908>
7. *Sotnikov A.V., Bakovets V.V., Korotaev E.V., Trubina S.V., Zaikovskii V.I.* Short- and Long-Range Disorders in Misfit Layered Compounds $(MS)_{1.2+q}NbS_2$ with the Solid Solution Subsystem $(MS) = (Gd_xDy_{1-x}S)$ // *Mater. Res. Bull.* 2020. V. 131. P. 110963. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110963>
8. *Сотников А.В., Баковец В.В., Агажанов А.Ш., Станкус С.В., Пищур Д.П., Соколов В.В.* Влияние морфологических дефектов на теплофизические свойства γ - Gd_2S_3 // *Физика твердого тела.* 2018. Т. 60. № 3. С. 482–489. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2018.03.45548.137>
9. *Syrovkashin M.M., Korotaev E.V., Kryuchkova N.A., Zvereva V.V., Filatova I.Yu., Kalinkin A.V.* Surface and Bulk Charge Distribution in Manganese Sulfide Doped with Lanthanide Ions // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 492. P. 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.237>
10. *Сотников А.В., Баковец В.В., Оhta М., Агажанов А.Ш., Станкус С.В.* Морфология и термоэлектрические свойства керамики твердых растворов γ - $Gd_xDy_{1-x}S_{1.5-y}$ // *Физика твердого тела.* 2020. Т. 62. № 4. С. 537–546. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2020.04.49116.627>
11. *Sotnikov A.V., Syrovkashin M.M., Bakovets V.V., Filatova I.Yu., Korotaev E.V., Agazhanov A.Sh., Samoshkin D.A.* Figure Ofmerit Enhancement in Thermoelectric Materials Based on γ - $Ln_{0.8}Yb_{0.2}S_{1.5-y}$ (Ln = Gd, Dy) Solid Solutions // *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. V. 105. P. 2813–2822. <https://doi.org/10.1111/jace.18292>
12. *Snyder G.J., Toberer E.S.* Complex Thermoelectric Materials // *Nat. Mater.* 2008. V. 7. P. 105–114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
13. *Сотников А.В., Баковец В.В., Плюснин П.Е.* Кинетика термического разложения гидроксидов Y и Sm и соединения $Sm(OH)_3@Y(OH)_3$ с наноструктурой ядро-оболочка // *Журн. общ. химии.* 2021. Т. 91. № 7. С. 1108–1119. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21070155>
14. *Rowe D.M.* CRC Handbook of Thermoelectrics. Boca Raton: CRC, 1995. 720 p.
15. *Голубков А.В., Казаний М.М., Каминский В.В., Соколов В.В., Соловьев С.М., Трушников Л.Н.* Термоэлектрические свойства SmS_x ($x = 0.8–1.5$) // *Неорганич. материалы.* 2003. Т. 39. № 12. С. 1448–1454. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.000008909.13771.f3>
16. *Patterson A.L.* The Sherrer Formuls for X-ray Patrticle Size Determination // *Phys. Rev.* 1939. V. 56. P. 978. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
17. *Колесов Б.А., Камарзин А.А., Соколов В.В.* КР спектры и структурные особенности вакансионных кристаллов γ - Ln_2S_3 // *Журн. структур. химии.* 1997. Т. 38. № 4. С. 655–661. <https://doi.org/10.1007/BF02762735>
18. *Kolesov B.A., Vasil'eva I.G.* Raman Spectra and Structural Features of the Rare Earth Disulfides // *J. Struct. Chem.* 1992. V. 33 P. 60–65. <https://doi.org/10.1007/BF00746930>
19. *Knight D.S., White W.B.* Raman spectroscopic Study of the Rare Earth Sesquisulfides // *Spectrochim. Acta, Part. A.* 1990. V. 46. P. 381–387. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(90\)80109-C](https://doi.org/10.1016/0584-8539(90)80109-C)
20. *Yuan G., Li M., Yu M., Tian C., Wang G., Fu H.* In situ Synthesis, Enhanced Luminescence and Application in Dye Sensitized Solar Cells of $Y_2O_3/Y_2O_3:Eu^{3+}$ Nanocomposites by Reduction of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 37133. <https://doi.org/10.1038/srep37133>
21. NIST Standard Reference Database. 20, Version 4.1. n.d.
22. *Rajumon M.K., Prabhakaran K., Rao C.N.R.* Adsorption of Oxygen on (100), (110) and (111) Surfaces of Ag, Cu and Ni: an Electron Spectroscopic Study // *Surf. Sci. Lett.* 1990. V. 233. P. 237–242. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(90\)90169-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(90)90169-9)
23. *Dolo J.J., Dejene F.B., Swart H.C.* Characterization and XPS Information of Commercially $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Powder Phosphor // *57th Ann. Conf. of the SAIP.* 2012. P. 46–51. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00097-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00097-4)
24. *Mariscal-Becerra L., Vazquez-Arreguin R., Balderas U., Carmona-Tellez S., Sanchez H.M., Falcony C.* Luminescent Characteristics of Layered Yttrium Oxide Nanophosphors Doped with Europium // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. P. 125111. <https://doi.org/10.1063/1.4979209>
25. *Mai L., Boysen N., Subasi E., Arcos T., Rogalla D., Grundmeier G., Bock C., Lu H.-L., Devi A.* Water Assisted Atomic Layer Deposition of Yttrium Oxide Using tris(N,N'-diisopropyl-2-dimethylamido-guanidinato) yttrium(III): Process Development, Film Characterization and Functional Properties // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 4987. <https://doi.org/10.1039/C7RA13417G>
26. *Basavegowda N., Mishra K., Thombal R.S., Kaliraj K., Lee Y.R.* Sonochemical Green Synthesis of Yttrium Oxide (Y_2O_3) Nanoparticles as a Novel Heterogeneous Catalyst for the Construction of Biologically Interesting 1,3-Thiazolidin-4-ones // *Catal. Lett.* 2017. V. 147. P. 2630–2639. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2168-4>

27. *Bakovets V.V., Sotnikov A.V., Korolkov I.V.* Kinetics of Phase Formation in the Ln–O–S (Ln = La, Gd, Y) Systems during Oxide Sulfidation in Ammonium Thiocyanate Vapor // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. P. 1320–1329.
<https://doi.org/10.1111/jace.14692>
28. *Reiche R., Thielsch R., Oswald S., Wetzig K.* XPS Studies and Factor Analysis of PbS Nanocrystal-Doped SiO₂ Thin Film // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1999. V. 104. P. 161–171.
[https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(98\)00326-0](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00326-0)
29. *Anupriya J., Rajakumaran R., Chen S.M., Senthilkumar T.* Samarium Tungstate Anchored on Graphitic Carbon Nitride Composite: A Novel Electrocatalyst for the Ultra-Selective Electrocatalytic Detection of 8-hydroxy-5-nitroquinoline in River Water and Biological Samples // *Colloids. Surf., A.* 2022. V. 632. P. 127820.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127820>
30. *Brunckova H., Kanuchova M., Kolev H., Mudra E., Medvecký L.* XPS Characterization of SmNbO₄ and SmTaO₄ Precursors Prepared by Sol-Gel Method // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 473. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.143>