

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

*На правах рукописи*

**Ханина Александра Сергеевна**

**Влияние параметров синтеза, гетеровалентного замещения и вакансий на термоэлектрические свойства слоистых оксиселенидов на основе  $\text{Bi}$**

1.3.11. Физика полупроводников

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д. ф.-м. н., профессор  
Ховайло Владимир Васильевич

Москва – 2026

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы .....	11
1.1 Термоэлектричество. Исторический обзор .....	11
1.2 Физические основы термоэлектрического преобразования энергии .....	16
1.2.1 Термоэлектрическая добротность .....	17
1.2.2 Электронный транспорт .....	18
1.2.3 Тепловой транспорт .....	24
1.3 Оксиселениды висмута.....	29
1.3.1 Исторический обзор.....	29
1.3.2 Кристаллическая и электронная структура .....	31
1.3.3 Свойства и ограничения нелегированного материала.....	34
1.3.4 Синтез.....	39
1.3.5 Оптимизация свойств.....	42
Заключение по аналитическому обзору литературы.....	53
Глава 2. Материалы и методы исследований .....	57
2.1 Исходные материалы и их обработка .....	57
2.2 Методы получения порошков.....	60
2.2.1 Твердофазный синтез.....	61
2.2.2 Механохимический синтез.....	63
2.3 Консолидация и термическая обработка .....	64
2.4 Методы контроля фазового и элементного составов и структурные исследования.....	65
2.5 Методы исследования транспортных свойств .....	66
Глава 3. Структура и термоэлектрические свойства оксиселенидов, полученных твердофазным синтезом.....	68
3.1 Исследование влияния гетеровалентного замещения и микроструктуры на свойства <i>p</i> -типа.....	68
3.2 Исследование влияния дефектов и условий синтеза на свойства <i>n</i> -типа.....	77
Заключение к главе 3 .....	89
Глава 4. Структура и термоэлектрические свойства оксиселенидов, полученных механохимическим синтезом .....	94
4.1 Влияние параметров механохимического синтеза на структуру и свойства <i>p</i> -типа	94

4.2 Влияние содержания селена на структуру и свойства n-типа, полученного механохимическим синтезом.....	104
Заключение к главе 4 .....	107
Глава 5. Сравнительный анализ методов синтеза и их влияния на функциональные свойства .....	111
Заключение по аналитическому обзору литературы.....	116
Заключение.....	118
Список использованных источников.....	120

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря способности прямого преобразования тепловой энергии в электрическую посредством эффекта Зеебека, термоэлектрические материалы (ТЭМ) являются объектами интенсивных исследований, предлагая жизнеспособный путь к выработке электроэнергии за счёт использования «бросового» тепла. Хотя термоэлектрические генераторы (ТЭГ) остаются практически единственным жизнеспособным источником энергии для удалённого оборудования, такого как зонды дальнего космоса, их более широкое применение по-прежнему ограничено их изначально низкой эффективностью КПД. ТЭГ обычно состоит из нескольких термоэлектрических модулей, расположенных между двумя теплообменниками, причём каждый модуль содержит несколько термоэлектрических пар, соединённых последовательно. Такая конфигурация позволяет частично преобразовывать тепловой поток в электрическую энергию без промежуточного механического преобразования, что отличает ТЭГ от обычных тепловых двигателей, использующих турбины или генераторы переменного тока. Отсутствие движущихся частей или рабочих жидкостей в ТЭГ исключает механический износ, снижает требования к техническому обслуживанию и обеспечивает долгосрочную стабильность работы, особенно при постоянных тепловых нагрузках [1]. Дополнительные преимущества включают бесшумную работу, масштабируемость и экологическую совместимость, поскольку при преобразовании энергии не выделяются загрязняющие атмосферу вещества.

Несмотря на эти преимущества, широкое внедрение ТЭГ по-прежнему сдерживается относительно низкой (как правило не больше  $\sim 10\%$ ) эффективностью преобразования энергии большинства термоэлектрических материалов, а также проблемами, связанными с их крупномасштабным синтезом и их интеграцией в устройства термоэлектрического преобразования энергии. Высокая термоэлектрическая эффективность  $zT$  требует сочетания большого коэффициента Зеебека, высокой электропроводности и низкой теплопроводности в одном материале [2]. Такое сочетание сильно усложняет задачу создания эффективных материалов в силу взаимозависимости этих параметров.

Среди наиболее перспективных систем, изученных в последние годы, особое внимание уделяется оксидным термоэлектрическим материалам. Оксиселениды на основе  $\text{Bi-Cu-Se-O}$  впервые были представлены как перспективные ТЭМ около 15 лет назад [3,4]. В частности,  $\text{BiCuSeO}$   $p$ -типа и  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$   $n$ -типа привлекли значительное внимание из-за их слоистой структуры [5–11], обеспечивающей оптимальные термоэлектрические свойства, включая высокие коэффициенты Зеебека, изначально низкую теплопроводность и конкурентоспособные значения  $zT$  1.6 [12] и 0.7 [13] соответственно (рисунок 1).

Оксиселениды на основе Bi-Cu-Se-O обладают рядом преимуществ перед известными термоэлектрическими материалами, такими как халькогениды свинца и олова [14–18], скуттерудиты [19–23] и системы на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [12,24–26]. К этим преимуществам относятся более низкая стоимость материалов, меньшая токсичность и стабильная работа в диапазоне средних температур (500–900 К). Однако, в то время как BiCuSeO продемонстрировал высокоэффективные характеристики как материал *p*-типа, разработка дополнительного аналога *n*-типа с сопоставимой эффективностью и стабильностью остаётся критической проблемой для изготовления практических ТЭГ. Поэтому недавние исследования были сосредоточены на оптимизации термоэлектрических свойств Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se посредством легирования, инженерии дефектов и микроструктурного контроля [4,27–29].

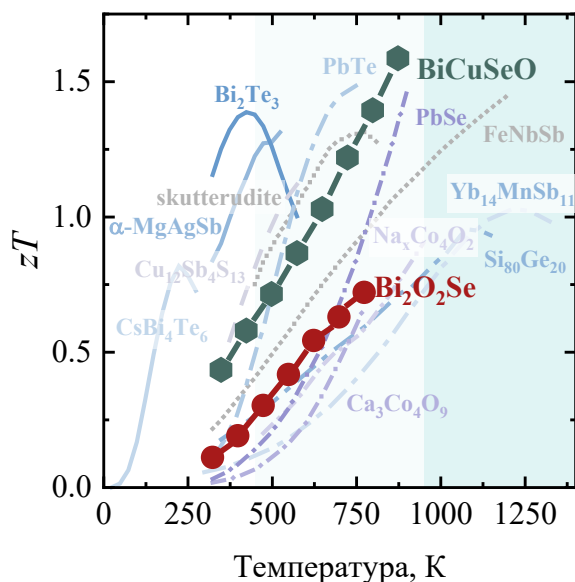


Рисунок 1 – Температурная зависимость термоэлектрической добротности ТЭМ [13,25,30–41]

Термоэлектрические характеристики оксиселенидов на основе BiCuSeO очень чувствительны к изменениям микроструктуры, включая размер зерна, плотность дефектов и пр. Например, меньшие размеры зёрен могут усилить рассеяние акустических фононов, что приведёт к снижению теплопроводности. Анизотропия свойств в данных материала возникает из-за преимущественной ориентации зёрен, или текстуры, которая, в свою очередь, влияет на подвижность носителей заряда, а учёт этих эффектов может повысить *zT* материала. Однако наиболее эффективным подходом к оптимизации эффективности для оксиселенидов является контроль концентрации и подвижности носителей заряда посредством легирования или введения точечных дефектов. Эти модификации должны быть тщательно сбалансированы, чтобы избежать пагубного влияния на электропроводность. Известно, что в BiCuSeO *p*-типа доминируют вакансии меди, тогда

как в  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$   $n$ -типа преобладают вакансии селена. Эти вакансии действуют как первичные носители заряда, определяя как тип проводимости, так и общие термоэлектрические свойства. Примечательно, что энергия образования этих вакансий отрицательна, что гарантирует их неизбежное присутствие на этапе получения материала [42]. Поэтому такие параметры синтеза и консолидации, как температура, атмосфера и условия обработки, играют решающую роль в определении микроструктуры и транспортных свойств. Таким образом, понимание взаимосвязи между микроструктурой и термоэлектрическими свойствами имеет решающее значение для оптимизации эффективности оксиселенидов. В связи с этим объектами исследования в данной работе являются оксиселениды  $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_{1-y}\text{SeO}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}$ )  $p$ -типа проводимости и  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$   $n$ -типа проводимости. Всё вышперечисленное подчёркивает *актуальность темы* диссертации.

Исследования, проведённые в рамках диссертации, были также включены в следующие проекты:

- грант РФФИ № 19-79-10282 «Физико-химические основы сверхбыстрого получения термоэлектрических материалов» (2019–2022 гг.);

- грант РФФИ № 19-79-10282-П «Физико-химические основы сверхбыстрого получения термоэлектрических материалов» (2022–2024 гг.);

Диссертационная работа выполнена в научно-образовательном центре энергоэффективности НИТУ МИСИС и на кафедре функциональных наносистем и высокотемпературных материалов.

На основе всего вышеизложенного *целью* данного диссертационного исследования систематическое исследование комбинированных эффектов микроструктуры, инженерии дефектов и гетеровалентного замещения висмута на транспортные свойства оксиселенидов как  $p$ -типа ( $\text{BiCuSeO}$ ), так и  $n$ -типа ( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ). Исследование направлено на установление связей структура-свойства, которые управляют термоэлектрическими характеристиками в этих слоистых материалах, и дальнейшей оптимизации их функциональных характеристик.

Для достижения этой цели были определены и реализованы следующие исследовательские задачи:

- синтез легированных оксиселенидов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$  ( $x = 0, 0.02, 0.06$  и  $0.08$ ) и  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$  ( $x = 0, 0.075, 0.125$  и  $0.175$ ), а также нелегированных  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, -0.05, 0.05$ );

- проведение структурного, фазового и элементного анализа для установления корреляций между условиями синтеза и результирующими свойствами материала;

- измерений основных транспортных свойств в различном диапазоне температур, включая теплопроводность коэффициент Зеебека, электропроводность, а также подвижность носителей заряда и концентрация носителей заряда;

- систематические исследования влияния методов синтеза и условий обработки на термоэлектрические характеристики, а также гетеровалентного замещения висмута (на Pb или Ba) на термоэлектрические свойства оксиселенидов.

*Научная новизна* данной работы обусловлена как её общей целью, так и конкретными поставленными исследовательскими вопросами. Полученные результаты расширяют понимание того, как гетеровалентное замещение и вакансии, а также микроструктура, в совокупности влияют на термоэлектрические характеристики оксиселенидов как *n*-, так и *p*-типа.

Исследования кристаллической структуры, фазового и элементного состава, морфологии, а также тепловых и электрических свойств  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$  ( $x = 0, 0.02, 0.06$  и  $0.08$ ) позволили определить влияние параметров механического размола, замещения висмута на свинец и внедрения дополнительных вакансий меди на структурные особенности и термоэлектрическую эффективность этих образцов. Уменьшение размера зёрен способствует рассеянию фононов на границах зёрен, что приводит к незначительному улучшению тепловых и электрических характеристик. Было установлено, что введение дополнительных носителей заряда посредством гетеровалентного замещения свинца висмутом является основным механизмом, ответственным за увеличение термоэлектрической эффективности ( $zT$ ). Такой подход позволил увеличить  $zT$  в четыре раза по сравнению с нелегированным  $\text{BiCuSeO}$ , достигнув значений приблизительно 0,75.

Для составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$  ( $x = 0, 0.075, 0.125$  и  $0.175$ ), полученных методом высокоэнергетического размола (ВЭР), более высокое соотношение масс порошка и размольных тел приводит к образованию более мелких зёрен, что снижает теплопроводность решётки за счёт усиления эффектов рассеяния фононов на границах зёрен. При этом электропроводность образцов увеличивается, предположительно в основном за счёт генерации носителей заряда, обусловленных вакансиями меди, образующихся в процессе ВЭР. Таким образом, использование ВЭР позволяет удвоить значение  $zT$  нелегированного  $\text{BiCuSeO}$  по сравнению с образцами, полученными традиционным твердофазным синтезом, а замещение Bi на Ba способствует ещё большему повышению  $zT$  до  $\sim 0.63$ .

Впервые проведены комплексные исследования микроструктуры, тепло- и электрофизических свойств оксиселенидов *n*-типа  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, -0.05, 0.05$ ), что выявило установить доминирующую роль вакансий селена в контроле концентрации и

подвижности электронов, которые определяют транспортные свойства этих материалов. Было обнаружено, что в  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  избыток селена ( $x = -0.05$ ) подавляет образование вакансий за счёт снижения плотности дефектов, тем самым повышая общую теплопроводность. Напротив, дефицит селена ( $x = 0.05$ ) резко увеличивает проводимость за счёт введения дополнительных носителей заряда, позволяя достичь  $zT = 0.6$ .

Фазово-чистый  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  был синтезирован методом ВЭР всего за 25 мин с  $zT = 0.1$ . Это значение вдвое большего  $zT$ , полученного для материалов, синтезированных методом твердофазной реакции. Кроме того, было установлено, что температура и атмосфера, используемые во время одностадийного синтеза  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , влияют на ориентацию зёрен и их размер после искрового плазменного спекания. Но важно отметить, что вакансии селена остаются основным фактором, определяющим термоэлектрические характеристики.

Проведена оценка влияния анизотропии на термоэлектрические свойства слоистых оксиселенидах  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ . Показаны изменения термоэлектрических свойств на 10–15 % для такого параметра как теплопроводность, 5–30 % для электропроводности и 40–50 % для коэффициента Зеебека между направлениями, параллельными и перпендикулярными оси спекания.

*Практическая значимость* работы обусловлена прежде всего разработкой метода высокоэнергетического размола, позволяющего синтезировать фазово-чистые оксиселениды *p*- и *n*-типа всего за 25 минут. Разработанная методика предлагает масштабируемую, энергоэффективную альтернативу традиционным методам с сопоставимыми или превосходящими термоэлектрическими характеристиками материала. Эти результаты могут быть напрямую применимы к промышленному производству ТЭМ, особенно для материалов, работающих в средне- и высокотемпературном диапазоне.

*Основные положения, выносимые на защиту* представлены ниже.

1. Существенное улучшение термоэлектрических свойства оксиселенидов  $\text{BiCuSeO}$  достигается за счёт подбора параметров синтеза, а именно увеличение отношения массы порошка к массе размольных тел во время высокоэнергетического размола, что позволяет понизить теплопроводность за счёт уменьшения среднего размера зерна и повысить электропроводность за счёт дополнительных носителей заряда, возникающих из-за образования вакансий на позициях меди.

2. Замещение позиции висмута на свинец ( $\text{Pb}_{\text{Bi}}$ ) и введение вакансий на позиции меди ( $V_{\text{Cu}}$ ) увеличивают концентрацию носителей заряда, что приводит к четырёхкратному увеличению термоэлектрического фактора мощности  $PF = \alpha^2\sigma$ . Кроме того, при незначительном росте теплопроводности термоэлектрический коэффициент  $zT$  достигает значения 0.75 для состава композиции  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$ , где  $x = 0.08$ .

3. С помощью высокоэнергетического шарового размола можно синтезировать порошки оксиселенидов *n*-типа  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  и *p*-типа  $\text{BiCuSeO}$  всего за 25 минут, достигая транспортных свойств, сопоставимых или превосходящих свойства, тех же составов, полученных путём традиционного твердофазного синтеза, что позволяет отметить перспективность для масштабирования производства оксиселенидов для практического применения в термоэлектрических преобразователях энергии.

*Достоверность* экспериментальных данных обеспечиваются точными измерениями, систематическими наблюдениями и многократной проверкой в контролируемых условиях. Все исследования проводились с использованием современного сертифицированного оборудования и стандартизированных аналитических методов, что гарантирует высокое качество и надёжность получаемых характеристик материалов. Воспроизводимость результатов строго подтверждена многочисленными экспериментальными испытаниями, проведёнными в НОЦ Энергоэффективности НИТУ МИСИС (г. Москва, Россия).

Научная обоснованность результатов дополнительно подтверждается их публикацией в рецензируемых зарубежных журналах. Кроме того, ключевые аспекты данного исследования были представлены на ведущих международных профильных конференциях.

*Апробация результатов* и доклад основных положений и результатов работы проводился на следующих международных конференциях:

- Международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции 76-е Дни науки НИТУ «МИСиС», г. Москва [43];
- Международный молодёжный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2021» – Москва, 2021 [44];
- Virtual Conference on Thermoelectrics (VCT2021) – 2021 [45];
- XVII Межгосударственная Конференция термоэлектрики и их применения – 2021 (ISCTA-2021), г. Санкт-Петербург [46];
- XVIII Межгосударственная Конференция термоэлектрики и их применения – 2023 (ISCTA-2023), г. Санкт-Петербург [47];
- XXIII Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-23). г. Екатеринбург [48].

Настоящее исследование было спланировано и разработано в ходе совместных обсуждений между автором и научным руководителем. Формулировка целей исследования и методологического подхода, а также большая часть экспериментальной работы была осуществлена лично автором или при его непосредственном участии. Все экспериментальные результаты и теоретические интерпретации, представленные в этой

диссертации, представляют собой оригинальную аналитическую работу автора, включающую обработку данных, статистический анализ и поиск корреляций структурасвойство. Автором также были организованы и представлены результаты исследования на нескольких международных научных конференциях, а также за подготовлены рецензируемые публикации.

*Диссертационная работа* состоит из 133 страниц машинописного текста, содержащего введение, 5 глав, заключение, список литературы, включающего 228 наименований. Работа иллюстрирована 6 таблицами и 41 рисунком.

Автор выражает искреннюю *благодарность* научному руководителю д.ф.-м.н., проф. В.В. Ховайло за помощь в работе и поддержку. Особая благодарность выражается коллегам А.П. Новицкому, И.А. Сергиенко, А.С. Ивановой и Д.Ю. Карпенкову за поддержку и многочисленные советы на всех этапах выполнения работы.

## Глава 1. Аналитический обзор литературы

Целью данного аналитического обзора является обоснование выбора оксиселенидов системы  $\text{Bi-Cu-Se-O}$ , в качестве основного объекта исследования и механохимического синтеза в качестве оптимального метода изготовления. Оксиселениды висмута характеризуются изначально низкой теплопроводностью решётки из-за их слоистой структуры, слабых межслоевых связей, тяжёлых составляющих элементов и выраженной ангармоничности решётки, в то время как их электротранспортные свойства могут быть оптимизированы посредством легирования, инженерии вакансий и контроля текстуры, о чем свидетельствует увеличение значений  $zT$  с 0.5 до 1.6 за последнее десятилетие [41,49]. В то же время, механохимический синтез с использованием высокоэнергетического шарового размола предлагает альтернативу традиционным методам твердофазного синтеза, позволяя получать полную фазу за короткое время в атмосферных условиях, исключая длительный высокотемпературный отжиг, минимизируя энергопотребление и обеспечивая масштабируемость [50].

### 1.1 Термоэлектричество. Исторический обзор

Принято считать, что происхождение термоэлектричества датируется концом XVIII века, когда в конце 1780-х годов итальянский физик и биолог Луиджи Алоизио Гальвани, проводя эксперименты в Болонском университете, случайно обнаружил мышечные сокращения у мёртвой лягушки, когда к её голеностопным нервам прикасались токопроводящим ланцетом, в то время как из находящейся поблизости электрической машины вылетали искры [51]. Это явление, известное как гальванизм, привело к серии экспериментов, направленных на понимание роли электричества в жизни живых существ. Исследования Гальвани вызвали интерес у Алессандро Вольты, который провёл аналогичные эксперименты и предположил, что мышечные сокращения вызываются внешним электричеством, вырабатываемым в результате экспериментальных манипуляций [52]. Однако интерпретация Вольты противоречила гипотезе Гальвани, положив начало научному спору, который заложил основы электрофизиологии, электромагнетизма и электрохимии. Исследования Вольты в конечном счёте привели его к открытию термоэлектрического эффекта, хотя он и не до конца понимал его механизм. Он наблюдал сильные сокращения мышц у мёртвой лягушки, когда разные проводники были закорочены металлической дугой, и понял, что для возникновения сокращений необходима разница температур между проводниками. Вольта пришёл к выводу, что электродвижущая

сила возникает из-за разницы температур между контактами двух разнородных проводящих материалов, что и способствовало открытию термоэлектрического эффекта.

В 1821 году немецкий физик Иоганн Зеебек заметил, что разомкнутая цепь, изготовленная из двух разнородных металлов, известная как термопара, отклоняет магнит компаса, когда два места соединения цепи имеют разную температуру. При этом угол поворота стрелки магнитного компаса зависел от разницы температур в соединениях цепи [53,54]. В 1825 году им была опубликована статья под названием «Магнитная поляризация металлов и руд, вызываемая разностью температур», в которой были изложены наблюдения этого эксперимента [54]. Однако Зеебек ошибочно приписал это явление магнетизму, вызванному перепадами температур, потенциально связанной с магнитным полем Земли. Более того, несмотря на параллельные исследования взаимодействия электрических токов с магнитными полями такими учёными, как Ампер, Био, Савар, Лаплас и другими, Зеебек отверг электрическое объяснение явления и назвал наблюдаемый эффект «термомагнетизмом» [54]. Это произошло после того, как датский физик Ханс Кристиан Эрстед в 1820 году доказал, что электрические токи взаимодействуют с магнитными материалами [55]. Несмотря на неверную интерпретацию, работа Зеебека заложила основу для открытия эффекта Зеебека, который описывает возникновение электродвижущей силы из-за температурных градиентов. Количественно эти градиенты определяются в настоящее время с помощью коэффициента Зеебека, который выражается как [56]:

$$\alpha = -\frac{dU}{dT}, \quad (1)$$

где  $U$  – электрический потенциал, В;

$T$  – абсолютная температура, К.

Термин «термоэлектрический» впоследствии был введён Хансом Кристианом Эрстедом, который при содействии математика и физика Жана Батиста Жозефа Фурье несколько лет спустя построил первую термоэлектрическую батарею, состоящую из трех слитков висмута и трех слитков сурьмы [57]. Это же термоэлектрическое устройство впоследствии было усовершенствовано двумя итальянскими физиками, Леопольдо Нобили и Маседонио Меллони. В 1831 году они представили во Французской академии наук улучшенную версию термоэлектрической батареи Эрстеда, включающую тридцать шесть термопар сурьмы и висмута. Это усовершенствованное устройство использовалось для измерения температуры и инфракрасного излучения [57].

Понимание эффекта Зеебека положило начало новой области исследований по преобразованию тепловых и электрических токов. В 1834 году Жан Шарль Атаназ Пельтье обнаружил, что при пропускании тока через изотермическое соединение разнородных металлов соединение нагревается или охлаждается в зависимости от направления тока [58]. Однако только в 1838 году русский физик Генрих Фридрих Эмиль Ленц доказал, что эффект Пельтье является автономным физическим явлением, отличным от эффекта Джоуля [59]. Сегодня это явление получило название эффекта Пельтье и количественно определяется коэффициентом Пельтье:

$$\pi = \frac{Q}{I}, \quad (2)$$

где  $Q$  – тепло, выделяемое или поглощаемое в единицу времени, Дж·с<sup>-1</sup>;  
 $I$  – электрический ток, А.

Середина XIX века ознаменовалась значительными достижениями в области термоэлектрических исследований, кульминацией которых стало всестороннее термодинамическое описание эффектов Зеебека и Пельтье Уильямом Томсоном. Томсон, также известный как лорд Кельвин, предсказал существование третьего термоэлектрического эффекта, ныне известного как эффект Томсона, который описывает выделение или поглощение тепла при протекании тока в однородном материале, подвергнутом температурному градиенту [60,61]. Это явление количественно выражается коэффициентом Томсона

$$\tau = \frac{q}{j\nabla T}, \quad (3)$$

где  $q$  – тепло, выделяемое или поглощаемое в единицу времени и объёма, Дж·с<sup>-1</sup>м<sup>-3</sup>  
 $j$  – плотность электрического тока, А·м<sup>-2</sup>;  
 $\nabla T$  – градиент температуры, К·м<sup>-1</sup>.

Открытие и понимание трех фундаментальных термоэлектрических эффектов проложило путь к разработке термоэлектрических генераторов (ТЭГ) в конце XIX века. В 1885 году британский физик Джон Уильям Стрэтт Рэлей предложил использовать эффект Зеебека для выработки электроэнергии [62]. Хотя его выводы были ошибочными, его работа считается началом концепции преобразования тепловой энергии в электрическую. Эти устройства, состоящие из ряда проводников, соединённых последовательно

электрически и параллельно термически, были разработаны для генерирования электрического тока из источников тепла, таких как горячие газы или жидкости [63].

В начале XX века Эдмунд Альтенкирх был первым, кто в 1909 г. смог сформулировать выражение для максимальной эффективности термоэлектрического генератора  $\eta$  и в 1922 г. коэффициента полезного действия охладителя Пельтье, с использованием упрощённой модели, предполагающей, что термоэлектрические свойства термопар, не зависят от температуры, заложив тем самым основу для оптимизации работы термоэлектрических устройств [64]. В частности, он обнаружил, что эффективные термоэлектрические устройства должны состоять из термопар с большими коэффициентами Зеебека, низким электрическим сопротивлением и низкой теплопроводностью [63]. Однако, теоретическое понимание микроскопических причин термоэлектрических эффектов было отложено до появления статистической механики и неравновесной термодинамики в середине XX века.

Исследования австрийского физика и философа, отца статистической механики, Людвига Больцмана необратимых явлений и разработка американского физико-химика Ларса Онзагера систематического метода описания явлений переноса в неравновесных системах заложили основу для более глубокого понимания термоэлектрических явлений [65,66].

В период Второй мировой войны гонка вооружений значительно ускорила научные исследования. В первой половине XX века заметный вклад в достижения в области полупроводниковой науки и техники внёс русский физик Абрам Фёдорович Иоффе, который начал развивать современную теорию физики полупроводников [67,68]. В 1949 году Иоффе при моделировании эффективности преобразования термоэлектрических устройств в предположении, что термоэлектрические свойства не зависят от температуры, впервые ввёл безразмерную добротность термопары [2]:

$$ZT = \frac{\alpha_{pn}^2}{KR} T, \quad (4)$$

где  $\alpha_{pn} = \alpha_p - \alpha_n$  коэффициент Зеебека термопары,  $\text{В} \cdot \text{К}^{-1}$ ;

$\alpha_p, \alpha_n$  – коэффициенты Зеебека термоэлементов  $p$  и  $n$ -типа, образующих термопару,  $\text{В} \cdot \text{К}^{-1}$ ;

$R$  – последовательное электрическое сопротивление термоэлементов,  $\text{Ом} \cdot \text{м}$ ;

$K$  – тепловая параллельная проводимость,  $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{К}^{-1}$ ;

$T$  – среднее значение абсолютной температуры, при которой работает термоэлектрическое устройство,  $\text{К}$ .

В эпоху после Второй мировой войны развитие полупроводниковых технологий привело к термоэлектрическому прорыву, когда исследователи продемонстрировали более эффективные термоэлектрические генераторы с использованием инновационных материалов, таких как PbS и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [69–71].

В тот же период достижения в физике твёрдого тела, следовавшие за развитием статистической механики, а затем и квантовой механики в первой половине XX века, привели к значительно более глубокому пониманию термоэлектрических явлений. В 1959 году Часмар и Страттон представили инновационный подход к описанию безразмерного показателя, называемого фактором качества  $\beta$  [72]. Этот фактор представляет собой параметр, который зависит исключительно от физических свойств полупроводника, и его максимизация соответствует достижению максимально возможной добротности для материала с заданной концентрацией носителей заряда [72].

Вторая половина XX века стала свидетелем появления нанотехнологий, открывших новые возможности для улучшения термоэлектрических свойств с помощью наноструктурирования материалов. Теоретические разработки таких физиков, как Латаша Хикс и Милдред Дрессельхаус из Массачусетского технологического института, подчеркнули потенциал наноструктурированных материалов для повышения термоэлектрической эффективности [73,74]. Затем последовали экспериментальные открытия [75,76], которые привели к разработке термоэлектрических генераторов для различных применений, включая биомедицинские устройства и электронику малой мощности [77]. Параллельно с развитием материалов, теоретические основы, такие как концепция Слэка «фононного стекла и электронного кристалла», возродили интерес к термоэлектрическим технологиям [78].

Когда мир вступил в XXI век, растущий спрос на энергоэффективность и экологичность вызвал новый интерес к термоэлектрическим технологиям. Несмотря на неспособность термоэлектрических генераторов конкурировать с обычными двигателями, они нашли применение в сочетании с первичными двигателями для рекуперации отработанного тепла и повышения общей эффективности, особенно на электростанциях и заводах [79,80]. Исследователи изучали новые материалы и архитектуру устройств, чтобы преодолеть ограничения, связанные с традиционными термоэлектрическими материалами, такими как теллур, свинец и германий, к основным недостаткам которых относились малая эффективность, токсичность и редкость в природе. Поиск высокоэффективных, нетоксичных и экологичных термоэлектрических материалов продолжается, что обусловлено потребностью в решениях для экологически чистой энергетики в мире. Тем не менее, масштабируемость, присущая термоэлектрическим устройствам, позволила

разработать микрогенераторы, способные использовать небольшие перепады температур для питания маломощной электроники. Достижения в области миниатюризации электронных компонентов ещё больше расширили область применения термоэлектрических устройств, особенно в беспроводных датчиках и исполнительных механизмах [81,82].

Недавнее развитие органической и углеродной электроники открыло новые возможности для создания гибких и биосовместимых термоэлектрических генераторов. Эти генераторы, основанные на инновационных архитектурах и технологиях обработки данных, перспективны для применения в электронике и носимых технологиях [83,84].

В связи с растущим спектром потенциальных применений термоэлектрических материалов в настоящее время сталкивается с серьёзной проблемой: разработка высокоэффективных, нетоксичных и устойчивых термоэлектрических материалов для обеспечения экологически чистых технологий и их практического внедрения. Чтобы преодолеть вышеописанные препятствия, исследователи занимаются различными соединениями, включая силициды [85,86], халькогениды [87–89], скуттерудиты [90,91], оксиды [92] и сплавы Гейслера [93,94], адаптированные к конкретным рабочим условиям и температурным диапазонам.

## **1.2 Физические основы термоэлектрического преобразования энергии**

Как уже говорилось ранее, термоэлектрические явления представляют собой преобразование тепловой энергии температурного градиента в электрическую энергию и наоборот. Принцип работы термоэлектрических материалов и устройств основан на возникновении эффекта Зеебека и Пельтье, представленных в предыдущем разделе. Максимизация характеристик термоэлектрических материалов требует оптимизации ключевых термоэлектрических параметров, в частности, высокой электропроводности, большого коэффициента Зеебека и низкой теплопроводности. Эти параметры неразрывно взаимосвязаны, что требует всестороннего понимания их зависимостей и взаимодействий для оптимизации термоэлектрической добротности  $zT$  [95]. В этом разделе подробно рассматривается каждый из этих термоэлектрических параметров и исследуется их индивидуальный вклад и взаимозависимости.

### 1.2.1 Термоэлектрическая добротность

Эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую может быть охарактеризована безразмерным показателем термоэлектрической добротности  $zT$ , который выражается как [2]:

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa_{lat} + \kappa_{el}} T, \quad (5)$$

где  $\alpha$  – коэффициент Зеебека, В·К<sup>-1</sup>;

$\sigma$  – электропроводность, Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>;

$T$  – средняя температура, К;

$\kappa_{lat}$  и  $\kappa_{el}$  – решёточная и электронная составляющие теплопроводности соответственно, Вт·м<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>

Такой параметр как температура, отражает конкурирующие явления переноса, которые в совокупности определяют пригодность данного материала для термоэлектрических применений [2]. Таким образом, для достижения высокого значения  $zT$  необходима оптимизация зависящих друг от друга параметров. Высокая  $\sigma$  требует высокой подвижности носителей заряда  $\mu$ , что обычно соответствует низкой эффективной массе  $m^*$ . И наоборот, высокий коэффициент  $\alpha$  обычно требует высокой эффективной плотности масс состояний. Этот неизбежный компромисс ещё больше усложняется рассеянием на дефектах, которое влияет как на подвижность, так и на теплопроводность  $\kappa$ .

На основании этого, можно заключить, что ни один материал не может сохранять стабильность и эффективность в широком диапазоне температур, поскольку материалы могут стать химически нестабильными вблизи их точек плавления. Кроме того, возбуждение носителей заряда при определенных температурах приводит к образованию электронно-дырочных пар, что приводит к биполярному эффекту, который снижает коэффициент Зеебека и увеличивает теплопроводность. Поэтому внимание учёных сосредоточено на достаточно широком спектре различных термоэлектрических материалов, подходящих для определенных температурных диапазонов. На базе существующей литературы такие материалы, как клатраты [96,97], соединения Цинтля [98,99], скуттерудиты [90,100] и термоэлектрические оксиды [101], можно разделить на низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные термоэлектрические материалы.

Достижение значений  $zT$ , существенно превышающих порога, равного 1 и широко рассматриваемого как минимум для крупномасштабной экономической реализации, требует применения нетривиальных стратегий, способных обеспечить частичное разделение этих внутренне связанных транспортных явлений. Такие подходы принципиально отличаются от парадигмы однородных, однофазных кристаллических полупроводников, которая характеризовала первые четыре десятилетия термоэлектрических исследований. В случае более сложных соединений требуется применение стратегий, способных обойти ограничения, накладываемые традиционной теорией транспорта. Методы инженерии зонной структуры [102,103], введение резонансных примесных состояний вблизи уровня Ферми [104,105] и управление анизотропией эффективной массы носителей [106], продемонстрировали способность повышать коэффициент Зеебека без пропорционального ухудшения подвижности носителей, тем самым увеличивая коэффициент мощности за пределы, предписанные моделью однодолинной параболической зоны (Single Parabolic Band – SPB) [107]. Одновременно с этим, стратегии фоновой инженерии направленные на подавление теплопроводности решётки путём введения центров рассеяния, позволили снизить теплопроводность решётки в некоторых системах до значений, приближающихся к аморфному пределу [108,109], что в свою очередь позволило достичь значений  $zT$  от 1.5 до 2.0, несмотря на сохранение кристаллического электронного транспорта [41,110].

## 1.2.2 Электронный транспорт

### 1.1.1.1 Фактор мощности

Помимо основного параметра для оценки ТЭ материалов  $zT$ , также следует отметить важность рассмотрения фактора мощности ( $PF$ , измеряемого в  $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ ), определяемого как:

$$PF = \alpha^2 \sigma . \quad (6)$$

$PF$  также представляет собой критический параметр электронных характеристик. Исторически  $PF$  использовался для оценки улучшений электронных свойств термоэлектрических материалов, особенно в случаях отсутствия полных данных по теплопроводности [111]. И  $\alpha$ , и  $\sigma$  являются параметрами, зависящими от переноса носителей заряда, что делает концентрацию носителей ( $n$  или  $p$ ) ключевой переменной для

оптимизации фактора мощности. А поскольку  $PF$  находится в числителе выражения для  $zT$  (уравнение 5), его максимизация является необходимым, хотя и недостаточным, условием для достижения высокого значения добротности.

Взаимозависимость  $\alpha$  и  $\sigma$  от электронной зонной структуры, включая уровень Ферми ( $E_F$ ) определяет необходимость тщательного анализа положений зон проводимости и валентной зоны, а также их смещений при легировании, для оптимизации  $PF$  [112]. Заполнение энергетических состояний электронов определяется функцией распределения Ферми-Дирака:

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}, \quad (7)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $1.381 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>.

Уровень Ферми представляет собой химический потенциал электронов в твёрдом теле, а положение  $E_F$  относительно зоны проводимости и валентной зоны определяет механизм проводимости. Как известно из зонной теории, в металлах  $E_F$  расположен глубоко внутри зоны проводимости, обеспечивая высокую плотность электронов, доступных для переноса, что приводит к высокой  $\sigma$ . В полупроводниках  $E_F$  расположен внутри запрещённой зоны, при этом, когда он находится вблизи края зоны проводимости для  $n$ -типа или края валентной зоны для  $p$ -типа, в проводимости участвует относительно меньше носителей заряда [113]. Для параболической зоны, плотность состояний определяется формулой:

$$g(E)dE = 4\pi \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}} dE}{h^3}, \quad (8)$$

где  $m^*$  – эффективная масса носителей заряда,  $m_0$ ;

$h$  – постоянная планка  $6.626 \cdot 10^{-34}$  кг·м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> (Дж·с).

Концентрация носителей заряда, которая будет более подробно рассмотрена в п.п. 1.1.1.2, может быть получена путём интегрирования произведения функции Ферми и плотности состояний по энергии [114]:

$$n = \int_0^{\infty} f_0(E) g(E) dE, \quad (9)$$

где  $m^*$  – эффективная масса носителей заряда,  $m_0$ ;

$h$  – постоянная планка  $6.626 \cdot 10^{-34}$  кг·м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> (Дж·с).

В невырожденных проводниках  $\sigma$  изменяется экспоненциально с энергией Ферми ( $E_F$ ), в то время как  $\alpha$  изменяется приблизительно линейно. Следовательно, небольшие изменения проводимости могут оказывать непропорциональное влияние на  $zT$ , напрямую зависящей от фактора мощности. По мере смещения энергии Ферми электрическая проводимость часто становится доминирующим ограничивающим фактором.

Для термоэлектрических материалов с узкой запрещённой зоной проводимость неосновных носителей также играет значительную роль. Взаимосвязь между концентрацией носителей заряда и энергией Ферми может быть выражена формулой:

$$(n, p) = 2 \left( \frac{2\pi m_i^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\eta_i}, \quad (10)$$

где  $i$  представляет собой  $n$  – концентрация электронов, см<sup>-3</sup> или  $p$  – концентрация дырок, см<sup>-3</sup>, в зависимости от типа носителей заряда, ответственных за проводимость материала;

$m_i$  – плотность состояний носителей заряда,  $m_0$ ;

$\eta$  – приведённая энергия Ферми:

$$\eta = \frac{E_F}{kT}. \quad (11)$$

### 1.1.1.2 Концентрация носителей заряда

Количество носителей заряда, участвующих в процессе проводимости, является решающим фактором при оптимизации термоэлектрических материалов. Кроме того, наличие одного типа носителей, либо  $p$ -типа, либо  $n$ -типа, в процессе проводимости является преимуществом, поскольку это может привести к более высокому коэффициенту Зеебека. Если носители  $n$ -типа и  $p$ -типа присутствуют одновременно, их индивидуальные напряжения будут противоположны друг другу, что приведёт к снижению общего коэффициента Зеебека. Полупроводники обладают значительным преимуществом в том, что их электропроводность можно регулировать с помощью легирования.

Согласно модели переноса электронов [115], низкая концентрация носителей может привести к высокому коэффициенту Зеебека. Однако электропроводность, которая прямо пропорциональна концентрации носителей, имеет тенденцию к снижению при низких концентрациях носителей, как показано в уравнении (12).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = en\mu, \quad (12)$$

где  $e$  – заряд носителей,  $1.602 \cdot 10^{-19}$  Кл;

$\mu$  – подвижность носителей заряда,  $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;

$\rho$  – удельное электросопротивление, Ом·м.

В пределе вырождения, когда  $\eta \geq 5$ , характерном для металлов и сильно легированных полупроводников, коэффициент Зеебека определяется формулой [116]:

$$\alpha = \pm \frac{8\pi^2 k^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \left( r + \frac{3}{2} \right), \quad (13)$$

где  $r$  – фактор рассеяния (например,  $r = -\frac{1}{2}$  для акустических фононов).

Для случая невырожденного предела, когда  $\eta \leq -1$ , описывающем слаболегированные полупроводники, используется статистика Больцмана и классическая формула Писаренко:

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left( r + \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{2(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{nh^3} \right) \right), \quad (14)$$

где  $r$  – фактор рассеяния (например,  $r = -\frac{1}{2}$  для акустических фононов).

Хотя исторически формула Писаренко была выведена для невырожденных полупроводников, в недавней работе Новицкого показано, что она остаётся точной в гораздо более широком диапазоне концентраций носителей заряда, вплоть до частично вырожденной области, в которой работают многие современные термоэлектрические материалы [116].

В сильно легированных полупроводниках, где концентрация носителей заряда обычно находится в диапазоне от  $10^{19}$  до  $10^{21}$   $\text{см}^3$ , достигаются оптимальные коэффициент Зеебека и электропроводность, как показано в уравнениях (12) и (13). На рисунке 2 представлены схематически зависимости основных термоэлектрических параметров от концентрации носителей заряда, которая имеет решающее значение для максимизации эксплуатационных качеств [117]. Фактор мощности достигает максимума при большей

концентрации носителей, чем  $zT$ , а разница между пиковыми значениями  $\alpha^2\sigma$  и  $zT$  больше для материалов с более низкой теплопроводностью  $\kappa$ .

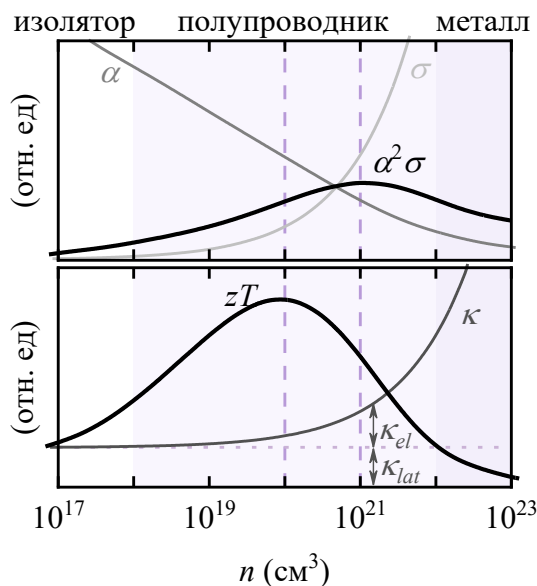


Рисунок 2 – Схематическое представление зависимости термоэлектрической добротности  $zT$ , фактора мощности  $\alpha^2\sigma$ , электропроводности  $\sigma$ , теплопроводности  $\kappa$  и коэффициента Зеебека  $\alpha$  от концентрации носителей заряда  $n$ . Адаптировано из [118]

Носители заряда рассеиваются за счёт взаимодействия либо на колебаниях решётки, то есть на акустических модах, либо на ионизированных примесях. Голдсמיד предоставил подробную информацию о транспортных параметрах, а также теоретические основы как для вырожденных, так и для невырожденных проводников.

### 1.1.1.3 Подвижность и эффективная масса носителей заряда

Одним из основных параметров, вызывающим сложности при оптимизации свойств является эффективная масса носителей заряда  $m^*$ , поскольку большая эффективная масса приводит к высоким показателями коэффициента Зеебека, но одновременно приводит к низкой электропроводности и низкой подвижности носителей заряда [119]. В уравнении 15,  $m^*$  представляет собой эффективную массу плотности состояний на поверхности Ферми. Из-за связи с инерционной эффективной массой носители с более высокой эффективной массой демонстрируют более медленные скорости, что приводит к снижению подвижности и, следовательно, к снижению электропроводности [119]. Точная связь между эффективной массой и подвижностью сложна и зависит от электронной структуры, механизмов рассеяния и анизотропии. Необходимо найти баланс между эффективной массой (или шириной зоны) доминирующего носителя заряда, чтобы достичь компромисса между

высокой эффективной массой и высокой подвижностью. Высокая подвижность и низкая эффективная масса обычно наблюдаются в материалах, состоящих из элементов с небольшой разницей электроотрицательности, тогда как высокая эффективная масса и низкая подвижность наблюдаются в материалах с узкими полосами, таких как ионные соединения. Определить оптимальную эффективную массу непросто; эффективные термоэлектрические материалы охватывают широкий диапазон эффективных масс и подвижностей: от малоподвижных поляронных проводников с высокой эффективной массой (оксиды, халькогениды) до высокоподвижных полупроводников с малой эффективной массой (SiGe, GaAs). В общем виде выражение для плотности состояний  $N$  для любой системы с  $n$  долинами можно сформулировать следующим образом [120]:

$$m^* = N_n^{\frac{2}{3}} (m_x m_y m_z)^{\frac{1}{3}}, \quad (15)$$

где  $m_x, m_y, m_z$  – эффективные массы вдоль осей симметрии для отдельной долины;  
 $N_n$  – масса плотности состояний.

Масса плотности состояний в  $N_n^{\frac{2}{3}}$  раз превышает значение эффективной массы для одной долины. Как правило, значение начальной массы варьируется в разных направлениях  $x, y, z$ . Для оптимизации транспортных свойств важно иметь большое количество долин в сочетании с меньшей эффективной массой.

Подвижность носителей заряда также напрямую связана со временем релаксации и эффективной массой. В рамках модели Друде подвижность носителей  $\mu$  может быть выражена следующим образом:

$$\mu = \frac{e \langle \tau \rangle}{m^*}, \quad (16)$$

где  $\tau$  – время релаксации, с.

Для определения фактической подвижности носителей заряда в исследуемых материалах чаще всего проводятся измерения Холла, которые усложняются при необходимости использования высоких температур, а также относительно низкой чувствительность при величинах холловской подвижности ( $\mu_H$ ) ниже  $1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Альтернативным параметром является взвешенная подвижность  $\mu_w$ , которую можно рассчитать непосредственно из измерений  $\alpha$  и  $\rho$ , которые доступны в широком диапазоне температур с помощью коммерческих приборов. Снайдер и др. [119] предложили простое

аналитическое выражение для расчёта  $\mu_w$ , которое аппроксимирует точную модель свободных электронов Друде-Зоммерфельда с точностью до 3 % для значений  $|\alpha| > 20 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ :

$$\mu_w = \frac{3h^3\sigma}{8\pi q(2mkT)^{\frac{3}{2}}} \left[ \frac{e^{\frac{|\alpha|q}{k}-2}}{1+e^{-5\left(\frac{|\alpha|q}{k}-1\right)}} + \frac{\frac{3}{\pi^2} \frac{|\alpha|q}{k}}{1+e^{5\left(\frac{|\alpha|q}{k}-1\right)}} \right]. \quad (17)$$

В модели свободных электронов взвешенная подвижность связана с дрейфовой подвижностью  $\mu$  и эффективной плотностью масс состояний  $m^*$  соотношением:

$$\mu_w \approx \mu \left( \frac{m^*}{m} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (18)$$

Взвешенная подвижность напрямую влияет на фактор качества  $\beta$ , которая определяет максимально достижимую добротность  $zT$  для материала:

$$\beta \propto \frac{\mu_w}{\kappa_{lat}}. \quad (19)$$

Таким образом, стратегии оптимизации термоэлектрических характеристик за счёт снижения решёточной теплопроводности не должны существенно ухудшать  $\mu_w$  для достижения высоких показателей  $\beta$  и, как следствие,  $zT$ .

### 1.2.3 Тепловой транспорт

#### 1.1.1.4 Теплопроводность

Теплопроводность является критическим параметром, определяющим эффективность материала. Для достижения высокого показателя добротности необходимо иметь низкую теплопроводность в сочетании с высокими значениями коэффициента Зеебека и электропроводности. Однако, одной из основных сложностей при снижении теплопроводности, становится неизбежное влияния на электротранспортные свойства.

Согласно кинетической теории и закону Фурье, теплопроводность можно выразить следующим образом:

$$\kappa = -\frac{\bar{Q}}{\bar{\nabla}T}, \quad (20)$$

где  $\bar{Q}$  – вектор скорости теплового потока через единичное поперечное сечение.

Перенос тепла в полупроводниках в основном происходит посредством двух основных механизмов переноса: носителей электрического заряда (электронов или дырок) и решёточных волн (фононов). В связи с этим, принято выделять в теплопроводности две основных составляющих: решёточную теплопроводность  $\kappa_{lat}$  (вклад фононов) и электронную теплопроводность  $\kappa_{el}$  (вклад носителей заряда), которые выражаются простой формулой:

$$\kappa = \kappa_{lat} + \kappa_{el}. \quad (21)$$

Чтобы термоэлектрические материалы были эффективными, они должны обладать низкой теплопроводностью, то есть обладать способностью уменьшать тепловой поток через материал при заданном градиенте температуры. Теплопроводность твёрдых тел зависит от температуры, а также от таких факторов, как поликристалличность, дефектность или несовершенства решётки, наличие дислокации, ангармонизма колебаний решётки, концентрации носителей и взаимодействия между носителями и волнами решётки.

В твёрдых телах решёточная теплопроводность возникает из-за колебаний атомов относительно положений равновесия. Эти колебания, известные как фононы, распространяются как волновые пакеты акустических или оптически волн через твёрдые тела при наличии температурного градиента. Также в соответствии с кинетической теорией, теплопроводность решётки может быть дополнительно выражена как [121]:

$$\kappa_{lat} = \frac{1}{3} C_v v \lambda, \quad (22)$$

где  $C_v$  – удельная теплоёмкость при постоянном объёме;

$v$  – средняя скорость фононов (скорость звука);

$\lambda$  – средняя длина свободного пробега фононов.

Минимизация решёточной теплопроводности имеет решающее значение для повышения эффективности термоэлектрических материалов. Обычно перенос акустических фононов является доминирующим механизмом решёточной теплопроводности, хотя оптические фононы также влияют на теплопроводность посредством взаимодействия с акустическими. Решёточную теплопроводность можно уменьшить за счёт усиления рассеяния фононов с помощью различных стратегий, таких как легирование для введения значительной разницы в атомных массах, наноструктурирование, использование материалов со сложной кристаллической структурой и использование материалов со слабосвязанными дребезжащими ионами. Однако, несмотря на более низкую теплопроводность решётки в ионных соединениях, максимизация подвижности носителей остаётся важной задачей для оптимизации  $PF$ . Примечательно, что теплопроводность решётки имеет тенденцию уменьшаться с увеличением атомного веса.

Известно, что наименьшей решёточной теплопроводностью обладают такие материалы как стекла. Поэтому эффективные термоэлектрические материалы представляют собой кристаллические вещества, которые могут эффективно рассеивать фононы без существенного ущерба для электропроводности. По сути, фонон-фононное рассеяние имеет решающее значение для дальнейшего снижения решёточной теплопроводности. Следовательно, оптимальные термоэлектрические материалы должны соответствовать концепции «фононное стекло - электронный кристалл», где фононное стекло обеспечивает низкую решёточную теплопроводность, а электронный кристалл позволяет достигать высоких значений коэффициента Зеебека и электропроводности. Однако достижение высокой электропроводности в сочетании с низкой теплопроводностью для максимизации показателя добротности является сложной задачей из-за ограничений, налагаемых законом Видемана-Франца:

$$\kappa_{el} = L\sigma T \quad (23)$$

где  $L$  – число Лоренца, выраженное в  $10^{-8}$  Вт·Ом·К<sup>-2</sup> (при  $\alpha$  в мкВ·К<sup>-1</sup>), которое как и  $\alpha$  зависит в первую очередь от положения уровня Ферми (в модели однодолинной параболической зоны [107,122]), поэтому качественная оценка  $L$  может быть основана на измерении коэффициента Зеебека [123]:

$$L = 1.5 + e^{-\frac{|\alpha|}{116}}. \quad (24)$$

Дополнительная сложность возникает из-за биполярного эффекта в собственных или близких к собственным полупроводникам при повышенных температурах. Когда и электроны, и дырки вносят вклад в проводимость, биполярный вклад в теплопроводность может значительно увеличить  $\kappa_{el}$ , одновременно ухудшая  $\alpha$  из-за эффектов смешанной проводимости.

#### 1.1.1.5 Механизмы рассеяния

Оптимизация термоэлектрических характеристик в корне зависит от контролируемого управления процессами рассеяния носителей заряда и фононов. Носители заряда рассеиваются в основном акустическими колебаниями решётки и ионизированными примесями, в то время как фононы, ответственные за  $\kappa$ , рассеиваются различными структурными элементами, охватывающими множество масштабов длин свободного пробега  $\lambda$ . Взаимодействие между этими механизмами рассеяния определяет конечный показатель  $zT$ .

Решёточная составляющая теплопроводности может быть уменьшена за счёт различных механизмов рассеяния. К ним относятся фонон-фононное рассеяние, рассеяние на дефектах, введённых в результате легирования или легирования, рассеяние носителей заряда и рассеяние на границах зёрен.

Подвижность носителей заряда определяется природой и интенсивностью процессов рассеяния, которым они подвергаются. В полупроводниковых термоэлектрических материалах преобладают два основных механизма рассеяния: рассеяние акустических фононов и рассеяние ионизированных примесей. Рассеяние акустических фононов возникает из-за деформации решётки вследствие термически возбуждённых осцилляционных волн, которые возмущают периодический потенциал и рассеивают носители заряда [124]. Этот механизм обычно преобладает в умеренно и сильно легированных полупроводниках при повышенных температурах и демонстрирует следующую температурную зависимость подвижности:

$$\mu \sim T^{\frac{3}{2}}. \quad (25)$$

Рассеяние ионизированными примесями происходит в результате кулоновского взаимодействия между носителями заряда и ионизированными атомами легирующей примеси или дефектами. Этот механизм становится все более значимым при низких температурах и в сильно легированных материалах (где концентрация примесей значительна) и подчиняется закону:

$$\mu \sim T^{\frac{3}{2}}. \quad (26)$$

В рамках модели SPB фактор рассеяния  $r$ , появляющийся в выражениях для переноса, принимает характерные значения:  $r = -\frac{1}{2}$  – для рассеяния акустическими фононами,  $r = \frac{1}{2}$  – для рассеяния полярными оптическими фононами и  $r = \frac{3}{2}$  – для рассеяния ионизированными примесями. Эти различные факторы рассеяния изменяют функциональную зависимость между коэффициентом Зеебека, концентрацией носителей заряда и температурой, тем самым влияя на оптимальный уровень легирования для достижения максимальной термоэлектрической эффективности.

Снижение  $\kappa_{el}$ , достигается путём введения центров рассеяния фононов в разных масштабах. Фононы, ответственные за теплопроводность, имеют широкое распределение средних длин свободного пробега, что требует сложных структур рассеяния для эффективного снижения  $\kappa$ .

Легирование вводит в кристаллическую решётку точечные дефекты – замещающие атомы, вакансии или междоузлия. Эти дефекты создают локализованные возмущения массы и межатомных связей, эффективно рассеивая фононы короткой и средней длины волн. Иоффе и его коллеги [2,125] первыми продемонстрировали, что легирование снижает  $\kappa_{el}$  за счёт рассеяния на флуктуациях массы, хотя этот подход одновременно влияет на  $\mu$  носителей заряда. Эффективность рассеяния точечных дефектов пропорциональна квадрату разности масс и флуктуациям поля деформации, что делает замещение тяжёлыми элементами особенно эффективным [124].

Границы зёрен создают потенциальные барьеры, которые рассеивают как носители заряда, так и фононы, хотя их влияние на эти два типа переноса значительно различается. Для носителей заряда границы зёрен создают захваченные состояния из-за оборванных связей, локальных отклонений от стехиометрии и различных дефектов, что приводит к

снижению подвижности носителей и электропроводности [126]. Для фононов границы зёрен действуют как эффективные рассеиватели фононов средней и длинной длины волны. Влияние рассеяния на границах зёрен особенно значительно в поликристаллических материалах, где размер зёрен можно регулировать для оптимизации термоэлектрических характеристик.

Внутреннее фонон-фононное рассеяние возникает из-за ангармоничности межатомного потенциала, то есть отклонения от поведения гармонического осциллятора. Сила ангармоничности количественно определяется параметром Грюнайзена, который измеряет зависимость частот фононов от объёма. Сильная ангармоничность усиливает фонон-фононное рассеяние, снижая  $\kappa_{lat}$ .

Таким образом, увеличение безразмерного коэффициента качества  $zT$  представляет собой сложную задачу, требующую оптимального баланса между взаимосвязанными транспортными характеристиками. Это обуславливает необходимость поиска материалов, способных частично разделить пути переноса заряда и тепла, а также использования нетривиальных стратегий, таких как инженерия зонной структуры, фононов и контролируемое введение дефектов. Особый интерес в этом контексте представляют слоистые соединения со сложными кристаллическими структурами, способные эффективно рассеивать фононы без снижения подвижности носителей заряда. Класс материалов, наилучшим образом отвечающих этим требованиям, демонстрирующих сочетание низкой теплопроводности и возможности гибкой настройки электронных свойств посредством легирования и контроля дефектов, подробно обсуждается в следующем подразделе.

### 1.3 Оксиселениды висмута

#### 1.3.1 Исторический обзор

Семейство слоистых оксигалкогенидов привлекло значительный исследовательский интерес благодаря своим разнообразным и регулируемым физическим свойствам, от оптоэлектроники до сверхпроводимости и термоэлектричества [127]. Происхождение этого семейства восходит к структуре типа  $ZrCuSiAs$ , впервые описанной для четвертичных силикадарсенидов  $ZrCuSiAs$  и  $HfCuSiAs$  Ванклифом Джонсоном и Вольфгангом Йицко в 1974 году [128]. Этой тетрагональной структурой, принадлежащей к пространственной группе  $R4/nmm$ , как впоследствии было обнаружено, обладают более чем 250 соединений, включая бинарные, тройные и четвертичные фазы. В рамках этого

обширного семейства соединений подкласс соединений стал предметом интенсивных исследований, большая часть из которых, особенно в Японии в 1980-90-х годах, была сосредоточена на оптоэлектронных свойствах оксисалькогенидов, содержащих редкоземельные элементы с общей формулой  $RCuOCh$  (где R – редкоземельные элементы). Эти соединения характеризовались как широкозонные полупроводники  $p$ -типа, однако с появлением аналогов на основе висмута произошло изменение направления исследований.

Соединение  $BiCuSeO$  было впервые синтезировано в 1993 году исследователями из химических факультетов Московского государственного университета и Львовского государственного университета, которые определили его кристаллическую структуру и разработали методы синтеза, хотя его электрические свойства в то время не изучались [129,130]. Последующие исследования, в частности Японской исследовательской группой, позволили определить важное различие между материалами, содержащими редкоземельные элементы (соединения  $RCuChO$ ) и соединениями на основе висмута  $BiCuChO$ . Первые являются широкозонными полупроводниками, тогда как соединения с Bi имеют гораздо более узкую запрещённую зону, приблизительно 0,8–1,2 эВ, и демонстрируют высокий коэффициент Зеебека, приблизительно 300 мкВ/К, что делает их весьма перспективными для термоэлектрического преобразования энергии [131]. Основываясь на этом, французская исследовательская группа в 2010 году продемонстрировала, что легированный стронцием  $BiCuSeO$  может достичь  $zT$  порядка 0.75 при 900 К [49]. Затем, та же группа в 2013 году, показала, что текстурирование Ва-легированного  $BiCuSeO$  может значительно улучшить его характеристики, достигнув значения  $zT$  1,4 при 923 К, что делает его одним из наиболее перспективных оксидных термоэлектрических материалов  $p$ -типа проводимости для среднетемпературных применений [10].

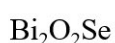
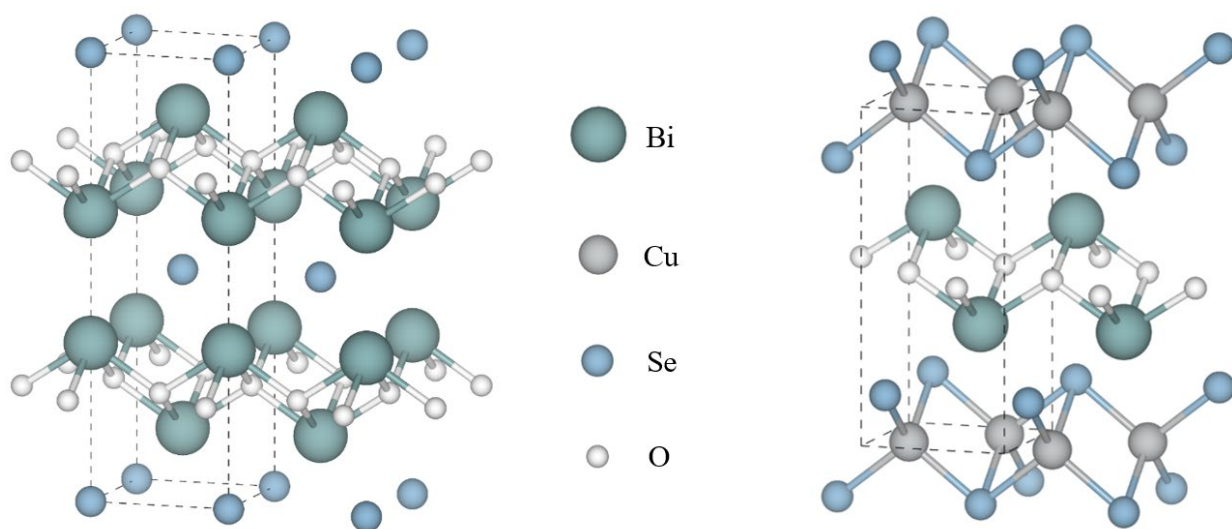
Параллельно с разработкой  $BiCuSeO$ , другой оксиселенид на основе висмута  $Bi_2O_2Se$ , активно изучался в области двумерных (2D) полупроводников. Кристаллическая структура  $Bi_2O_2Se$ , с пространственной группой  $I4/mmm$ , была открыта ещё в 1973 году Боллером [132]. В течение десятилетий объёмный  $Bi_2O_2Se$  синтезировали с помощью твердофазных реакций из прекурсоров Bi,  $Bi_2O_3$  и Se. Крупный прорыв произошёл в 2017 году, когда Ву и др. успешно синтезировали высококачественные 2D кристаллы  $Bi_2O_2Se$  методом химического осаждения из газовой фазы. В данной работе были продемонстрированы высокая подвижность Холла, превышающая  $20000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при низких температурах и  $450 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при комнатной температуре в многослойных плёнках, ширина запрещённой зоны порядка 0,8 эВ и высокая стабильность на воздухе [133,134].

Различные свойства  $\text{BiCuSeO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  подчёркивают богатство семейства оксиселенидов висмута.  $\text{BiCuSeO}$  проявляет себя как термоэлектрический материал  $p$ -типа, где его сложная структура и возможность легирования и текстурирования приводят к низкой теплопроводности и достаточно высокому значению  $zT$ . В отличие от него,  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  является полупроводником  $n$ -типа со высокой подвижностью электронов. Оптимизация свойств данных составов из широкого класса слоистых оксиселенидов может стимулировать инновации в преобразовании энергии и за его пределами.

### 1.3.2 Кристаллическая и электронная структура

Кристаллические структуры оксиселенидов висмута, в частности  $p$ -типа  $\text{BiCuSeO}$  и  $n$ -типа  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , составляют фундаментальную основу их отличительных термоэлектрических свойств. Эти материалы кристаллизуются в различных, но связанных слоистых структурах, обеспечивая разделение механизмов электрического и теплового транспорта.

$\text{BiCuSeO}$  кристаллизуется в тетрагональной структуре, принадлежащей пространственной группе  $R4/nmm$ , что характерно для структурного типа  $\text{ZrCuSiAs}$ . Параметры решётки приблизительно составляют  $a = b = 3,921 \text{ \AA}$  и  $c = 8,913 \text{ \AA}$ , а объём элементарной ячейки составляет около  $137 \text{ \AA}^3$ . Отличительной особенностью этой структуры является двумерное слоистое расположение вдоль кристаллографической оси  $c$ , состоящее из чередующихся изолирующих слоёв  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  и проводящих слоёв  $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$  (рисунок 3) [135]. Внутри изолирующего слоя ионы висмута  $\text{Bi}^{3+}$  и кислорода  $\text{O}^{2-}$  образуют тетраэдры  $\text{OBi}_4$  за счёт сильной ионно-ковалентной связи [49]. В проводящем слое ионы меди  $\text{Cu}^+$  и селена  $\text{Se}^{2-}$  образуют тетраэдры  $\text{CuSe}_4$ , которые имеют общие ребра, создавая двумерный путь переноса заряда. Расчёты электронной структуры подтверждают, что верхняя часть валентной полосы в основном состоит из гибридованных орбиталей  $\text{Cu } 3d$  и  $\text{Se } 4p$ , в то время как нижняя часть полосы проводимости определяется состояниями  $\text{Bi } 6p$  [136]. Это подтверждает, что перенос электронов действительно ограничен слоями  $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$ , а слои  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  действуют как резервуары заряда, которые отвечают за концентрацию носителей, не участвуя непосредственно в проводимости [117,136].



*n*-тип



*p*-тип

Рисунок 3 – Кристаллические структуры оксиселенидов (а) BiCuSeO

и (б) Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se

Соединение BiCuSeO представляет собой многозонный полупроводник с непрямой запрещённой зоной приблизительно 0,8 эВ, значение которого подтверждено как измерениями оптического поглощения, так и расчётами из первых принципов [137,138]. Электронные состояния вблизи уровня Ферми демонстрируют высокую степень анизотропии, а потолок валентной зоны расположен вдоль линии Г-М зоны Бриллюэна, с дополнительными дырочными «карманами», присутствующими на линии Г-Х и в точке Z, расположенной приблизительно на 0,15 эВ ниже уровня Ферми [136,137]. Валентная зона в основном формируется за счёт сильной гибридизации 3*d*-орбиталей Cu и 4*p*-орбиталей Se, при этом антисвязывающие состояния этой гибридизации образуют вершину валентной полосы и определяют электронную проводимость [137,139]. Напротив, дно зоны проводимости, отвечающее за электронный транспорт, определяется преимущественно состояниями Bi 6*p*. Это пространственное и энергетическое разделение орбиталей, участвующих в проводимости дырок (для меди) и электронов (для висмута) является ключевым результатом слоистой структуры и лежит в основе возможности легирования материала путём модификации слоёв-резервуаров заряда [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

Оксиселенид состава Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se, обладающий проводимостью *n*-типа, имеет слоистую объёмно-центрированную тетрагональную структуру с пространственной группой I4/*mmm* структурного типа (Na<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl [132]. Анализ монокристаллов позволил определить параметры решётки  $a = b = 3,897 \text{ \AA}$  и  $c = 12,237 \text{ \AA}$ . Несмотря на достаточно близкое сходство с составом *p*-типа, слоистая структура Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se отличается чередованием

изолирующих слоёв  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  с уже анионными проводящими слоями  $[\text{Se}]^{2-}$  вдоль оси  $c$  [140]. В этой структуре ионы  $\text{Bi}^{3+}$  связаны в пятикоординатной геометрии с четырьмя ионами  $\text{O}^{2-}$  внутри оксидного слоя и одним более удалённым ионом  $\text{Se}^{2-}$  от соседнего селенидного слоя. Слои  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  образуют прочный диэлектрический каркас с широкой запрещённой зоной, в то время как слои  $[\text{Se}]^{2-}$  обеспечивают путь для переноса электронов, что является ключевым фактором проводимости  $n$ -типа.

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  обладает непрямой запрещённой зоной приблизительно 0,85 эВ [133,141], которая демонстрирует заметную зависимость от толщины слоя из-за эффектов квантового ограничения, увеличиваясь по мере уменьшения толщины материала до предела монослоя [133,142]. Дно зоны проводимости расположено в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, в то время как потолок валентной зоны расположен вблизи точки  $X$  [143]. Одной из наиболее отличительных особенностей электронной структуры является малая эффективная масса электрона, которая по результатам измерений и расчётов в плоскости приблизительно составляет  $0,14 m_0$  (где  $m_0$  – масса свободного электрона), в то время как эффективная масса вне плоскости несколько больше и составляет приблизительно  $0,4 m_0$  [133,144]. Такая низкая эффективная масса является основной причиной подвижности электронов, которая может превышать  $20000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при низких температурах и достигать приблизительно  $450 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при комнатной температуре [145,146]. Зона проводимости преимущественно состоит из  $6p$ -орбиталей  $\text{Bi}$ , при этом структура валентной зоны имеет более сложный характер, обусловленный плоскими полосами на максимуме валентной зоны, имеющими зависящую от направления кривизну [143,147].

Таблица 1 – Кристаллографические параметры  $\text{BiCuSeO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  при комнатной температуре

Параметр	Значение	
	$\text{BiCuSeO}$	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$
Структурный тип	$\text{ZrCuSiAs}$	$(\text{Na}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{O}_2\text{Cl}$
Кристаллографическая группа	129	139
Кристаллическая структура	тетрагональная	тетрагональная
Пространственная группа	$P4/nmm$	$I4/mmm$
Размеры элементарной ячейки, нм	$a = 0.3921, \alpha = 90^\circ$	$a = 0.390, \alpha = 90^\circ$
	$b = 0.3921, \beta = 90^\circ$	$b = 0.390, \beta = 90^\circ$
	$c = 0.8913, \gamma = 90^\circ$	$c = 1.224, \gamma = 90^\circ$
Объем элементарной ячейки, нм <sup>3</sup>	0.137	0.186
Количество формульных единиц на элементарную ячейку	2	2
Кристаллографическая плотность, г·см <sup>-3</sup>	8.906	9.45
Молекулярный вес, г/моль	367.49	528.92

Важной характеристикой, общей для BiCuSeO и Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se, является их изначально низкая теплопроводность решётки  $\kappa_{lat}$ , свойство, являющееся прямым следствием их слоистой кристаллической структуры. Значения для BiCuSeO составляют 0.4–0.6 Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> в диапазоне температур 300–923 К, чему способствует несколько взаимосвязанных факторов. Во-первых, связь между слоями [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> и [Cu<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> или [Se]<sup>2-</sup> описывается как электростатическое взаимодействие или слабая сила Ван-дер-Ваальса, которая эффективно рассеивает фононы, распространяющиеся вдоль оси *c* [3,148]. Во-вторых, присутствие тяжёлых атомов, особенно висмута, приводит к низким групповым скоростям фононов, что напрямую ограничивает скорость теплопередачи через решётку [149]. В-третьих, и что наиболее важно, колебания решётки демонстрируют выраженную ангармоничность, которая обусловлена стереохимической активностью не поделённых электронных пар  $6s^2$  на ионах Bi<sup>3+</sup> [150]. Эти не поделённые электронные пары создают асимметричное распределение электронной плотности, что приводит к нелинейным силам отталкивания во время атомных колебаний. Ангармоничность приводит к сильному фонон-фононному рассеянию, которое является доминирующим внутренним процессом, ограничивающим теплопроводность [149]. Параметр Грюнайзена ( $\gamma$ ), характеризующий меру этой ангармоничности, для BiCuSeO составляет приблизительно 1.5, что сопоставимо или превышает показатели других известных термоэлектрических материалов с низкой теплопроводностью.

### 1.3.3 Свойства и ограничения нелегированного материала

Нелегированные оксиселениды как *p*- так и *n*-типа обладают набором характеристик, которые одновременно определяют их перспективность и основные ограничения в качестве термоэлектрического материала.

При комнатной температуре нелегированный BiCuSeO обычно демонстрирует  $\alpha$  приблизительно плюс 350 мкВ·К<sup>-1</sup>, тем не менее, это значение не является статичным. Коэффициент  $\alpha$  демонстрирует положительную температурную зависимость, монотонно возрастая и превышая значение плюс 425 мкВ·К<sup>-1</sup> при температурах около 923 К [8,49], что в свою очередь является весьма желательным показателем, поскольку  $\alpha$  напрямую влияет на  $PF$  и, следовательно, на  $zT$ .

Как было обсуждено ранее, высокие значения  $\alpha$  обусловлены электронной зонной структурой материала, которая сама по себе является следствием слоистой кристаллической структуры. Расчёты зонной структуры и экспериментальные исследования, среди которых фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением,

показали, что BiCuSeO обладает сложной многозонной электронной структурой вблизи уровня Ферми [139,151]. Потолок валентной зоны, которая отвечает за дырочную проводимость, состоит из нескольких «карманов». Первый «карман» расположен вдоль линии Г-М, с дополнительными «карманами» на линии Г-Х и в точке Z, которые принимают участие в транспорте носителей заряда при более высоких температурах или с увеличением концентрации [139]. Эта кратность зон приводит к высокой эффективной массе  $m^*$ , которая, согласно формуле Писаренко (13) для  $\alpha$  в вырожденных полупроводниках непосредственно увеличивает  $\alpha T$  и может быть записана в виде:

$$\alpha \propto m^* T n^{-\frac{2}{3}}. \quad (27)$$

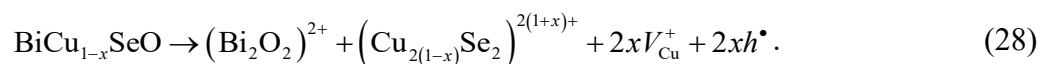
Наличие как лёгких, так и тяжёлых дырок, эффективные массы которых, как сообщается, составляют приблизительно  $0.18m_0$  и  $1.1m_0$  соответственно, способствует этому эффекту [152]. Высокое значение  $m^*$ , приводит к большому значению  $\alpha$ , низкое значение  $m^*$  в принципе может способствовать более высокой подвижности носителей заряда, хотя этот потенциал не полностью реализуется в нелегированных составах.

Кроме того, высокий  $\alpha$  частично объясняется эффектом энергетической фильтрации, неразрывно связанным с микроструктурой материала. Как показано в исследованиях с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, поликристаллический BiCuSeO содержит многочисленные границы зёрен, включая когерентные, полукogerентные и некогерентные поверхности между пластинчатыми зёрнами [8]. Эти границы могут действовать как потенциальные барьеры, которые рассеивают низкоэнергетические носители заряда, отфильтровывая лёгкие дырки, таким образом, средняя энергия на носитель заряда увеличивается. Хотя этот эффект положительно сказывается на  $\alpha$ , он также может способствовать снижению  $\mu$ , что также подчёркивает сложное и часто противоречивое взаимодействие свойств этого материала.

Однако, несмотря на высокий коэффициент  $\alpha$  нелегированного BiCuSeO, важным ограничением этой системы является низкая электропроводность. В исходных образцах значения  $\sigma$  составляют всего  $1,12 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при комнатной температуре [49]. Даже при повышенных температурах порядка 873 К проводимость достигает лишь значения  $\sim 34 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [153]. Такие низкие показатели  $\sigma$  являются основной проблемой, ограничивающей термоэлектрические характеристики нелегированного материала, и, которую стремятся преодолеть все последующие стратегии оптимизации. Основная причина такой проводимости – исходно низкая концентрация носителей заряда. Для нелегированного состава  $p$ -типа концентрация дырок обычно составляет

порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  [49], что значительно ниже оптимального диапазона варьирующегося от  $10^{19}$  до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ , характерного для большинства высокоэффективных термоэлектрических материалов [117]. Хотя  $\mu$  в нелегированном BiCuSeO является достаточно высокой (около  $22 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 298 К), она недостаточна для компенсации дефицита  $p$  [49].

Дырочный тип проводимости и низкая  $p$  в BiCuSeO обусловлено не внешними легирующими примесями, а его собственными точечными дефектами, а именно наличием вакансий меди ( $V_{\text{Cu}}$ ). В процессе получения BiCuSeO методами твердофазного, механохимического синтеза и другими, термодинамически выгодно, чтобы часть позиций меди оставалась вакантной [153,154]. Каждая нейтральная  $V_{\text{Cu}}$  может быть ионизирована, принимая электрон из валентной зоны и тем самым создавая подвижную дырку ( $p^+$ ), которая может участвовать в проводимости. Этот процесс может быть описан следующим упрощённым уравнением, которое иллюстрирует, как дефицит меди создаёт новые носители заряда внутри проводящих слоёв [155]:

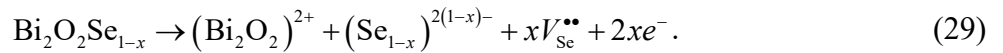


где  $V_{\text{Cu}}^-$  – обозначает отрицательно заряженную вакансию меди (относительно кристаллической решётки), а образующиеся в результате дырки обеспечивают проводимость  $p$ -типа.

Энергия образования  $V_{\text{Cu}}$  является важным параметром, и по теоретическим расчётам она близка к нулю, что означает, что для их образования требуется минимальное воздействие, но при этом они образуются не в больших количествах в условиях равновесия [42]. Это явление для нелегированного оксиселенида BiCuSeO обуславливает полупроводниковое поведение (увеличение проводимости с ростом температуры) с низкой концентрацией носителей заряда, несмотря на металлическую природу его составляющих слоёв, что также согласуется с термической активацией носителей заряда из этих и других неглубоких дефектных состояний [8,49]. Экспериментальное подтверждение того, что  $V_{\text{Cu}}$  являются основным источником  $p^+$ , обеспечило чёткую и эффективную стратегию повышения термоэлектрических характеристик BiCuSeO путём преднамеренного изменения стехиометрии для введения контролируемого дефицита меди. Таким образом, тесная взаимосвязь между точечными дефектами в виде  $V_{\text{Cu}}$  и транспортными свойствами позволяет регулировать параметр  $\sigma$ , заложенный кристаллической структурой, что открывает прямой путь к повышению итоговой добротности материала.

В отличие от своего аналога *p*-типа BiCuSeO, проблемы и возможности Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se определяются влиянием других точечных дефектов, прежде всего вакансиями селена ( $V_{\text{Se}}$ ). Эти дефекты являются центральным фактором, определяющим тип проводимости, широкий диапазон, в котором можно регулировать концентрацию носителей заряда, и сохраняющуюся сложность достижения проводимости *p*-типа, что также делает точный контроль условий синтеза ключевым путём к оптимизации этого материала.

Наиболее характерной особенностью нелегированного Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se является стабильная и устойчивая проводимость *n*-типа. Согласно расчётам методом теории функционала плотности (DFT), стехиометрический, идеальный монокристаллический Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se является полупроводником *p*-типа, с уровнем Ферми, расположенным близко к краю валентной зоны [156]. Это теоретическое предсказание резко контрастирует со всеми экспериментальными наблюдениями, которые повсеместно сообщают о поведении *n*-типа, обусловленным собственными точечными дефектами материала [133,157].  $V_{\text{Se}}$  были идентифицированы как основной источник этой собственной проводимости *n*-типа, так как при отсутствии атома селена в своём узле решётки, он оставляет два несвязанных электрона, которые должны быть размещены кристаллом [158]:



Эти избыточные электроны не прочно связаны с вакансией, а вместо этого легко ионизируются в зону проводимости, где они действуют как подвижные носители заряда. Важно отметить, что теоретические расчёты показали, что донорные состояния, связанные с  $V_{\text{Se}}$ , расположены не внутри запрещённой зоны, а выше минимума зоны проводимости [146]. Это означает, что они являются резонансными состояниями, которые спонтанно ионизируются при всех температурах, обеспечивая непрерывный электронный фон без необходимости термической активации.

Влияние вакансий Se на электронную структуру Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se напрямую связано со способностью контроля концентрации носителей заряда в широком диапазоне, охватывающем шесть порядков величины, от  $\sim 10^{15}$  до  $10^{21}$  см<sup>-3</sup> [29,133]. При этом возможность изменения концентрации так же, как и в случае *p*-типа, может быть осуществлена посредством условий синтеза. Низкая концентрация  $V_{\text{Se}}$  приводит к низкой электронной плотности, переводя материал в полупроводниковое или изоляционное состояние вблизи перехода металл-изолятор, который, по оценкам, происходит при концентрации  $n \approx 10^{15}$  см<sup>-3</sup> из-за высокой диэлектрической проницаемости материала ( $\epsilon_r \approx 500$ ) [144,146]. Напротив, путём преднамеренного создания высокой плотности

вакансий селена в условиях синтеза с низким содержанием селена, концентрацию электронов можно повысить до вырожденных уровней, составляющих порядка  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ , что приводит к металлическому характеру проводимости [133,146].

Другие внутренние дефекты также вносят свой вклад в систему  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , например, были обнаружены антиструктурные дефекты селена  $\text{Se}_2\text{Bi}_2$ , где атом селена занимает место атома висмута. Эти дефекты приводят к образованию акцептороподобных состояний с энергией активации приблизительно 0,20–0,22 эВ, которые могут компенсировать часть свободных электронов, но в конечном итоге подавляются доминирующим донорным вкладом от  $V_{\text{Se}}$  [42,159,160].

Подавляющее влияние  $V_{\text{Se}}$  также объясняет сохраняющуюся сложность получения проводимости  $p$ -типа в  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ . Более десяти лет, несмотря на обширные усилия по легированию, во всех отчётах по  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  описывалось только поведение  $n$ -типа [133,157,161]. Фоновая концентрация электронов, обеспечиваемая собственными  $V_{\text{Se}}$ , настолько велика, что фактически подавляет введение избытка дырок посредством акцепторного легирования. Для успешного перехода к проводимости  $p$ -типа требуется, чтобы концентрация ионизированных акцепторов превышала фоновую концентрацию электронов от  $V_{\text{Se}}$ . Этому удалось достичь лишь совсем недавно благодаря легированию Mn. В этом исследовании концентрация ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , внедрённых в кристаллическую решётку, составила приблизительно  $2,67 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что в конечном итоге превысило остаточную концентрацию электронов в нелегированном материале, которая, составляла около  $3,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [156].

Поскольку концентрация  $V_{\text{Se}}$  является функцией химического потенциала селена во время роста, стехиометрию материала – и, следовательно, его концентрацию носителей заряда можно регулировать, изменяя такие параметры, как температура, парциальное давление селена и использование ампул различной геометрии для контроля испарения [133,146]. В связи с этим отмечается, что транспортные свойства нелегированного  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , описанные в литературе, различаются на порядки, поскольку образцы, полученные при разных условиях, обладают разной плотностью дефектов [133,159]. Поэтому, только предварительно установив воспроизводимый базовый уровень с чётко определенной минимальной концентрацией собственных дефектов, можно надёжно интерпретировать и использовать эффекты внешнего легирования.

### 1.3.4 Синтез

Синтез оксиселенидов висмута, в частности изучаемых  $\text{BiCuSeO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , осуществляется с использованием различных процессов и технологий, каждый из которых имеет свои преимущества и ограничения с точки зрения фазовой чистоты, микроструктуры, энергопотребления и масштабируемости. Выбор метода синтеза принципиально влияет на дефектную химию материала, размер его зёрен и, в конечном итоге, на его термоэлектрические свойства.

#### 1.1.1.6 Методы, основанные на использовании растворов

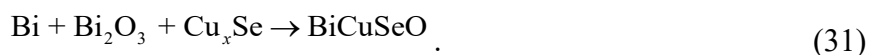
Методы, основанные на использовании растворов, обеспечивают превосходный контроль над стехиометрией, размером частиц и морфологией в наномасштабе. Гидротермальный метод включает реакцию прекурсоров в водной или растворяющей среде внутри герметичного автоклава при повышенных температурах (обычно 473–523 К) и давлениях [162,163]. Этот подход успешно использовался для синтеза как  $\text{BiCuSeO}$  [164], так и  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  [165], обеспечивая получение нанокристаллов с высокой однородностью и чётко определенной морфологией [165–167]. Однако этот процесс может быть сложным, требующим тщательного контроля pH, температуры и времени реакции, часто составляющего порядка 24–48 часов [162,163].

В процессе синтеза методом золь-гель, гель образуется в результате реакций полимеризации, за которыми следуют сушка и отжиг для получения мелкодисперсных реакционноспособных порошков [168,169]. Исследования, сравнивающие  $\text{BiCuSeO}$ , полученный золь-гель методом, с образцами, полученными традиционным методом, показывают, что золь-гель процесс может сместить нижнюю энергию Ферми ближе к краю валентной полосы, что приводит к увеличению коэффициента мощности и общего значения  $zT$  [168,170]. Несмотря на возможность точного контроля микроструктуры, золь-гель метод является сложным, включает в себя множество этапов и требует точного контроля параметров реакции, а также часто включает в себя дополнительный отжиг при температуре 773 – 823 К в инертной атмосфере [168,169].

#### 1.1.1.7 Методы быстрого синтеза

Достижения в области быстрого синтеза включают самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и реактивное искровое плазменное спекание (РИПС).

СВС использует экзотермическое тепло реакции между прекурсорами для поддержания волны горения, что приводит к образованию желаемого продукта в течение нескольких секунд или минут после воспламенения [171,172]. Для инициирования самоподдерживающейся реакции  $\text{BiCuSeO}$  требуется температура воспламенения выше 540 К и высокая скорость нагрева [173]. Реакция в процессе СВС протекает в два этапа:



Несмотря на то, что СВС – это самый простой и быстрый метод подготовки материалов, для которого требуется всего несколько минут, он применим только к ограниченному списку материалов, к которым по литературным данным фаза  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  не относится.

Метод РИПС сочетает синтез и уплотнение в одном этапе, путём приложения электрического тока и давления непосредственно к стехиометрической смеси элементарных прекурсоров фаза  $\text{BiCuSeO}$  образуется *in situ* во время спекания [174,175]. Хотя этот метод позволяет быстро получать объёмные образцы, достижение полной плотности за один этап оказалось сложной задачей, часто требующей дополнительного шарового размола и этапа ИПС для достижения более чем 90 % от теоретической плотности. Тем не менее, полученный материал демонстрирует термоэлектрические свойства, сопоставимые со свойствами материалов, полученных традиционными методами [176]. При этом, на данный момент для состава  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  опубликованных результатов получения фазы методом РИПС пока нет.

#### 1.1.1.8 Методы твердофазной реакции

Наиболее широко используемым методом получения поликристаллических оксиселенидов  $\text{BiCuSeO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  является метод твердофазного синтеза (ТФС) [177], часто сочетающийся с искровым плазменным спеканием (ИПС) для консолидации [178]. Для  $\text{BiCuSeO}$  процесс обычно включает двухстадийный путь нагрева, где стехиометрические смеси высокочистых прекурсоров, таких как  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Se}$ , вакуумируются в кварцевых ампулах для предотвращения окисления и чрезмерного испарения. Начальный этап отжига при температуре приблизительно 573 К способствует реакции низкоплавких элементов, за которым следует длительный отжиг при более

высокой температуре (обычно 873–973 К) в течение десятков часов для образования желаемой фазы. Затем этот промежуточный продукт измельчается, повторно прессуется в таблетки и снова отжигается для обеспечения однородности и фазовой чистоты. Полученный порошок затем консолидируется с использованием таких методов, как ИПС или горячее прессование [3,5–7,153,155]. Аналогично, для  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  метод ТФС включает смешивание порошков  $\text{Bi}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Se}$  с последующей термообработкой в вакуумированных ампулах, часто включающей двухэтапный процесс с промежуточным размолом [157,161,179,179–182].

Метод ТФС ценится за свою простоту и способность получать образцы высокой чистоты, однако данный процесс достаточно трудоёмкий, занимает много времени и энергии. Весь процесс, от первоначального смешивания до окончательной консолидации, может занимать от 40 до 70 часов и более. Многочисленные этапы высокотемпературного отжига и промежуточные процессы размола значительно увеличивают энергопотребление, что делает его менее привлекательным для крупномасштабного промышленного производства как с экономической, так и с экологической точки зрения [157,179,183–189].

Также к категории твердофазных реакций можно отнести синтез при высоком давлении и температуре, который позволяет быстро изготавливать материалы в кубической ячейке из карбида вольфрама, путём равномерного сжатия при 973 К [177,190].

#### 1.1.1.9 Механохимический синтез

В качестве высокоэффективной, не содержащей растворителей и масштабируемой альтернативы ТФС и других методов был предложен механохимический синтез, который использует высокоэнергетический шаровой размол для инициирования твердотельных реакций путём многократной холодной сварки, разрушения и повторной сварки частиц порошка, а не с помощью тепловой энергии. Чаще всего сухой помол проводится при высокой скорости около 300 – 500 об/мин в течение 1.5 – 13 часов [50,191,191–193]. Для  $\text{BiCuSeO}$  было показано, что использование прекурсоров, таких как  $\text{CuO}$ , вместо  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  термодинамически более выгодно для образования фазы во время размола [192]. Механохимический синтез позволяет получать однофазные порошки  $\text{BiCuSeO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  всего за 25 минут, что значительно меньше по сравнению с десятками часов, необходимыми для ТФС [178,194]. Путь образования обычно включает первоначальное создание метастабильных промежуточных фаз, таких как  $\text{BiSe}$ , которые впоследствии реагируют при постоянном механическом напряжении с образованием равновесной фазы  $\text{BiCuSeO}$  [192]:



Преимущества механохимического синтеза заключаются не только в скорости синтеза, но и в получении порошков с более мелкими зёрнами и введении высокой плотности структурных дефектов, включая дислокации, точечные дефекты (такие как вакансии меди, которые имеют решающее значение для легирования *p*-типа) и наноструктуры. Все перечисленное, может положительно сказываться на термоэлектрических характеристиках, поскольку они усиливают рассеяние фононов и могут снижать теплопроводность решётки [124]. Кроме того, этот метод хорошо согласуется с принципами «зелёной химии», исключая необходимость использования растворителей, снижая энергопотребление и оптимизируя производственный процесс. Соотношение массы порошка к массе шаров и время размолла напрямую контролируют входную механическую энергию и, следовательно, фазообразование, концентрацию дефектов и конечные термоэлектрические свойства. Систематические исследования этих параметров, например, изменение массового соотношения от 1:10 до 1:40, демонстрируют их значительное влияние на размер кристаллитов, микродеформацию и результирующее значение  $zT$  [178]. Однако такие подробные данные по-прежнему редко встречаются в литературе.

### 1.3.5 Оптимизация свойств

Основная цель большинства научных исследований, направленных на оптимизацию свойств оксиселенидов на основе висмута состоит в одновременном повышении электротранспортных и подавлении теплотранспортных свойств, достигаемом за счёт сочетания стратегий проектирования состава, дефектов и микроструктуры. Эти общие подходы широко применимы к оксиселенидам как *p*- так и *n*-типа, хотя конкретные механизмы и детали практической реализации различаются из-за отличий кристаллической структуры и типа дефектов.

#### 1.1.1.10 Гетеровалентное замещение

Основная стратегия оптимизации термоэлектрических характеристик заключается в контроле концентрации носителей заряда. Как уже обсуждалось ранее, пик  $zT$  в полупроводниках находится в достаточно узком оптимальном диапазоне концентрации

носителей заряда, обычно между  $10^{19}$  и  $10^{21}$  см<sup>-3</sup> [117]. Гетеровалентное замещение, при котором один катион заменяется другим катионом с отличающейся валентностью, является наиболее прямой и широко используемой стратегией оптимизации  $n$  или  $p$  в термоэлектрических материалах.

Большая часть как теоретических, так и практических исследований BiCuSeO была сосредоточена на повышении его проводимости  $p$ -типа путём замещения атомов на позиции Bi элементами с более низкими валентностями, обычно +2 или +1, которые действуют как акцепторы, увеличивая концентрацию дырок и, следовательно, электропроводность [49,172].

Для гетеровалентного замещения в BiCuSeO исследовался широкий спектр других элементов, к которым относятся щёлочноземельные металлы (Mg, Ca, Sr), щелочные металлы (Na, K), переходные металлы (например, Ag, Zn, Cd) и редкоземельные элементы (например, La, Sm) [49,153,195,196]. В таблице 2 представлен список легирующих элементов, замещающих висмут или другие позиции (указаны нижним индексом), а также соответствующий диапазон максимально достигнутых значений  $zT$ . Каждый легирующий элемент в разной степени изменяет концентрацию носителей заряда, а также оказывает различное влияние на зонную структуру и рассеяние фононов. Например, легирование Ca особенно эффективно снижает теплопроводность решётки из-за больших флуктуаций полей массы и деформации, тем не менее, Ca может быть не столь эффективен в повышении  $PF$ , как Pb или Ba [197].

Таблица 2 – Легирующие элементы для BiCuSeO

№	Элемент	$x$	$zT$	$T$ , К	Источник
легирование					
11	Na	0.015–0.15	0.7–0.91	873–923	[198,199]
12	Mg	0.05	0.67	923	[200]
13	Al	0.075	0.65	873	[201]
20	Ca	0.075–0.3	0.2–0.9	600–923	[8,202,203]
25	Mn	0.08	0.4	773	[204]
26	Fe	0.08	0.76	873	[205]
30	Zn	0.1	0.65	873	[206]
47	Ag	0.3–0.08	0.07–0.68	300–873	[195,207]
	Ag <sub>Cu</sub>	0.01	0.64	923	[208]
48	Cd	0.98	0.05	923	[197]
49	In	0.075	0.6	800	[209]
50	Sn	0.02	0.85	773	[210]
51	Sb	0.05	0.73	873	[211]
55	Cs	0.005	0.66	860	[212]
56	Ba	0.125	1.4	923	[213,214]
57	La	0.08	0.74	923	[196]
62	Sm	0.02–0.06	0.5–0.74	823–873	[176,215,215,216]

№	Элемент	$x$	$zT$	$T, K$	Источник
70	Yb	0.3	0.62	823	[217]
82	Pb	0.04–0.08	0.91–1.14	823–873	[153,172,218]
мульти-легирование					
3 / 20	Li / Ca	0.06 / 0.06	0.9	873	[219]
11 / 12	Na / Mg	0.03 / 0,04	0.38	773	[220]
11 / 82	Na / Pb	0.015 / 0.08	0.63	773	[221]
20 / 27	Ca / CoCu	0.05 / 0.05	0.11	300	[222]
20 / 82	Ca / Pb	0.06 / 0.06	1.5	873	[223]
20 / 56	Ca / Ba	0.10 / 0.10	0.6	873	[224]
27 / 56	CoCu / Ba	0.15 / 0.125	0.082	350	[225]
47 / 82	AgCu / Pb	0.06/ 0.06	1.0	873	[226]
49 / 82	In / Pb	0.04 / 0.06	0.87	873	[104]
56 / 82	Ba / Pb	0.06 / 0.06	1.01	873	[227]
57 / 82	La / Pb	0.02 / 0.06	0.9	873	[228]
70 / 82	Yb / Pb	0.06 / 0.06	1.2	850	[229]
20 / 69 / 82	Ca / Tm / Pb	0.03 / 0.03 / 0.06	1.11	823	[230]
13 / 20 / 39 / 51 / 57 /	Al / Ca / Y / Sb / La	0.02 / 0.1 / 0.02 / 0.02 / 0.02	1.12	773	[231]

Свинец широко известен как высокоэффективный и классический легирующий элемент для  $\text{BiCuSeO}$ . Замещение  $\text{Bi}^{3+}$  на  $\text{Pb}^{2+}$  значительно увеличивает концентрацию носителей заряда (дырок), что приводит к резкому увеличению электропроводности [11,139,153,172,232–235]. Важно отметить, что легирование Pb также благоприятно изменяет электронную зонную структуру. Расчёты из первых принципов показывают, что Pb вводит значительные  $\sigma$ -компоненты в состояния вблизи максимума валентной зоны, которые в основном отвечают за перенос дырок [139,153]. Эта делокализация не поделённых пар электронов от Pb повышает подвижность дырок, позволяя достичь более высокого коэффициента мощности. По мере увеличения содержания Pb и смещения уровня Ферми вниз материал демонстрирует три различных максимума  $PF$ , вызванных оптимизацией энергии Ферми, сближением зон и композитным эффектом нанопреципитатов PbSe, образующихся *in situ* [139]. Однако при очень высоких уровнях легирования часто наблюдается предел производительности, когда увеличение концентрации носителей заряда приводит к значительному снижению коэффициента Зеебека и усилению рассеяния носителей заряда, что в конечном итоге ограничивает дальнейшее увеличение  $zT$  [194].

Легирование барием позволило получить одни из самых высоких зарегистрированных значений  $zT$  для  $\text{BiCuSeO}$  [41]. Большой ионный радиус  $\text{Ba}^{2+}$ , составляющий 1.42 Å (по сравнению с  $\text{Bi}^{3+}$  (1,17 Å), не только действует как эффективный акцептор, но и вносит значительный вклад в рассеяние фононов от точечных дефектов из-

за большой разницы масс [5,49]. Потенциал Ва был дополнительно реализован совместно со стратегией модуляционного легирования, в результате такого объединения был создан двухфазный композит из нелегированного и сильно легированного BiCuSeO [214]. Этот подход пространственно разделяет носители заряда от атомов легирующей примеси, что приводит к одновременному увеличению подвижности и концентрации носителей, а также к значению  $zT$  приблизительно 1.4 при 923 K [214]. Хотя легирование барием очень эффективно, достижение этих рекордных значений часто требует сложных методов синтеза и многоступенчатых процессов, необходимых для модулированного легирования, или специализированные методы горячейковки для создания текстуры, которая может повысить подвижность носителей [10]. Однако, несмотря на технологические сложности, барий остаётся предпочтительным легирующим элементом для достижения максимального значения  $zT$  в BiCuSeO.

Большая часть исследования по оптимизации Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se *n*-типа в основном сосредоточена на увеличении изначально низкой концентрации носителей заряда за счёт легирования донорами также на позиции висмута Bi<sup>3+</sup> на катионы с более высокой валентностью или заменой Se<sup>2-</sup> на галогены [148,236].

Для Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se был изучен чуть менее широкий спектр легирующих примесей, чем для его аналога *p*-типа, так как сложность получения данной фазы без посторонних включений сосредоточила существенную часть исследований на оптимизации параметров синтеза и концентрацию дефектов. Тем не менее, было показано, что замещение Bi такими ионами как Ce<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup> и Sn<sup>4+</sup>, эффективно увеличивает концентрацию электронов и электропроводность [183,237]. Галогенное легирование позиции Se является ещё одним эффективным подходом, например, легирование I увеличивает концентрацию носителей более чем на порядок [236], а легирование Cl эффективно повышает  $\sigma$  [238].

#### 1.1.1.11 Вакансии

Инженерия дефектов, в частности вакансий, представляет собой ещё один эффективный подход к модификации термоэлектрических свойств слоистых оксиселенидов. В отличие от гетеровалентного замещения, которое вносит примеси, вакансии являются внутренними дефектами, возникающими естественным образом в процессе синтеза, но которые можно целенаправленно контролировать для оптимизации концентрации носителей заряда, изменения зонной структуры и усиления рассеяния фононов. Для оксиселенидов *p*- и *n*-типа вакансии в разных кристаллографических

положениях играют принципиально разные роли, предлагая универсальные подходы к оптимизации характеристик.

Образование вакансий в оксиселенидах висмута регулируется термодинамическими принципами, которые можно количественно оценить с помощью расчётов методом теории функционала плотности (DFT). Энергия образования дефектов может быть определена следующим выражением [42]:

$$\Delta E_{def} = E_{def} - E + \sum_i n_i \mu_i + qE_F + E_{corr}, \quad (34)$$

где  $\Delta E_{def}$  – энергия образования дефекта в зарядовом состоянии  $q$ ;

$E_{def}$  и  $E$  – полные энергии сверхъячейки с дефектом и без него соответственно;

$E_{corr}$  – поправочный коэффициент к энергии образования дефектов, возникающие из-за эффектов конечного размера.

Такая упрощённая формула 33 позволяет предсказать, какие вакансии преимущественно образуются при заданных условиях синтеза (например, в атмосфере с высоким или низким содержанием Se) и их зарядовые состояния. Для оксиселенида  $\text{BiCuSeO}$  по расчётам представленным в работах [42,155,239], было показано, что  $V_{\text{Cu}}$  имеют низкую энергию образования и действуют как акцепторы, в то время  $V_{\text{Bi}}$  имеют значительно более высокую энергию образования. Реакция образования дефекта вакансии меди представлены выражениях 28 и 29. Для  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  расчёты DFT показывают, что  $V_{\text{Se}}$  являются основными внутренними донорами, при этом также образуются вакансии кислорода ( $V_{\text{O}}$ ), но они имеют более высокую энергию образования в типичных условиях [240–242].

Как уже упоминалось ранее, вакансии меди являются основным источником проводимости  $p$ -типа в нелегированном  $\text{BiCuSeO}$ , а контролируемое введение  $V_{\text{Cu}}$  значительно повышает термоэлектрические характеристики, включая  $\sigma$  (на порядок), и сохраняет  $\alpha$  [155]. Так для состава  $\text{BiCu}_{0.975}\text{SeO}$  только за счёт введения вакансий меди удалось повысить  $zT$  на 62 % по сравнению с исходным материалом за счёт увеличения концентрации дырок при сохранении относительно высокого  $\alpha$  из-за сложной многозонной структуры. При этом несмотря на то, что обычно вакансии усиливают рассеяние фононов и снижают теплопроводность, в ряде исследований сообщается, что  $\kappa_{lat}$  увеличивается с концентрацией вакансий меди [155,243]. Такой эффект объясняется слабой связью Cu–Se, которая приводит к возникновению низкоэнергетической колебательной моды сильно рассеивающей фононы [244], а при введении  $V_{\text{Cu}}$  эта колебательная мода подавляется, что

снижает эффективность рассеяния фононов, несмотря на наличие дополнительных точечных дефектов [243,244].

Вакансии висмута в BiCuSeO изучены менее подробно, чем вакансии меди, из-за их более высокой энергии образования, однако они играют роль в компенсации заряда в присутствии других дефектов. В работе [245] было обнаружено, что образцы с дефицитом висмута обладают почти полностью стехиометрической матрицей, в то время как избыток висмута выпадал в осадок в виде примеси CuSe. Тем не менее введение  $V_{Bi}$ , позволило увеличить концентрацию носителей за счёт появления дополнительных дырок. Значительный прогресс в инженерии вакансий был отмечен в работе [9], где авторы одновременно ввели вакансии как Bi, так и Cu, в результате чего произошло перераспределение заряда от центров  $V_{Bi}$  к центрам  $V_{Cu}$ , что привело к увеличению концентрации дырок без введения дополнительных легирующих элементов. В свою очередь обеднение висмутом и медью позволило достичь сверхнизкой  $\kappa_{lat}$ .

Вакансии селена являются доминирующими внутренними дефектами в оксиселенидах  $Bi_2O_2Se$   $n$ -типа и используются для повышения термоэлектрических характеристик. С помощью метода сдвигового расслоения в работе [246] были изготовлены нанолиты  $Bi_2O_2Se$  с контролируемой концентрацией вакансий селена. В результате концентрация носителей заряда увеличилась с  $\sim 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  до  $1.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  после 60 мин обработки,  $\sigma$  увеличилась более чем на три порядка, а  $\kappa_{lat}$  снизилась до  $0.63 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  при 793 К из-за вакансий и рассеяния на границе раздела. Влияние  $V_O$  и  $V_{Se}$  на электронную структуру было исследовано в работе [240] с использованием расчётов DFT и показано, что кислородные вакансии создают захваченные зоны внутри запрещённой зоны, делая  $Bi_2O_2Se$  металлическим и резко уменьшая  $\alpha$ . Напротив, такие точечные дефекты как  $Se_O$  (где Se замещает O) сохраняют полупроводниковое поведение и увеличивают  $\alpha$  при легировании  $p$ -типа.

Таким образом, управление вакансиями предлагает универсальный подход к оптимизации термоэлектрических свойств слоистых оксиселенидов. Тем не менее, важно подчеркнуть, что влияние вакансий на транспортные свойства неоднозначно и часто противоречиво. В  $p$ -типе  $V_{Cu}$  вводят дырки,  $n$ -типе  $V_{Se}$  отдают по два электрона, увеличивая  $\sigma$ , но уменьшая абсолютные значения  $\alpha$ , при этом, коэффициент мощности достигает пика при промежуточных концентрациях вакансий [246], а как уже обсуждалось ранее, для достижения оптимального  $zT$  эти эффекты должны быть сбалансированы [155]. Однако аномальное увеличение  $\kappa_{lat}$  в присутствии вакансий меди подчёркивает важность понимания локального окружения связей, поэтому будущие исследования должны быть сосредоточены на контроле распределения вакансий на атомном уровне, изучении

комплексов вакансия-примесь и разработке методов синтеза для точного контроля концентрации вакансий.

#### 1.1.1.12 Микро- и наноструктурирование

Ещё одним способом оптимизации термоэлектрических характеристик является микроструктурное проектирование, часто дополняющее модификацию состава и дефектов. В отличие от гетеровалентного замещения или инженерии вакансий, которые в основном нацелены на изменение концентрации носителей заряда и зонную структуру, микро- и наноструктурирование использует составляющие фононного транспорта для избирательного подавления  $\kappa_{lat}$  при сохранении, или в некоторых случаях даже улучшении,  $\sigma$ . В слоистых оксиселенидах, таких как BiCuSeO и Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se, введение границ зёрен, нанопреципитатов, дислокаций и других микроструктурных особенностей позволяет разделить электронный и фононный транспорт.

Снижение  $\kappa_{lat}$  вследствие рассеяния на границах зёрен основано на кинетической теории переноса фононов, где теплопроводность решётки может быть выражена уравнением 22. При этом полная скорость рассеяния фононов в соответствии с правилом Матиссена представляет собой сумму вкладов от разных механизмов [124,247,248]:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}, \quad (35)$$

где  $i$  – механизм рассеяния, в частности фоно-фононное, рассеяние на границах зёрен и дислокациях, точечных дефектах и пр.

Для длинноволновых фононов преобладает рассеяние на границах зёрен, характеризующееся зависимостью от средней скорости фононов [249]:

$$\frac{1}{\tau_{ГЗ}} \propto \frac{\langle v \rangle}{\langle d \rangle}, \quad (36)$$

где  $d$  – размер зерна.

Таким образом, уменьшение размера зерна эффективно снижает  $\kappa_{lat}$  за счёт увеличения плотности центров рассеяния для низкочастотных фононов, которые вносят значительный вклад в теплопередачу [117].

Помимо рассеяния фононов, границы зёрен также могут влиять на перенос электронов за счёт эффектов энергетической фильтрации. Когда носители заряда сталкиваются с потенциальными барьерами на границах зёрен (например, из-за изгиба зон вследствие захвата заряда или изменения состава), низкоэнергетические носители преимущественно рассеиваются, в то время как высокоэнергетические носители перемещаются более эффективно. Это избирательное рассеяние увеличивает среднюю энергию носителей заряда, что приводит к увеличению  $\alpha$  без пропорционального уменьшения электропроводности  $\sigma$ , что в свою очередь приводит к увеличению  $PF$  [250].

Классический подход к получению мелкозернистой микроструктуры включает шаровой размол как самостоятельный метод синтеза, так и промежуточный этап при получении фазы оксиселенидов. В работе [192] продемонстрировано, что шаровой размол порошков  $\text{BiCuSeO}$  в течение 500 мин значительно уменьшает размер зёрен и увеличивает концентрацию носителей заряда из-за образования акцепторных дефектов (вакансий меди) вследствие механического напряжения, в то время как  $\kappa_{lat}$  снизилась из-за усиленного рассеяния на границах зёрен. В результате значение  $zT$  для нелегированного  $\text{BiCuSeO}$  увеличилось на 63 % исключительно за счёт измельчения зёрен [7]. Аналогично, в  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  было показано, что шаровой размол перед ИПС способствует измельчению зёрен и улучшению чистоты фазы, что приводит к повышению термоэлектрических характеристик [238,251,252].

Механохимический синтез представляет собой подход, сочетающий синтез и измельчение зёрен в одном этапе. Новицкий и др. продемонстрировали, что  $\text{BiCuSeO}$  можно синтезировать непосредственно из элементарных прекурсоров с использованием реактивного искрового плазменного спекания (РИПС) с последующим шаровым размолом, достигая термоэлектрических характеристик, сопоставимых с образцами, полученными традиционным методом твердофазного синтеза [175]. В работе [253] систематически изучалось влияние времени шарового размола на микроструктуру и свойства  $\text{BiCuSeO}$  и было показано, что механическая энергия, передаваемая во время размола, создаёт вакансии меди, которые действуют как акцепторы, повышая  $\sigma$ , в то время как измельчённые зёрна подавляют  $\kappa_{lat}$ .

Помимо введения в систему дополнительных вакансий и повышения  $\sigma$ , метод сдвигового расслоения также вносит значительный вклад в формирование структуры слоистых оксиселенидов. Наноразмерные границы зёрен и межфазные границы, созданные в результате расслоения, привели к снижению  $\kappa_{lat}$ , а совместный эффект увеличения  $\sigma$  и уменьшения  $\kappa$  привёл к значению  $zT$ , превышающему ранее полученные значения в 1,5 раза [246].

Введение наночастиц второй фазы представляет собой ещё одну стратегию микроструктурного инжиниринга. Внедрение наночастицы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в  $\text{BiCuSeO}$ , позволило повысить  $\sigma$  за счёт образования проводящих путей при сохранении высокого  $\alpha$  [254]. Наночастицы также обеспечили дополнительные центры рассеяния фононов, снизив  $\kappa_{lat}$  и увеличив  $zT$ . Для состава  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  был разработан подход к инженерии границ зёрен путём введения избытка  $\text{Bi}$  во время синтеза [179]. Добавление  $\text{Bi}$  создавало богатые  $\text{Bi}$  аморфные переходные области на границах зёрен двух фаз, которые действовали как центры рассеяния длинноволновых фононов, снижая  $\kappa_{lat}$ , а также обеспечивали дополнительные электроны, что увеличивало концентрацию носителей заряда.

#### 1.1.1.13 Анизотропия свойств и текстурирование

Как для  $p$ -типа, так и для  $n$ -типа  $\sigma$  и  $\kappa$  значительно выше в плоскости  $ab$ , чем вдоль оси  $c$ , в то время как  $\alpha$  остаётся в значительной степени изотропным из-за природы электронной зонной структуры [49,255]. Эта анизотропия представляет собой проблему неконтролируемой ориентации зёрен в поликристаллических образцах, что приводит к непостоянным транспортным свойствам и плохой воспроизводимости, в то время как преднамеренное текстурирование может быть использовано для повышения подвижности носителей заряда и коэффициента мощности вдоль желаемого направления измерения [10,256].

Основная причина анизотропии в слоистых оксиселенидах – их кристаллическая структура, состоящая из чередующихся проводящих и изолирующих слоёв, как было описано в пункте 1.3.2. Таким образом,  $\sigma$  в плоскости обусловлена непрерывными путями переноса заряда внутри проводящих слоёв, тогда как в поперечном направлении носители должны преодолевать изолирующие слои, при этом  $\kappa$  следует той же тенденции, так как фононы распространяются легче вдоль сильно связанных плоскостей, чем через слабо связанные межслоевые области [257]. Важно отметить, что  $\alpha$  демонстрирует почти изотропное поведение, поскольку он в основном определяется плотностью электронных состояний и концентрацией носителей, которые в этих материалах не сильно зависят от ориентации [255,258].

Наиболее широко используемой методикой для введения и контроля ориентации зёрен в оксиселенидах висмута является искровое плазменное спекание (ИПС), которое сочетает одноосное давление с быстрым нагревом для уплотнения порошков, способствуя при этом выравниванию зёрен [259]. Для  $\text{BiCuSeO}$  использование ИПС в качестве способа консолидации синтезированных порошков даёт лишь умеренную текстуру из-за

изотропного распределения зёрен. Однако было показано, что многоступенчатое динамическое спекание, при котором спечённый образец многократно помещается во все более крупные графитовые матрицы и повторно спекается под одноосным давлением, значительно повышает степень предпочтительной ориентации зёрен [10,260]. Аналогичным образом, в результате сдвигового расслоения перед ИПС были получены нанолиты  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  с улучшенной текстурой после консолидации, поскольку в результате такой обработки происходит разрушение объёмных кристаллов на пластинки, которые выравниваются в процессе прессования [246,261].

Для установления корреляции между условиями обработки и транспортными свойствами часто проводится количественная оценка текстуры с помощью коэффициента Лотгеринга ( $LF$ ), рассчитываемый по дифракционным картинам следующим образом [262,263]:

$$LF = \frac{p - p_0}{1 - p_0}, \quad (37)$$

где  $p$  – доля суммы интенсивностей пиков, соответствующих предпочтительной оси ориентации, по отношению к сумме всех дифракционных пиков в материалах с ориентированными частицами:

$$p = \frac{\sum I_{(00l)}}{I_{(hkl)}}, \quad p_0 = \frac{\sum I_{0(00l)}}{I_{0(hkl)}} \quad (38)$$

$p_0$  – это  $p$  материала со случайным распределением частиц.

$LF$  изменяется от нуля до единицы, где  $LF = 0$  соответствует случайной ориентации, а  $LF = 1$  – идеальной ориентации.

Анизотропия транспортных свойств текстурированных оксиселенидов была систематически исследовано путём измерения свойств как перпендикулярно ( $\perp$ ), так и параллельно ( $\parallel$ ) направлению прессования. В работе для Ва-легированного состава  $p$ -типа введение текстуры посредством трёхкратного увеличивает  $\sigma$  в перпендикулярном направлении относительно оси прессования на 55 %, – в то время как для параллельного направления  $\sigma$  уменьшается на 50 % [10]. Измерения эффекта Холла подтверждают, что концентрация носителей заряда остаётся постоянной во время текстурирования, поэтому увеличение  $\sigma$  обусловлено исключительно увеличением подвижности носителей заряда, при этом  $\alpha$  остаётся почти изотропным, изменяясь менее чем на 5 % между

перпендикулярным и параллельным направлениями, что согласуется с его зависимостью от зонной структуры [10,255].

Теплопроводность демонстрирует аналогичные анизотропные тенденции, хотя величина анизотропии менее выражена. Для текстурированного  $\text{BiCuSeO}$  общая теплопроводность измеренная в перпендикулярном направлении оси прессования увеличивается на 40 %, в то время как в параллельном направлении наблюдается снижение  $\kappa$  [10]. Важно отметить, что отношение электропроводности к теплопроводности ( $\sigma/\kappa$ ) увеличивается со степенью текстурирования в перпендикулярном направлении, что указывает на то, что оптимизация электропроводности превалирует над ростом теплопроводности, что приводит к общему улучшению  $zT$  [10,214]. Для текстурированного оксиселенида  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  сдвиговое расслоение с последующим ИПС также увеличивает фактор Лотгеринга и, соответственно, повышает  $\sigma$  в плоскости,  $\mu$  носителей заряда и  $PF$  при сохранении низкой  $\kappa$  [261].

Несмотря на хорошо изученную анизотропию слоистых материалов, во многих исследованиях не указывается направление измерения или предполагается изотропия без проверки [10,214,260], что может привести к неверной интерпретации внутренних свойств материала и ошибочным сравнениям между исследованиями. Например, сообщаемые значения проводимости для нелегированного поликристаллического  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  варьируются на четыре порядка величины, от металлического до полупроводникового поведения [159]. Эта изменчивость в значительной степени обусловлена различиями в ориентации зёрен и образованием посторонних фаз во время синтеза и консолидации, а не внутренними различиями материала [159]. Также важно подчеркнуть, что при консолидации ИПС всегда вызывает некоторую степень выравнивания зёрен из-за одноосного давления, а это означает, что даже нетекстурированные образцы могут демонстрировать анизотропию свойств [259].

Анизотропное поведение также влияет на сравнение данных для поликристаллических и монокристаллических образцов. Высокоориентированные поликристаллические образцы могут достигать подвижности в плоскости, приближающейся к подвижности монокристаллов, демонстрируя, что ориентация границ зёрен, а не просто размер зёрен, является критическим фактором [10]. В связи с этим, существует необходимость указания как степени текстуры, так и направления измерения относительно оси прессования во всех исследованиях слоистых термоэлектрических материалов.

## Заключение к главе 1

В главе 1, посвящённой аналитическому обзору литературы, были рассмотрены исторические и физические основы, которые в совокупности позволили определить оксиселениды на основе висмута как перспективный класс термоэлектрических материалов, а механохимический синтез – наиболее стратегически выгодный способ их получения. Первый подраздел раскрывает исторические перспективы и эволюцию термоэлектричества от случайных наблюдений Гальвани и Вольты в конце XVIII века, через основополагающие открытия эффектов Зеебека, Пельтье и Томсона в XIX веке, до развития современной физики полупроводников Иоффе в XX веке. В результате, многолетние исследования завершилось созданием безразмерной термоэлектрической добротности  $zT$  как центрального критерия оценки характеристик материалов, отражающего сложное и часто противоречивое взаимодействие между электропроводностью, коэффициентом Зеебека и теплопроводностью. Как показывает практика, неразрывная связь между этими параметрами переноса остаётся актуальной проблемой, которую современные исследования стремятся преодолеть путём разработки новых технологических стратегий.

Во втором подразделе представлены физические принципы и основы термоэлектрического преобразования энергии, которые обеспечивают необходимую теоретическую основу для понимания и решения проблем связанных с оптимизацией свойств. Максимизация  $zT$  требует тонкого баланса, где требование высокой электропроводности, которое способствует высокой подвижности носителей заряда и, следовательно, низкой эффективной массе, прямо противоречит требованию высокого коэффициента Зеебека, который повышается за счёт большой эффективной плотности масс состояний. Этот фундаментальный компромисс ещё больше усложняется законом Видемана-Франца, который связывает электронную теплопроводность с электропроводностью, а также присутствием дефектов, которые рассеивают как носители заряда, так и фононы. В обзоре было отмечено, что достижение значений  $zT$ , значительно превышающих 1, представляет собой общепринятый порог экономической целесообразности. Для частичного разделения взаимозависимых явлений переноса необходимы нетривиальные стратегии, такие как инженерия зонной структуры, резонансное легирование и инженерия фононов.

В третьем подразделе основное внимание уделяется оксиселенидам висмута, в частности  $\text{BiCuSeO}$   $p$ -типа и  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$   $n$ -типа, а также подчёркивается, что их слоистые кристаллические структуры, являются ключевым фактором, определяющим их

термоэлектрические свойства. Чередующиеся проводящие ( $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$  и  $[\text{Se}]^{2-}$ ) и изолирующие слои ( $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ ) создают естественное разделение электронного и фононного транспорта. Анализ электронных структур объясняет их принадлежность к определённым типам проводимости. Таким образом,  $\text{BiCuSeO}$  представляет собой многозонный полупроводник  $p$ -типа с валентной зоной, в которой преобладают гибридные состояния  $\text{Cu } 3d$  и  $\text{Se } 4p$ , в то время как  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  является полупроводником  $n$ -типа с зоной проводимости, состоящей преимущественно из состояний  $\text{Bi } 6p$ , что приводит к высокой подвижности электронов. Важно отметить, что оба материала обладают изначально низкой теплопроводностью решётки, что является прямым следствием наличия тяжёлых составляющих атомов, слабых межслоевых связей и выраженной анигармоничности решётки.

В обзоре также выявлены ключевые ограничения исходных оксиселенидов висмута. Для  $\text{BiCuSeO}$  многообещающий высокий коэффициент Зеебека компенсируется низкой электропроводностью, которая является результатом изначально низкой концентрации дырок, вызванной ограниченной плотностью вакансий меди. А оксиселенид  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  обладает низкой электропроводностью и крайне высокой чувствительностью к условиям синтеза, обработки и стехиометрии состава, в результате чего концентрация носителей заряда может меняться на несколько порядков, а её настройка представляет собой серьёзное препятствие при оптимизации.

Анализ методов синтеза позволил определить корреляцию между обработкой, химией дефектов и конечными свойствами. Хотя традиционный твердотельный синтез надёжен для получения образцов высокой чистоты, его существенные недостатки, к которым относятся чрезвычайно высокое энергопотребление, длительное время обработки (часто превышающее 70 часов) и плохая масштабируемость, делают его неоптимальным для промышленного применения. Такие методы, как золь-гель и гидротермальный синтез, обеспечивают контроль на наноразмерном уровне, но часто включают сложные многоступенчатые процедуры. Высокоэнергетические методы, такие как самораспространяющийся высокотемпературный термоядерный синтез и реактивное искровое плазменное спекание, обеспечивают высокую скорость, но имеют ограничения в применении. На этом фоне механохимический синтез с использованием высокоэнергетического шарового размола позиционируется как оптимальный метод, который устраняет недостатки традиционных способов, предлагая одностадийный и высокоэффективный процесс, позволяющий получать фазово-чистые порошки оксиселенида за значительно сокращённое время. Также отмечается, что механохимический синтез представляет собой универсальную платформу для оптимизации

материалов, обусловленную механизмом, где высокоэнергетические удары одновременно измельчают зёрна до наноразмеров, создают высокую плотность структурных дефектов (включая вакансии меди для *p*-типа) и способствуют фазообразованию. Это позволяет проводить комбинированную оптимизацию микроструктуры и химии дефектов, усиливая рассеяние фононов на границах зёрен для уменьшения решёточной составляющей теплопроводности, одновременно используя механически индуцированные вакансии для увеличения концентрации носителей заряда и, как следствие, проводимости.

В заключительном пункте обзора обобщены различные стратегии оптимизации этих материалов, демонстрирующие, что их полный потенциал реализуется за счёт сочетания взаимодополняющих подходов. Гетеровалентное замещение, в частности, легирование BiCuSeO свинцом и барием, эффективно увеличивает концентрацию дырок и приводит к рекордным значениям  $zT$ , превышающим 1,4. Инженерия дефектов, в частности контролируемое введение вакансий меди и селена, обеспечивает мощный внутренний механизм регулирования концентрации носителей заряда без введения посторонних элементов. Микроструктурный контроль посредством измельчения зёрен усиливает рассеяние фононов, дополнительно уменьшая решёточную теплопроводность, в то время как текстурирование использует исходную структурную анизотропию для преимущественного ориентирования зёрен, значительно повышая подвижность носителей заряда вдоль желаемого кристаллографического направления. Таким образом, проведённый анализ позволил продемонстрировать, что образцы оксиселенидов висмута с наилучшими характеристиками являются результатом не одной стратегии, а их сочетания. Например, гетеровалентного замещения для оптимизации носителей заряда, механической обработки для настройки микроструктуры и внесения дефектов, а также текстурирования для повышения подвижности.

Таким образом, оксиселениды висмута, благодаря слоистой структуре, низкой теплопроводности решётки и регулируемым электронным свойствам, являются одними из наиболее перспективных кандидатов для термоэлектрических применений следующего поколения, особенно в среднетемпературном диапазоне. Важно отметить, механохимический синтез представлен не только как альтернатива традиционным время- и энергозатратным методам получения, а как преобразующая методология. Способность быстро получать фазово-чистые материалы с контролируемой микроструктурой, обогащённой дефектами, хорошо согласуется с общепринятыми стратегиями оптимизации. Одновременное управление составом, химией дефектов и архитектурой зёрен позволяет механохимическому синтезу предложить простой, масштабируемый и энергоэффективный путь к раскрытию полного термоэлектрического потенциала оксиселенидов как *p*-, так и *n*-

типа проводимости, тем самым удовлетворяя потребность в высокоэффективных, стабильных и взаимодополняющих материалах для практических термоэлектрических генераторов. Совокупность потенциала оптимизации и технологических возможностей определяет научно-техническую основу, на которой строится последующая экспериментальная работа в рамках данной диссертации.

## Глава 2. Материалы и методы исследований

Во второй главе представлено описание экспериментальных исходных материалов, методов, используемых для синтеза, консолидации и характеристики оксиселенидов висмута с проводимостью *p*- и *n*-типа. Описаны как традиционные, так и альтернативные стратегии синтеза, в частности: двухстадийный твердофазный синтез, включающий длительный высокотемпературный отжиг в запаянных кварцевых ампулах с промежуточным механическим размолотом, который служит эталонным методом для получения фазовых составов высокой чистоты; механохимический синтез с использованием высокоэнергетического шарового размолота, который предлагает значительные преимущества с точки зрения времени обработки, энергоэффективности и возможности одновременного измельчения размера зёрен и введения полезных структурных дефектов, что отвечает основной цели разработки масштабируемых производственных процессов для термоэлектрических материалов. Указаны ключевые параметры процесса синтеза, включая соотношение массы порошка и размольных шаров, продолжительность размолота, атмосфера синтеза и условия консолидации.

### 2.1 Исходные материалы и их обработка

Синтез оксиселенидов висмута с воспроизводимыми термоэлектрическими свойствами требует строгого контроля чистоты, стехиометрии и предварительной обработки исходных материалов. Выбор прекурсоров, их массовых соотношений и приготовление стехиометрических смесей напрямую влияют на путь фазообразования, химию дефектов и, в конечном итоге, на транспортные свойства. Выбор исходных компонентов обусловлен уже установленными принципами химии дефектов и стратегий синтеза из литературы.

Выбор исходных компонентов и разработка путей реакции основаны на фундаментальной химии дефектов оксиселенидов висмута. Как уже было обсуждено выше, как в *p*-типе, так и в *n*-типе главными источниками основных носителей заряда являются собственные точечные дефекты, а именно вакансии меди в  $\text{BiCuSeO}$  [155] и вакансии селена в  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  [246]. Энергии образования этих вакансий низки (приближаются к нулю или ниже нуля при типичных условиях синтеза), что означает неизбежность конечной равновесной концентрации вакансий независимо от метода синтеза [5,42,160,242]. Эта особенность данного класса слоистых материалов имеет два важных следствия: (i) номинально нелегированные образцы уже обладают ненулевой концентрацией носителей, и (ii) метод

синтеза и параметры обработки должны быть тщательно оптимизированы для достижения воспроизводимых и контролируемых транспортных свойств [7].

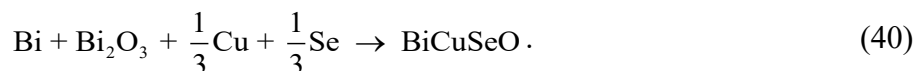
Стратегия гетеровалентного замещения в позиции висмута на  $Pb^{2+}$  или  $Ba^{2+}$  предлагает простой способ увеличения концентрации дырок в  $BiCuSeO$  выше уровня, обеспечиваемого собственными вакансиями меди [153,178,194]. Большой ионный радиус  $Ba^{2+}$  (1.42 Å) по сравнению с  $Bi^{3+}$  (1.17 Å) приводит к значительному искажению решётки, усиливая рассеяние фононов точечными дефектами и дополнительно снижая теплопроводность решётки [213,214]. Одновременно введение вакансий меди путём механического размола в процессе твердофазного синтеза служит двум целям: (i) измельчение размера зёрен увеличивает плотность границ зёрен, усиливая рассеяние фононов и снижая  $\kappa_{lat}$ , и (ii) дополнительные вакансии меди увеличивают концентрацию дырок, улучшая  $\sigma$  [10,264]. Этот комплексный подход, сочетающий гетеровалентное замещение с инженерией вакансий и микроструктурным измельчением, формирует основу для оптимизации  $PF$  при одновременном подавлении  $\kappa_{lat}$ , в конечном итоге стремясь повысить  $zT$  материала [117].

Таким образом, в работе использовались исходные материалы с уровнем чистоты выше 99 %, как показано в таблице 3. Металлический селен, представляющий собой гранулы, был предварительно измельчён в порошок в агатовой ступе и просеян через сито с размером ячейки 149 мкм для обеспечения однородного размера частиц и улучшения кинетики реакции.

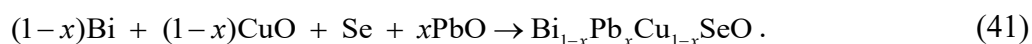
Таблица 3 – Параметры исходных материалов

Материал	Чистота, %	$T_{\text{плавления}}$ , К
Висмут порошок (Bi); ООО «Компонент-реактив»	$\geq 99.99$	545
Висмут (III) оксид ( $Bi_2O_3$ ); ИП Чернова О.П. «Chemical Elements»	99.9	1090
Селен металлический (Se); ООО «АО Реахим»	99.9	490
Медь электролитическая (Cu); ООО «Русхим.ру»	$\geq 99.5$	1357
Медь (II) оксид ( $CuO$ ); ООО «АО Реахим»	$\geq 99$	1720
Свинец (II) оксид ( $PbO$ ); ООО «АО Реахим»	99.9	1160
Барий (II) оксид ( $BaO$ ); ИП Чернова О.П. «Chemical Elements»	99.9	2193

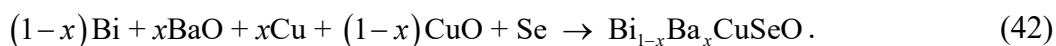
Синтез  $BiCuSeO$   $p$ -типа обычно основан на одной из двух реакций [49]:



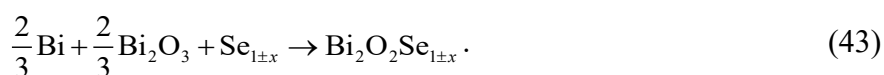
В данной работе для гетеровалентного замещения ионов в позиции  $\text{Bi}^{3+}$  в систему вводятся оксид свинца (II) и оксид бария (II) для частичной замены катионами с более низкой валентностью  $\text{Pb}^{2+}$  или  $\text{Ba}^{2+}$  [178,194]. Реакцию при легировании свинцом и обеднением медью можно выразить следующим образом:



Реакция легирования барием можно выразить следующим образом:



Энергия образования вакансий селена в  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  отрицательна, что означает, что в синтезированном материале неизбежно присутствует некоторая концентрация собственных доноров [42]. Каждая вакансия селена высвобождает два электрона в зону проводимости в соответствии с реакцией дефектов 27, в связи с этим данный состав имеет собственную проводимость *n*-типа и чрезвычайную чувствительность концентрации носителей заряда к условиям синтеза [159]. Для систематического изучения влияния стехиометрии селена на транспортные свойства были приготовлены три серии образцов, включая стандартный стехиометрический состав  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , а также составы с дефицитом и избытком селена  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1\pm x}$ . Таким образом, в образцах с дефицитом селена содержание селена снижено относительно стехиометрического соотношения, что способствует образованию дополнительных вакансий селена и увеличению концентрации электронов [240,246]. Напротив, составы с избытком селена предназначены для подавления образования вакансий и смещения материала в сторону более низких концентраций носителей заряда. Точный контроль стехиометрии селена достигается путём регулирования массы порошка селена в исходной смеси, при этом все остальные компоненты поддерживаются в стехиометрических соотношениях. Таким образом, синтез  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  *n*-типа происходит по реакции:



## 2.2 Методы получения порошков

Синтез порошков оксиселенида висмута с контролируемой стехиометрией и микроструктурными характеристиками имеет фундаментальное значение для достижения воспроизводимых термоэлектрических характеристик. На основе обзора литературы и экспериментального плана данного исследования были использованы три различных метода получения порошков: (i) двухстадийный и одностадийный твердофазный синтез с промежуточным механическим размолотом, (ii) высокоэнергетический размол. Каждый метод обладает уникальными преимуществами с точки зрения времени обработки, кинетики фазообразования, возможностей инженерии дефектов и контроля микроструктуры. Выбор конкретного пути синтеза напрямую влияет на концентрацию собственных точечных дефектов, распределение размеров зёрен и на термоэлектрические транспортные свойства консолидированных объёмных материалов. В таблице 4 показаны основные параметры всех методов синтеза, использованного в данном исследовании.

Таблица 4 – Методы получения порошков и их основных параметров

Метод	Сокращение	Время получения фазы	Ключевые параметры	Состав
Одноступенчатый твердофазный синтез	1ТФС	10 ч	аргон, вакуум, 873–1173 К, 10 ч	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$
Двуступенчатый твердофазный синтез с промежуточным механическим размолотом	2ТФС+МР	40–70 ч	аргон, 300–400 об·мин <sup>-1</sup> , 4–8 ч, вакуум, 573–973 К, 8–12 ч	$\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$
Двуступенчатый твердофазный синтез с промежуточным механическим размолотом	2ТФС+МР	40–70 ч	аргон, 200 об·мин <sup>-1</sup> , 4 ч 573–773 К, 6–12 ч	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1\pm x}$
Высокоэнергетический размол	ВЭР	25 мин	воздух, 694 об·мин <sup>-1</sup> , 25 мин	$\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$
Высокоэнергетический размол	ВЭР	25 мин	воздух, 694 об·мин <sup>-1</sup> , 25 мин	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1\pm x}$

### 2.2.1 Твердофазный синтез

Часть образцов в данном исследовании была получена методом твердофазного синтеза, с вариациями температурного режима и атмосферных условий для определения их влияния на фазообразование, химию дефектов и термоэлектрические свойства, как для *p*-, так и для *n*-типа.

Для получения экспериментальных образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$  ( $x = 0, 0,02, 0,06$  и  $0,08$ ) с целью оценки влияния параллельного введения легирующего элемента и вакансий меди, а также использования размола был проведён двухступенчатый твердофазный синтез с промежуточным механическим размолотом (2ТФС+МР) [194]. Взвешенные в соответствии со стехиометрическим соотношением порошки были смешаны и размолоты в планетарной шаровой мельнице (Pulverisette 7 premium line, Fritsch, Германия) в атмосфере аргона для предотвращения окисления при скорости вращения  $400 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  в течение 8 часов, с использованием циркониевых размольных стаканов объёмом 45 мл и циркониевых размольных тел (шаров) диаметром 5 мм. Первый этап размола направлен на гомогенизацию исходной смеси прекурсоров и уменьшения размера частиц и, как следствие, увеличения площади поверхности, доступной для твердофазной реакции [7]. После размола порошковая смесь была спрессована в цилиндры с помощью гидравлического пресса под давлением 6 тонн. Затем эти цилиндры были запаяны в кварцевые ампулы под вакуумом  $10^{-3}$  Торр для удаления остаточного кислорода и предотвращения окисления селена и висмута во время термической обработки. Ампулы помещались в трубчатую печь (Carbolite STF 12/65/550, Германия) и подвергались двухступенчатому нагреву. Первая ступень включала нагрев со скоростью  $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$  до  $573 \text{ К}$ , за которым следовала изотермическая выдержка в течение 8 часов. Этот низкотемпературный этап выполняет несколько важных функций: он способствует начальной реакции между висмутом и селеном с образованием промежуточных селенидов висмута, облегчает разложение любых остаточных карбонатов или гидроксидов, присутствующих на поверхностях прекурсоров [3,151]. Далее после термической обработки ампулы охлаждались естественным образом до комнатной температуры. Полученные материалы затем извлекались из ампул и измельчались вручную в агатовой ступке. Затем порошок был подвержен второму этапу шарового размола, холодного прессования в тех же условиях. Вторая термическая обработка проводилась при  $973 \text{ К}$  в течение 12 часов со скоростью нагрева  $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$  для завершения твердофазной реакции и получения желаемой тетрагональной фазы  $\text{BiCuSeO}$  [131,155]. После этого этапа порошок подвергался окончательному шаровому размолу на скорости  $300 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ , в течение 8 ч для

уменьшения размера частиц и введения дополнительных вакансий меди, которые служат акцепторными дефектами и способствуют увеличению концентрации дырок [253].

Синтез  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, -0,05, 0,05$ ) проводился методом 2ТФС+МР по режиму, адаптированному из предыдущих исследований [4]. Этот подход использовался для исследования влияния стехиометрии селена на образование собственных вакансий селена, которые определяют концентрацию электронов в  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  [240,241]. Взвешенные в соответствии со стехиометрическим соотношением порошки были смешаны и размолоты в планетарной шаровой мельнице (Pulverisette 7 premium line, Fritsch, Германия) в атмосфере аргона при скорости вращения  $200 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  в течение 4 часов, с использованием стальных размольных стаканов объёмом 45 мл и стальных размольных тел (шаров) диаметром 10 мм. Затем проводится холодное прессование в цилиндры под давлением 6 тонн и последующая запайка в кварцевые ампулы под вакуумом  $10^{-3}$  Торр, которые устанавливались в печь для двуступенчатой температурной обработки: первая ступень нагрев со скоростью  $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$  до  $573 \text{ К}$  с выдержкой в течение 6 часов, затем нагрев до  $773 \text{ К}$  с той же скоростью и выдержкой в течение 12 часов [4]. После охлаждения до комнатной температуры продукты реакции извлекались из ампул, измельчались вручную и повторно размалывались в тех же условиях для обеспечения полного фазового образования и гомогенизации.

Для исследования влияния температуры синтеза и атмосферы на образование вакансий селена была приготовлена серия образцов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  с использованием одноступенчатого твердофазного синтеза (1ТФС). Такой подход позволил систематически варьировать термодинамические параметры без влияния промежуточного механического размола. Стехиометрические смеси вручную смешивались в агатовой ступке на воздухе, спрессовались в цилиндры под давлением 6 тонн и запаивались в кварцевые ампулы, где температуры синтеза составляли  $873 \text{ К}$  и  $1173 \text{ К}$  [157,265]. Для каждой температуры использовались две различные атмосферные среды: вакуум  $10^{-3}$  Торр и аргон (чистота 99,99 %). Использование атмосферы аргона было направлено на подавление испарения селена, в то время как вакуумные условия, как ожидалось, должны были способствовать образованию вакансий селена [159,242]. Все образцы нагревались со скоростью  $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$  до целевой температуры с выдержкой в течение 10 ч, а затем естественным образом охлаждались до комнатной температуры. После извлечения из ампул цилиндрические образцы вручную измельчались в агатовой ступке на воздухе для получения порошков, пригодных для последующей характеристики и ИПС.

## 2.2.2 Механохимический синтез

Механохимический синтез был использован в качестве альтернативного метода получения фазово-чистых порошков оксиселенидов, предлагающего значительные преимущества с точки зрения времени обработки и энергоэффективности по сравнению с традиционными твердотельными методами. Этот подход использует высокоэнергетическое шаровой размол для инициирования химических реакций посредством механической активации, что позволяет напрямую формировать целевые фазы из элементарных или оксидных прекурсоров без промежуточных высокотемпературных стадий отжига.

Синтез проводился с использованием лабораторной планетарной шаровой мельницы «Активатор 2S» (Активатор, Россия), в комплектацию которой входят размольные стаканы из нержавеющей стали объёмом 500 мл и размольных шаров из нержавеющей стали диаметром 5 мм.

Для синтеза оксиселенидов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$   $p$ -типа параметры размолы варьировались с целью изучения их влияния на фазообразование и микроструктуру [43]. Скорость вращения составляла  $694 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ , время, определенное в ходе предварительных исследований по оптимизации как достаточное для достижения полного фазового превращения при минимизации потенциального загрязнения размольными телами, составило 25 минут. Ключевым параметром в этом методе синтеза было массовое соотношение порошка и размольных тел, которое непосредственно определяет общую механическую энергию, передаваемую смеси прекурсоров во время механосинтеза и, которое составляло 1:10, 1:20 и 1:40. Процесс проводился на воздухе, поскольку по всем ранее проведённым экспериментам было установлено, что оксиселениды обладают достаточную окислительную стабильность при кратковременном высокоэнергетическом размолу, что исключило необходимость в инертной защитной атмосфере.

Соотношение массы порошка к массе размольных тел было определено как критический параметр, определяющий интенсивность механической активации. Более высокое соотношение увеличивает как количество столкновений, так и общую кинетическую энергию, передаваемую порошку, тем самым ускоряя кинетику реакции и влияя на конечную микроструктуру, в частности, на концентрацию вакансий меди, образующихся во время размолы.

На основе результатов, полученных для системы  $p$ -типа, механохимический синтез был также применён к составам  $n$ -типа. На основе оптимизированных условий, определенных для  $\text{BiCuSeO}$ , соотношение порошка к шарам составляло 1:20. Синтез проводился в идентичных условиях: в планетарной шаровой мельнице Activator 2S при

694 об·мин<sup>-1</sup> в течение 25 минут, с использованием тех же размольных тел и стаканов из нержавеющей стали. Такой подход позволил напрямую сравнить эффективность механохимического синтеза в различных оксиселенидных системах и облегчил получение порошков *n*-типа.

### 2.3 Консолидация и термическая обработка

Консолидация всех синтезированных порошковых материалов в объёмные образцы, пригодные для измерения термоэлектрических свойств, осуществлялась с помощью искрового плазменного спекания (ИПС). Эта технология сочетает одноосное прессование и пропускание тока через образец для достижения быстрого уплотнения при относительно низких температурах, сохраняя при этом мелкозернистую микроструктуру, сформированную на предыдущих этапах механохимического или твердофазного синтеза. Все циклы консолидации проводились с использованием системы SPS Labox 650 (Sinter Land, Inc., США) в атмосфере аргона для предотвращения окисления образцов при повышенных температурах.

Режим спекания был одинаков для всех составов порошков, где в качестве матриц использовались графитовые формы с внутренним диаметром 10 мм. Температура спекания была установлена на уровне 903 К, значение, выбранное на основе предварительных исследований по оптимизации для достижения плотности, близкой к теоретическому значению. Скорость нагрева и охлаждения составляла 50 К мин<sup>-1</sup> и 20 К мин<sup>-1</sup> (для минимизации возникновения термических напряжений, которые могли бы привести к микротрещинам) соответственно, с 5-минутной выдержкой при целевой температуре под давлением 50 МПа [178,194].

Традиционная технология ИПС для термоэлектрических материалов на основе оксидов обычно позволяет получать образцы дискообразной формы толщиной 2–3 мм. В этом исследовании порошковая загрузка увеличена для достижения конечной высоты спечённого образца не менее 10 мм, что позволило провести изучение анизотропных транспортных свойств, присущих слоистым кристаллическим структурам оксиселенидов. Удлиненные цилиндрические образцы позволили извлекать образцы для измерения электрических свойств в двух взаимно перпендикулярных направлениях относительно оси прессования ИПС: параллельно (||) и перпендикулярно (⊥) оси приложенного давления.

Для некоторых серий образцов, в частности для составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ , синтезированных механохимически, после спекания проводилась дополнительная термическая обработка для оптимизации структурных и транспортных характеристик.

После консолидации методом ИПС цилиндрические образцы подвергались изотермическому отжигу в трубчатой печи в атмосфере аргона. Были изучены две температуры отжига: 873 К и 973 К, в течение 6 часов для каждого условия. Скорость нагрева и охлаждения поддерживалась на уровне  $5 \text{ K min}^{-1}$  для минимизации термического удара и обеспечения контролируемой структурной релаксации.

Процесс механохимического синтеза устанавливает значительные внутренние напряжения частиц порошка из-за многократной пластической деформации, холодной сварки и разрушения. Эти напряжения, наряду с высокой концентрацией точечных дефектов и дислокаций, не полностью релаксируют в процессе относительно кратковременного спекания несмотря на повышенные температуры. Также термическая обработка способствует гомогенизации, облегчая диффузию атомов легирующей примеси в равновесные положения в кристаллической решётке.

#### **2.4 Методы контроля фазового и элементного составов и структурные исследования**

Для характеристики фазового состава, кристаллической структуры, микроструктуры и распределения элементов синтезированных порошков оксиселенидов и уплотнённой керамики использовался ряд аналитических методов.

Анализ фазового состава проводился методом порошковой рентгеновской дифракции (ПРФА) на дифрактометре ДРОН-3 (ИК «Буревестник», Россия) с  $\text{Cu-K}\alpha$  излучением ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). Для получения точных параметров решётки и количественной оценки относительного количества вторичных фаз, если таковые присутствуют, дифракционные картины были уточнены с использованием метода Ритвельда, реализованного в собственном программном обеспечении [138].

Морфология и микроструктура как порошковых, так и спрессованных образцов были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Vega 3 SB (Tescan, Чехия), оснащённого системой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), включающей детектор x-act (Oxford Instruments, Великобритания), что позволяло одновременно получать изображения вторичных электронов высокого разрешения, изображения обратно рассеянных электронов и данные о распределении элементов.

Плотность консолидированных образцов  $d$  определялась методом Архимеда с использованием дистиллированной воды в качестве среды погружения. Экспериментальная плотность рассчитывалась в процентах от теоретической (кристаллографической)

плотности, что позволило количественно оценить эффективность уплотнения, достигнутую в процессе ИПС.

Измерения удельной поверхности проводили методом Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) на анализаторе Nova 1200e (Quantachrome Instruments, США). На основе определенной удельной площади поверхности ( $S_A$ ) средний эффективный размер частиц ( $D_{БЭТ}$ ) рассчитывался по следующей формуле:

$$D_{БЭТ} = \frac{6}{\rho \cdot S_A}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – кристаллографическая плотность  $\text{BiCuSeO}$  и равна  $8.910 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ,  
 $S_A$  – удельная поверхность.

В дополнение средний размер частиц и распределение по размерам порошковых образцов были охарактеризованы методом динамического рассеяния света (ДРС) на установке Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Великобритания), основанный на анализе зависящих от времени флуктуаций интенсивности рассеянного света, возникающих в результате броуновского движения.

## 2.5 Методы исследования транспортных свойств

Электропроводность и коэффициент Зеебека измерялись одновременно на приборе ZEM-3 (Advance Riko Inc., Япония), работающем в частичной атмосфере гелия в диапазоне температур от 300 К до 773 К. Эта система использует четырёхзондовый метод измерения сопротивления, а коэффициент Зеебека определяется дифференциальным методом путём создания температурного градиента по образцу и измерения результирующего напряжения. Для измерений, охватывающих более низкие температуры, использовалась специально разработанная система, описанная в источнике [266], позволяющая проводить характеризацию в диапазоне от 100 К до 773 К.

Температурапроводность ( $\chi$ ) измерялась методом лазерной вспышки на приборе LFA 467 Hyperflash (Netzsch, Германия). Этот метод включает нагревание передней поверхности дискообразного образца коротким лазерным импульсом и отслеживание повышения температуры на задней поверхности с помощью инфракрасного детектора. Коэффициент тепловой диффузии определяется как время, необходимое для того, чтобы температура задней поверхности достигла половины своего максимального значения. Измерения проводились в диапазоне температур от 300 К до 773 К. Для анализа  $\chi$  использовались дискообразные образцы диаметром 10 мм и толщиной приблизительно

2 мм, изготовленные из тех же уплотнённых материалов, что и для электрических измерений.

Удельная теплоёмкость ( $C_p$ ) была оценена с использованием метода сравнения, в котором тепловой отклик образца сравнивается с откликом эталонного материала с известной теплоёмкостью. Полученные значения  $C_p$  были сопоставлены с рассчитанными по модели Дебая.

Как уже обсуждалось ранее, разделение общей теплопроводности на электронную и решёточную составляющие имеет важное значение для понимания фундаментальных механизмов теплопередачи в термоэлектрических материалах. Вклад электрона  $\kappa_{el}$  был определен с использованием закона Видемана–Франца.

Важным методологическим соображением в этой работе было использование экспериментально определенного числа Лоренца [123], а не значения Зоммерфельда ( $L = 2.44 \cdot 10^{-8}$  Вт·Ом·К<sup>-2</sup>), полученного из модели свободных электронов. Это выражение учитывает отклонение числа Лоренца от значения Зоммерфельда в материалах, где рассеяние носителей заряда отклоняется от приближения свободных электронов.

Термоэлектрическая эффективность, которая количественно определяет общую эффективность преобразования энергии материала, была рассчитана из измеренных транспортных коэффициентов с использованием выражения 5.

Для более фундаментального понимания факторов, ограничивающих термоэлектрическую эффективность, взвешенная подвижность  $\mu_w$  была оценена с использованием модели эффективной массы, в котором преобладают акустические фононы. Этот параметр, объединяющий подвижность носителей заряда и эффективную массу плотности состояний, был рассчитан по формуле (17) [119].

Фактор качества  $\beta$ , определяющий максимально достижимое значение  $zT$  для данного материала при данной температуре, был оценён с использованием соотношения (19). Этот параметр в различных составах и условиях обработки позволил выявить фундаментальные ограничения и возможности для дальнейшего повышения производительности.

Погрешность в  $\alpha$  и  $\sigma$  составила 5 % и 4 % соответственно,  $\kappa$  – 8 %. Общая погрешность термоэлектрической добротности  $zT$  оценивалась менее чем в 17 %. Этот уровень точности соответствует типичным значениям, приведённым в литературе по термоэлектрическим материалам, и обеспечивает уверенность в сравнительном анализе различных составов и условий синтеза, исследованных в данном исследовании.

### **Глава 3. Структура и термоэлектрические свойства оксиселенидов, полученных методом твердофазного синтеза**

В данной главе представлены результаты исследования оксиселенидов как *p*-типа, так и *n*-типа проводимости, синтезированных с использованием методов твердофазной реакции, включая модификации с промежуточным механическим размолотом и одноступенчатый синтез в различных условиях.

#### **3.1 Исследование влияния гетеровалентного замещения и микроструктуры на свойства *p*-типа**

Данная серия образцов была изготовлена для исследования влияния эффекта двойного легирования, а именно замещения висмута свинцом ( $Pb_{Bi}$ ) и внедрение дополнительных вакансий на позиции меди ( $V_{Cu}$ ), в мелкозернистых образцах, полученных за счёт использования интенсивного механического размолота в шаровой мельнице в процессе синтеза порошка [267].

На рисунке 4 все кривые демонстрируют типичное для ИПС поведение с чётко выраженными стадиями начальной активации, интенсивной усадки и финальной стабилизации, при этом отсутствие резких скачков смещения говорит о равномерном протекании спекания.

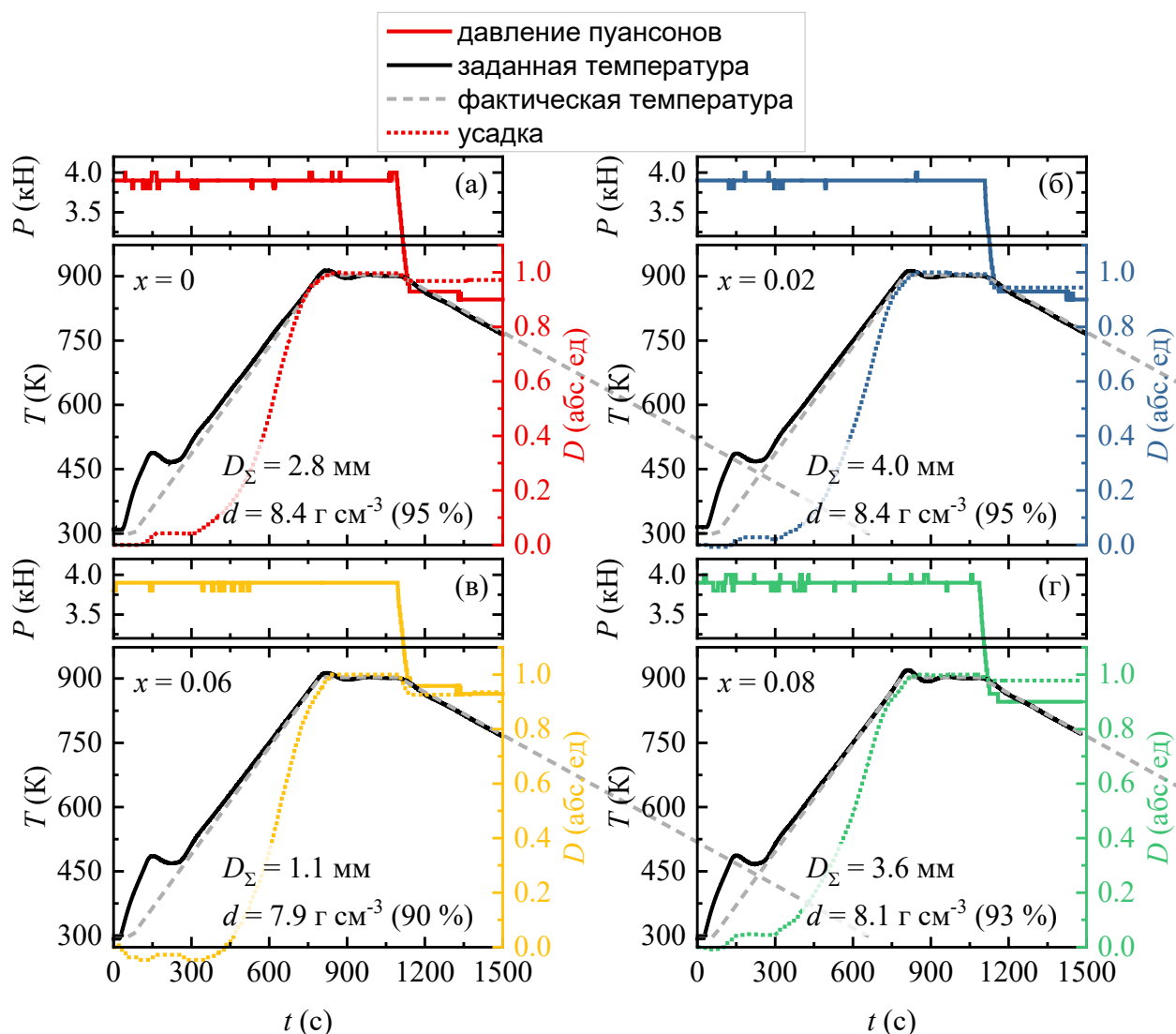


Рисунок 4 – Временные зависимости давления пуансонов, температуры и усадки для образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$  ( $x = 0, 0.02, 0.06$  и  $0.08$ )

На рисунке 5а представлены дифрактограммы образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$  ( $x = 0, 0.02, 0.06$  и  $0.08$ ). Все основные рефлексы были индцированы и соответствуют тетрагональной фазе  $\text{BiCuSeO}$  структурного типа  $\text{ZrCuSiAs}$  и пространственной группой  $P4/mmm$ . Обнаружено незначительное количество вторичной фазы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\leq 4.5$  об.%) во всех исследованных образцах, что, как и ожидалось, свидетельствует о значительном дефиците меди [42,153,268]. В случае двойного легирования на эволюцию параметров решётки могут влиять два конкурирующих фактора. С одной стороны, дефицит меди должен приводить к уменьшению обоих параметров решётки  $a$  и  $c$  [155], а с другой стороны, замещение  $\text{Bi}^{3+}$  ( $1.03 \text{ \AA}$ ) свинцом  $\text{Pb}^{2+}$  с большим ионным радиусом ( $1.19 \text{ \AA}$ ) [269], должно приводить к увеличению параметров решётки [267,270]. Экспериментальные результаты показывают, что даже при одновременном увеличении концентрации  $\text{Pb}_{\text{Bi}}$  и  $V_{\text{Cu}}$  оба параметра решётки  $a$  и  $c$  демонстрируют постепенное увеличение (рисунок 5б), приводящее к расширению объёма элементарной ячейки. Однако примечательно, что влияние медных вакансий

заметно, и для образцов с одинаковой номинальной концентрацией  $x$  параметры решётки образцов с  $Pb_{Bi}$  и  $V_{Cu}$  несколько меньше, чем у легированных только Pb [11,270,271].

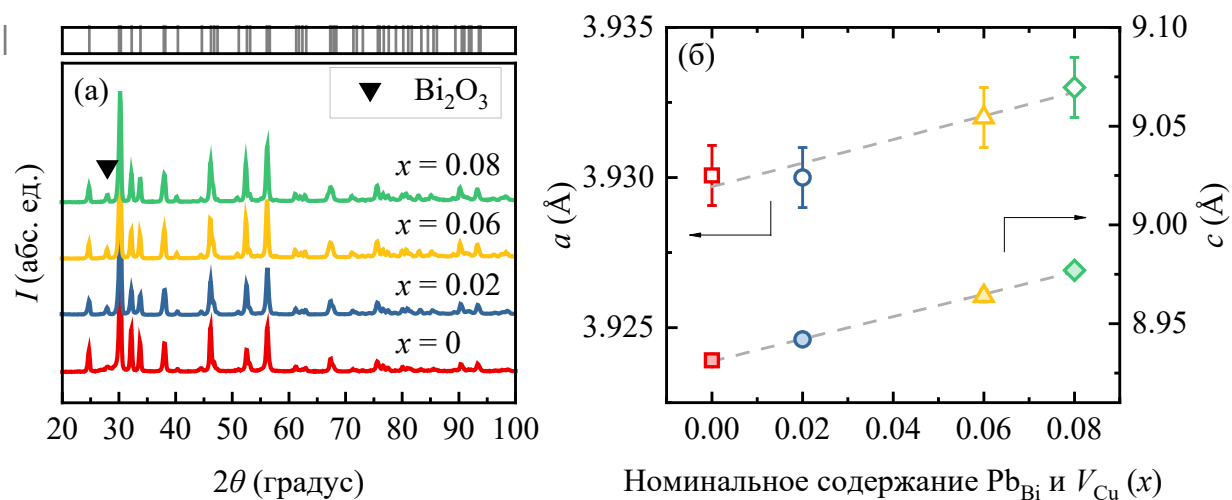


Рисунок 5 – (а) дифрактограммы порошка образцов  $Bi_{1-x}Pb_xCu_{1-x}SeO$  ( $x = 0, 0.02, 0.06$  и  $0.08$ ), (б) параметры решётки  $a$  и  $c$  в зависимости от номинальной концентрации  $Pb_{Bi}$  и  $V_{Cu}$

На рисунке 6 представлена микрофотография, полученная с помощью СЭМ, которая обеспечивает обзор характерной микроструктуры, присущей всем рассматриваемым образцам. Хаотически плотно расположенные зерна пластинчатой формы, подтверждают высокие относительные плотности для всех образцов ( $\geq 95\%$  от теоретической плотности). Толщина зёрен колеблется в пределах от 300 до 600 нм. Результаты ЭДС-анализа подтверждают равномерное распределение элементов (рисунок 7), а также соответствие фактического химического состава образцов номинальному (таблица 5).

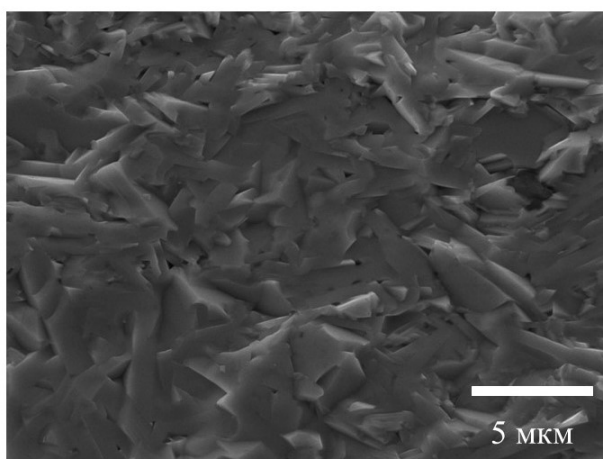


Рисунок 6 – СЭМ-микрофотография поперечного сечения излома образца  $Bi_{0.94}Pb_{0.06}Cu_{0.94}SeO$

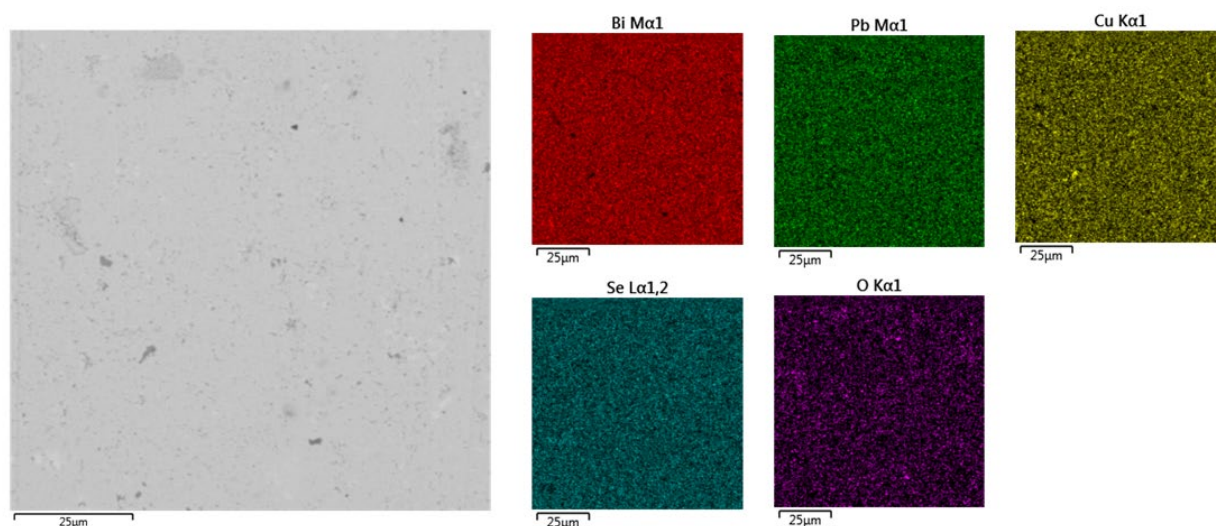


Рисунок 7 – Элементное картирование шлифа поверхности объёмного образца  $\text{Bi}_{0.98}\text{Pb}_{0.02}\text{Cu}_{0.98}\text{SeO}$

Таблица 5 – Номинальный состав и актуальный состав образцов по результатам ЭДС-анализа после ИПС

Номинальный состав	Актуальный состав			
	(Bi + R)	Cu	Se	Pb/(Bi + Pb)
$\text{BiCuSeO}$	1.03	0.98	0.99	0.00
$\text{Bi}_{0.98}\text{Pb}_{0.02}\text{Cu}_{0.98}\text{SeO}$	1.01	0.99	0.98	0.01
$\text{Bi}_{0.94}\text{Pb}_{0.06}\text{Cu}_{0.94}\text{SeO}$	1.06	0.94	0.95	0.06
$\text{Bi}_{0.92}\text{Pb}_{0.08}\text{Cu}_{0.92}\text{SeO}$	1.02	0.94	0.96	0.08

На рисунке 8а представлена зависимость электрической проводимости  $\sigma$  от температуры для оксиселенидов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$  ( $x = 0, 0.02, 0.06$  и  $0.08$ ). Для всех образцов  $\sigma$  постепенно уменьшается с повышением температуры, что характерно для сильнолегированных полупроводников [272]. Вместе с этим, электропроводность значительно повышается с  $30 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  для нелегированного образца  $\text{BiCuSeO}$  до  $450 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для  $\text{Bi}_{0.92}\text{Pb}_{0.08}\text{Cu}_{0.92}\text{SeO}$  при комнатной температуре, причём данный эффект сохраняется на всем исследуемом температурном диапазоне, вплоть до 773 К (рисунке 8б) [194]. Следует подчеркнуть, что в литературе для нелегированных образцов обычно характерно полупроводниковое поведение температурной зависимости проводимости. Однако в рамках данного исследования как нелегированный образец  $\text{BiCuSeO}$ , так и образцы, легированные Pb, демонстрируют характеристики вырожденного полупроводника, при котором концентрация носителей заряда не изменяется с температурой, а температурная зависимость электропроводности определяется температурной зависимостью подвижности. Это может быть объяснено смещением термодинамического состояния образцов в медь-обеднённую область, и, соответственно, значительно большим количеством медных вакансий по сравнению со стехиометрическим образцом [9,267].

Для всех образцов  $\alpha > 0$ , что указывает на то, что дырки являются основными носителями заряда. В соответствии с результатами  $\sigma$  абсолютные значения коэффициента Зеебека уменьшаются с ростом степени легирования (рисунок 8в,г). Температурные зависимости  $\alpha$  имеют линейный характер (рисунок 8в), что может указывать на вырожденную природу полученных оксиселенидов. Самый высокий коэффициент Зеебека во всем исследованном диапазоне температур наблюдается в номинально нелегированном  $\text{BiCuSeO}$ . Учитывая взаимосвязь между коэффициентом Зеебека и концентрацией носителей заряда в полупроводниках [273], такое одновременное изменение электропроводности и коэффициента Зеебека ещё раз подчёркивает, что оно в первую очередь обусловлено значительным увеличением концентрации носителей заряда, как обсуждалось ранее. Таким образом, при 773 К  $\alpha$  уменьшается с 352 мкВ·К<sup>-1</sup> для  $x = 0$  до 182 мкВ·К<sup>-1</sup> для  $x = 0.08$ .

Достигнутый оптимальный баланс между  $\sigma$  и  $\alpha$  приводит к значительному увеличению фактора мощности ( $\alpha^2\sigma$ ) даже при комнатной температуре (рисунок 8д). При 773 К  $\alpha^2\sigma$  демонстрирует более чем четырёхкратное увеличение с 1.8 мкВт см<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup> до 7.7 мкВт·см<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup> с ростом концентрации  $x$  (рисунок 8е). Примечательно, что за пределами 500 К кривые для  $x = 0.06$  и  $x = 0.08$  практически совпадают, что может быть связано с тем, что внесение новых носителей заряда компенсируется повышением рассеяния. Это в свою очередь, позволяет предположить, что дополнительные введение  $\text{Pb}_{\text{Bi}}$  и  $\text{V}_{\text{Cu}}$  не приводит к дальнейшему улучшению характеристик материала.

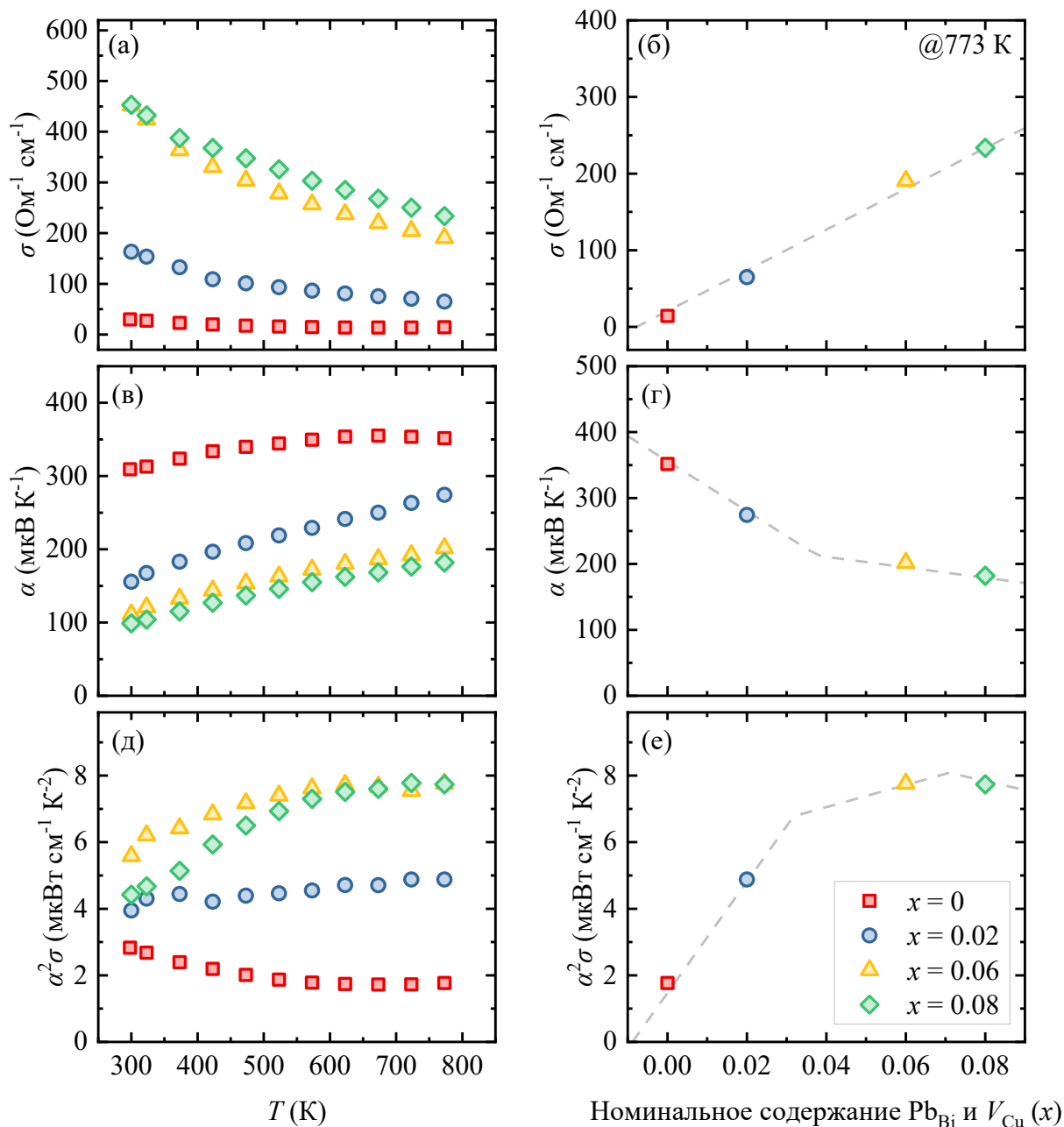


Рисунок 8 – Температурные и концентрационные зависимости образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$  ( $x = 0, 0.02, 0.06$  и  $0.08$ ) (а,б) удельной электропроводности, (в,г) коэффициента Зеебека и (д,е) фактора мощности

На рисунке 9а,б показана общая теплопроводность  $\kappa_{tot}$  для образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$  ( $x = 0, 0.02, 0.06$  и  $0.08$ ). Низкая теплопроводность этих материалов объясняется их слоистой структурой, слабыми межслоевыми связями и наличием тяжёлых элементов. Стоит подчеркнуть, что дополнительное снижение теплопроводности также было достигнуто за счёт уменьшения размера зерна и, соответственно, увеличения числа границ зёрен, чему способствовало использование процесса интенсивного механического размол в шаровой мельнице при приготовлении порошка. Для нелегированного  $\text{BiCuSeO}$   $\kappa_{tot}$  уменьшается с  $1.17 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  при  $300 \text{ К}$  до  $0.75 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  при  $773 \text{ К}$  (рисунок 9а,б). При одновременном

замещении Pb<sub>vi</sub> и введении V<sub>Cu</sub> минимальное значение  $\kappa_{tot}$  достигнуто для образца  $x = 0.02$  и составило  $0.93 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при комнатной температуре (рисунок 9а). Чтобы объяснить такое поведение полной теплопроводности требуется отдельно рассмотреть её составляющие: решёточную  $\kappa_{lat}$  и электронную  $\kappa_e$  теплопроводность. Основной вклад в общую теплопроводность в оксиселенидах обычно вносит решёточная составляющая, вызванная распространением акустических фононов. Обычно при температурах выше температуры Дебая основным механизмом рассеяния фононов является фонон-фононное рассеяние (процессы переброса), при котором температурная зависимость решёточной теплопроводности обратно пропорциональна температуре  $\kappa_{lat} \propto T^{-1}$ . Однако, на рисунке 9д температурную зависимость  $\kappa_{lat}$  для всех образцов можно выразить как  $\kappa_{lat} \propto T^{-0.5}$ , что соответствует рассеянию на точечных дефектах. При увеличении  $x$  от 0.02 до 0.08 наблюдается рост решёточной теплопроводности (рисунок 9д,е). Эту аномалию можно объяснить увеличением размера зерна после введения Pb<sub>vi</sub> и V<sub>Cu</sub>, что впоследствии привело к увеличению длины свободного пробега фононов, а также увеличением скорости звука и усилением связи Pb–O [123,232]. По мере увеличения электропроводности с повышением концентрации  $x$  также наблюдается заметный рост  $\kappa_e$ , достигающий максимального значения  $0.25 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  для  $x = 0.08$ , что составляет около 30 % общей теплопроводности (рисунок 9в,г).

На основании ранее полученных данных о тепло- и электротранспортных свойствах была определена температурная зависимость термоэлектрической добротности  $zT$  для  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$  ( $x = 0, 0.02, 0.06$  и  $0.08$ ) (рисунок 10а). Для легированных образцов были получены значения  $zT$  в диапазоне от 0.6 до 0.7 при 773 К и эти результаты тесно согласуются с ранее опубликованными исследованиями [232]. Максимальное значение  $zT$  составило 0.75 при 773 К для образца  $\text{Bi}_{0.94}\text{Pb}_{0.06}\text{Cu}_{0.94}\text{SeO}$ , что в 4 раза больше, чем для нелегированного  $\text{BiCuSeO}$ .

Таким образом, для оптимизации значений добротности необходимо добиться высокой взвешенной подвижности и низкой решёточной теплопроводности. Этого можно достичь за счёт увеличения количества границ зёрен, введения тяжёлых атомов и дефектов, которые способствуют усиленному рассеянию фононов, ответственных за теплообмен.

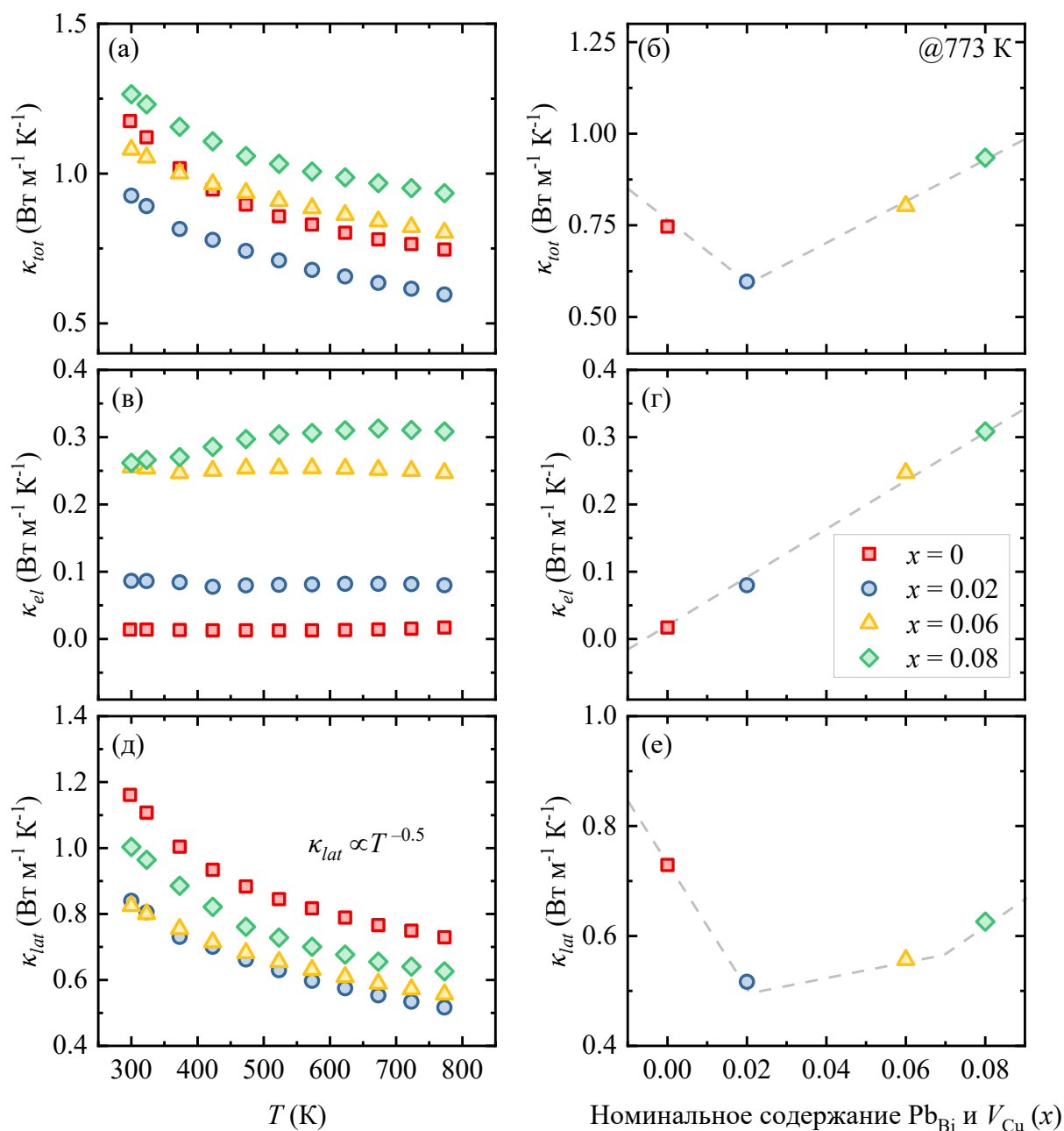


Рисунок 9 – Температурные и концентрационные зависимости образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$  ( $x = 0, 0.02, 0.06$  и  $0.08$ ) (а,б) общей теплопроводности, (в,г) электронной теплопроводности и (д,е) решёточной теплопроводности

Расчёт взвешенной подвижности  $\mu_w$ , основанный на модели эффективной массы и приближении рассеяния носителей заряда на акустических фонах, подтверждает гипотезу о влиянии размера зерна на свойства исследованных в данной работе образцов (рисунок 10б) [119]. По результатам расчёта было обнаружено, что при 773 К нелегированный образец демонстрировал более низкие значения  $\mu_w$ , чем легированные Pb составы, это, вероятно, связано с меньшим размером зерна и, как следствие, повышенным рассеянием фононов на границах зёрен. Как уже было отмечено ранее, внедрение  $\text{Pb}_{\text{Bi}}$  и  $V_{\text{Cu}}$ ,

которые действуют как дополнительные центры рассеяния фононов, существенно снижает  $\kappa_{lat}$ .

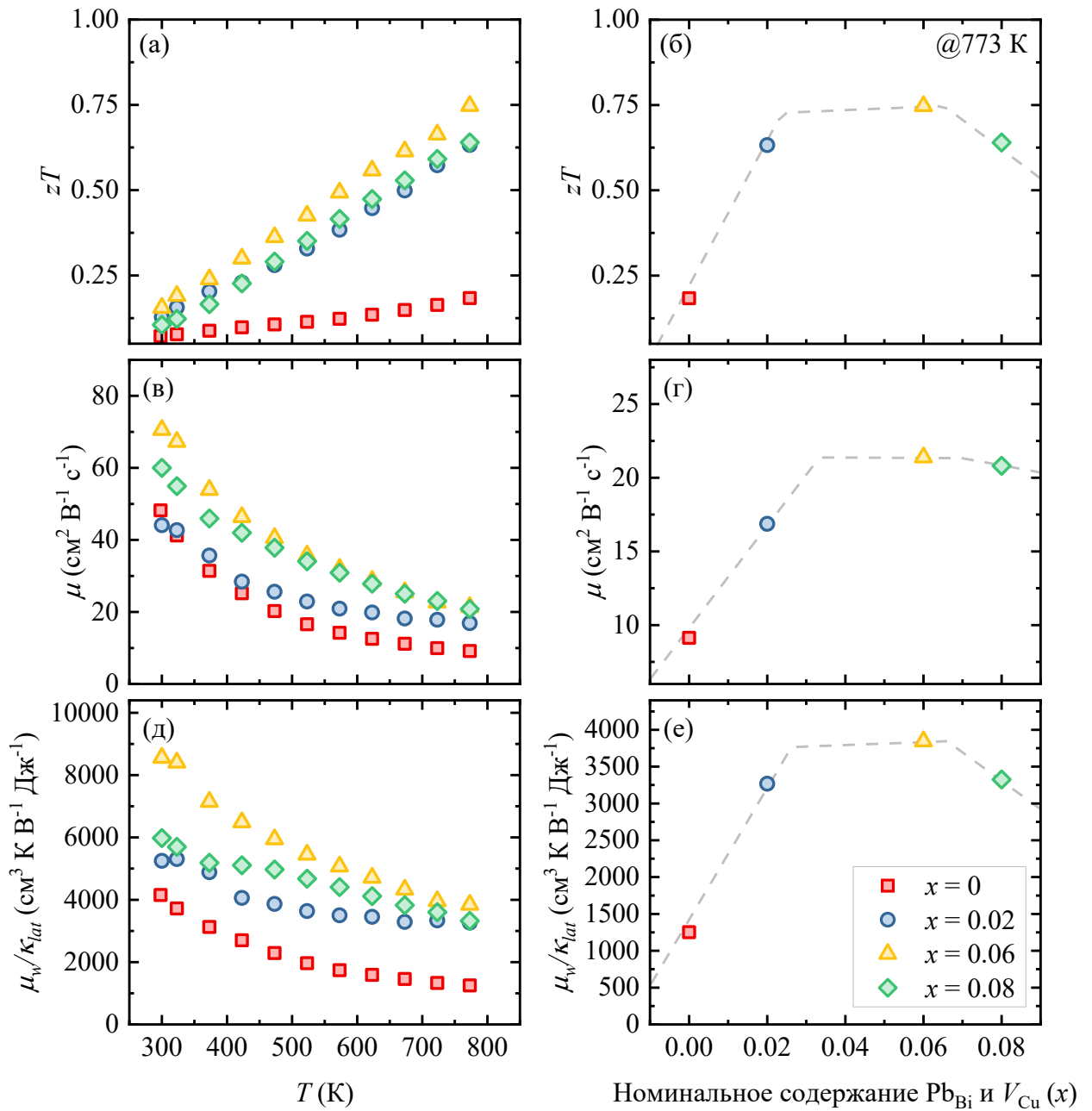


Рисунок 10 – Температурные и концентрационные зависимости образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$  ( $x = 0, 0.02, 0.06$  и  $0.08$ ) (а,б) термоэлектрической добротности, (в,г) взвешенной подвижности и (д,е) отношения  $\mu_w/\kappa_{lat}$

Вышеупомянутые явления, скорее всего, объясняются микроструктурными характеристиками образцов, как было разъяснено в предыдущих обсуждениях, которые были получены с включением или без включения стадии шарового помола [274]. Тем не менее, отмечается лишь небольшое улучшение  $\mu_w$  (рисунок 10б). Можно выдвинуть предположение, что основным фактором значительного увеличения электропроводности,

вероятно, является увеличение концентрации носителей заряда, что согласуется с предыдущими работами [232,271]. Кроме того, большая часть увеличения концентрации носителей заряда происходит из-за замещения  $\text{Vb}^{3+}$  на  $\text{Pb}^{2+}$ , так как даже введение только вакансий  $V_{\text{Vb}}$  и  $V_{\text{Cu}}$  в нелегированных оксиселенидах  $\text{VbCuSeO}$  приводило к понижению проводимости на порядок в сравнении с  $\text{Pb}$ -легированными образцами [9]. Температурные зависимости соотношения  $\mu_w/\kappa_{lat}$  (рисунок 10в, г), позволяют отметить, что для  $x = 0.06$  и  $0.08$  кривые практически ложатся друг на друга во всем диапазоне температур, что также подтверждает предположение о том, что дальнейшее введение  $\text{PbVb}$  и  $V_{\text{Cu}}$  не приведёт к дальнейшему повышению термоэлектрической добротности.

### 3.2 Исследование влияния дефектов и условий синтеза на свойства *n*-типа

Первые эксперименты по изучению системы  $\text{Vb}_2\text{O}_2\text{Se}$  были направлены на оценку влияния стехиометрического содержания селена на термоэлектрические свойства оксиселенидов. Для отслеживания фазовой эволюции на каждом из этапов синтеза и консолидации был проведён рентгенофазовый анализ (РФА) (Дифрей 401, Россия). Таким образом, было обнаружено, что первый помол не приводит к фазообразованию и после шарового помола порошок представляет собой смесь исходных компонентов (рисунок 12а). Для всех образцов основная фаза  $\text{Vb}_2\text{O}_2\text{Se}$  образовалась после ТФС, и фазовый состав не изменился при дальнейших обработках (МР и ИПС) (рисунки 12 б – г). В образце  $\text{Vb}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$  обнаружено незначительное количество вторичной фазы  $\text{Vb}_2\text{O}_3$ , что вполне ожидаемо с учётом механизма фазообразования (формула 43). Другими словами, дефицит селена может привести к присутствию в образце непрореагировавшего  $\text{Vb}_2\text{O}_3$ .

Во время процесса ИПС фиксировалось смещение пикетов, которое позволяет судить об усадке  $D$  материала во время спекания, температура  $T$ , прикладываемое давление  $P$  [275]. На рисунке показаны профили спекания порошка  $\text{Vb}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, -0.05, 0.05$ ) также указана плотность  $d$  полученного объёмного образца, измеренная методом Архимеда, а также суммарная усадка порошка  $D_{\Sigma}$ , и заданный температурный режим (серая пунктирная линия), отклонение от которой позволяет обнаруживать перегревы во время спекания. При нагреве со скоростью  $50 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$  форма кривой усадки идентична для всех образцов, такой характер кривой соответствует процессу уплотнения без протекания каких-либо реакционных явлений во время спекания. Плотность спекаемых образцов составила 93 – 98 % от кристаллографической.

На рисунке 12 представлены дифрактограммы оксиселенидов  $\text{Vb}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, 0.05$  и  $-0.05$ ) на каждом из этапов синтеза. Было обнаружено, что первый помол (рисунок 12а)

не приводит к образованию фазы оксиселенида  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  и после механического помола порошок представляет собой смесь исходных компонентов  $\text{Bi}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Se}$ . Но сразу после ТФС для всех образцов прошла полная реакция образования фазы оксиселенида  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  (рисунок 12б). Как и ожидалось, в образце с дефицитом  $\text{Se}$  присутствовала вторичная фаза оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . После второго МР и ИПС фазовый состав не изменился (рисунок 12в).

Как уже было сказано ранее, оксиселениды крайне чувствительны к изменениям микроструктуры, а при исследовании слоистых термоэлектрических материалов крайне важно учитывать возможность наличия анизотропии транспортных свойств [260]. Пренебрежение этим аспектом может привести к значительным неточностям при оценке термоэлектрической эффективности материала. Все вышесказанное играет важную роль при разработке термоэлектрических устройств на основе оксиселенидов, поэтому необходимо учитывать и управлять анизотропией для достижения оптимальных термоэлектрических свойств в конечных приложениях. Стандартный метод решения этой проблемы включает измерение свойств материала в разных направлениях. В связи с этим были проведены измерения свойств всех образцов в параллельном ( $\parallel$ ) и перпендикулярном ( $\perp$ ) направлениях относительно оси прессования во время ИПС [47,48].

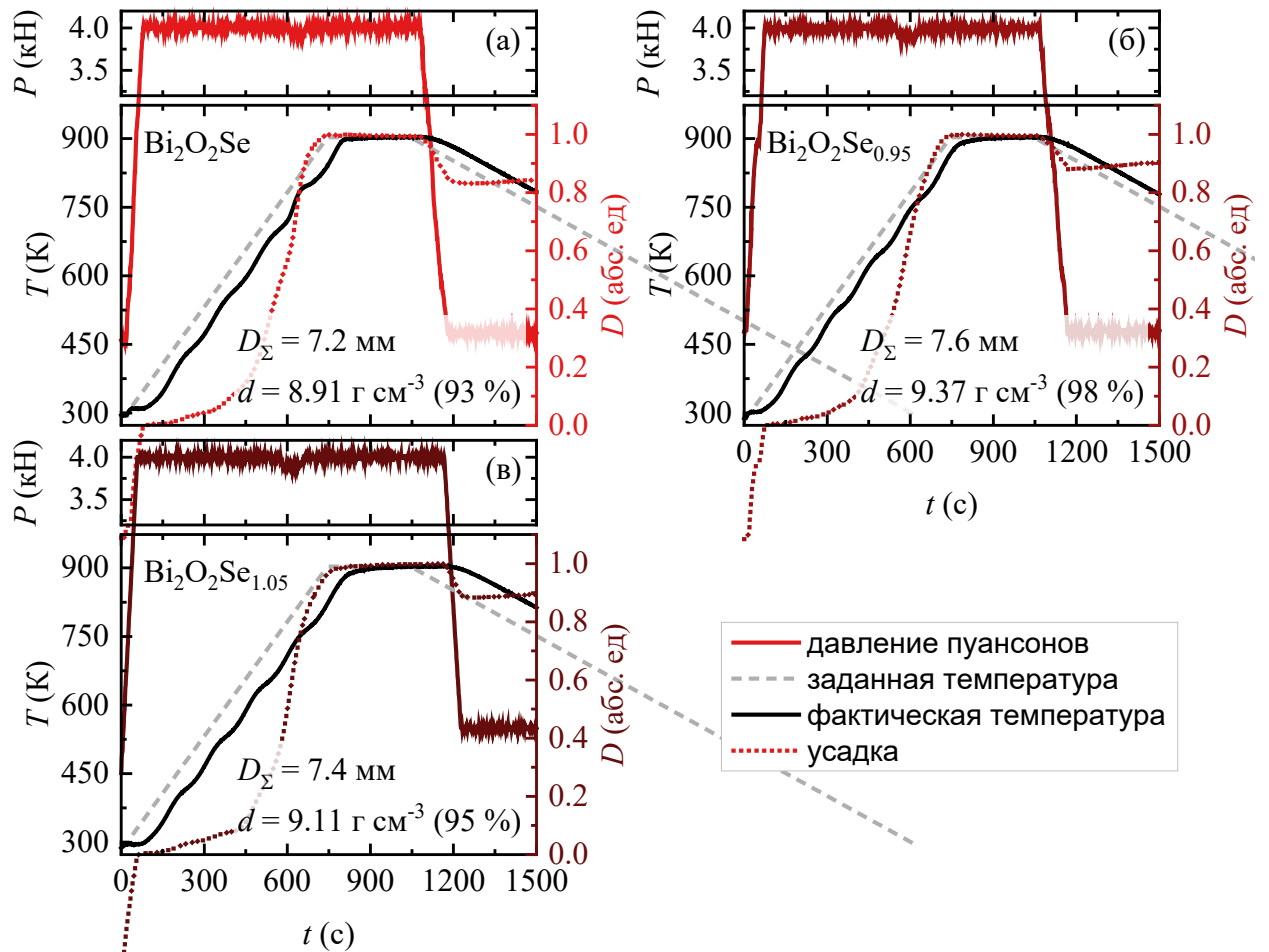


Рисунок 11 – Временные зависимости давления пуансонов, температуры и усадки для образцов (а) Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se, (б) Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se<sub>0.95</sub> (в) Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se<sub>1.05</sub> полученных методом 2ТФС+МР

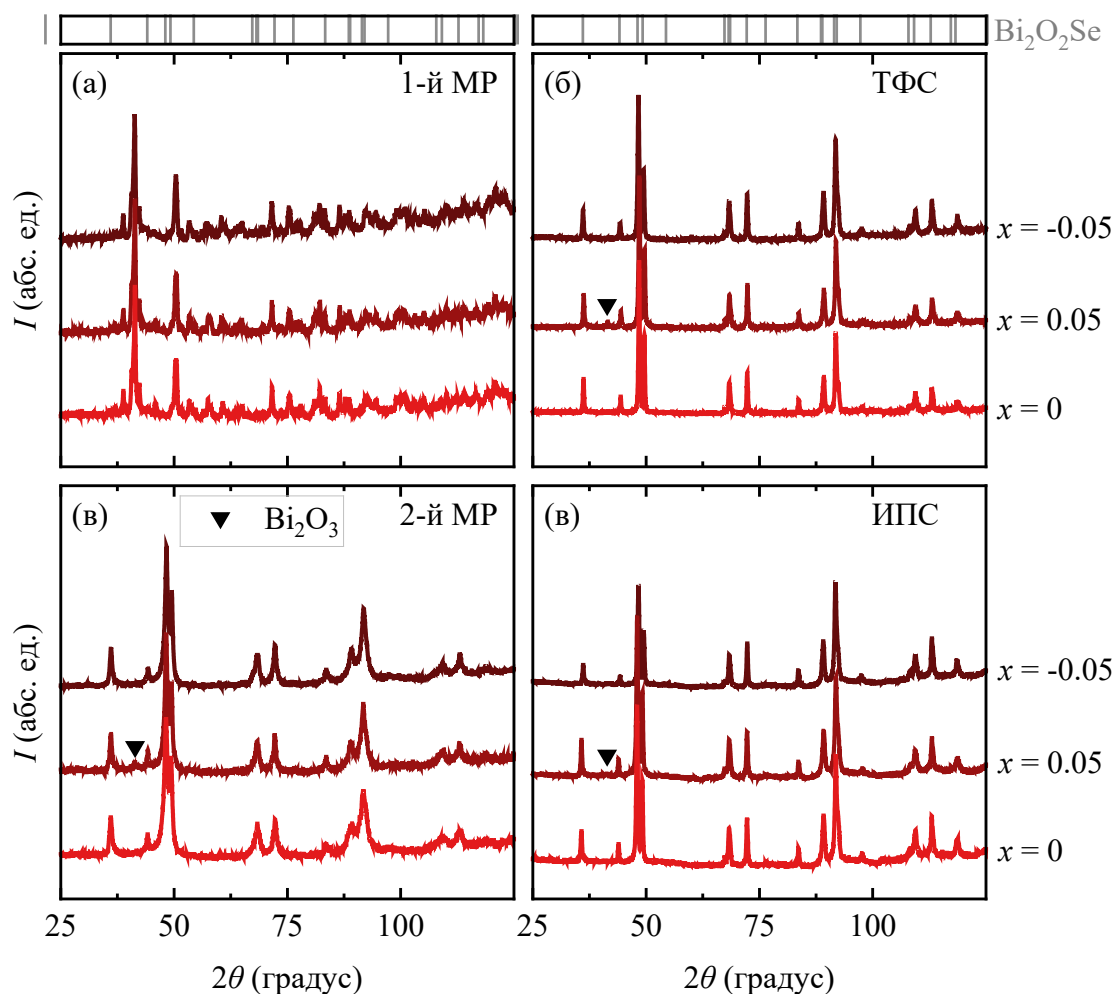


Рисунок 12 – Дифрактограммы образцов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, -0.05, 0.05$ ) после (а) первого механического размола, (б) твердофазного синтеза, (в) второго механического размола, (г) искрового плазменного спекания

Метод Лотгеринга [276,277], был использован в качестве одного из индикаторов наличия преимущественной ориентации зёрен в поликристаллическом образце. Знание текстуры оксиселенида может иметь решающее значение в прогнозировании термоэлектрических свойств. Важно отметить, что метод Лотгеринга – это лишь один из методов анализа текстур, более подробную и точную информацию может дать метод полюсной фигуры, который будет использован в дальнейших исследованиях. Коэффициенты Лотгеринга всех образцов, измеренные в параллельном и перпендикулярном относительно оси прессования ИПС, составляют 0.02 и 0 соответственно. Несмотря на малые значения фактора Лотгеринга, полученные результаты расчёта позволяют предположить, что изготовленные образцы, обладают предпочтительной ориентацией [183]. Аналогичный результат был получен и в других оксидных термоэлектрических материалах с анизотропной кристаллической структурой, в том числе в нелегированном  $\text{BiCuSeO}$  [7]. Таким образом, ожидается, что на термоэлектрические свойства оксиселенидов также будет влиять направление измерения.

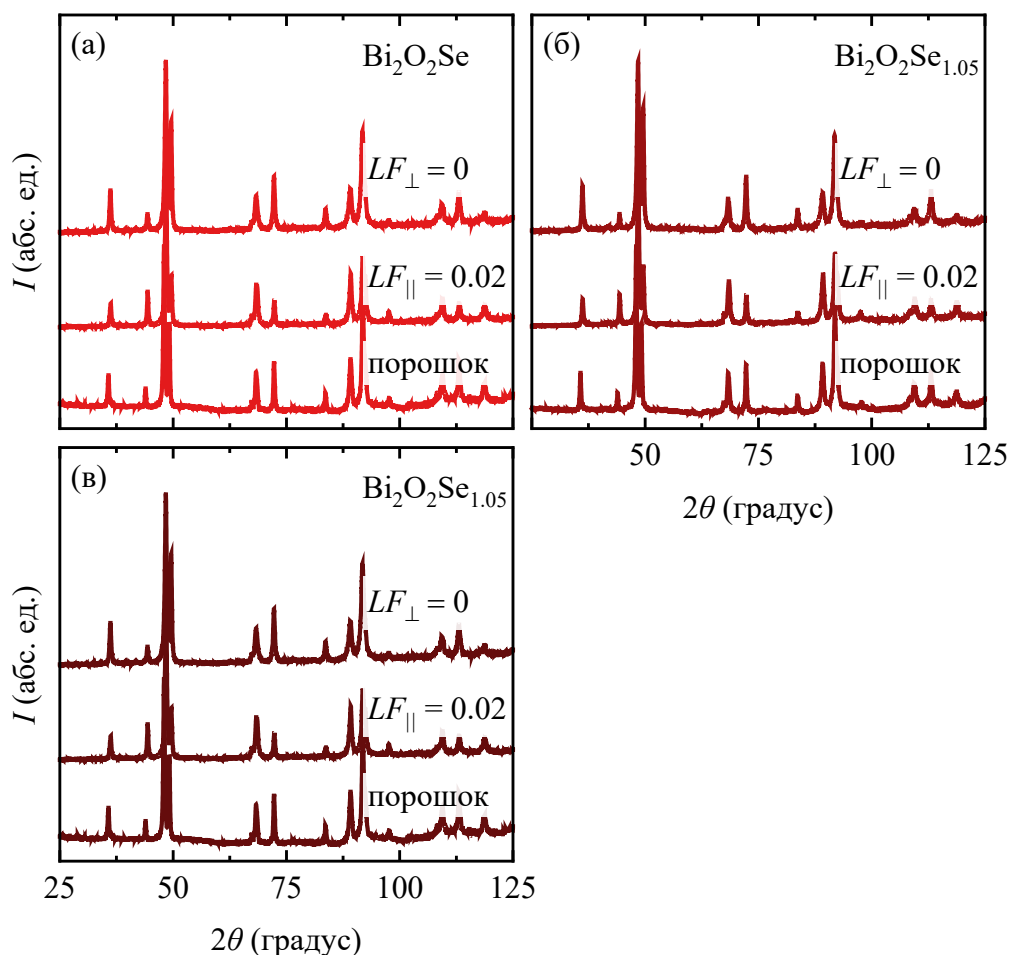


Рисунок 13 – Дифрактограммы образцов снятые для порошка, и объёмных образцов вырезанные в соответствии с параллельным и перпендикулярным направлением относительно оси прессования (а)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , (б)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$  (в)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1.05}$

Анализ энергодисперсионных спектров показал, что соотношение  $\text{Bi} : \text{O} : \text{Se}$  в матрице  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  соответствует номинальному составу (таблица 6). Распределение элементов в матрице гомогенное, как показано на рисунке 14. Элементный анализ образца  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$  показал, что в матрице присутствуют области, по составу соответствующие фазам  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (рисунок 14, таблица 6), что также коррелирует с результатами РФА. Примесных фаз в образцах  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1.05}$  обнаружено не было.

Таблица 6 – Соотношение элементов в матрице  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$

Номинальный состав	Соотношение элементов в соответствии с элементным анализом					
	Актуальный состав			Общий состав		
	Bi	Se	O	Bi	Se	O
$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$	1.94	0.92	2.13	1.93	0.92	2.16
$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$	1.96	0.92	2.12	1.93	0.87	2.20
$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1.05}$	1.95	0.91	2.13	1.91	0.91	2.18

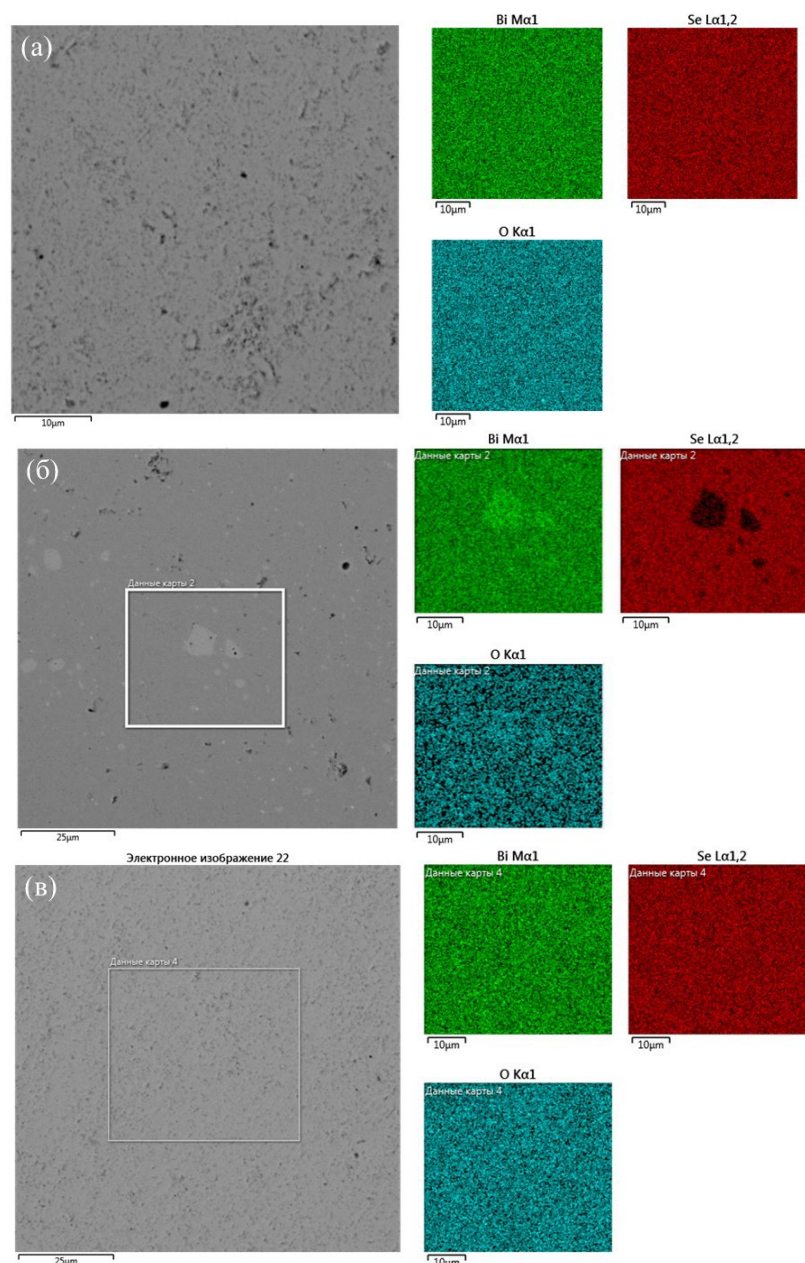


Рисунок 14 – Элементное картирование шлифа поверхности объёмного образца (а)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , (б)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$ , (в)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1.05}$  полученных методом 2ТФС+МР

По результатам морфологического исследования оксиселениды  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  представляют собой типичную для соединений семейства оксихалькогенидов микроструктуру с беспорядочно расположенными речными зёрнами (рисунок 15). Снимки, снятые в параллельном и перпендикулярном направлениях, не отличаются.

Все образцы демонстрируют полупроводниковый характер температурной зависимости электропроводности. Измерения проводимости всех образцов в параллельном и перпендикулярном направлении относительно оси прессования ИПС также подтверждают наличие анизотропии. Значения электропроводности для разных направлений в среднем отличаются на 40 %. Наибольшее абсолютное значение  $\sigma$  для диапазона температур от 300 К до 800 К достигается для образца, обеднённого селеном

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$ , что предположительно связано с повышенной концентрацией носителей заряда (рисунок 16а). При этом самые низкие показатели проводимости наблюдаются у образца с избытком селена  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1.05}$ , такой эффект можно объяснить наличием большего числа дефектов, представляющих собой дополнительные центры рассеяния носителей заряда.

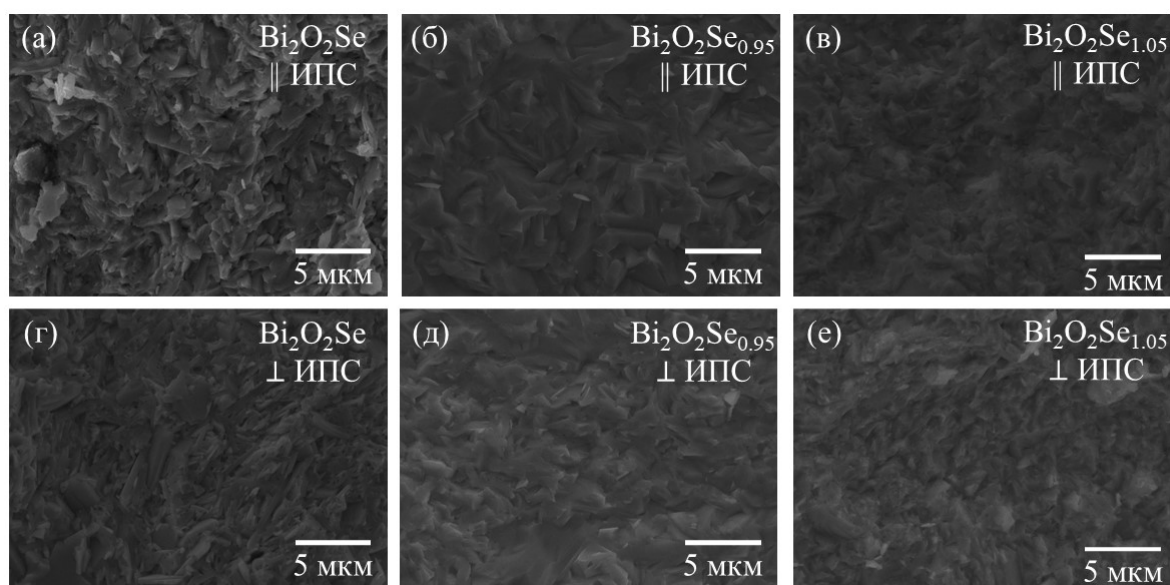


Рисунок 15 – СЭМ изображения сколов объёмных образцов, снятые в двух направлениях относительно оси прессования (а)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  в параллельном, (г)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  в перпендикулярном, (б)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$  в параллельном, (д)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$  в перпендикулярном (в)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1.05}$  в параллельном, (е)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1.05}$  в перпендикулярном полученных методом 2ТФС+МР

Коэффициент Зеебека для всех образцов отрицателен, что подтверждает *n*-тип проводимости в полученных образцах (рисунок 16б). Наблюдается слабовыраженный эффект анизотропии. Образец  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$  демонстрирует наименьшее абсолютное значение  $\alpha$ , что в соответствии с выражением Писаренко [278] может быть связано с большей концентрацией носителей заряда. Характер и абсолютные значения  $\alpha$  для  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1.05}$  соответствуют данным для электропроводности, подтверждая предположение о влиянии вносимых избытком селена дефектов.

Измерения  $\sigma$  и  $\alpha$  позволили рассчитать фактор мощности ( $\alpha^2\sigma$ ). Введение  $V_{\text{Se}}$  позволило увеличить фактор мощности с  $6 \cdot 10^{-2} \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  до  $2.7 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  при комнатной температуре. Суммарный эффект анизотропии свойств также значительно отразился на показателях  $\alpha^2\sigma$ . Проведён расчёт взвешенной подвижности  $\mu_w$  [119], примечательно, что  $\mu_w$  подвижность обогащённых Se и образцов и образцов с нормальным содержанием возрастает с увеличением температуры, тогда как обеднённые составы имеют обратных характер. Важно отметить, что образец с низким содержанием Se имеет на

порядки более высокую взвешенную подвижность, чем образец с низким содержанием Se, что справедливо, если учитывать, что  $V_{Se}$  вносят в систему дополнительные электроны.

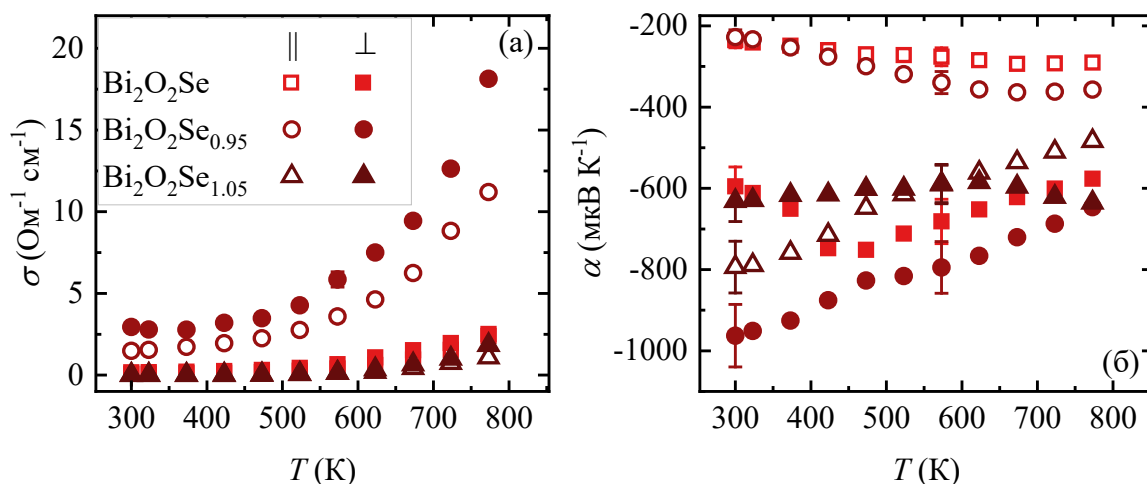


Рисунок 16 – Температурные зависимости (а) удельной электропроводности, (б) коэффициента Зеебека образцов  $Bi_2O_2Se_{1-x}$  ( $x = 0, -0.05, 0.05$ ), полученных методом 2ТФС+МР

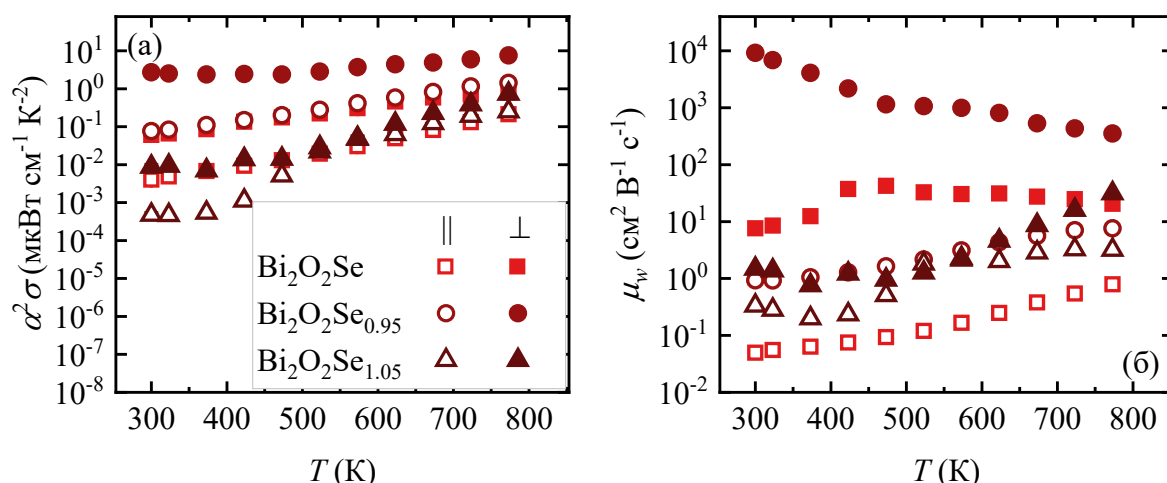


Рисунок 17 – Температурные зависимости (а) фактора мощности (б) взвешенной подвижности образцов  $Bi_2O_2Se_{1-x}$  ( $x = 0, -0.05, 0.05$ ), полученных методом 2ТФС+МР

Теплопроводность всех образцов падает с понижением температуры (рисунок 17а). Так же, как и для оксиселенидов  $BiCuSeO$  ( $\kappa$  около  $1.1 - 1.3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  при комнатной температуре), низкая теплопроводность  $Bi_2O_2Se$  обусловлена главным образом самой кристаллической структурой, которая предполагает слабую химическую связь между слоями  $[Bi_2O_2]_n^{2n+}$  и  $[Se]_n^{2n-}$  и сильное рассеяние фононов на границах слоёв. Умеренное увеличение  $\kappa$   $Bi_2O_2Se_{0.95}$  можно объяснить увеличением  $\kappa_{el}$  (рисунок 17в). Судя по наклону решёточной теплопроводности (рисунок 17г), кажется, что доминирующим механизмом рассеяния фононов является рассеяние на точечных дефектах. Между тем, наблюдаемая

несколько более низкая теплопроводность по сравнению с ранее опубликованными результатами, предположительно, связана с меньшим размером зерна полученных образцов [279].

Таким образом, за счёт оптимизации тепло и электротранспортных свойств с помощью варьирования количества селена удалось повысить  $zT$  материала до 0.63, что в почти 9 раз больше значений для образца с нормальным содержанием селена. Анизотропия свойств увеличивается по мере повышения температуры, а также степени дефектности материала. Так было обнаружено, что при измерении образцов в перпендикулярном направлении относительно оси прессования, материал демонстрирует лучшие транспортные свойства. Такой эффект может быть связан с различным рассеянием фононов за счёт наличия разного числа границ зёрен.

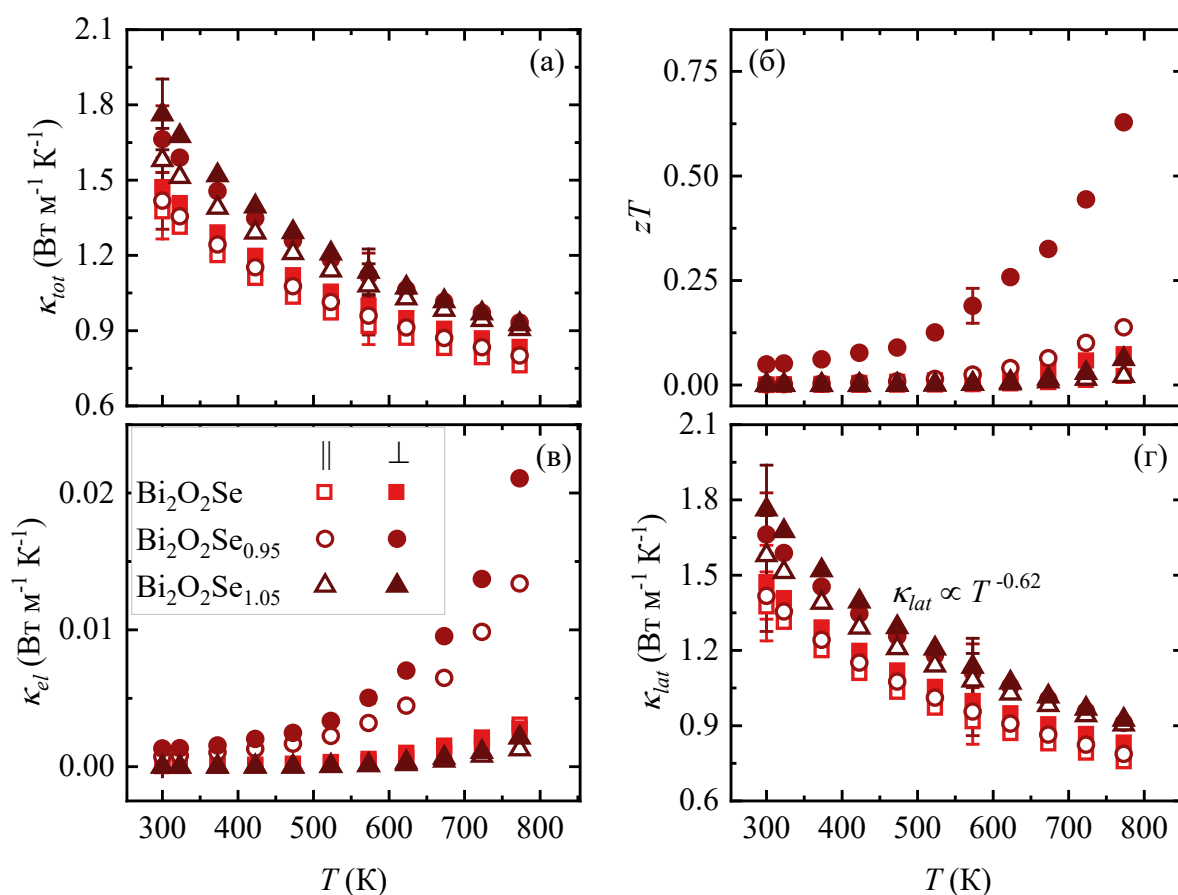


Рисунок 18 – Температурные зависимости (а) общей теплопроводности (б) термоэлектрической добротности, (в) электронной теплопроводности, (г) решёточной теплопроводности образцов Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se<sub>1-x</sub> (x = 0, -0.05, 0.05), полученных методом 2ТФС+МР

В соответствии с расчётами для оксиселенидов состава BiCuSeO [42], концентрация свободных дырок увеличивается с температурой синтеза, поскольку растёт и концентрация  $V_{Cu}$ . Все это в комбинации с высокой подвижностью и низкой решёточной составляющей

теплопроводности позволяет предсказать повышенные значения  $zT$  материала. Поэтому дальнейшие эксперименты с оксиселенидами  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  также направлены на оценку влияния различных термодинамических условий синтеза, с помощью которых можно получить Se-обеднённые образцы.

На рисунке 19 представлены дифрактограммы оксиселенидов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  после одноступенчатого ТФС. Было обнаружено, что после ТФС для всех образцов прошла полная реакция образования фазы оксиселенида  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ .

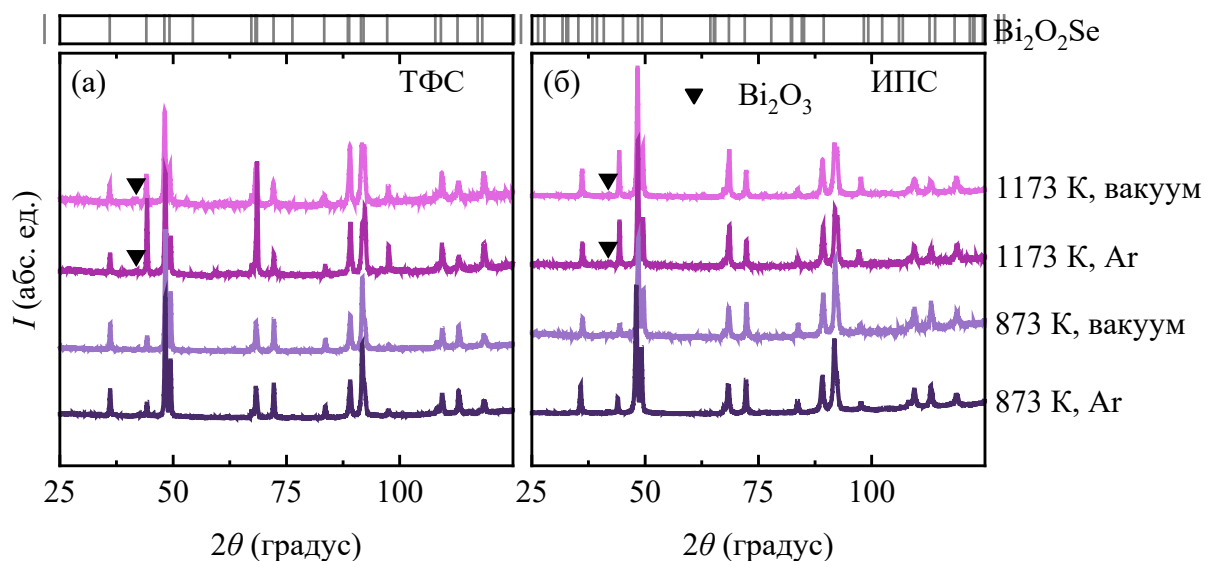


Рисунок 19 – Дифрактограммы образцов состава  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  для различных температур и атмосфер ТФС после (а) ТФС и (б) ИПС

Важно отметить, что в высокотемпературных образцах (синтезированных при 1173 К) присутствует вторичная фаза оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , что предположительно связано с более интенсивным испарением Se из соединения. Также важно отметить общее изменение интенсивностей на дифрактограммах с ростом температуры, из которого можно выдвинуть предположение о различной степени поликристалличности и наличии текстуры в образцах.

В оксиселенидах температура синтеза также играет решающую роль в определении размера получаемого зерна, что в свою очередь оказывает влияние на их термоэлектрические свойства. По мере повышения температуры синтеза происходит заметное увеличение размера зёрен оксиселенида (рисунок 20).

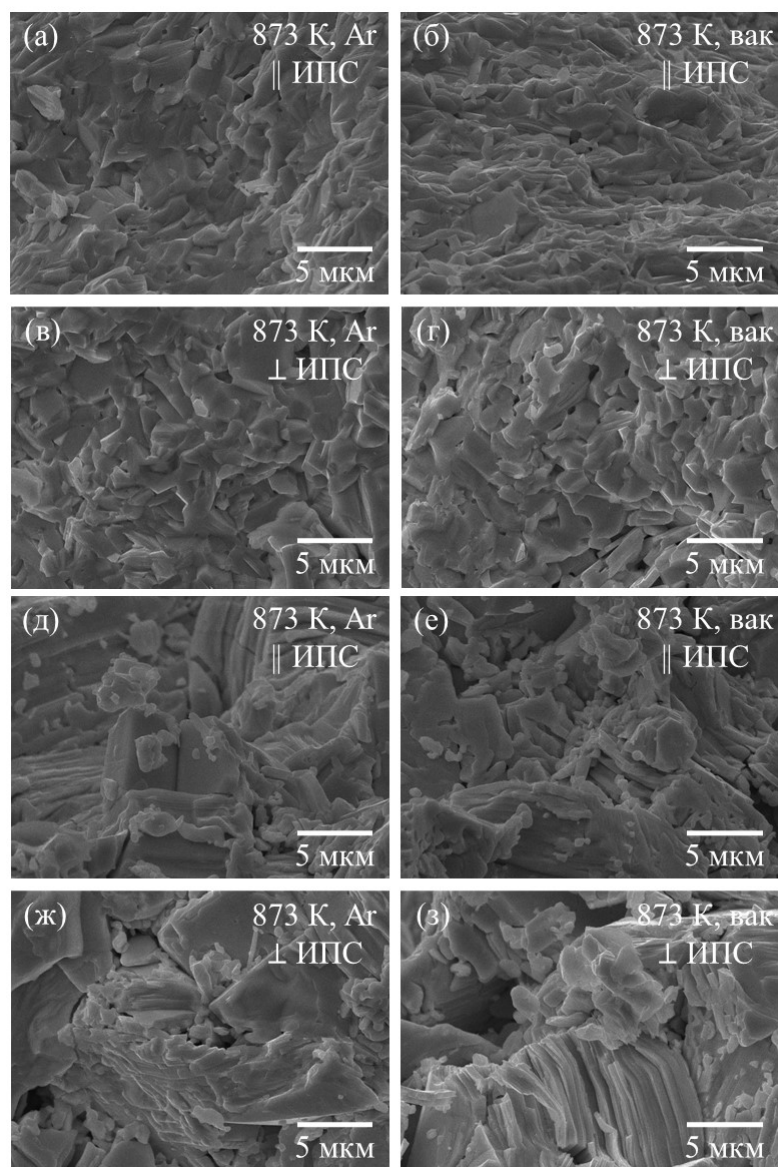


Рисунок 20 – СЭМ-микрофотографии поперечного сечения излома образцов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , полученных методом ИТФС

Результатами измерения транспортных свойств было подтверждено предположение о том, что увеличение температуры синтеза, а также использование вакуума в процессе одноступенчатого твердофазного синтеза позволяет повысить как значения электропроводности, так и коэффициента Зеебека, за счёт более интенсивного испарения Se (рисунок 21). Все образцы демонстрируют полупроводниковый характер температурной зависимости электропроводности. Коэффициент Зеебека для всех образцов отрицателен, что подтверждает *n*-тип проводимости в полученных образцах (рисунок 21б). Также как и в предыдущих исследованиях обнаружено ощутимое влияние анизотропии на абсолютные показатели термоэлектрических характеристик.

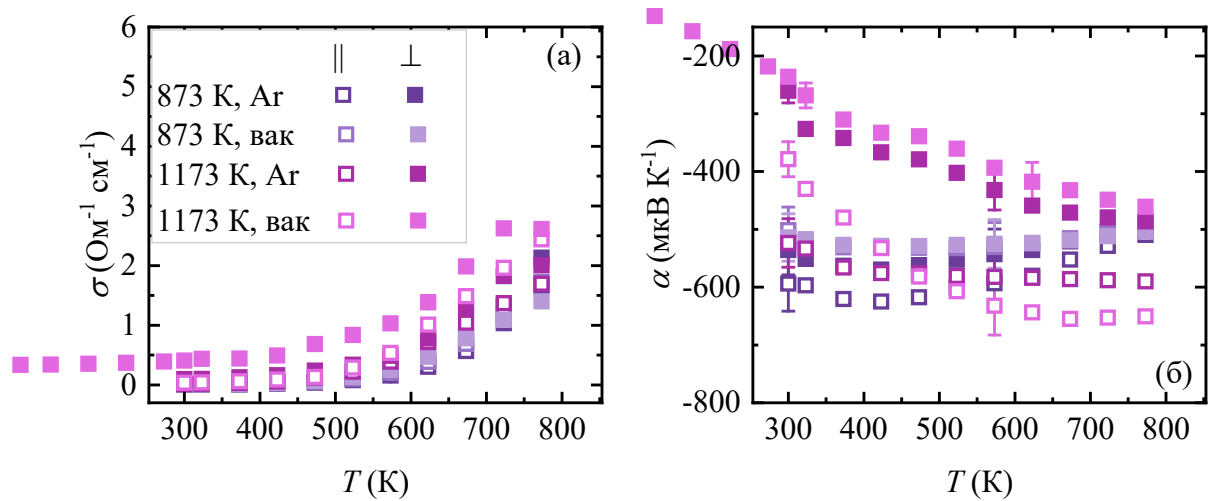


Рисунок 21 – Температурные зависимости (а) удельной электропроводности, (б) коэффициента Зеебека образцов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , полученных методом 1ТФС

Изменения фактора мощности в связи с анизотропией становятся менее заметными с ростом температуры (рисунок 22а). Взвешенная подвижность также закономерно возрастает для высокотемпературных образцов, чему способствует рост зерна и как следствие меньшее рассеяние (рисунок 22б).

Теплопроводность всех образцов падает с понижением температуры (рисунок 23а). Умеренное увеличение  $\kappa$   $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$  можно объяснить увеличением  $\kappa_{el}$  (рисунок 23в). Судя по наклону решёточной теплопроводности (рисунок 23г), кажется, что доминирующим механизмом рассеяния фононов является рассеяние на точечных дефектах.

Таким образом, за счёт оптимизации тепло и электротранспортных свойств с помощью варьирования количества селена удалось повысить  $zT$  материала до 0.12. Анизотропия свойств увеличивается по мере повышения температуры, а также степени дефектности материала.

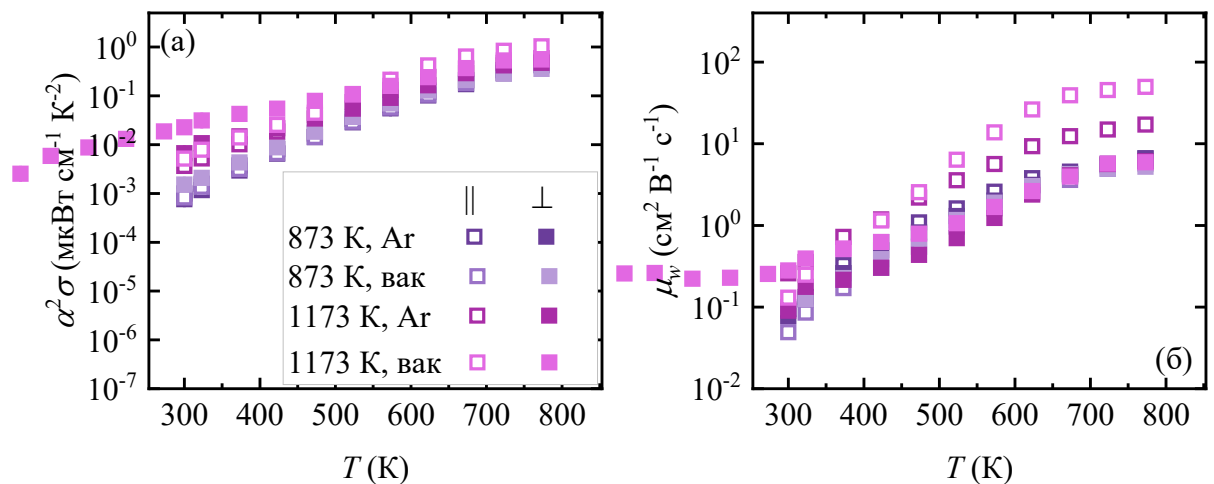


Рисунок 22 – Температурные зависимости (а) фактора мощности (б) взвешенной подвижности образцов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , полученных методом 1ТФС

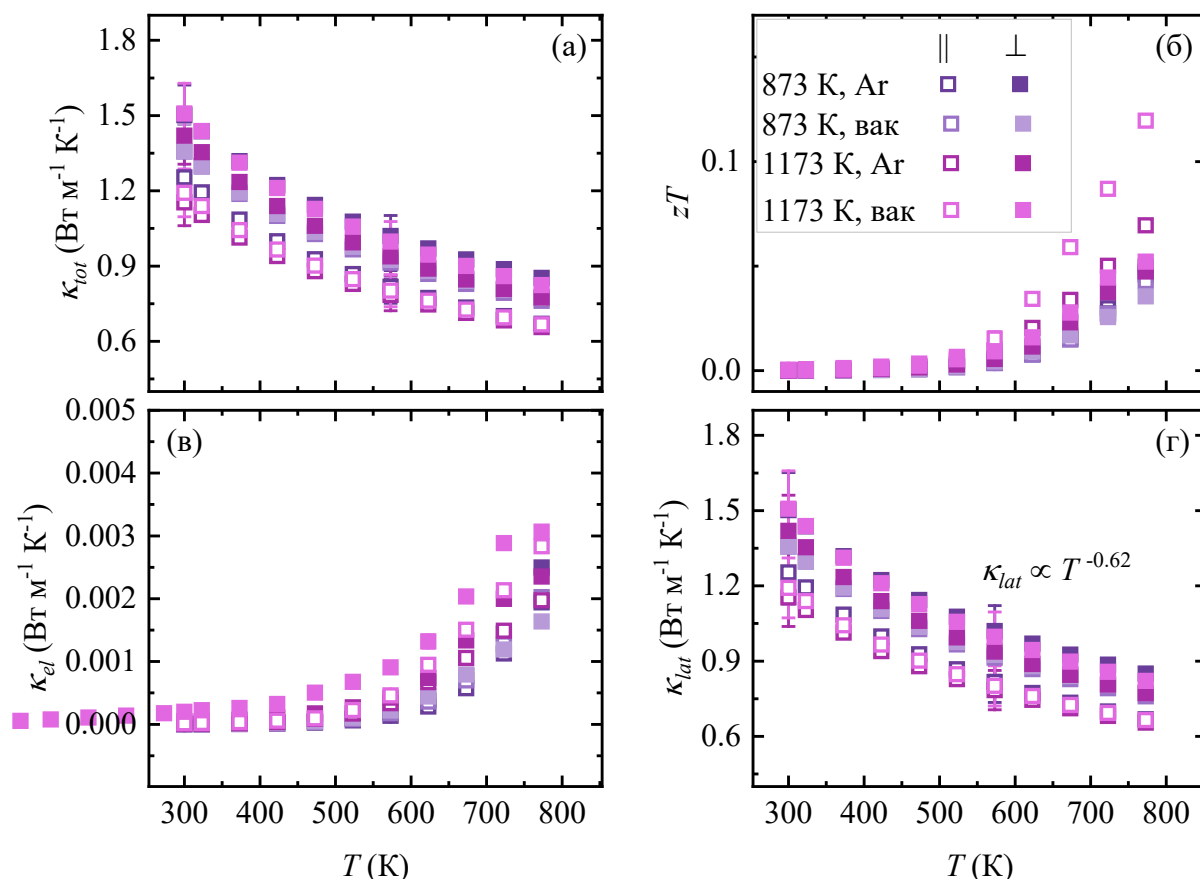


Рисунок 23 – Температурные зависимости (а) общей теплопроводности (б) термоэлектрической добротности, (в) электронной теплопроводности, (г) решёточной теплопроводности образцов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , полученных методом 1ТФС

### Заключение к главе 3

Исследование оксиселенидов *p*- и *n*-типа, представленное в главе 3, позволило установить взаимосвязи между условиями синтеза, микроструктурными характеристиками и термоэлектрическими транспортными свойствами, а также роль инженерии дефектов и контроля микроструктуры в оптимизации характеристик.

Для системы *p*-типа состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$  ( $x = 0, 0.02, 0.06$  и  $0.08$ ), синтезированной методом твердофазного синтеза с промежуточным механическим размолотом, было показано, что сочетание гетеровалентного замещения висмута свинцом и введения вакансий меди обеспечивает эффективную стратегию двойного легирования для повышения термоэлектрических характеристик. Подтверждено образование тетрагональной фазы  $\text{BiCuSeO}$  со структурным типом  $\text{ZrCuSiAs}$ . Постепенное увеличение параметров решётки с увеличением концентрации легирующей примеси, отражает доминирующее действие большего ионного радиуса  $\text{Pb}^{2+}$  (по сравнению с  $\text{Bi}^{3+}$ ) над сжатием решётки, связанного с вакансиями меди. Результаты микроструктурного анализа позволили

обнаружить пластинчатые зерна (типичные для данного семейства материалов) толщиной в диапазоне 300–600 нм и высокой относительной плотностью, превышающей 95 % от теоретического значения, при этом было подтверждено равномерное распределение элементов и близкое соответствие между номинальным и фактическим составами во всех образцах.

Нелегированные, так и легированные свинцом образцы демонстрируют вырожденное полупроводниковое поведение, где электропроводность монотонно уменьшается с повышением температуры, а коэффициент Зеебека остаётся положительным, подтверждая проводимость *p*-типа. Вырожденное поведение, особенно заметное в нелегированном образце, объясняется значительной концентрацией вакансий меди, образовавшихся в процессе интенсивного механического размола. Резкий рост электропроводности при замещении свинцом, примерно с  $30 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  для нелегированного образца до  $450 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  для состава  $\text{Bi}_{0.92}\text{Pb}_{0.08}\text{Cu}_{0.92}\text{SeO}$  при комнатной температуре, в то время как коэффициент Зеебека соответственно уменьшился с  $352 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$  до  $182 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$  при 773 К. Фактор мощности был увеличен более чем в четыре раза, достигнув  $7.7 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  при 773 К для составов с  $x = 0.06$  и  $0.08$ , хотя сходимость кривых для данных концентраций легирующей примеси выше 500 К предполагает, что дальнейшее увеличение концентрации носителей частично компенсируется усилением механизмов рассеяния, устанавливая оптимальный уровень легирования, за пределами которого дальнейшее улучшение характеристик ограничено. Также данный вывод был подтверждён расчётом отношения взвешенной подвижности к решёточной теплопроводности, близкие абсолютные значения которого для составов с  $x = 0,06$  и  $0,08$ , позволили заключить, что используемые концентрации легирования являются оптимальными, а выход за их пределы не повысит эффективность.

Общая теплопроводность нелегированного  $\text{BiCuSeO}$  снизилась с  $1.17 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при комнатной температуре до  $0.75 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при 773 К. По характеру решёточной теплопроводности было обнаружено, что доминирующий механизм рассеяния – рассеяние на точечных дефектах во всем температурном диапазоне. Однако, по мере увеличения концентрации легирующей примеси от  $x = 0,02$  до  $0,08$ , наблюдалось увеличение теплопроводности решётки, что связано с ростом зёрен, вызванным легирующей примесью, что в свою очередь, приводит к увеличению средней длины свободного пробега фононов, а также к изменениям прочности связей и скорости звука. Таким образом, нелегированный образец продемонстрировал более низкую взвешенную подвижность по сравнению с легированными составами, что согласуется с меньшим размером зёрен и связанным с этим рассеянием фононов.

Максимальная термоэлектрическая эффективность, достигнутая для состава  $\text{Bi}_{0.94}\text{Pb}_{0.06}\text{Cu}_{0.94}\text{SeO}$ , составила 0.75 при 773 К, что представляет собой четырёхкратное улучшение по сравнению с нелегированным материалом и демонстрирует эффективность комбинированного подхода, включающего инженерию границ зёрен и оптимизацию концентрации носителей заряда.

Синтез оксиселенидов *n*-типа состава с дефицитом и избытком селена  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, 0.05$  и  $-0.05$ ) двухступенчатым твердофазным синтезом с промежуточным механическим размолотом позволил определить, что дефицит селена значительно изменяет дефектную структуру и, следовательно, транспортные свойства. Как и в случае *p*-типа образцы с введёнными вакансиями (на позиции селена для *n*-типа), также содержат небольшое количество вторичной фазы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , что согласуется с механизмом фазообразования и ожидаемым испарением селена в процессе обработки. В дополнение, важным результатом исследования оксиселенидов *n*-типа стало определение выраженной анизотропии транспортных свойств, для чего были проведены измерения свойств как в параллельном, так и перпендикулярном направлении относительно оси прессования в процессе искрового плазменного спекания. Расчёт коэффициента Лотгеринга также подтвердил наличие преимущественной ориентации зёрен, при этом электропроводность изменялась до 40 % между двумя направлениями измерения, а коэффициент Зеебека демонстрировал анизотропию до 50 %, что подчёркивает необходимость учёта текстуры при оценке слоистых термоэлектрических материалов.

Дефицит селена значительно увеличивает концентрацию носителей заряда, в результате чего значения проводимости возрастают примерно на порядок, в сравнении с образцами со стехиометрическим или завышенным содержанием селена. В соответствии с этим, наблюдалось снижение коэффициента Зеебека по мере увеличения концентрации носителей заряда, описываемое выражением Писаренко. Также образец с дефицитом селена демонстрирует на порядки более высокую взвешенную подвижность по сравнению со стехиометрическим составом, что напрямую коррелирует с увеличением фактора мощности, который достигает  $2.7 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  при комнатной температуре и  $7.6 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  при 773 К.

Характер теплопроводности образцов *n*-типа, соответствовал характеру образцов  $\text{BiCuSeO}$ , где общая теплопроводность уменьшается с повышением температуры, а решёточная составляющая также определялась рассеянием на точечных дефектах. Состав с дефицитом селена демонстрировал умеренное увеличение общей теплопроводности по сравнению со стехиометрическим образцом, что в основном объясняется усилением электронного вклада из-за более высокой концентрации носителей заряда. Однако

решётчатая теплопроводность образца с дефицитом селена оставалась низкой из-за эффективного рассеяния фононов на точечных дефектах, вызванного вакансиями селена. Максимальное достигнутое значение добротности составило 0.63 при 773 К для состава с дефицитом селена, что представляет собой приблизительно девятикратное улучшение по сравнению со стехиометрическим составом. Примечательно, что анизотропия термоэлектрических свойств увеличивалась с температурой и степенью структурных дефектов, при этом измерения перпендикулярно оси прессования, как правило, давали лучшие транспортные характеристики, вероятно, из-за рассеяния фононов на границах зёрен.

Исследование состава  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , полученного одноступенчатым твердофазным синтезом при различных температурах (873 К и 1173 К) и атмосферах (вакуум и аргон) позволило подтвердить критическую роль параметров синтеза в определении концентрации дефектов и, следовательно, термоэлектрических характеристик. Более высокие температуры синтеза в сочетании с условиями вакуума способствовали более интенсивному испарению селена, что приводит к образованию вакансий селена и соответствующему увеличению концентрации носителей заряда. Синтез при температурах порядка 1173 К, приводит к образованию вторичных фаз  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , что подтверждает испарение селена, а также к изменению поликристалличности и наличию текстуры. Повышение температуры синтеза приводит к заметному росту зёрен, что закономерно оказывает влияние как на электрический, так и на тепловой транспорт, изменяя механизмы рассеяния. Более высокие температуры синтеза и условия вакуума увеличивают как электропроводность, что согласуется с увеличением концентрации носителей заряда из-за образования вакансий селена. Однако максимальная термоэлектрическая добротность, достигнутая при одноступенчатом синтезе, составила 0.12, что ниже показателей образцов полученных двуступенчатым твердофазным синтезом с промежуточным механическим размолотом. Такие значения добротности, подчёркивают важность контроля микроструктуры и инженерии дефектов для оптимизации термоэлектрических характеристик.

Представленные в этой главе результаты позволяют заключить, что термоэлектрические характеристики как оксиселенидов  $p$ -типа  $\text{BiCuSeO}$ , так и  $n$ -типа  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  определяются сложным взаимодействием химического состава, дефектами и микроструктурой. Для материалов  $p$ -типа сочетание гетеровалентного замещения и инженерии вакансий позволяет одновременно оптимизировать концентрацию носителей заряда и теплопроводность, в то время как измельчение микроструктуры с помощью механического размолота обеспечивает дополнительный способ снижения теплопроводности решётки. Для материалов  $n$ -типа контролируемый дефицит селена служит эффективной

стратегией для увеличения концентрации носителей заряда и электропроводности, в то время как изначально низкая теплопроводность слоистой структуры сохраняется или дополнительно снижается за счёт рассеяния на точечных дефектах. Характеристика анизотропии в этих слоистых материалах подчёркивает важность учёта кристаллографической текстуры при оценке и оптимизации термоэлектрических свойств. Достижение значений  $zT$ , равных 0.75 для BiCuSeO *p*-типа и 0,63 для Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se *n*-типа, благодаря этим стратегиям оптимизации демонстрируют потенциал данного класса материалов для термоэлектрических применений.

## Глава 4. Структура и термоэлектрические свойства оксиселенидов, полученных механохимическим синтезом

В данной главе представлены результаты изучения оксиселенидов висмута, синтезированных методом высокоэнергетического размола и проведена оценка влияния ключевых параметров механохимического синтеза на формирование структуры и свойств, а также на сопоставлении с традиционными методами.

### 4.1 Влияние параметров механохимического синтеза на структуру и свойства *p*-типа

Как было описано ранее, легирование свинцом не позволяет добиться значений  $zT$  выше 1, поэтому, также важно провести исследование Ва-легированных оксиселенидов  $\text{BiCuSeO}$ , синтезированных методом высокоэнергетического размола, которые на данный момент считаются наиболее эффективными среди всего класса оксиселенидов [5,41,43–46,214]. Предполагается, что комбинация такого метода синтеза и замещения  $\text{Ba}_{\text{Bi}}$  позволит добиться заметного повышения термоэлектрической эффективности.

С точки зрения синтеза фазы  $\text{BiCuSeO}$  соотношения 1:10 недостаточно, чтобы получить однофазный порошок за 25 минут (рисунок 24). Однако, в то же время, судя по экспериментальным данным, добавление бария приводит к более высокой интенсивности протекания реакции, то есть при тех же условиях эксперимента фаза оксиселенида, образуется в большем количестве, чем для случая нелегированного  $\text{BiCuSeO}$ . Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) порошков показал, что при использовании соотношения 1:10 в порошке остаются как исходные реагенты ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Se}$ ), так и промежуточные фазы ( $\text{BiSe}$ ,  $\text{CuSe}$ ) наряду с основной фазой оксиселенида  $\text{BiCuSeO}$ . Для легированного порошка картина такая же, однако содержание вторичных фаз гораздо меньше, что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа РФА. При увеличении соотношения до 1:20 и 1:40 формирование фазы  $\text{BiCuSeO}$  происходит полностью за то же время, при этом исходные или промежуточные фазы не детектируются как РФА, так и МРСА. Однако, здесь важно отметить, что увеличение соотношения может также приводить к увеличению вероятности загрязнения синтезируемого материала материалом размольных тел и стаканов. По данным МРСА, содержание железа в синтезированных порошках не превышает 1 ат. %.

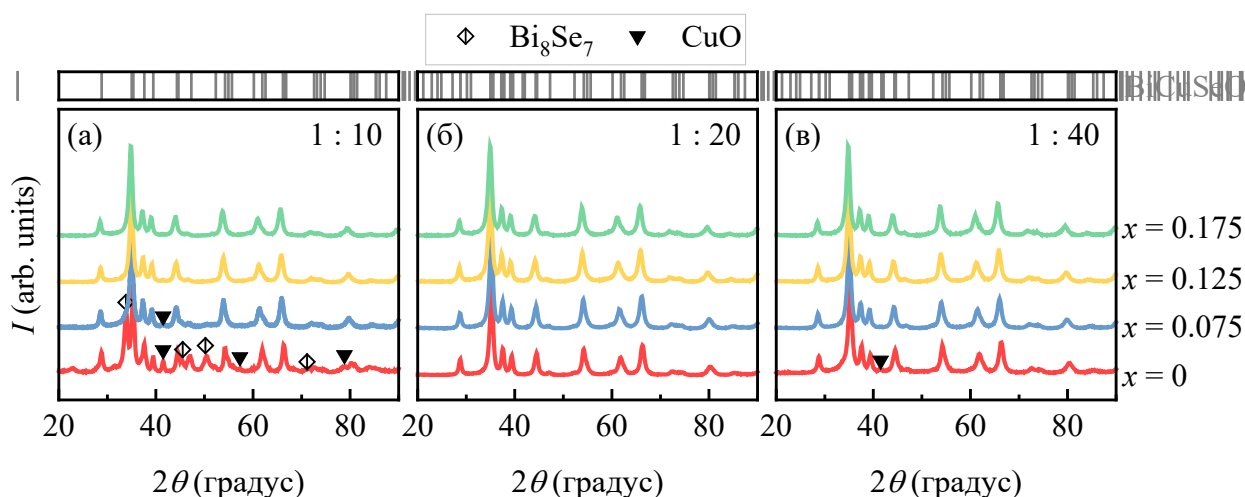


Рисунок 24 – Дифрактограммы порошка образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$  ( $x = 0, 0.075, 0.125$  и  $0.175$ ), размолотых в соотношениях масс порошка и размольных тел (а) 1:10, (б) 1:20 и (в) 1:40

С использованием метода Ритвельда были полученные точные данные о периодах решёток образцов, синтезированных за 25-минут ВЭР с различным соотношением масс порошка и размольных тел (рисунок 25). Полученные значения хорошо соответствуют литературным данным для образцов, синтезированных методами твердофазного синтеза (ТФС) [199] и механохимического синтеза (МС) [192]. Аналогично образцам с замещением свинцом, большой вклад в искажение решётки вносит замещение  $\text{Bi}^{3+}$  ( $1.03 \text{ \AA}$ ) барием  $\text{Ba}^{2+}$  с большим ионным радиусом ( $1.40 \text{ \AA}$ ) [280]. Заметное увеличение параметров решётки  $a$  и  $c$  с ростом концентрации замещающего висмут элемента также согласуется с увеличением микродеформации и уменьшением среднего размера ОКР почти в 2 раза по сравнению с нелегированным образцом (рисунок 25а,в). Что может быть связано с тем, что дополнительные дефекты вносимые Ва способствуют измельчению зерна. Кроме того, значительные напряжения, формируемые в результате помола, также могут влиять на уменьшение периодов решётки. Большее соотношение масс порошка и шаров должно вызывать увеличение концентрации вакансий меди  $V_{\text{Cu}}$ . Вакансии, в свою очередь, приводят к незначительному уменьшению параметров решётки, увеличению микродеформации, а также уменьшению размеров ОКР (рисунок 25б, г).

Дополнительные исследования нелегированных образцов методом БЭТ, также подтверждают полученные ранее данные. С увеличением соотношения масс порошка и размольных тел закономерно увеличивается удельная площадь  $S_A$  и уменьшается средний размер частиц порошка (рисунок 26). Стоит отметить, что размерные характеристики, определенные разными методами (SEM, DLS и BET) могут отличаться между собой, так как фактически, каждый метод измеряет размер разных объектов (частиц, агломератов и т.п.).

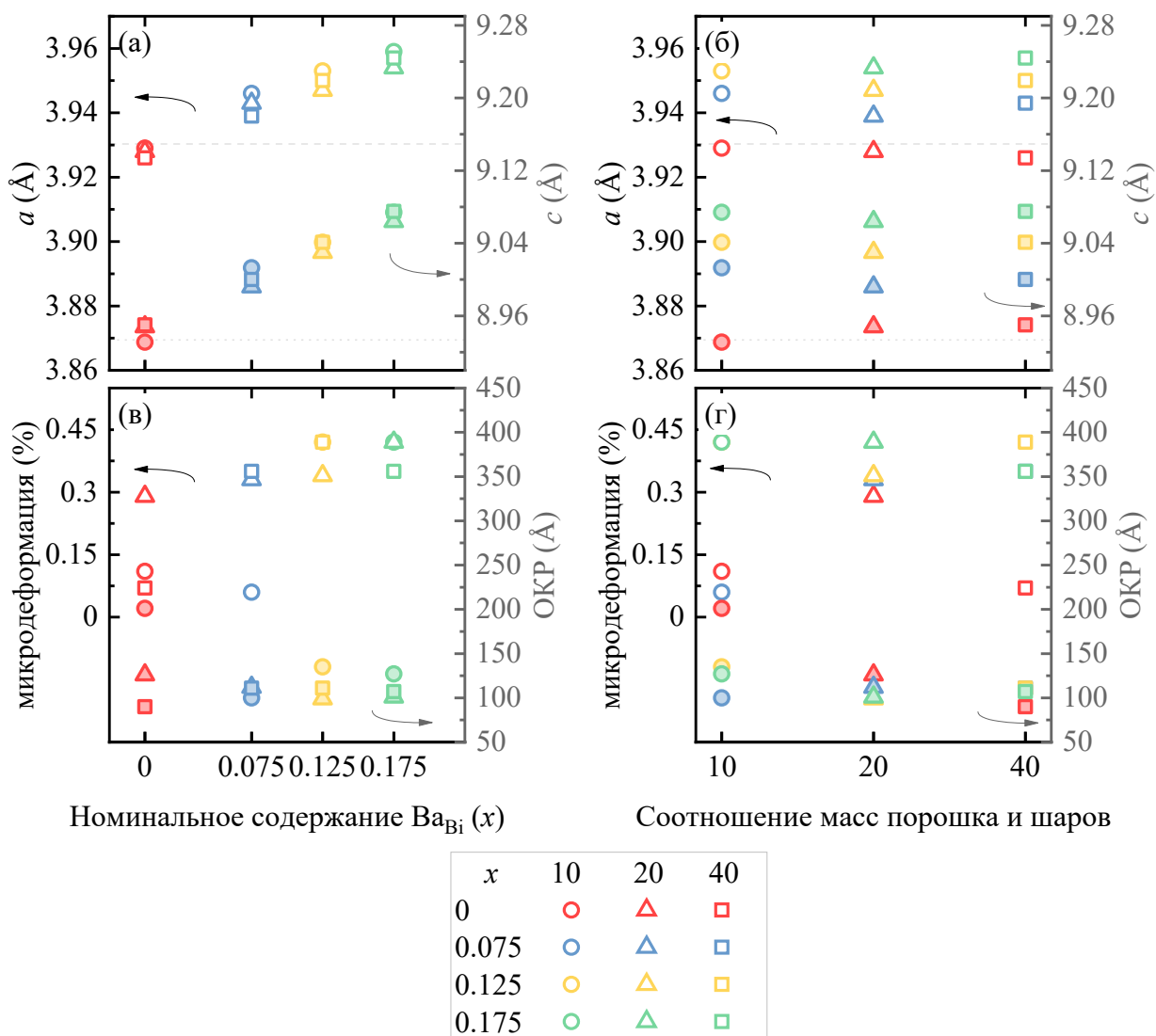


Рисунок 25 – Параметры решётки  $a$  и  $c$  порошковых образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{VaxCuSeO}$  ( $x = 0, 0.075, 0.125$  и  $0.175$ ) после ВЭР в зависимости от (а) номинальной концентрации и (б) соотношения масс порошка и размольных тел, параметры микродеформации и размеры ОКР в зависимости от (в) номинальной концентрации и (г) соотношения масс порошка и размольных тел

Образцы после ИПС имеют высокую плотность в диапазоне 86–95 % от теоретической. Важно отметить, что после ИПС в порошках, полученных при соотношении 1:10, реакция образования фазы  $\text{BiCuSeO}$  прошла до конца. Тем не менее, во всех нелегированных образцах была обнаружена вторичная фаза  $\text{Bi}_2\text{SeO}_5$  в количестве и ~ 5 вес. доля %. В некоторых образцах легированных Ва, также содержатся вторичные фазы  $\text{Bi}_{38}\text{CuO}_{60}$  и  $\text{BiO}_2$  в количестве ~ 6 и 3 вес. доля % соответственно (рисунок 27).

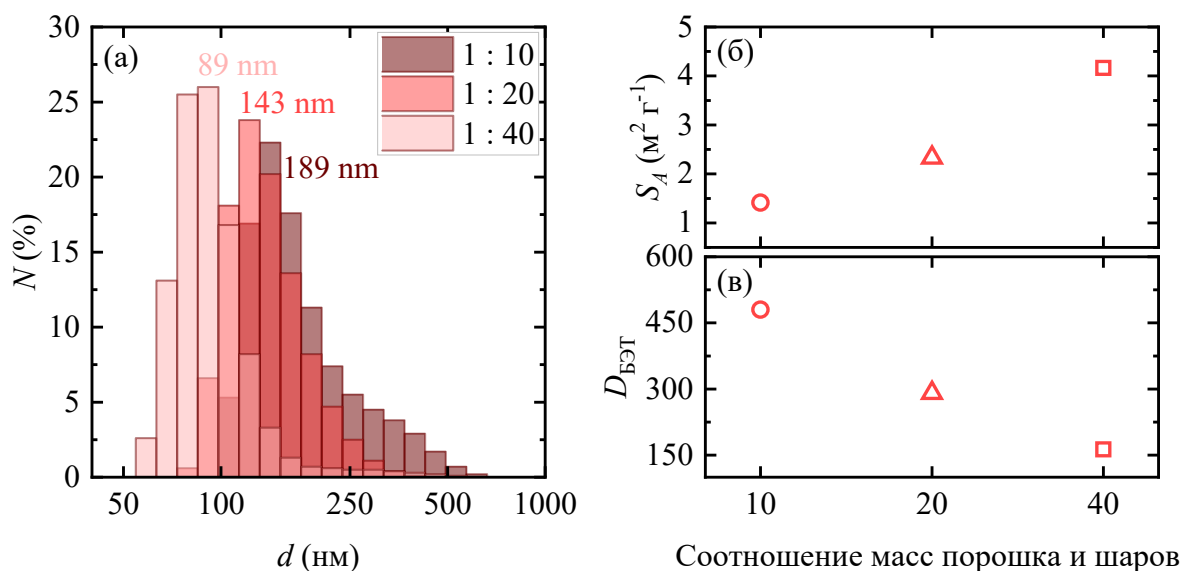


Рисунок 26 – Размеры частиц (а) распределение частиц по размерам (б, в) зависимость удельной площади поверхности и эффективного среднего размера частиц в зависимости от соотношения масс порошка и размольных тел

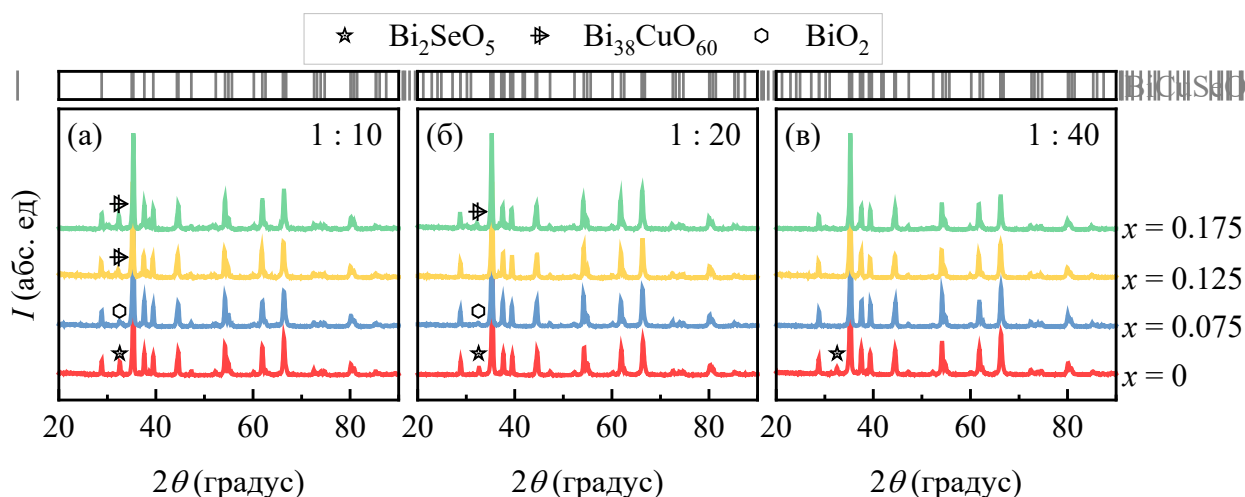


Рисунок 27 – Дифрактограммы образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$  ( $x = 0, 0.075, 0.125$  и  $0.175$ ) после ИПС, размолотых в соотношениях масс порошка и размольных тел (а) 1:10, (б) 1:20 и (в) 1:40

Уменьшение параметров решётки в сравнении с результатами для порошков после ВЭР предположительно обусловлено релаксацией при ИПС. Тем не менее, тенденция к росту  $a$  и  $c$  сохраняется как для концентрационной зависимости, так и для зависимости от соотношения масс порошка и размольных тел (рисунок 28). Увеличение размеров ОКР с ростом  $x$  может быть связано с изменением таких кинетических параметров как температура кристаллизации. Замещение барием приводит к изменению структуры материала и формированию дополнительных дефектов, что может снизить энергию активации для кристаллизации.

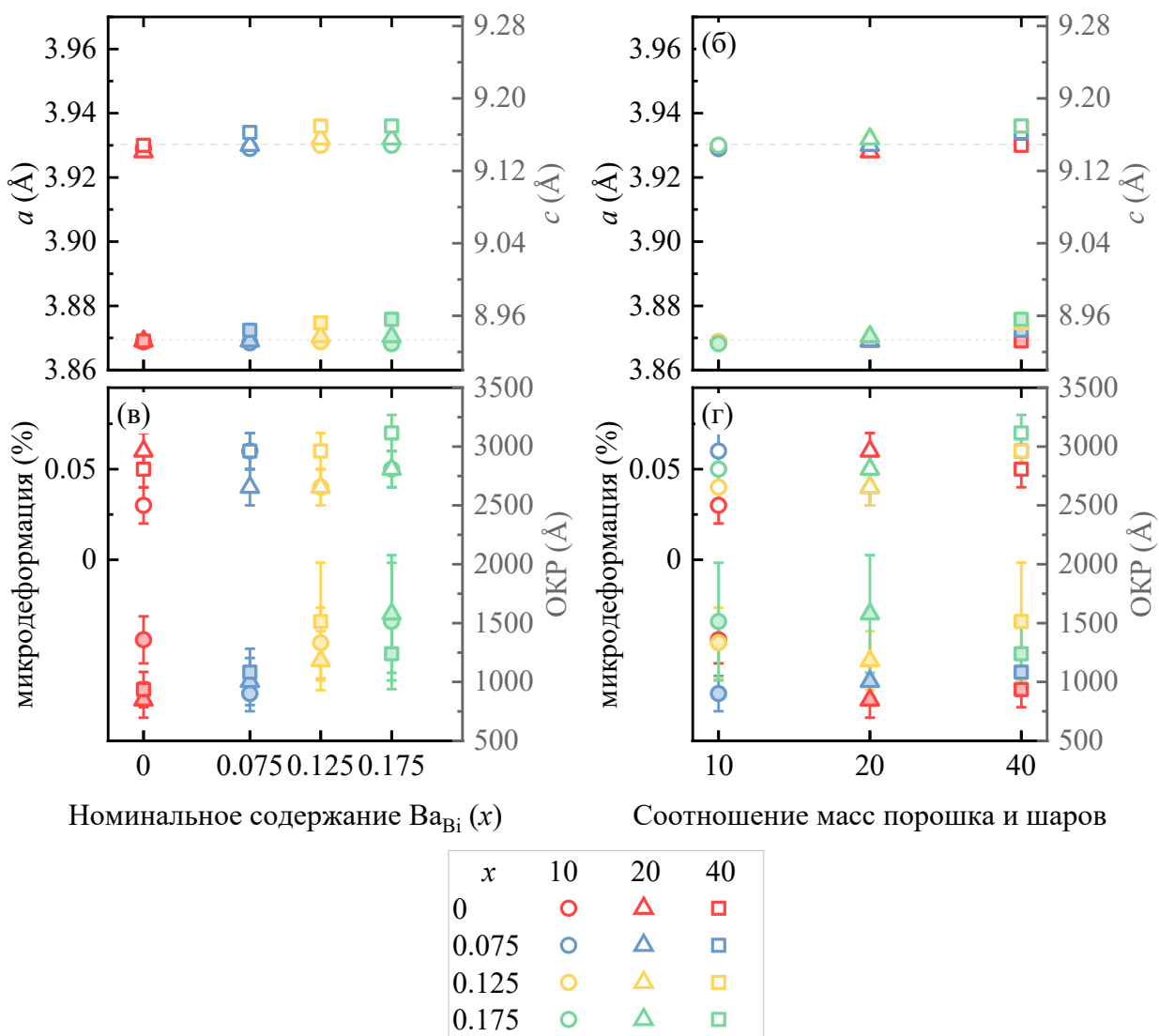


Рисунок 28 – Параметры решётки  $a$  и  $c$  порошковых образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{V}_x\text{CuSeO}$  ( $x = 0, 0.075, 0.125$  и  $0.175$ ) после ИПС в зависимости от (а) номинальной концентрации и (б) соотношения масс порошка и размольных тел, параметры микродеформации и размеры ОКР в зависимости от (в) номинальной концентрации и (г) соотношения масс порошка и размольных тел

Микроструктура оксиселенидов сильно зависит от способа синтеза, а метод ВЭР, предполагает получение мелкодисперсных порошков. Влияние изменения соотношения масс порошка и размольных тел во время ВЭР наиболее отчётливо заметно на нелегированных образцах (рисунок 29). Увеличение количества размольных тел способствует уменьшению среднего количества агломератов и размеров зёрен с 3 мкм до 50 нм. Аналогичная зависимость наблюдается и для легированных составов.

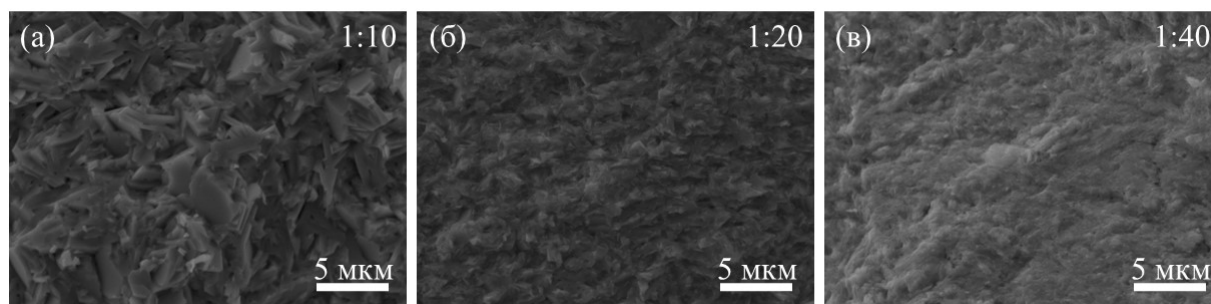


Рисунок 29 – СЭМ-микрофотография поперечного сечения излома образца  $\text{BiCuSeO}$ , полученного при соотношении масс порошка и размольных тел (а) 1:10, (б) 1:20 и (в) 1:40

Для всех образцов значения коэффициента Зеебека положительны во всем диапазоне температур, что соответствует  $p$ -типу проводимости. При этом абсолютные значения находятся в интервале от 50 до  $300 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$  (рисунок 30а) [178]. Увеличение концентрации  $\text{Ва}_{\text{Bi}}$  и соотношения масс порошка и шаров приводит к снижению  $\alpha$  при 773 К, за счёт повышения концентрации носителей заряда (рисунок 30а). Тем не менее, для легированных составов полученные данные немного выше чем в литературе [5,214,281–283], что может быть вызвано меньшим размером зерна в результате использования ВЭР в качестве метода синтеза. Границы зёрен действуют как потенциальные барьеры для носителей заряда, которые могут эффективно отфильтровывать носители низкой энергии. Эффект фильтрации энергии может повысить коэффициент Зеебека за счёт увеличения асимметрии функции распределения носителей заряда. Имея обратную температурную зависимость,  $\sigma$  для всех составов постепенно уменьшается с повышением температуры, демонстрируя металлический характер проводимости, как и ожидалось для сильнолегированных полупроводников [272] (рисунок 30б). Причём, важно отметить, что нелегированные образцы имеют аналогичный характер электропроводности, что говорит о высокой концентрации носителей заряда за счёт  $V_{\text{Cu}}$ , образовавшихся во время механического размола. Увеличение концентрации  $\text{Ва}_{\text{Bi}}$  и соотношения масс порошка и шаров закономерно приводит к увеличению  $\sigma$ , но абсолютные показатели проводимости как для  $\text{BiCuSeO}$ , так и для Ва-легированных образцов ниже, чем для составов, полученных методом ТФС в литературных источниках [5,214,281,282]. Что предположительно связано с тем, что использование ВЭР приводит образованию большого числа дополнительных центров рассеяния, таких как границы зёрен, дислокации, точечные дефекты, механические напряжения.

Сравнивая полученные данные с  $\text{BiCuSeO}$ , синтезированным методом ТФС [194] образцы, полученные методом ВЭР, демонстрируют более высокие термоэлектрические показатели, как за счёт способствования образованию медных вакансий механическим размолем, так и за счёт введения легирующего элемента, вносящего в систему новые

носители заряда. Несмотря на то, что Рb-легированные образцы, полученные методом ТФС, имеют более высокие термоэлектрические показатели, общий эффект замещения висмута барием во многом приводит к аналогичным результатам. Например, для Рb-легированных образцов с концентрацией  $x = 0.08$  проводимость достигает  $\sim 450 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , а коэффициент Зеебека составляет  $\sim 100 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$  при 300 К, тогда как для Ва-легированных  $x = 0.075$   $\sigma \sim 130 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  и  $\alpha \sim 180 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$  при той же температуре. Из таких показателей, на основании формулы Писаренко (2) [278], можно предположить, что замещение Ва вносит меньше носителей заряда, повышая при этом подвижность [258]:

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m_d^* \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (2)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,

$m^*$  – эффективная масса плотности состояний,

$h$  – постоянная Планка,

$n$  – концентрация носителей,

$e$  – заряд электрона.

Также увеличение соотношения масс порошка и шаров и легирование приводит к общему увеличению фактора мощности ( $\alpha^2\sigma$ ), причём пик  $\alpha^2\sigma$ , соответствующий оптимальной температуре использования материала приходится на комнатную температуру (рисунок 30в) [178]. Для всех составов наибольший фактор мощности был получен в образцах, синтезированных при соотношении 1 : 40, за счёт оптимального баланса между  $V_{Cu}$  и малым размером зерна. При этом также важно отметить, что нелегированные образцы полученные методом ВЭР достигают значений фактора мощности порядка  $3.2 \text{ мкВ см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  при 773 К, что более чем в 1.5 раза выше чем для того же состава полученного ТФС (рисунок 30е) [178].

По результатам измерений теплофизических свойств изготовленных образцов было обнаружено, что легирование барием приводит к увеличению общей теплопроводности за счёт роста электронной составляющей, повышение которой обусловлено изменением концентрации носителей заряда (рисунок 31а,б). Увеличение же соотношения масс порошка и шаров незначительно снижает абсолютные показатели решёточной составляющей теплопроводности за счёт повышения дефектности в структуре, которая приводит к более интенсивному рассеянию фононов (рисунок 31в,г) [178]. Сравнивая полученные данные с нелегированным образцом, полученным методом ТФС, также можно предположить, что меньший размер зерна вносит значительный вклад в снижение

теплопроводности из-за рассеяния на границах зёрен. Как уже было отмечено ранее, длина свободного пробега фононов в оксиселенидах уже предельно низка и, как показывают результаты исследований Рв- и Ва-легированных образцов привнесение вакансий даёт лишь незначительный эффект.

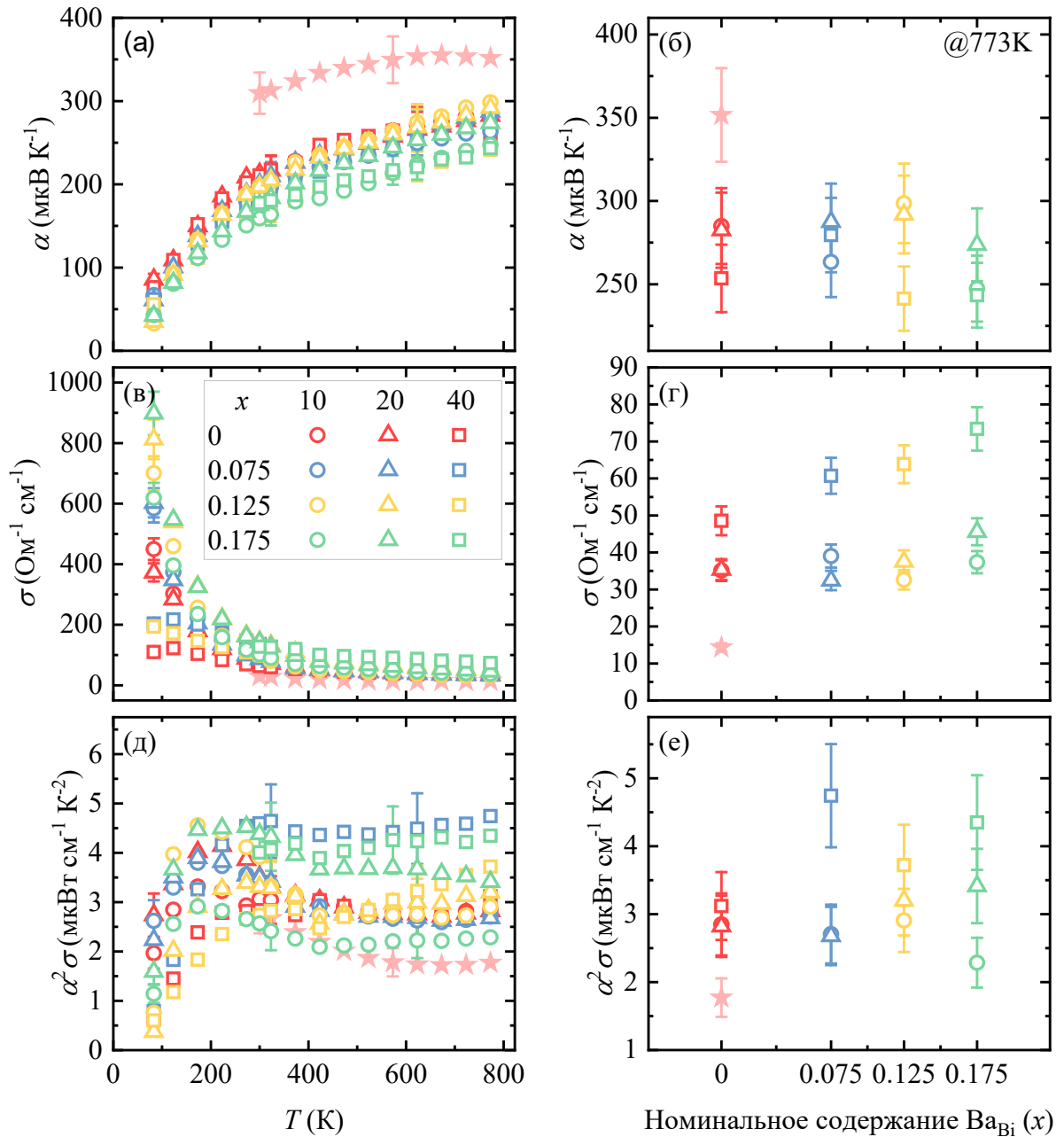


Рисунок 30 – Температурные и концентрационные зависимости (а,б) коэффициента Зеебека, (в,г) удельной электропроводности, (д,е) фактора мощности оксиселенидов  $\text{Bi}_{1-x}\text{VaxCuSeO}$  ( $x = 0, 0.075, 0.125$  и  $0.175$ )

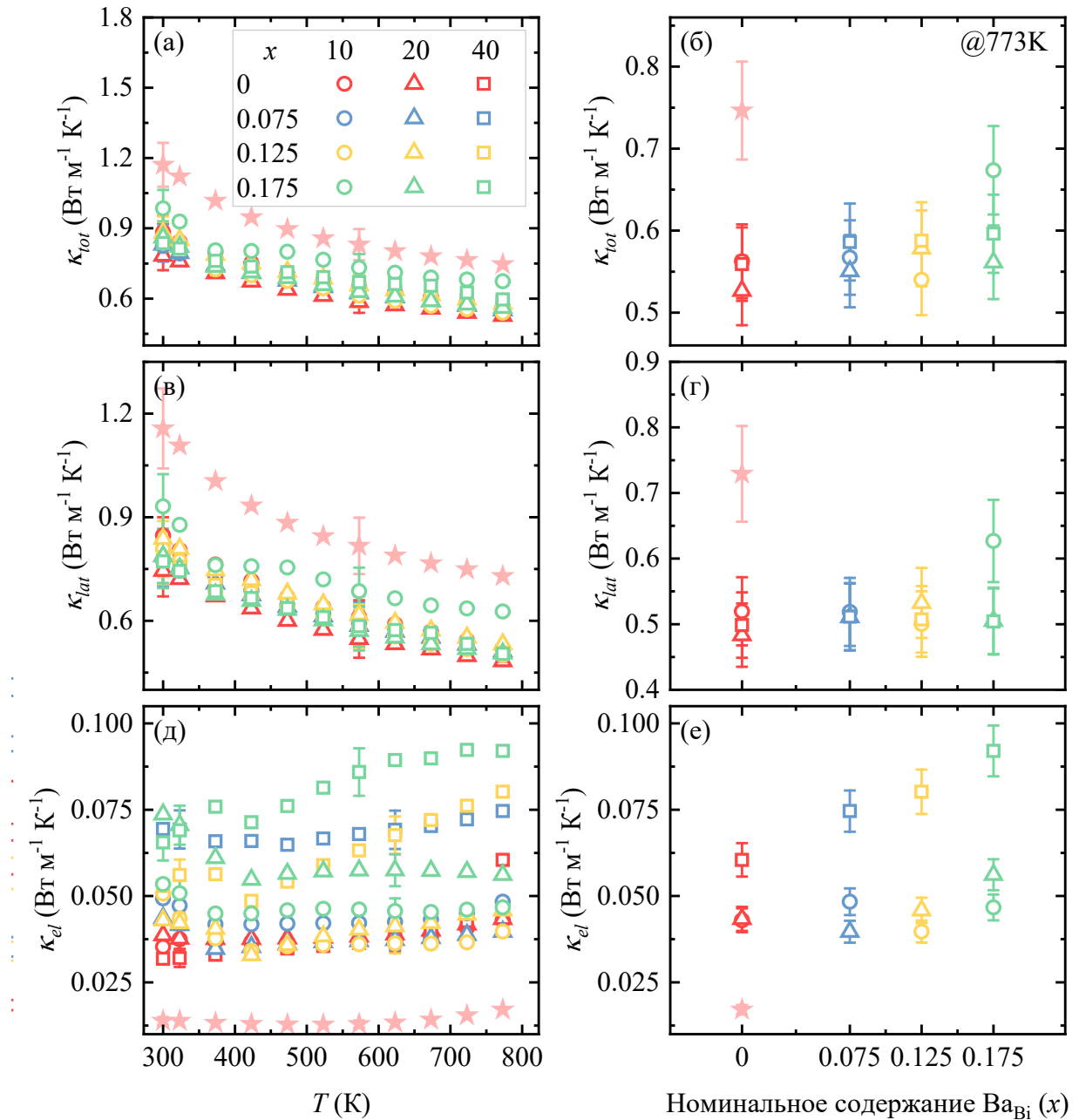


Рисунок 31 – Температурная и концентрационная зависимости (а,б) общей теплопроводности, (в,г) решёточной теплопроводности и (д,е) электронной теплопроводности оксиселенидов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Va}_x\text{CuSeO}$  ( $x = 0, 0.075, 0.125$  и  $0.175$ )

В соответствии с вышеописанными явлениями, вызванными различным содержанием замещающего висмут элемента и соотношениями масс порошка и размольных тел,  $zT$  растёт с увеличением  $\text{Va}_{\text{Bi}}$  и соотношения (рисунок 32в). Таким образом удалось достичь значения  $zT$  для нелегированного образца, размолотого в соотношении 1:40  $\sim 0.43$ , что более чем в 2 раза выше, чем для образца, синтезированного методом ТФС. Наибольшее же значение  $zT$  составляющее 0.63 было получено для состава  $\text{Bi}_{0.925}\text{Va}_{0.075}\text{CuSeO}$  [178]. Также как и в случае Pb-легированных составов, полученных с использованием промежуточного размола, отмечается лишь незначительное повышение

подвижности по сравнению с образцами ТФС, что можно объяснить высокой интенсивностью рассеяния носителей заряда на точечных дефектах и границах зёрен. При этом для нелегированного образца удалось добиться более заметного увеличения параметра  $\mu_w/\kappa_{lat}$  вследствие понижения теплопроводности за счёт малого размера зерна. Тем не менее, важно отметить, что хотя и достигнутые значения  $zT$  немного ниже литературных данных (от 0.6 до 0.8 при 773 К [5]) термоэлектрическая добротность не является единственным значимым параметром, в контексте промышленных масштабов.

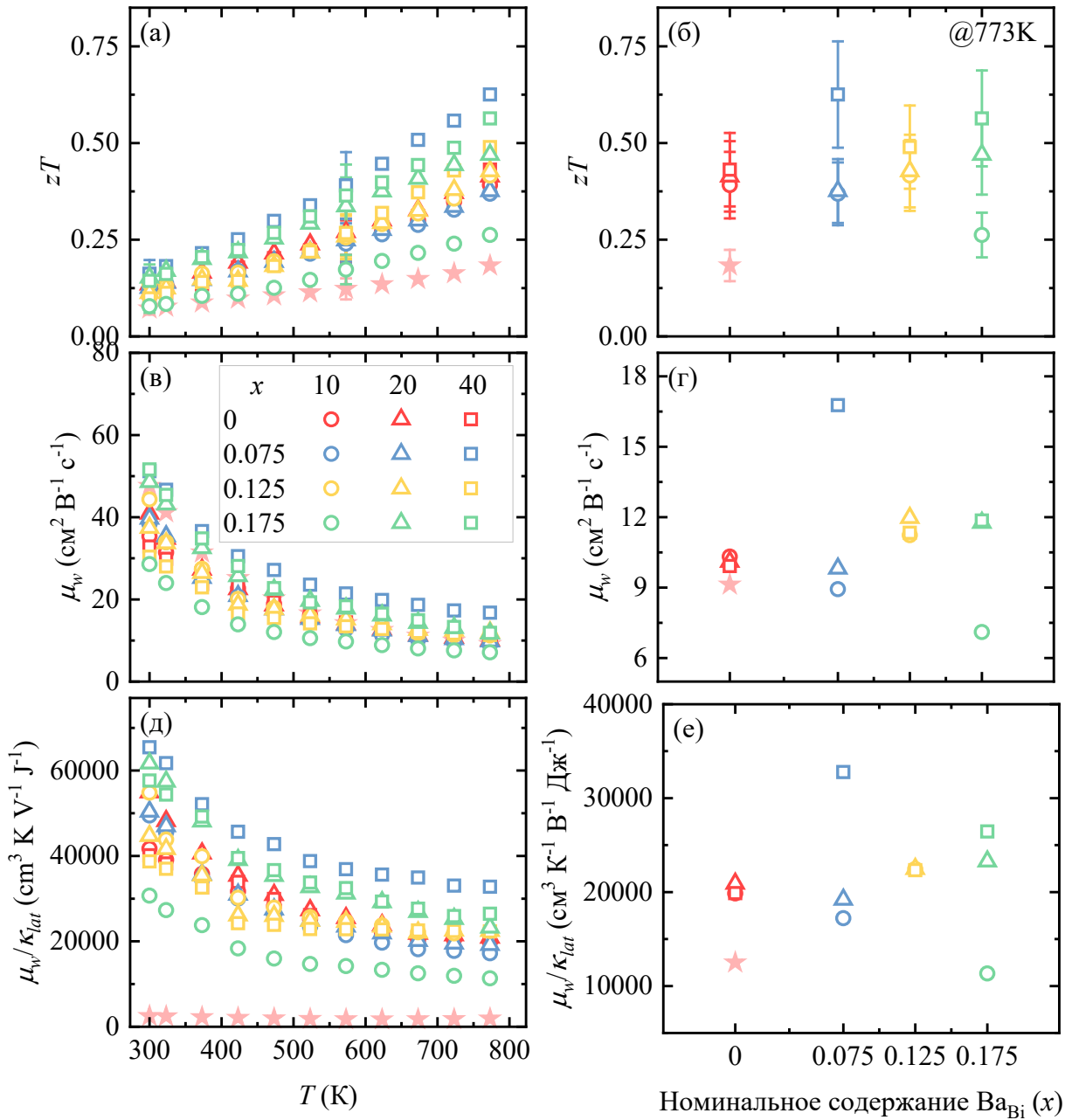


Рисунок 32 – Температурные и концентрационные зависимости образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{VaxCuSeO}$  ( $x = 0, 0.02, 0.06$  и  $0.08$ ) (а,б) термоэлектрической добротности, (в,г) взвешенной подвижности и (д,е) отношения  $\mu_w/\kappa_{lat}$

Таким образом, в данной работе был использован простой масштабируемый метод, позволяющий сократить время синтеза до 25 минут, тогда как традиционный метод ТФС в среднем занимает от 40 до 70 часов [151].

#### 4.2 Влияние содержания селена на структуру и свойства *n*-типа, полученного механохимическим синтезом

На рисунке 33 представлены дифрактограммы оксиселенидов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, 0.05$  и  $-0.05$ ) полученных методом ВЭР. Было обнаружено, что после ВЭР для всех образцов прошла полная реакция образования фазы оксиселенида  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ . Предварительно по ширине основных пиков уже можно сказать, что порошки, полученные методом ВЭР, обладают гораздо меньшим размером частиц, чем порошки изготовленных методом 2ТФС+МР.

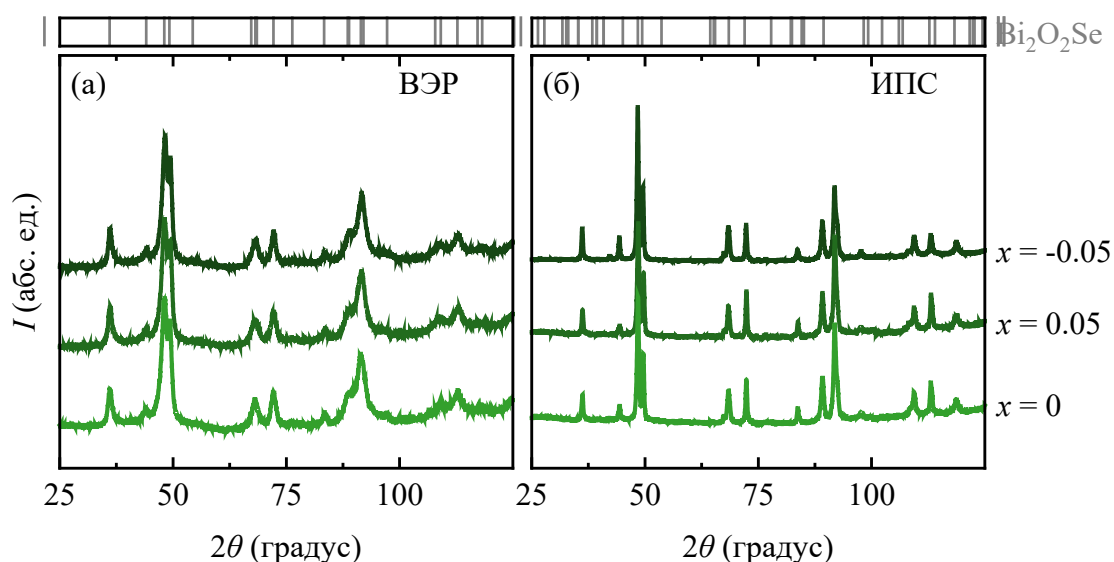


Рисунок 33 – Дифрактограммы образцов состава  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, 0.05$  и  $-0.05$ ) после (а) ВЭР, (б) ИПС, полученных методом ВЭР

Использование ВЭР в качестве метода синтеза закономерно приводит к образованию однородной микроструктурой, состоящей из мелких зёрен, а также к увеличенной площади поверхности и высокой плотностью границ зёрен, что может существенно влиять на их термоэлектрические характеристики (рисунок 34).

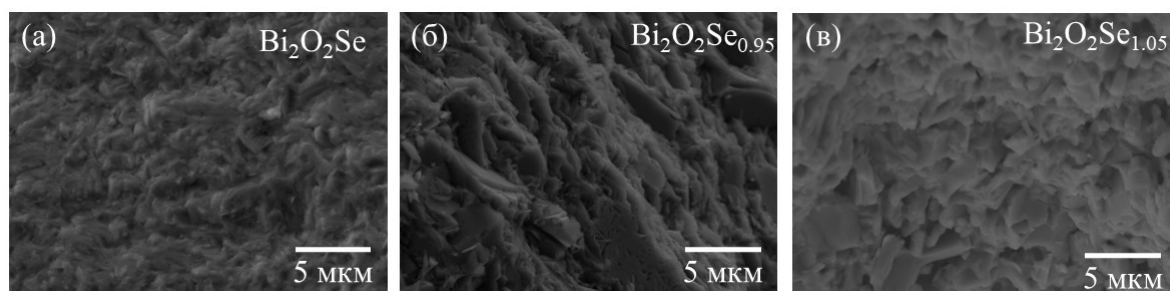


Рисунок 34 – СЭМ-микрофотографии сечения излома образцов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, 0.05$  и  $-0.05$ ), полученных методом ВЭР

Аналогично образцам, синтезированным по маршруту 2ТФС+МР все образцы демонстрируют полупроводниковый характер температурной зависимости электропроводности. Измерения проводимости всех образцов в параллельном и перпендикулярном направлении относительно оси прессования ИПС также подтверждают наличие анизотропии. Но важно отметить снижение эффекта анизотропии, который для данной серии образцов для разных направлений в среднем отличаются на 7 %. Также наибольшее абсолютное значение  $\sigma$  для диапазона температур от 300 К до 800 К достигается для образца, обеднённого селеном  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$ , что предположительно связано с повышенной концентрацией носителей заряда (рисунок 35а). При этом самые низкие показатели проводимости наблюдаются у образца с избытком селена  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1.05}$ , такой эффект можно объяснить наличием большего числа дефектов, представляющих собой дополнительные центры рассеяния носителей заряда.

Коэффициент Зеебека для всех образцов отрицателен, что подтверждает *n*-тип проводимости в полученных образцах (рисунок 35б). Тем не менее наблюдается более ощутимый эффект анизотропии. Образец  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$  демонстрирует наименьшее абсолютное значение  $\alpha$ , что в соответствии с выражением Писаренко [278] может быть связано с большей концентрацией носителей заряда. Характер и абсолютные значения  $\alpha$  для  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1.05}$  соответствуют данным для электропроводности, подтверждая предположение о влиянии вносимых избытком селена дефектов.

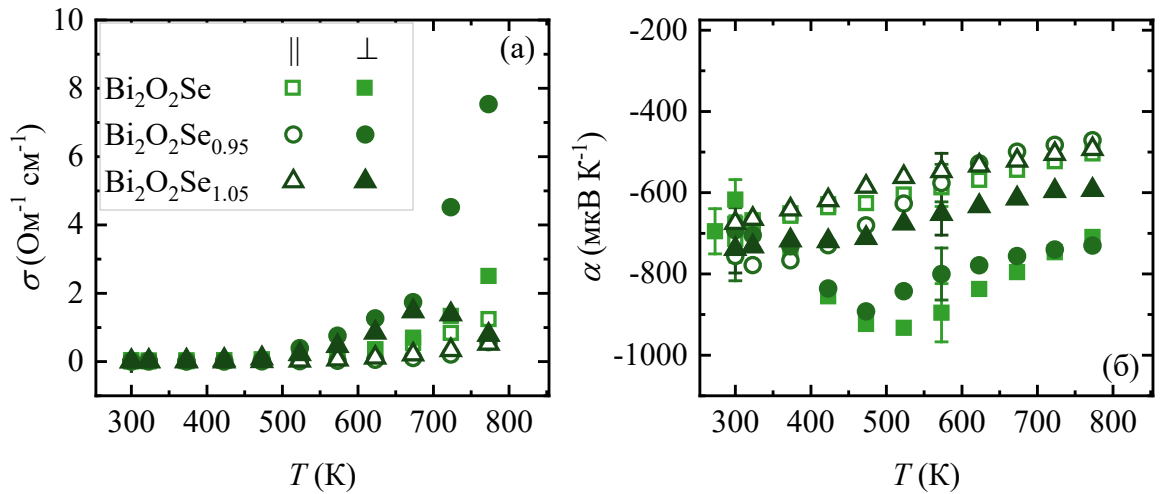


Рисунок 35 – Температурные зависимости (а) удельной электропроводности, (б) коэффициента Зеебека образцов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, -0.05, 0.05$ ), полученных методом ВЭР

Введение  $V_{\text{Se}}$  позволило увеличить фактор мощности до  $4 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  при 773 К. Суммарный эффект анизотропии свойств также значительно отразился на показателях  $\alpha^2\sigma$ . Аналогично предыдущим эксперимента наибольшими значениями взвешенной подвижности обладает образце обеднённый Se.

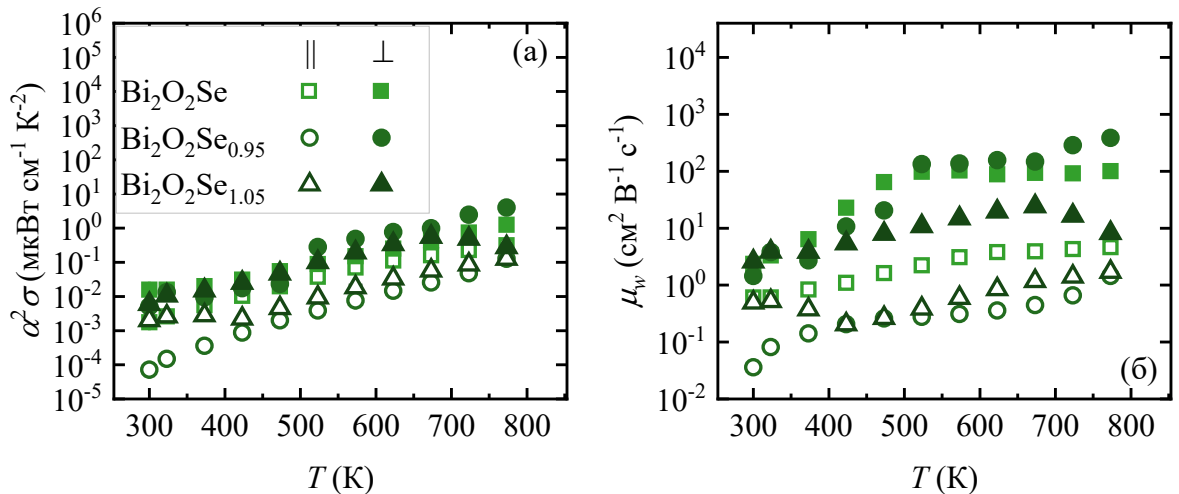


Рисунок 36 – Температурные зависимости (а) фактора мощности (б) взвешенной подвижности образцов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, -0.05, 0.05$ ), полученных методом ВЭР

Умеренное увеличение  $\kappa$   $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$  можно объяснить увеличением  $\kappa_{\text{el}}$  (рисунок 20в). Судя по наклону решёточной теплопроводности (рисунок 20г), кажется, что доминирующим механизмом рассеяния фононов является рассеяние на точечных дефектах. Между тем, наблюдаемая несколько более низкая теплопроводность по сравнению с ранее опубликованными результатами, предположительно, связана с меньшим размером зерна полученных образцов [279].

Таким образом, за счёт оптимизации тепло и электротранспортных свойств с помощью варьирования количества селена удалось повысить  $zT$  материала до 0.34, что в почти 3 раза больше значений для образца с нормальным содержанием селена. Так было обнаружено, что при измерении образцов в перпендикулярном направлении относительно оси прессования, материал демонстрирует лучшие транспортные свойства. Такой эффект может быть связан с различным рассеянием фононов за счёт наличия разного числа границ зёрен.

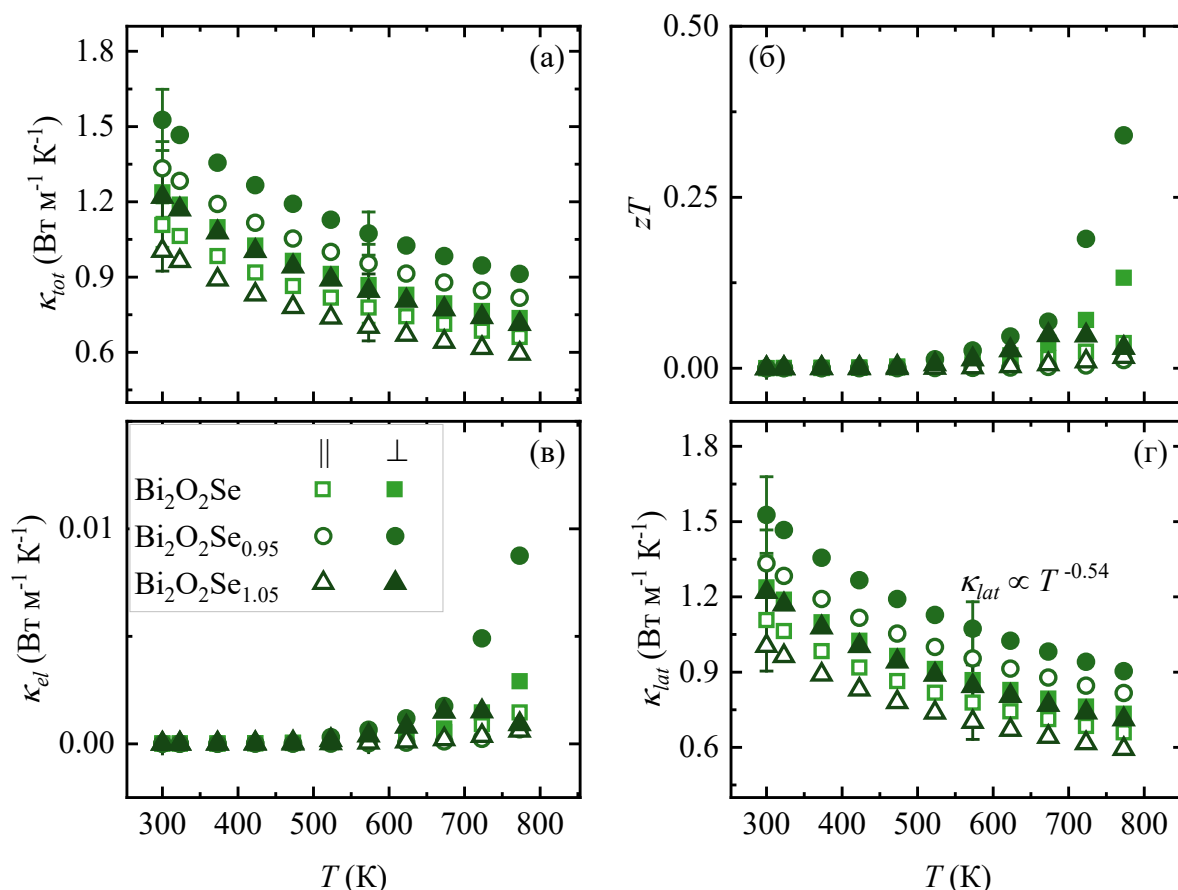


Рисунок 37 – Температурные зависимости (а) общей теплопроводности (б) термоэлектрической добротности, (в) электронной теплопроводности, (г) решёточной теплопроводности образцов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, -0.05, 0.05$ ), полученных методом 2ТФС+МР

#### Заключение к главе 4

Исследование механохимического синтеза как альтернативного метода получения оксиселенидов  $p$ - и  $n$ -типа проводимости позволило установить данные о связи между параметрами обработки, микроструктурой и термоэлектрическими свойствами, а также продемонстрировать значительные преимущества этого подхода с точки зрения времени обработки и масштабируемости. Было продемонстрировано, что высокоэнергетический

размол, проводимый в планетарной шаровой мельнице с использованием мелющих тел из нержавеющей стали и временем обработки 25 минут, является быстрым и эффективным методом синтеза, благодаря которому можно получать фазово-чистые порошки оксиселенидов без длительных этапов высокотемпературного отжига. Также продемонстрировано, что соотношения массы порошка и размольных тел является ключевым параметром, определяющим энергию механической активации и, следовательно, результирующую микроструктуру и количество дефектов в синтезированных материалах.

Обнаружено, что соотношение порошка и размольных тел, составляющее 1:10 недостаточно для достижения полного фазового превращения в течение 25 минут размола, так как наряду с целевой фазой  $\text{BiCuSeO}$  остаются остаточные непрореагировавшие прекурсоры ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Se}$ ) и промежуточные фазы ( $\text{BiSe}$ ,  $\text{CuSe}$ ). Увеличение соотношения до 1:20 и 1:40 позволило достичь полного фазового образования за то же время размола, в результате чего были получены однофазные порошки. Отмечено, что замещение барием приводит к постепенному увеличению параметров решётки с увеличением концентрации легирующего элемента. Также более высокое соотношение вызывает увеличение микродеформации и уменьшение размера области когерентного рассеяния, что согласуется с образованием более высокой плотности дефектов, включая вакансии меди, при более интенсивной механической обработке. Уменьшение среднего размера частиц с увеличением соотношения масс порошка и размольных тел, позволило установить прямую корреляцию между условиями механохимической обработки и результирующей морфологией порошка, при этом размеры зёрен в спрессованных образцах варьировались от приблизительно 3 мкм при соотношении 1:10 до 50 нм при соотношении 1:40.

Увеличение концентрации бария и соотношения приводит к уменьшению коэффициента Зеебека, что согласуется с увеличением концентрации носителей заряда в результате как гетеровалентного замещения барием, так и образования вакансий меди в процессе механического размола. Важно отметить, что коэффициенты Зеебека, полученные для образцов, синтезированных механохимическим методом, были несколько выше, чем сообщалось в литературе для сопоставимых составов, что связано с эффектом энергетической фильтрации, вызванным высокой плотностью границ зёрен, где потенциальные барьеры рассеивают низкоэнергетические носители заряда. Электропроводность демонстрирует металлический характер и увеличивается как при более высоких концентрациях бария, так и при более высоких соотношениях. Такое поведение согласуется с увеличением плотности центров рассеяния, включая границы зёрен, дислокации и точечные дефекты, которые возникают в процессе

высокоэнергетического размола и, хотя они облегчают рассеяние фононов, также препятствуют переносу носителей заряда.

Легирование бариером увеличивает общую теплопроводность, главным образом за счёт усиления электронного вклада, отражающего более высокую концентрацию носителей заряда. Однако увеличение соотношения масс порошка и размольных тел приводит к умеренному снижению решёточной теплопроводности, что объясняется более интенсивным рассеянием фононов при повышенной плотности структурных дефектов, включая границы зёрен, дислокации и точечные дефекты, возникающие в процессе механохимического синтеза. Сравнение с образцами, синтезированными методом твердофазного синтеза, позволило обнаружить, что значительно меньший размер зёрен, достигнутый в результате механохимической обработки, снижает теплопроводность из-за усиленного рассеяния на границах зёрен, где средняя длина свободного пробега фононов уже низка из-за слоистой кристаллической структуры. Сочетание этих эффектов привело к значениям термоэлектрической добротности приблизительно 0.43 при 773 К для нелегированного образца, размолотого в соотношении 1:40, что более чем в два раза превышает значение, достигнутое методом твердофазного синтеза, при этом самое высокое значение  $zT$  0.63 было получено для состава  $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{CuSeO}$ . Таким образом метод механохимического синтеза предлагает значительное преимущество, заключающееся в сокращении времени обработки с 40–70 часов, типичных для твердофазных методов, до 25 минут, при сохранении сопоставимых термоэлектрических характеристик.

Для оксиселенидов *n*-типа метод механохимического синтеза был расширен до составов с контролируемой стехиометрией селена ( $x = 0, -0.05$  и  $0.05$ ) с использованием оптимального соотношения масс порошка к размольным телам – 1:20, определенного в исследованиях *p*-типа. Подтверждено, что высокоэнергетический размол приводит к полному образованию оксиселенидной фазы  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  в течение 25 минут со значительно меньшим размером зёрен по сравнению с образцами, полученными двухступенчатым твердофазным синтезом с промежуточным механическим размолотом. Синтезированные механохимически порошки обладают однородной мелкозернистой микроструктурой с большой площадью поверхности и повышенной плотностью границ зёрен. Подтверждено наличие анизотропии свойств в консолидированных образцах. Степень анизотропии составляет около 7% между параллельным и перпендикулярным направлениями измерения для этой серии, что значительно меньше показателей для образцов синтезированных методом двухступенчатого твердофазного синтеза. Это снижение анизотропии, вероятно, отражает различия в степени преимущественной ориентации зёрен, достигаемой во время искрового плазменного спекания мелкодисперсных порошков,

полученных механохимическим синтезом, и более крупных пластинчатых частиц, образующихся в результате твердофазных реакций.

Состав с дефицитом селена обладает самой высокой электропроводностью во всем температурном диапазоне, что согласуется с донорной природой вакансий селена, которые вводят дополнительные электроны в систему, и низким коэффициентом Зеебека. Фактор мощности для образца с дефицитом селена достиг приблизительно  $4 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  при 773 К, что представляет собой значительное улучшение по сравнению со стехиометрическим составом. Умеренное увеличение общей теплопроводности для состава с дефицитом селена было обусловлено увеличением электронного вклада, в то время как решёточная теплопроводность оставалась достаточно низкой и демонстрировала температурный характер, соответствующий рассеянию на точечных дефектах. При этом, уменьшение размера зёрен, достигнутое с помощью механохимического синтеза, способствовало умеренному снижению теплопроводности решётки по сравнению с литературными значениями для образцов, полученных традиционными методами. Максимальная добротность составила 0.34 при 773 К для состава с дефицитом селена, что представляет собой приблизительно трёхкратное улучшение по сравнению со стехиометрическим образцом.

Высокоэнергетический размол приводит к получению фазово-чистых материалов со значительно уменьшенными размерами зёрен, обычно порядка десятков-сотен нанометров, по сравнению с микрометровыми зёрнами, характерными для материалов, синтезированных твердофазными методами. В свою очередь, это усиливает рассеяние фононов на границах зёрен, снижая теплопроводность решётки, а также обеспечивает эффект энергетической фильтрации, который может увеличить коэффициент Зеебека. Повышение соотношения масс порошка и размольных тел, увеличивает интенсивность механическая активация и способствует образованию точечных дефектов, включая вакансии меди в  $\text{BiCuSeO}$  и вакансии селена в  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ . Хотя абсолютные значения  $zT$ , достигнутые с помощью механохимического синтеза, несколько ниже самых высоких зарегистрированных значений для этих составов, сокращение времени обработки с десятков часов до 25 минут представляет собой значительное преимущество для потенциального промышленного применения. Кроме того, отмечается простота синтеза, который может проводиться на воздухе без необходимости инертной атмосферы, и масштабируемость технологии в планетарной шаровой мельницы.

## Глава 5. Сравнительный анализ методов синтеза и их влияния на функциональные свойства

Как уже говорилось ранее, при исследовании серии 2ТФС+МР, было обнаружено, что введение вакансий селена позволяет значительно повысить электропроводность образцов оксиселенидов, что, вероятно, обусловлено индуцированием электронов в систему и, таким образом, увеличением концентрации носителей заряда [42,246]. Описанные явления при этом также заметно снижают коэффициент Зеебека (см. выражение Писаренко 2, рисунок 38а). Таким образом, для состава  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$  удалось достичь значения проводимости  $\sim 18 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , что более чем в 7 раз выше, чем образца с нормальным содержанием селена, где  $\sigma \sim 2.5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  (рисунок 38в) при 773 К. Эффект анизотропии более ярко отразился на  $\alpha$ , где разница между измерениями в двух направлениях составляет порядка 40 %. Результаты измерений для состава  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1.05}$  подтверждают предположение о том, что обогащение селеном, препятствует образованию вакансий, отвечающих за электротранспорт, так  $\sigma$  была снижена в 2.5 раза (до  $1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) в сравнении с оксиселенидом с нормальным содержанием селена.

Образцы полученные ВЭР обладают аналогичной концентрационной зависимостью (рисунок 38б,г), но все же демонстрируют более низкие показатели электропроводности и коэффициента Зеебека. Значительное понижение  $\alpha$  можно объяснить более мелким размером зерна, вызывающим эффект фильтрации заряда, за счёт более высокой плотности границ зёрен (рисунок 39). Как и в случае одноступенчатого ТФС, наибольшими показателями проводимости обладает состав с дефицитом селена  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$ . Тем не менее, важно отметить, что абсолютные значения  $\sigma$  составляют лишь  $7.5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , что почти в два раза меньше, чем для образца, полученного по маршруту 2ТФС+МР. Обогащение селеном при использовании ВЭР затрудняет электротранспорт, в результате чего проводимость достигает значения  $0.5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Такой эффект также, скорее всего, связан с более интенсивным рассеянием на границах мелких зёрен.

Увеличение размера зерна в образцах, синтезированных маршрутом 1ТФС без промежуточного механического размолла в мельнице, приводит лишь к незначительному изменению электротранспортных свойств. Повышение температуры ТФС с 873 до 1173 К увеличивает электропроводность с  $1.7$  до  $2.6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , а также незначительно повышает значения коэффициент Зеебека с  $-510$  до  $-461 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$ . Также было обнаружено, что использование аргона в процессе ТФС подавляет образование  $V_{\text{Se}}$ , что негативно сказывается на электротранспорте. Незначительное повышение проводимости в образцах,

синтезированных в вакууме, предположительно связано с повышенной концентрацией носителей заряда.

Благодаря оптимизации концентрации носителей заряда, за счёт введения вакансий селена наиболее высокие значения фактора мощности были получены для составов обеднённых селеном  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$ , причём как для серии, синтезированной двуступенчатым ТФС, так и для серии ВЭР, и составил  $7.6$  и  $4$   $\text{мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  соответственно.

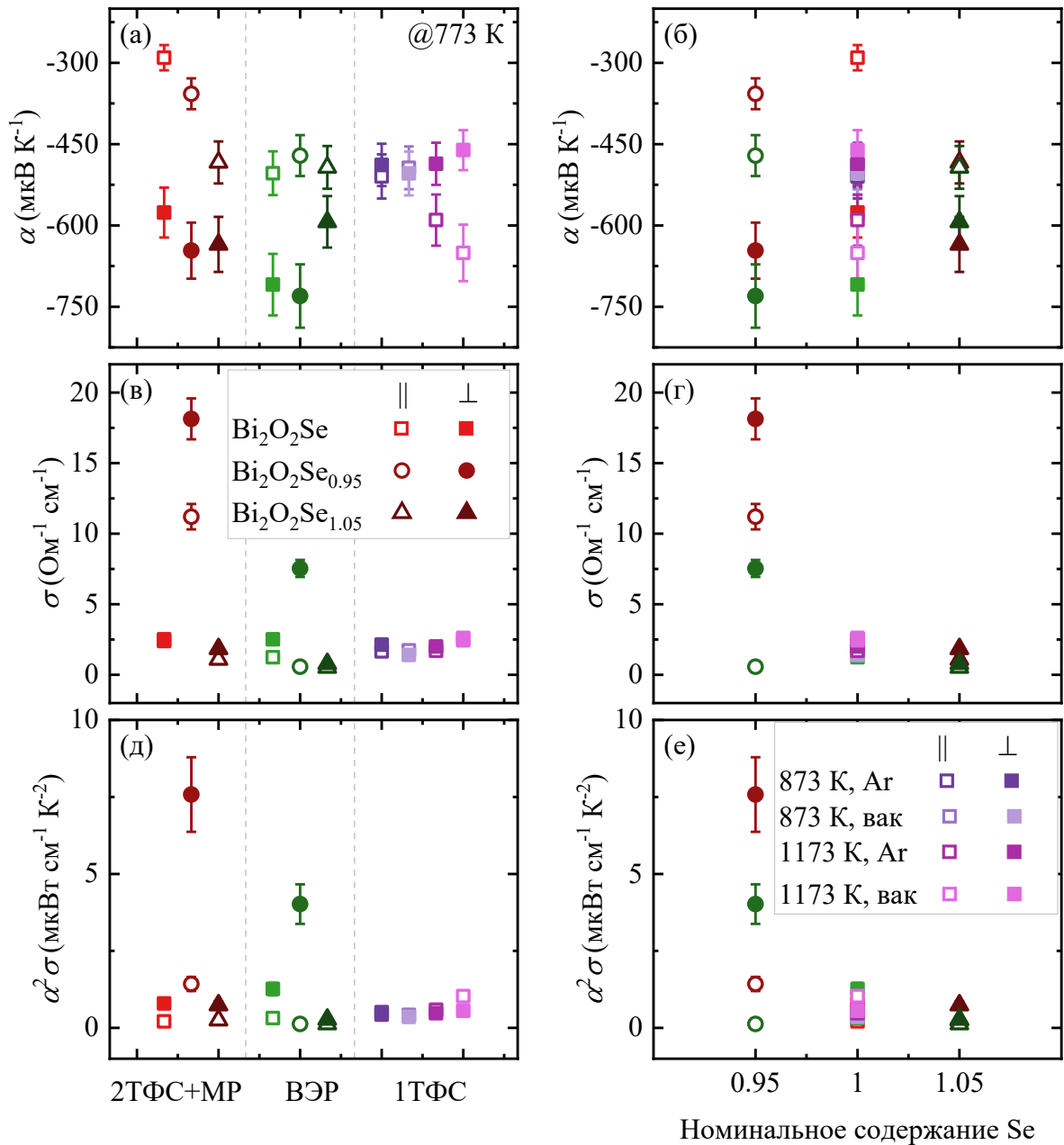


Рисунок 38 – Зависимости от метода синтеза и концентрации Se (а,б) коэффициента Зеебека, (в,г) удельной электропроводности, (д,е) фактора мощности оксиселенидов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, 0.05$  и  $-0.05$ )

Дефицит Se вызвал резкий рост концентрации носителей заряда  $n_{Hall}$  с  $\sim 2.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (для образца с нормальным содержанием селена) до  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при комнатной температуре (рисунок 40), что вызвано собственными точечными дефектами, где один дефект атома Se вводит в  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  два дополнительных электрона [246]. Избыток же селена привёл к незначительному уменьшению  $n_{Hall}$  до  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что подтверждает гипотезу о подавлении образования  $V_{Se}$ . Между тем, стоит отметить, что подвижность  $\mu_{Hall}$  закономерно понизилась в образцах с высокой концентрацией  $V_{Se}$ , так как вакансий Se представляют собой дополнительные дефекты структуры, которые могут действовать как центры рассеяния для носителей заряда, что приводит к уменьшению их подвижности. Также такой эффект может быть вызван изменением эффективной массы носителей заряда, что в свою очередь сказывается на их подвижности. Также данные исследования показывают, что двухступенчатый твердофазный синтез (ТФС) может привести к значениям концентрации носителей заряда  $n_{Hall} \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что существенно ниже значений для монокристаллических образцов  $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [252,279,284]. Это явление главным образом объясняется поликристаллической структурой, характерной для образцов, сформированных двухступенчатым ТФС. В данном контексте формирование вакансий селена минимизировано, поскольку фазовый переход происходил при относительно низких температурах, что снижает вероятность образования дефектов в структуре. При этом близкие значения концентрации носителей  $n \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , были отмечены для образцов, полученных методом одноступенчатого ТФС в атмосфере аргона, что может указывать на подавление образования вакансий Se [246,285]. С другой стороны, при использовании вакуума вместе с более высокими температурами в одноступенчатой твердофазной реакции, были достигнуты значительно более высокие значения концентрации носителей заряда, порядка  $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что, вероятно, связано с образованием вакансий Se [179].

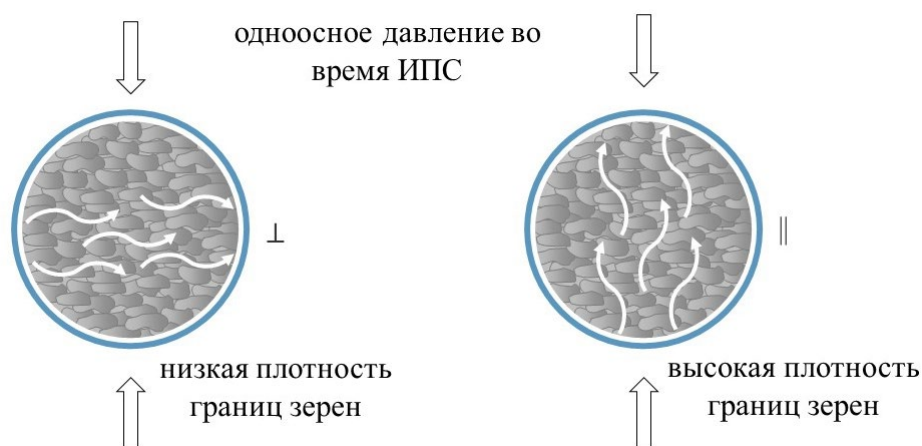


Рисунок 39 – Схематичное представление влияния преимущественного роста зёрен на транспорт в оксиселенидах

Между тем, для образцов синтезированных двуступенчатым ТФС наблюдаемая несколько более низкая теплопроводность по сравнению с ранее опубликованными результатами [252,279,282,284,286], которая, предположительно, связана с меньшим размером зерна исследованных образцов. Эта гипотеза подтверждается результатами измерения ВЭР серии, где из-за размера зерна порядка 1–2 мкм. Анализ зависимости  $\kappa(T)$  показал, что точечные дефекты являются доминирующим механизмом рассеяния фононов, о чем свидетельствует уменьшение  $\kappa$  с температурой  $\sim T^{-0.6}$  для всех образцов (рисунки 18, 37, 23).

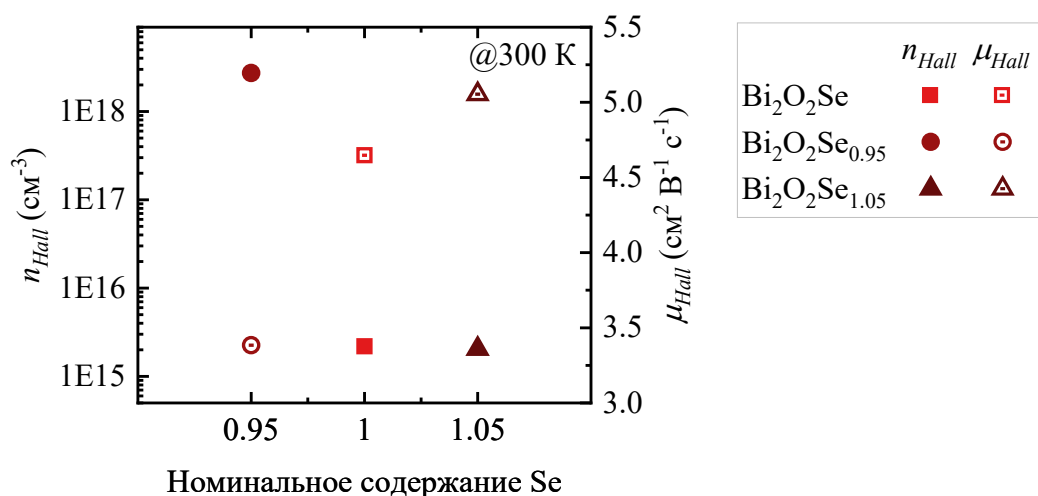


Рисунок 40 – Зависимости от номинального содержания селена концентрации носителей заряда и подвижности оксиселенидов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, 0.05$  и  $-0.05$ ), полученных методом двуступенчатого ТФС

Умеренное увеличение  $\kappa$   $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0.95}$  для серии 2ТФС+МР можно объяснить увеличением электронной составляющей теплопроводности. А увеличение  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1.05}$  можно связать с меньшим рассеянием в виду низкого числа вакансий селена, представляющих собой центры рассеяния фононов. Уменьшение размера зерна в образцах, полученных ВЭР, также позволило снизить общую теплопроводность как за счёт увеличения числа границ зёрен, так и за счёт введения дефектов в процессе механического размола. Несмотря на то, что в образцах, синтезированных одноступенчатым ТФС размеры зёрен на порядки больше, чем в образцах 2ТФС+МР, они также демонстрируют меньшую теплопроводность. Такой эффект можно объяснить наличием большого числа вакансий селена, которые вносят положительный вклад в электропроводность, при этом являясь дополнительными центрами рассеяния фононов, снижающими теплопроводность. Данное

предположение также подтверждается ранее приведённым анализом теплопроводности как степенной функции температуры.

Как и ожидалось, все образцы, измеренные в параллельном направлении, демонстрируют более низкие показатели теплопроводности, чем значения для перпендикулярного направления. По средним оценкам анизотропия свойств составила около 10–15 % при комнатной температуре.

Как уже обсуждалось выше, на соотношение отношения  $\mu_w/\kappa_{lat}$  сильно влияет метод синтеза (рисунок 41в,г). Наибольшие значения  $\mu_w/\kappa_{lat}$  достигаются для образцов, синтезированных методом двуступенчатого ТФС и ВЭР, что обусловлено повышенным рассеяния фононов, вызванным значительно уменьшенным размером зерна, введёнными дефектами. Таким образом, вышеупомянутые результаты подчёркивают важность микроструктуры (зёрен размер и форма, дефекты и т. д.) в термоэлектрических характеристиках оксиселенидов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, 0.05$  и  $-0.05$ ).

Сочетание электрических и теплотранспортных свойств позволяет оценить добротность  $zT$  в зависимости от температуры оксиселенидов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, 0.05$  и  $-0.05$ ). Исходный образец  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , синтезированный одноступенчатым ТФС, имеет значение, близкое к тем, о которых недавно сообщали [284] и немного ниже, чем у [252]. Однако образец с низким содержанием Se демонстрирует несколько более высокие значения  $zT$  во всем исследованном диапазоне температур, что ожидаемо из-за более высокой концентрации носителей заряда, увеличенной введением вакансии Se и составляет 0.6. Аналогичная картина также наблюдается и для серии ВЭР, где также самое высокое значение было получено для образца с дефицитом селена и составило 0.34. Использование одноступенчатого ТФС, все же привело к незначительному увеличению  $zT$  для образцов с нормальным содержанием селена, в основном за счёт укрупнения зёрен за счёт более высоких температур, а также образованию вакансий селена, которым способствовало испарение в вакууме во время ТФС.

Для всех методов получения эффект анизотропии наиболее заметен в образцах с высокой концентрацией  $V_{\text{Se}}$ , достигаемой за счёт введения недостатка селена, использования ВЭР и повышенных температур ТФС. Наиболее оптимальными электротранспортными характеристиками обладают образцы, измерение которых проводилось в перпендикулярном направлении относительно оси прессования во время ИПС, так как в этом случае рассеяния происходит в меньшей степени из-за более низкой плотности границ зёрен (рисунок 41).

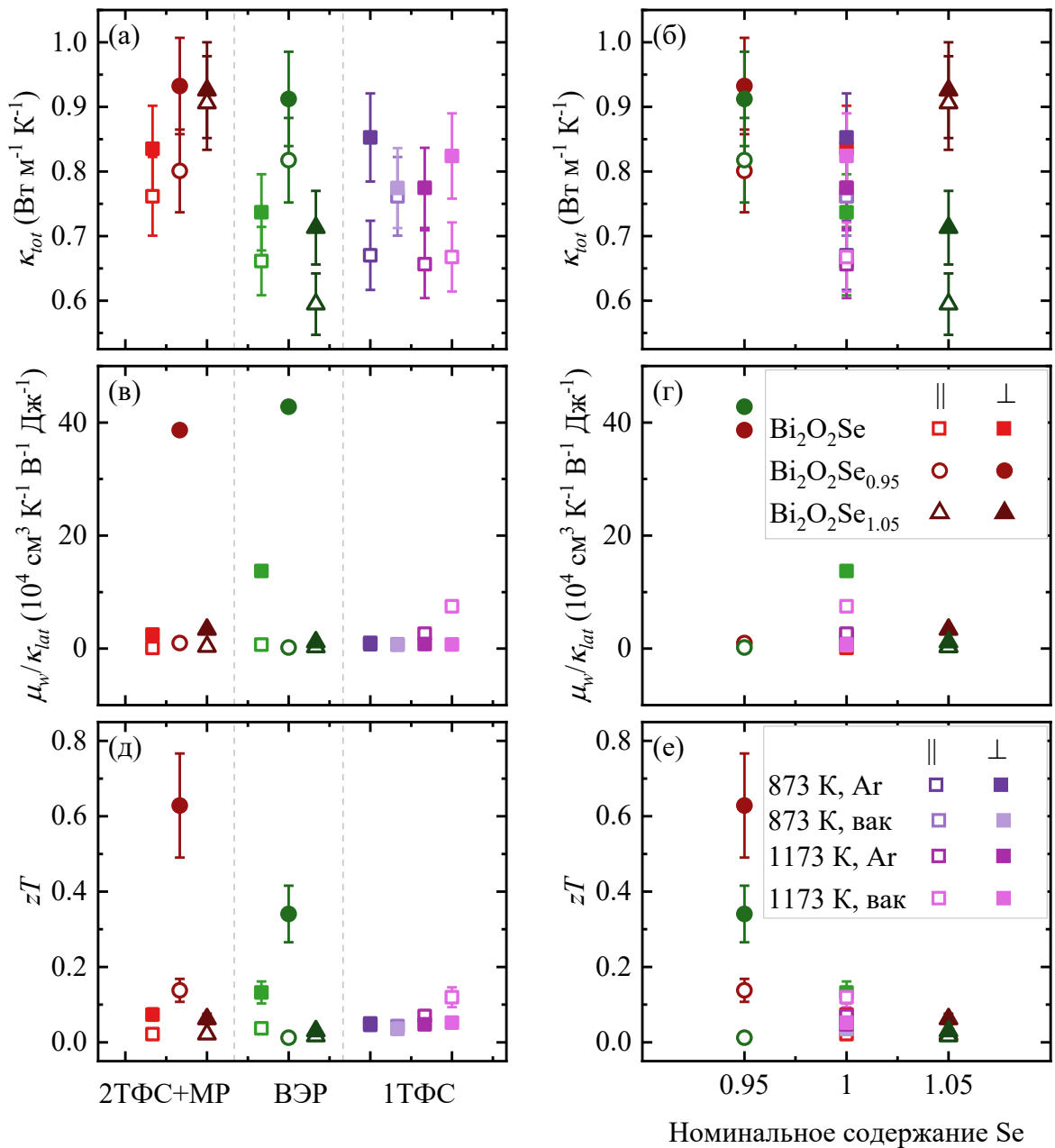


Рисунок 41 – Зависимости от метода синтеза и концентрации Se (а,б) общей теплопроводности, (в,г) отношения  $\mu_w/\kappa_{lat}$ , (д,е) термоэлектрической добротности оксиселенидов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0, 0.05$  и  $-0.05$ )

### Закключение к главе 5

Представленный в этой главе сравнительный анализ методов синтеза обеспечил основу для понимания взаимосвязи между путём синтеза, микроструктурой, дефектами и термоэлектрическими свойствами в оксиселенидах *n*-типа. Проведена оценка параметров образцов, полученных тремя различными маршрутами синтеза: двухступенчатым твердофазным синтезом с промежуточным механическим размолотом, механохимическим

синтезом путём высокоэнергетического размола и одноступенчатым твердофазным синтезом.

Метод двуступенчатого твердофазного синтеза с промежуточным механическим размолом позволил получить образцы с самой высокой электропроводностью среди трех методов для состава с дефицитом селена, достигающей приблизительно  $18 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $773 \text{ K}$ , что более чем в семь раз выше, чем у стехиометрического аналога. Это улучшение напрямую коррелирует с увеличением концентрации носителей заряда, измеренным методом анализа эффекта Холла, где дефицит селена увеличил концентрацию с  $2.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  до  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что согласуется с донорной природой вакансий селена. Выраженная анизотропия, наблюдаемая в этих образцах, с различиями до 40 % в коэффициенте Зеебека между направлениями измерения, отражает наличие кристаллографической текстуры. Метод высокоэнергетического размола, позволил получить образцы с меньшей абсолютной электропроводностью (приблизительно  $7.5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  для состава с дефицитом селена при  $773 \text{ K}$ ), но при этом, продемонстрировал сниженную анизотропию, составляющую 7 %, что указывает на более изотропную морфологию зёрен, которая может быть полезна для применения в устройствах, требующих стабильных свойств в нескольких ориентациях. При использовании метода одноступенчатого твердофазного синтеза вакуумные условия и более высокие температуры ( $1173 \text{ K}$ ) способствовали испарению селена и, следовательно, образованию вакансий. Однако значительно больший размер зёрен, полученный этим методом, приводил к более высокой теплопроводности решётки и более ограниченным термоэлектрическим характеристикам, с максимальными значениями  $zT$  0.12.

Для всех методов синтеза температурная зависимость теплопроводности решётки соответствовала механизму рассеяние на точечных дефектах, при этом вакансии селена действуют как дополнительные эффективные центры рассеяния, которые снижают теплопроводность. Отношение взвешенной подвижности к решёточной теплопроводности достигло самых высоких значений для образцов, синтезированных методами двуступенчатого твердофазного синтеза с промежуточным механическим размолом и высокоэнергетического размола, что подчёркивает роль размеров зёрен и инженерии дефектов в достижении оптимальных термоэлектрических характеристик. В дополнение, это подтверждается снижением степени анизотропии свойств для механохимически синтезированных образцов, где различия между параллельным и перпендикулярным направлениями измерения в среднем составляли всего около 7 %, что свидетельствует о более равномерной морфологии зёрен и уменьшение степени преимущественной ориентации после спекания.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в результате диссертационного исследования установлена связь между микроструктурой и транспортными свойствами  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$   $n$ -типа проводимости, с учётом влияния дефектов, таких как вакансии Se, на концентрацию и подвижность электронов, а также на структурные и транспортные свойства материала. Также установлено влияние термодинамических условий синтеза на транспортные свойства оксиселенидов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$   $n$ -типа проводимости. Кроме того, проведена оптимизация и отработка параметров получения оксиселенидов как  $p$ -, так и  $n$ -типа проводимости. Также установлены закономерности и связи между гетеровалентным замещением висмута и термоэлектрическими свойствами  $\text{BiCuSeO}$   $p$ -типа проводимости, включая определение влияния микроструктуры на эти свойства.

1. Систематическое исследование оксиселенидов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$  ( $x = 0; 0.02; 0.06$  и  $0.08$ )  $p$ -типа проводимости, полученных методом твердофазного синтеза с промежуточным механическим размолем, позволило определить корреляции между размером зерна, гетеровалентным замещением висмута и термоэлектрическими характеристиками. Показано, что уменьшение размера зерна снижает теплопроводность за счёт усиления рассеяния фононов, при этом фактор мощности сохраняет практически постоянные значения. Подтверждено, что микроструктурные характеристики и связанная с ними теплопроводность решётки являются доминирующими факторами, влияющими на термоэлектрическую добротность. Таким образом, одновременно оптимизируя количество границ зёрен и концентрацию носителей заряда, было достигнуто четырёхкратное увеличение значений  $zT$  (порядка 0.75 при 773 К) по сравнению с нелегированным составом.

2. В процессе механохимического синтеза оксиселенидов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$  ( $x = 0; 0.075; 0.125$  и  $0.175$ ) было обнаружено, что увеличение соотношения масс порошка к массе размольных тел эффективно снижает конечные размеры зерна в образцах, консолидированных методом искрового плазменного спекания. Это микроструктурное изменение имеет два дополнительных эффекта: (i) снижение теплопроводности решётки из-за увеличенного фононного граничного рассеяния и (ii) повышение электропроводности из-за вакансий меди, возникающих в процессе механического размола, которые генерируют дополнительные носители заряда. Метод высокоэнергетического размола позволяет производить оптимально легированные бариум оксиселениды  $\text{BiCuSeO}$  с термоэлектрическими характеристиками, сопоставимыми с теми же составами полученными другими традиционными способами.

3. Детальное исследование параметров синтеза, среди которых выделены температура, атмосфера, а также содержание селена, позволило оценить их влияние на структурные и термоэлектрические свойства оксиселенидов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$   $n$ -типа проводимости. Было обнаружено, что концентрация носителей заряда напрямую коррелирует с плотностью вакансий селена, что позволяет увеличить электропроводность на несколько порядков из-за контролируемого дефицита селена. Такой подход дал максимальное значение  $zT$  0.6, что представляет собой шестикратное улучшение по сравнению с ранее опубликованными в литературе значениями для нелегированного  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ . Кроме того, температура твердофазной реакции была определена как ключевой параметр для управления подвижностью носителей заряда, которая в первую очередь контролируется явлениями рассеяния на границах зёрен.

4. Был разработан и оптимизирован метод механохимического синтеза для оксиселенидов на основе висмута как  $p$ -, так и  $n$ -типа, который обеспечивает производство фазово-чистого порошка за 25 минут, что на порядки меньше по сравнению с традиционными методами. Было впервые продемонстрировано, что состав  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , полученный быстрым методом высокоэнергетического размолла, демонстрирует термоэлектрическую эффективность в районе 0.13, что вдвое превышает значения  $zT$ , образцов, изготовленных традиционным методом твердофазного синтеза с идентичным составом.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Васильев А. В. Применение Термоэлектрических Генераторов. Комсомольский-на-Амуре государственный университет, 2023. С. 306–309.
2. Ioffe A. F. и др. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling // *Phys. Today*. 1959. Т. 12, № 5. С. 42–42.
3. Zhao L. D. и др.  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$  oxyselenides as promising thermoelectric materials // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Т. 97, № 9. С. 092118.
4. Ruleova P. и др. Thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Т. 119, № 1. С. 299–302.
5. Li J. и др. A high thermoelectric figure of merit  $ZT > 1$  in Ba heavily doped  $\text{BiCuSeO}$  oxyselenides // *Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry*, 2012. Т. 5, № 9. С. 8543–8547.
6. Yanling P., Shengkai G. Sr-doping oxide  $\text{BiCuSeO}$  thermoelectric material and preparation method thereof: пат. CN102655204A USA. 2012.
7. Li F. и др. Polycrystalline  $\text{BiCuSeO}$  oxide as a potential thermoelectric material // *Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry*, 2012. Т. 5, № 5. С. 7188–7195.
8. Pei Y.-L. и др. High thermoelectric performance of oxyselenides: intrinsically low thermal conductivity of Ca-doped  $\text{BiCuSeO}$ : 5 // *NPG Asia Mater. Nature Publishing Group*, 2013. Т. 5, № 5. С. e47–e47.
9. Li Z. и др. Dual Vacancies: An Effective Strategy Realizing Synergistic Optimization of Thermoelectric Property in  $\text{BiCuSeO}$  // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2015. Т. 137, № 20. С. 6587–6593.
10. Sui J. и др. Texturation boosts the thermoelectric performance of  $\text{BiCuSeO}$  oxyselenides // *Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry*, 2013. Т. 6, № 10. С. 2916–2920.
11. Pan L. и др. Influence of Pb doping on the electrical transport properties of  $\text{BiCuSeO}$  // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Т. 102, № 2. С. 023902.
12. Venkatasubramanian R. и др. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit: 6856 // *Nature. Nature Publishing Group*, 2001. Т. 413, № 6856. С. 597–602.
13. Pan L. и др. Graphite Nanosheets as Multifunctional Nano-inclusions to Boost the Thermoelectric Performance of the Shear-Exfoliated  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  // *Adv. Funct. Mater.* 2022. Т. 32, № 30. С. 2202927.
14. Tan G. и др. Valence Band Modification and High Thermoelectric Performance in  $\text{SnTe}$  Heavily Alloyed with  $\text{MnTe}$  // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2015. Т. 137, № 35. С. 11507–11516.
15. Heremans J. P. и др. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in  $\text{PbTe}$  by Distortion of the Electronic Density of States // *Science. American Association for the Advancement of Science*, 2008. Т. 321, № 5888. С. 554–557.
16. Zhao L.-D. и др. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal  $\text{SnSe}$  // *Science. American Association for the Advancement of Science*, 2016. Т. 351, № 6269. С. 141–144.
17. Tan G. и др. Non-equilibrium processing leads to record high thermoelectric figure of merit in  $\text{PbTe-SrTe}$ : 1 // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2016. Т. 7, № 1. С. 12167.
18. Zhao L.-D. и др. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in  $\text{SnSe}$  crystals: 7496 // *Nature. Nature Publishing Group*, 2014. Т. 508, № 7496. С. 373–377.
19. Liu W.-S. и др. Effects of Sb compensation on microstructure, thermoelectric properties and point defect of  $\text{CoSb}_3$  compound // *J. Phys. Appl. Phys.* 2007. Т. 40, № 21. С. 6784.
20. Ivanova A. и др. Thermoelectric properties of  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ : role of in situ formed  $\text{InSb}$  precipitates, Sb overstoichiometry, and processing conditions // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*, 2023. Т. 11, № 5. С. 2334–2342.

21. Tan G. и др. Realization of high thermoelectric performance in *p*-type unfilled ternary skutterudites  $\text{FeSb}_{2+x}\text{Te}_{1-x}$  via band structure modification and significant point defect scattering // *Acta Mater.* 2013. Т. 61, № 20. С. 7693–7704.
22. Tan G., Zheng Y., Tang X. High thermoelectric performance of nonequilibrium synthesized  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  composite with multi-scaled nanostructures // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Т. 103, № 18. С. 183904.
23. Shi X. и др. Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in *n*-type  $\text{Ba}_x\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  double-filled skutterudites // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Т. 92, № 18. С. 182101.
24. Biswas K., Zhao L.-D., Kanatzidis M. G. Tellurium-Free Thermoelectric: The Anisotropic *n*-Type Semiconductor  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  // *Adv. Energy Mater.* 2012. Т. 2, № 6. С. 634–638.
25. Chung D.-Y. и др.  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$ : A High-Performance Thermoelectric Material for Low-Temperature Applications // *Science. American Association for the Advancement of Science*, 2000. Т. 287, № 5455. С. 1024–1027.
26. Kim S. I. и др. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics // *Science. American Association for the Advancement of Science*, 2015. Т. 348, № 6230. С. 109–114.
27. Zhang K. и др. Synthesis and thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  nanosheets // *Mater. Res. Bull.* 2013. Т. 48, № 10. С. 3968–3972.
28. Zhan B. и др. Enhanced Thermoelectric Properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  Ceramics by Bi Deficiencies // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. Т. 98, № 8. С. 2465–2469.
29. Wang J. и др. Thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  single crystals // *Appl. Phys. Lett.* 2021. Т. 119, № 8. С. 081901.
30. Liu Z. и др. High thermoelectric performance of  $\alpha$ - $\text{MgAgSb}$  for power generation // *Energy Environ. Sci.* 2018. Т. 11, № 1. С. 23–44.
31. Zhu B. и др. Realizing record high performance in *n*-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric materials // *Energy Environ. Sci.* 2020. Т. 13, № 7. С. 2106–2114.
32. Heo J. и др. Enhanced Thermoelectric Performance of Synthetic Tetrahedrites // *Chem. Mater.* 2014. Т. 26, № 6. С. 2047–2051.
33. Rogl G. и др. New bulk *p*-type skutterudites  $\text{DD}_{0.7}\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{12-x}$  ( $X = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) reaching  $ZT > 1.3$  // *Acta Mater.* 2015. Т. 91. С. 227–238.
34. Fu C. и др. Realizing high figure of merit in heavy-band *p*-type half-Heusler thermoelectric materials // *Nat. Commun.* 2015. Т. 6, № 1. С. 8144.
35. Biswas K. и др. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures: 7416 // *Nature. Nature Publishing Group*, 2012. Т. 489, № 7416. С. 414–418.
36. Pei Y. и др. High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated  $\text{PbTe}$  // *Energy Environ. Sci.* 2011. Т. 4, № 6. С. 2085.
37. Joshi G. и др. Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured *p*-type Silicon Germanium Bulk Alloys // *Nano Lett. American Chemical Society*, 2008. Т. 8, № 12. С. 4670–4674.
38. Ito M., Furumoto D. Microstructure and thermoelectric properties of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4/\text{Ag}$  composite synthesized by the polymerized complex method // *J. Alloys Compd.* 2008. Т. 450, № 1–2. С. 517–520.
39. Saini S. и др. Terbium Ion Doping in  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ : A Step towards High-Performance Thermoelectric Materials // *Sci. Rep.* 2017. Т. 7, № 1. С. 44621.
40. Wang H. и др. Tuning bands of  $\text{PbSe}$  for better thermoelectric efficiency // *Energy Env. Sci.* 2014. Т. 7, № 2. С. 804–811.
41. Gu Y. и др. Rational Electronic and Structural Designs Advance  $\text{BiCuSeO}$  Thermoelectrics // *Adv. Funct. Mater.* 2021. Т. 31, № 25. С. 2101289.
42. Toriyama M. Y. и др. Defect chemistry and doping of  $\text{BiCuSeO}$  // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*, 2021. Т. 9, № 36. С. 20685–20694.

43. Ханина А.С. Быстрый синтез Ва-легированных оксиселенидов BiCuSeO методом высокоэнергетического размола // Сборник тезисов. Москва: НИТУ МИСИС, 2021. Т. 1. С. 203.
44. Ханина А. С., Сергиенко И. Синтез оксиселенидов BiCuSeO методом высокоэнергетического размола // Материалы Международного молодёжного научного форума. Москва: МГУ, 2021.
45. Khanina A., Serhiienko I., Novitskii A., Voronin A., Khovaylo V. Ba-doped BiCuSeO oxyselenides synthesized via scalable mechanochemical synthesis // Virtual Conference on Thermoelectrics. 2021.
46. Ханина А.С. и др. Механохимический синтез оксиселенидов BiCuSeO: особенности, механизм фазообразования и термоэлектрические свойства // XVII Межгосударственная Конференция термоэлектрики и их применения: Тезисы докладов. Санкт-Петербург, 2021. С. 38.
47. Ханина А.С. и др. Инженерия дефектов в оксиселенидах на основе Bi для n- и p-типа // XVIII Межгосударственная Конференция термоэлектрики и их применения: Тезисы докладов. Санкт-Петербург, 2023. С. 37.
48. Ханина А.С. и др. Влияние микроструктуры на термоэлектрические свойства оксиселенидов Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se // XXIII Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества: Тезисы докладов. Екатеринбург, 2023. С. 132.
49. Zhao L.-D. и др. BiCuSeO oxyselenides: new promising thermoelectric materials // Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry, 2014. Т. 7, № 9. С. 2900–2924.
50. Novitskii A. и др. Ultrafast synthesis of Pb-doped BiCuSeO oxyselenides by high-energy ball milling // Mater. Lett. Elsevier BV, 2020. Т. 262. С. 127184.
51. Galvani L. De viribus electricitatis in motu musculari commentarius. Ex Typographia Instituti Scientiarum, 1791.
52. Volta A. Le opere di Alessandro Volta: Edizione nazionale sotto gli auspici della Reale Accademia dei Lincei e del Reale Istituto lombardo di scienze e lettere. Milan: Hoepli, 1918. Т. 1. 591 с.
53. Seebeck T. J. Ueber den Magnetismus der galvanischen Kette. Berlin: Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1822. 58 с.
54. Seebeck T. J. Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. Leipzig: W. Engelmann, 1895. 120 с.
55. Experiments on the Effect of a Current of Electricity on the Magnetic Needle // Selected Scientific Works of Hans Christian Orsted / под ред. Jackson A. D., Knudsen O. Princeton University Press, 1820. Т. 16. С. 273–277.
56. Wang Y. и др. First-principles thermodynamic theory of Seebeck coefficients // Phys. Rev. B. 2018. Т. 98, № 22. С. 224101.
57. Roget P. M. Treatises on Electricity, Galvanism, Magnetism, and Electro-magnetism. London: Baldwin and Cradock, 1832. 316 с.
58. Peltier J.-C. New experiments on the heat effects of electric currents. Annales de chimie et de physique, 1834. Т. 56. 371–386 с.
59. Lenz H. F. E. Einige Versuche im Gebiete des Galvanismus // Ann. Phys. 1838. Т. 120, № 6. С. 342–349.
60. Thomson W. On the dynamical theory of heat. With numerical results deduced from Mr. Joule's equivalent of a thermal unit and M. Regnault's observations on steam // Math. and Phys. Papers. 1851. Т. 1. С. 175–183.
61. Thomson W. On the dynamical theory of heat. On the quantities of mechanical energy contained in a fluid in different states, as to temperature and density // Proc. R. Soc. Edinburgh. 1853. Т. 20. С. 475–482.
62. Rayleigh, Lord. XLIII. On the thermodynamic efficiency of the thermopile // Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1885. Т. 20, № 125. С. 361–363.

63. Zhang T. Optimizing thermocouple's ZT through design innovation // *Sci. Rep.* 2021. Т. 11, № 1. С. 19338.
64. Altenkirch E. Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung // *Physikalische Zeitschrift.* 1911. Т. 12. С. 920–924.
65. Onsager L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. // *Phys. Rev. American Physical Society*, 1931. Т. 37, № 4. С. 405–426.
66. Onsager L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II. // *Phys. Rev.* 1931. Т. 38, № 12. С. 2265–2279.
67. Иоффе А. Ф. Устройство для технического использования явления поляризации диэлектриков при пропускании через них электрического тока. СССР, 1930.
68. Иоффе А. Ф. Электропроводность твердых изоляторов и полупроводников // *Uspekhi Fiz. Nauk.* 1933. Т. 13, № 4. С. 469–490.
69. Telkes M. The Efficiency of Thermoelectric Generators. I. // *J. Appl. Phys.* 1947. Т. 18, № 12. С. 1116–1127.
70. Goldsmid H. J., Douglas R. W. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration // *Br. J. Appl. Phys.* 1954. Т. 5, № 11. С. 386–390.
71. Vedernikov M. V., Iordanishvili E. K. A.F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion // *Seventeenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT98 (Cat. No.98TH8365).* 1998. С. 37–42.
72. Chasmar R. P., Stratton R. The Thermoelectric Figure of Merit and its Relation to Thermoelectric Generators† // *J. Electron. Control.* 1959. Т. 7, № 1. С. 52–72.
73. Hicks L. D., Dresselhaus M. S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor // *Phys. Rev. B.* 1993. Т. 47, № 24. С. 16631–16634.
74. Hicks L. D., Dresselhaus M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // *Phys. Rev. B.* 1993. Т. 47, № 19. С. 12727–12731.
75. Hicks L. D. и др. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // *Phys. Rev. B.* 1996. Т. 53, № 16. С. R10493–R10496.
76. Heremans J. P. и др. Thermoelectric Power of Bismuth Nanocomposites // *Phys. Rev. Lett.* 2002. Т. 88, № 21. С. 216801.
77. Dresselhaus M. S. и др. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials // *Adv. Mater.* 2007. Т. 19, № 8. С. 1043–1053.
78. Rowe D. M. *CRC Handbook of Thermoelectrics.* CRC Press, 2018. 720 с.
79. Vining C. B. An inconvenient truth about thermoelectrics // *Nat. Mater.* 2009. Т. 8, № 2. С. 83–85.
80. Shakouri A. Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. Т. 41, № 1. С. 399–431.
81. Bottner H. и др. New high density micro structured thermogenerators for stand alone sensor systems // *2007 26th International Conference on Thermoelectrics.* Jeju, Korea (South): IEEE, 2007. С. 306–309.
82. Beretta D. и др. Thermoelectric characterization of flexible micro-thermoelectric generators // *Rev. Sci. Instrum.* 2017. Т. 88, № 1. С. 015103.
83. Lee J. A. и др. Woven-Yarn Thermoelectric Textiles // *Adv. Mater.* 2016. Т. 28, № 25. С. 5038–5044.
84. Beretta D. и др. Organic flexible thermoelectric generators: from modeling, a roadmap towards applications // *Sustain. Energy Fuels.* 2017. Т. 1, № 1. С. 174–190.
85. Nozariasbmarz A. и др. Thermoelectric silicides: A review // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2017. Т. 56, № 5S1. С. 05DA04.
86. Kim G. и др. A Review on Silicide-Based Materials: Thermoelectric and Mechanical Properties // *Met. Mater. Int.* 2021. Т. 27, № 7. С. 2205–2219.
87. Puthran S., Hegde G. S., Prabhu A. N. Review of Chalcogenide-Based Materials for Low-, Mid-, and High-Temperature Thermoelectric Applications // *J. Electron. Mater.* 2024. Т. 53, № 10. С. 5739–5768.

88. Romanenko A. I. и др. Review of the thermoelectric properties of layered oxides and chalcogenides // *J. Phys. Appl. Phys.* 2022. Т. 55, № 14. С. 143001.
89. Tee S. Y. и др. Thermoelectric Silver-Based Chalcogenides // *Adv. Sci.* 2022. Т. 9, № 36. С. 2204624.
90. К. К. В. и др. Skutterudites as sustainable thermoelectric material- A critical review // *Solid State Sci.* 2024. Т. 157. С. 107721.
91. Rull-Bravo M. и др. Skutterudites as thermoelectric materials: revisited // *RSC Adv.* 2015. Т. 5, № 52. С. 41653–41667.
92. Wang Q. и др. Advances in oxide thermoelectric materials: strategies, applications and beyond // *Chem. Soc. Rev.* 2026. Т. 55, № 1. С. 358–399.
93. Li W. и др. Half-Heusler thermoelectrics: Advances from materials fundamental to device engineering // *Joule.* 2024. Т. 8, № 5. С. 1274–1311.
94. Garmroudi F. и др. Thermoelectric Transport in Ru 2 Ti Si Full-Heusler Compounds // *PRX Energy.* 2025. Т. 4, № 1. С. 013010.
95. Tuley R., Simpson K. ZT Optimization: An Application Focus // *Materials.* 2017. Т. 10, № 3. С. 309.
96. Christensen M., Johnsen S., Iversen B. B. Thermoelectric clathrates of type I // *Dalton Trans.* 2010. Т. 39, № 4. С. 978–992.
97. Beekman M., VanderGraaff A. High-temperature thermal conductivity of thermoelectric clathrates // *J. Appl. Phys.* 2017. Т. 121, № 20. С. 205105.
98. Xiang J. и др. Enhanced thermoelectric properties of Zintl compound KCaBi by tensile strain: A first-principles study // *Phys. B Condens. Matter.* 2025. Т. 713. С. 417338.
99. Toberer E. S., May A. F., Snyder G. J. Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials // *Chem. Mater.* 2010. Т. 22, № 3. С. 624–634.
100. Li W. и др. High-Efficiency Skutterudite Modules at a Low Temperature Gradient // *Energies.* 2019. Т. 12, № 22. С. 4292.
101. Jan R. и др. Oxide thermoelectric materials: A review of emerging strategies for efficient waste heat recovery // *J. Power Sources.* 2025. Т. 654. С. 237806.
102. Newnham J. A. и др. Band Structure Engineering of Bi<sub>4</sub> O<sub>4</sub> SeCl<sub>2</sub> for Thermoelectric Applications // *ACS Org. Inorg. Au.* 2022. Т. 2, № 5. С. 405–414.
103. Kato D. и др. Band engineering of layered oxyhalide photocatalysts for visible-light water splitting // *Chem. Sci.* 2024. Т. 15, № 30. С. 11719–11736.
104. Chen Y.-X. и др. Realizing high thermoelectric performance via selective resonant doping in oxyselenide BiCuSeO // *Nano Res. Tsinghua University Press,* 2023. Т. 16, № 1. С. 1679–1687.
105. Heremans J. P., Wiendlocha B., Chamoire A. M. Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors // *Energy Env. Sci.* 2012. Т. 5, № 2. С. 5510–5530.
106. Zhang Y. и др. First principle study of anisotropic thermoelectric material: Sb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> // *J. Appl. Phys.* 2021. Т. 130, № 2. С. 025102.
107. Zhu J. и др. Restructured single parabolic band model for quick analysis in thermoelectricity // *Npj Comput. Mater.* 2021. Т. 7, № 1. С. 116.
108. Jalali A. A., Naghavi S. S. Ferroelectric Rattling Enhances Thermoelectric Efficiency by Suppressing Thermal Transport in Metal Thio- and Selenophosphate Monolayers // *Chem. Mater.* 2025. Т. 37, № 8. С. 2867–2876.
109. Takahashi K. и др. Elastic inhomogeneity and anomalous thermal transport in ultrafine Si phononic crystals // *Nano Energy.* 2020. Т. 71. С. 104581.
110. Li N.-H. и др. Manganese doping induced record-high medium-temperature AgCuTe thermoelectrics // *Energy Environ. Sci.* 2025. Т. 18, № 19. С. 8860–8875.
111. Baranowski L. L., Jeffrey Snyder G., Toberer E. S. Response to “Comment on ‘Effective thermal conductivity in thermoelectric materials’” [*J. Appl. Phys.* **113**, 204904 (2013)] // *J. Appl. Phys.* 2014. Т. 115, № 12. С. 126102.

112. Akkuş A. On the Analytical Determination of the Seebeck Coefficient Using the Fermi–Dirac Approximation // Bull. Karaganda Univ. Phys. Ser. 2025. Т. 11930, № 3. С. 77–83.
113. Landsberg P. T., Browne D. C. The chemical potential of an intrinsic semiconductor near  $T = 0$  // Solid State Commun. 1987. Т. 62, № 3. С. 207–208.
114. Hippalgaonkar K. и др. High thermoelectric power factor in two-dimensional crystals of  $\text{MoS}_2$  // Phys. Rev. B. 2017. Т. 95, № 11. С. 115407.
115. Davydov B. I., Shmushkevich I. M. Теория электронных полупроводников. I // Uspekhi Fiz. Nauk. 1940. Т. 24, № 5. С. 21–67.
116. Novitskii A., Mori T. Revisiting Pisarenko’s formula: Effective mass estimation, thermopower–conductivity relation, and maximum power factor prediction // Mater. Today Phys. 2025. Т. 58. С. 101845.
117. Snyder G. J., Toberer E. S. Complex thermoelectric materials // Nat. Mater. 2008. Т. 7, № 2. С. 105–114.
118. Bittner M. и др. A comprehensive study on improved power materials for high-temperature thermoelectric generators // J. Power Sources. 2019. Т. 410–411. С. 143–151.
119. Snyder G. J. и др. Weighted Mobility // Adv. Mater. 2020. Т. 32, № 25. С. 2001537.
120. Goldsmid H. J. Minimising the Thermal Conductivity // Introduction to Thermoelectricity / под ред. Goldsmid H. J. Berlin, Heidelberg: Springer, 2016. С. 67–84.
121. Esfarjani K., Shiomi J. Fundamentals and advances in thermal transport in thermoelectric materials // MRS Bull. 2025. Т. 50, № 8. С. 935–944.
122. De Boor J. On the applicability of the single parabolic band model to advanced thermoelectric materials with complex band structures // J. Materiomics. 2021. Т. 7, № 3. С. 603–611.
123. Kim H.-S. и др. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement // APL Mater. 2015. Т. 3, № 4. С. 041506.
124. Hu C. и др. Carrier grain boundary scattering in thermoelectric materials // Energy Environ. Sci. 2022. Т. 15, № 4. С. 1406–1422.
125. Ioffe A. F., Wert C. Physics of Semiconductors // J. Electrochem. Soc. 1962. Т. 109, № 2. С. 43С.
126. Lei J. и др. Approaching crystal’s limit of thermoelectrics by nano-sintering-aid at grain boundaries // Nat. Commun. 2024. Т. 15, № 1. С. 6588.
127. Parida A., Senapati S., Naik R. Recent developments on Bi-based oxychalcogenide materials with thermoelectric and optoelectronic applications: an overview // Mater. Today Chem. 2022. Т. 26. С. 101149.
128. Johnson V., Jeitschko W.  $\text{ZrCuSiAs}$ : A “filled”  $\text{PbFCl}$  type // J. Solid State Chem. 1974. Т. 11, № 2. С. 161–166.
129. Kholodkovskaya L. N. и др.  $\text{BiCuSeO}$ : Synthesis and Crystal Structure // Mater. Sci. Forum. Trans Tech Publications Ltd, 1993. Т. 133–136. С. 693–696.
130. Kusainova A. M. и др. New Layered Compounds with the General Composition  $(\text{MO})$  ( $\text{CuSe}$ ), Where  $M = \text{Bi, Nd, Gd, Dy}$ , and  $\text{BiOCuS}$ : Syntheses and Crystal Structure // J. Solid State Chem. 1994. Т. 112, № 1. С. 189–191.
131. Hiramatsu H. и др. Crystal Structures, Optoelectronic Properties, and Electronic Structures of Layered Oxychalcogenides  $M\text{CuOCh}$  ( $M = \text{Bi, La}$ ;  $Ch = \text{S, Se, Te}$ ): Effects of Electronic Configurations of  $M^{3+}$  Ions // Chem. Mater. 2008. Т. 20, № 1. С. 326–334.
132. Boller H. Die Kristallstruktur von  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  // Monatshefte für Chem. 1973. Т. 104, № 4. С. 916–919.
133. Wu J. и др. High electron mobility and quantum oscillations in non-encapsulated ultrathin semiconducting  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  // Nat. Nanotechnol. 2017. Т. 12, № 6. С. 530–534.
134. Wu J. и др. Chemical Patterning of High-Mobility Semiconducting 2D  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  Crystals for Integrated Optoelectronic Devices // Adv. Mater. 2017. Т. 29, № 44. С. 1704060.

135. Hiramatsu H. и др. Electrical and Photonic Functions Originating from Low-Dimensional Structures in Wide-Gap Semiconductors  $\text{LnCuOCh}$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide,  $\text{Ch}$  = chalcogen): A Review // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2005. Т. 113, № 1313. С. 10–16.
136. Pei D. и др. Electronic structure of a thermoelectric material:  $\text{BiCuSO}$  // *Phys. Rev. B.* 2021. Т. 103, № 24. С. 245121.
137. Barreateau C. и др. Layered oxychalcogenide in the  $\text{Bi-Cu-O-Se}$  system as good thermoelectric materials // *Semicond. Sci. Technol.* 2014. Т. 29, № 6. С. 064001.
138. Liu Y. и др. Enhanced thermoelectric performance of a  $\text{BiCuSeO}$  system via band gap tuning // *Chem. Commun.* 2013. Т. 49, № 73. С. 8075.
139. Ren G.-K. и др. Complex electronic structure and compositing effect in high performance thermoelectric  $\text{BiCuSeO}$ : 1 // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2019. Т. 10, № 1. С. 2814.
140. Li T., Peng H. 2D  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ : An Emerging Material Platform for the Next-Generation Electronic Industry // *Acc. Mater. Res.* 2021. Т. 2, № 9. С. 842–853.
141. Yin J. и др. Ultrafast and highly sensitive infrared photodetectors based on two-dimensional oxyselenide crystals // *Nat. Commun.* 2018. Т. 9, № 1. С. 3311.
142. Chen C. и др. Electronic structures and unusually robust bandgap in an ultrahigh-mobility layered oxide semiconductor,  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  // *Sci. Adv.* 2018. Т. 4, № 9. С. eaat8355.
143. Tran V. Q. Valance Band Maximum and Thermoelectric Properties of  $\text{Bi}(\_2)\text{O}(\_2)\text{Se}$ : First-Principles Calculations // *Commun. Phys.* 2020. Т. 30, № 3. С. 267.
144. Xu Z. и др. Huge permittivity and premature metallicity in  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  single crystals // *Sci. China Phys. Mech. Astron.* 2021. Т. 64, № 6. С. 267312.
145. Wu J. и др. Controlled Synthesis of High-Mobility Atomically Thin Bismuth Oxyselenide Crystals // *Nano Lett.* 2017. Т. 17, № 5. С. 3021–3026.
146. Wu J. и др. Low Residual Carrier Concentration and High Mobility in 2D Semiconducting  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  // *Nano Lett.* 2019. Т. 19, № 1. С. 197–202.
147. Wei Q. и др. Quasi-Two-Dimensional Se-Terminated Bismuth Oxychalcogenide ( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ) // *ACS Nano.* 2019. Т. 13, № 11. С. 13439–13444.
148. Zheng J., Wang D., Zhao L.-D. An Update Review on N-Type Layered Oxyselenide Thermoelectric Materials // *Materials.* 2021. Т. 14, № 14. С. 3905.
149. Zhang H. и др. An Updated Review of  $\text{BiCuSeO}$ -Based Thermoelectric Materials // *Micromachines.* 2025. Т. 16, № 6. С. 703.
150. Wan D. и др. Strain-driven lone pair electron expression for thermal transport in  $\text{BiCuSeO}$  // *Nat. Commun.* 2025. Т. 16, № 1. С. 6284.
151. Barreateau C. и др. Structural and Electronic Transport Properties in Sr-Doped  $\text{BiCuSeO}$  // *Chem. Mater.* 2012. Т. 24. С. 3168–3178.
152. Sun Lee D. и др. Density of state effective mass and related charge transport properties in K-doped  $\text{BiCuOSe}$  // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Т. 103, № 23. С. 232110.
153. Lan J.-L. и др. Enhanced Thermoelectric Properties of Pb-doped  $\text{BiCuSeO}$  Ceramics // *Adv. Mater.* 2013. Т. 25, № 36. С. 5086–5090.
154. Ohtani T., Tachibana Y., Fujii Y. Electrical properties of layered copper oxyselenides  $(\text{BiO})\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$  and  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OCuSe}$  // *J. Alloys Compd.* 1997. Т. 262–263. С. 175–179.
155. Liu Y. и др. Remarkable Enhancement in Thermoelectric Performance of  $\text{BiCuSeO}$  by Cu Deficiencies // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Т. 133. С. 20112–20115.
156. Sojka A. и др. Mn-doping reveals a thermal gap and natural p-type conductivity in  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  // *Mater. Adv.* 2025. Т. 6, № 20. С. 7526–7534.
157. Drasar C. и др. Preparation and Transport Properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  Single Crystals // *J. Electron. Mater.* 2012. Т. 41, № 9. С. 2317–2321.
158. Ren X. и др. An Optical Artificial Synapse Based on Single-Crystal Se-Vacancy  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  // *Adv. Opt. Mater.* 2024. Т. 12, № 14. С. 2302852.
159. Zich J. и др. The Preparation and Properties of Polycrystalline  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ —Pitfalls in Reproducibility and Charge-Transport Limiting Factors // *Crystals.* 2025. Т. 15, № 11. С. 951.

160. Novitskii A. и др. Defect Engineering of Bi<sub>2</sub>SeO<sub>2</sub> Thermoelectrics // *Adv. Funct. Mater.* 2025. Т. 35, № 10. С. 2416509.
161. Mao Q. и др. Synthesis and electrical transport properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se single crystals // *J. Cryst. Growth.* 2018. Т. 498. С. 244–247.
162. Li X. и др. The improvement of rare earth element Tm doping on the transport properties of BiCuSeO thermoelectric materials // *Mater. Lett.* 2025. Т. 400. С. 139179.
163. Hu X. и др. Recent progress in two-dimensional Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se and its heterostructures // *Nanoscale.* 2025. Т. 17, № 2. С. 661–686.
164. Stampfer E. S. и др. Temperature Driven Reactant Solubilization Synthesis of BiCuOSe // *Inorg. Chem.* 2008. Т. 47, № 21. С. 10009–10016.
165. Wang F. и др. Emerging two-dimensional bismuth oxychalcogenides for electronics and optoelectronics // *InfoMat.* 2021. Т. 3, № 11. С. 1251–1271.
166. Yang S., Qian L., Xie X. Two-step hydrothermal synthesis of hydrangea-like Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se with high performance for supercapacitors // *Mater. Lett.* 2024. Т. 377. С. 137559.
167. Sun Y. и др. Lithium nitrate-assisted hydrothermal synthesis of ultrathin Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se nanosheets and their photoelectrochemical performance // *J. Mater. Chem. C.* 2020. Т. 8, № 42. С. 14711–14717.
168. Bhaskar A. и др. High thermoelectric performance of BiCuSeO prepared by solid state reaction and sol-gel process // *Scr. Mater.* 2017. Т. 134. С. 100–104.
169. Sumioka O. и др. Preparation of bismuth oxycarbodiimide Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NCN by a liquid-phase process // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2023. Т. 108, № 3. С. 704–712.
170. Wu J. и др. Porous Thermoelectric Materials for Energy Conversion by Thermoelectrocatalysis // *Energy Technol.* 2024. С. 2400973.
171. He J., Tritt T. M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward // *Science.* 2017. Т. 357, № 6358. С. eaak9997.
172. Ren G.-K. и др. Enhanced thermoelectric properties in Pb-doped BiCuSeO oxyselenides prepared by ultrafast synthesis // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2015. Т. 5, № 85. С. 69878–69885.
173. Ren G.-K. и др. Enhancing thermoelectric performance in hierarchically structured BiCuSeO by increasing bond covalency and weakening carrier-phonon coupling // *Energy Environ. Sci.* 2017. Т. 10, № 7. С. 1590–1599.
174. Novitskii A. и др. Reactive spark plasma sintering and thermoelectric properties of Nd-substituted BiCuSeO oxyselenides // *J. Alloys Compd.* 2019. Т. 785. С. 96–104.
175. Novitskii A. и др. Direct synthesis of p-type bulk BiCuSeO oxyselenides by reactive spark plasma sintering and related thermoelectric properties // *Scr. Mater.* 2020. Т. 187. С. 317–322.
176. Novitskii A. и др. Thermoelectric properties of Sm-doped BiCuSeO oxyselenides fabricated by two-step reactive sintering // *J. Alloys Compd.* 2022. Т. 912. С. 165208.
177. Zhu H. и др. High pressure synthesis, structure and thermoelectric properties of BiCuChO (Ch = S, Se, Te) // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Т. 37, № 4. С. 1541–1546.
178. Khanina A. и др. Mechanochemical synthesis of Ba-doped BiCuSeO oxyselenides: influence of processing conditions on phase formation // *RSC Mechanochemistry.* 2026. Т. 3, № 1. С. 106–114.
179. Zheng Z. и др. Enhanced Thermoelectric Performance in n-Type Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se by an Exquisite Grain Boundary Engineering Approach // *ACS Appl. Energy Mater.* American Chemical Society, 2021. Т. 4, № 9. С. 10290–10297.
180. Ding X. и др. Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se: A rising star for semiconductor devices // *Matter.* 2022. Т. 5, № 12. С. 4274–4314.
181. Khakbaz P. и др. Two-dimensional Bi<sub>2</sub>SeO<sub>2</sub> and Its Native Insulators for Next-Generation Nanoelectronics // *ACS Nano.* 2025. Т. 19, № 10. С. 9788–9800.
182. Chen W. и др. Preparation, properties, and electronic applications of 2D Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se // *Adv. Powder Mater.* 2023. Т. 2, № 1. С. 100080.

183. Hong H. Y. и др. Enhancement of the thermoelectric performance of *n*-type Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se by Ce<sup>4+</sup> doping // *J. Mater. Res. Technol.* 2021. Т. 15. С. 4161–4172.
184. Song C. и др. Enhanced thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se by Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> addition // *J. Alloys Compd.* 2023. Т. 930. С. 167439.
185. Zhan B. и др. Enhanced Thermoelectric Performance of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se with Ag Addition // *Materials.* 2015. Т. 8, № 4. С. 1568–1576.
186. Sun Y. и др. Progress Report on Property, Preparation, and Application of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se // *Adv. Funct. Mater.* 2020. Т. 30, № 49. С. 2004480.
187. Sun Y. и др. Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se nanosheets/reduced graphene oxide composites for all-solid-state flexible asymmetric supercapacitors with enhanced stability // *J. Solid State Chem.* 2021. Т. 303. С. 122487.
188. Zhang K. и др. Synthesis and thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se nanosheets // *Mater. Res. Bull.* 2013. Т. 48, № 10. С. 3968–3972.
189. Bae S. и др. Thermoelectric Properties of Cu-added Polycrystalline Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se Oxyselenide // *Korean J. Met. Mater.* 2022. Т. 60, № 12. С. 912–918.
190. Yin Z. и др. Ultrahigh-Pressure Structural Modification in BiCuSeO Ceramics: Dense Dislocations and Exceptional Thermoelectric Performance // *Adv. Energy Mater.* 2025. Т. 15, № 8. С. 2403174.
191. Jiang J.-L. и др. Effect of Ta Doping on the Microstructure and Thermoelectric Properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se // *Metals.* 2022. Т. 12, № 11. С. 1881.
192. Wu J. и др. Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering of BiCuSeO Oxyselenide: Synthesis Process and Thermoelectric Properties // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. Т. 99.
193. Fu Z. и др. Effects of Zr substitution on structure and thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. Т. 21. С. 640–647.
194. Khanina A. и др. Thermoelectric properties of Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>SeO oxyselenides // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2024. Т. 26, № 17. С. 13006–13011.
195. Liu Y. и др. Influence of Ag doping on thermoelectric properties of BiCuSeO // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Т. 35, № 2. С. 845–849.
196. Liu Y. и др. Enhanced thermoelectric performance of La-doped BiCuSeO by tuning band structure // *Appl. Phys. Lett.* 2015. Т. 106, № 23. С. 233903.
197. Farooq M. U. и др. Cd-doping a facile approach for better thermoelectric transport properties of BiCuSeO oxyselenides // *RSC Adv.* 2016. Т. 6, № 40. С. 33789–33797.
198. Lan J.-L. и др. Ultra-fast synthesis and high thermoelectric properties of heavy sodium doped BiCuSeO // *J. Alloys Compd.* 2017. Т. 708. С. 955–960.
199. Li J. и др. The roles of Na doping in BiCuSeO oxyselenides as a thermoelectric material // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*, 2014. Т. 2, № 14. С. 4903–4906.
200. Li J. и др. Thermoelectric properties of Mg doped p-type BiCuSeO oxyselenides // *J. Alloys Compd.* 2013. Т. 551. С. 649–653.
201. Xu F. и др. Effect of Aluminum Doping on Microstructures and Thermoelectric Properties of BiCuSeO Thermoelectric Materials // *Trans. Indian Inst. Met.* 2021. Т. 74, № 9. С. 2367–2377.
202. Hsiao C.-L., Qi X. The oxidation states of elements in pure and Ca-doped BiCuSeO thermoelectric oxides // *Acta Mater.* 2016. Т. 102. С. 88–96.
203. Li F. и др. Enhanced thermoelectric performance of Ca-doped BiCuSeO in a wide temperature range // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Т. 1, № 38. С. 11942.
204. Das S. и др. Thermoelectric properties of Mn doped BiCuSeO // *Mater. Res. Express.* 2019. Т. 6, № 8. С. 086305.
205. Feng B. и др. Synergistic effects of Bi Deficiencies and Fe-doping on the thermoelectric properties and hardness of BiCuSeO ceramics // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2018. Т. 126, № 9. С. 699–705.
206. Ren G. и др. Electrical and Thermal Transport Behavior in Zn-Doped BiCuSeO Oxyselenides // *J. Electron. Mater.* 2015. Т. 44, № 6. С. 1627–1631.

207. Tan S. G. и др. Enhanced low temperature thermoelectric performance of Ag-doped BiCuSeO // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Т. 105, № 8. С. 082109.
208. Farooq M. U. и др. Improved thermoelectric performance of BiCuSeO by Ag substitution at Cu site // *J. Alloys Compd.* 2017. Т. 691. С. 572–577.
209. Lei J. и др. Isoelectronic indium doping for thermoelectric enhancements in BiCuSeO // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Т. 473. С. 985–991.
210. Das S. и др. Thermoelectric properties of Sn doped BiCuSeO // *Appl. Surf. Sci. Elsevier BV*, 2017. Т. 418. С. 238–245.
211. Feng B. и др. Enhanced thermoelectric properties of Sb-doped BiCuSeO due to decreased band gap // *J. Alloys Compd.* 2017. Т. 712. С. 386–393.
212. Achour A. и др. Enhanced thermoelectric performance of Cs doped BiCuSeO prepared through eco-friendly flux synthesis // *J. Alloys Compd.* 2018. Т. 735. С. 861–869.
213. Feng D. и др. Investigation into the extremely low thermal conductivity in Ba heavily doped BiCuSeO // *Nano Energy. Elsevier BV*, 2016. Т. 27. С. 167–174.
214. Pei Y.-L. и др. High Thermoelectric Performance Realized in a BiCuSeO System by Improving Carrier Mobility through 3D Modulation Doping // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2014. Т. 136, № 39. С. 13902–13908.
215. Kang H. и др. Enhanced thermoelectric performance of variable-valence element Sm-doped BiCuSeO oxyselenides // *Mater. Res. Bull.* 2020. Т. 126. С. 110841.
216. Feng B. и др. Preparation, Structure, and enhanced thermoelectric properties of Sm-doped BiCuSeO oxyselenide // *Mater. Des.* 2020. Т. 185. С. 108263.
217. Kang H. и др. Optimizing the thermoelectric transport properties of BiCuSeO *via* doping with the rare-earth variable-valence element Yb // *J. Mater. Chem. C.* 2018. Т. 6, № 31. С. 8479–8487.
218. Liu Y. и др. Thermoelectric Properties of Pb-Doped BiCuSeO Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. Т. 96, № 9. С. 2710–2713.
219. He T. и др. Boosting thermoelectric performance of BiCuSeO by improving carrier mobility through light element doping and introducing nanostructures // *J. Alloys Compd.* 2020. Т. 831. С. 154755.
220. Hong H. Y., Kim D. H., Park K. Enhanced thermoelectric properties of Na and Mg co-doped BiCuSeO // *Ceram. Int. Elsevier BV*, 2022. Т. 48, № 14. С. 19618–19625.
221. Das S. и др. Thermoelectric properties of Pb and Na dual doped BiCuSeO // *AIP Adv.* 2019. Т. 9, № 1. С. 015025.
222. Tan S. и др. Realization of n-type BiCuSeO through Co doping // *Solid State Sci.* 2019. Т. 98. С. 106019.
223. Liu Y. и др. Synergistically Optimizing Electrical and Thermal Transport Properties of BiCuSeO *via* a Dual-Doping Approach // *Adv. Energy Mater.* 2016. Т. 6, № 9. С. 1502423.
224. Kim D. H., Hong H. Y., Park K. High thermoelectric properties of p-type BiCuSeO co-doped with Ca<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> // *J. Alloys Compd. Elsevier BV*, 2021. Т. 876. С. 159969.
225. Wen Q. и др. Enhanced thermoelectric performance of BiCuSeO *via* dual-doping in both Bi and Cu sites // *J. Alloys Compd. Elsevier BV*, 2017. Т. 711. С. 434–439.
226. Li F. и др. Synergetic Tuning of the Electrical and Thermal Transport Properties *via* Pb/Ag Dual Doping in BiCuSeO // *ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society*, 2019. Т. 11, № 49. С. 45737–45745.
227. Feng B. и др. Effect of Ba and Pb dual doping on the thermoelectric properties of BiCuSeO ceramics // *Mater. Lett.* 2018. Т. 217. С. 189–193.
228. Li F. и др. Enhanced thermoelectric properties of polycrystalline BiCuSeO *via* dual-doping in Bi sites // *Inorg. Chem. Front. Royal Society of Chemistry (RSC)*, 2019. Т. 6, № 3. С. 799–807.
229. Yin Z. и др. Synergistically Optimized Electron and Phonon Transport of Polycrystalline BiCuSeO *via* Pb and Yb Co-Doping // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. Т. 13, № 48. С. 57638–57645.

230. Huang X. и др. Multi-element Co-doping-driven optimization of BiCuSeO for green thermoelectric applications // *Ceram. Int.* 2026. Т. 52, № 7. С. 8564–8573.
231. Xu Z. и др. Realizing synergistic optimization of electrical and thermal transport properties in BiCuSeO ceramics via multi-element doping // *J. Alloys Compd.* 2025. Т. 1010. С. 177471.
232. Chen Y.-X. и др. Highly enhanced thermoelectric performance in BiCuSeO ceramics realized by Pb doping and introducing Cu deficiencies // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. Т. 102, № 10. С. 5989–5996.
233. Lei Y. и др. Microwave synthesis combined with SPS sintering to fabricate Pb doped *p*-type BiCuSeO oxyselenides thermoelectric bulks in a few minutes // *Scr. Mater.* 2021. Т. 199. С. 113885.
234. Luu S. D. N., Vaqueiro P. Synthesis, structural characterisation and thermoelectric properties of Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>OCuSe // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry (RSC)*, 2013. Т. 1, № 39. С. 12270.
235. Yang D. и др. Manipulating the Combustion Wave during Self-Propagating Synthesis for High Thermoelectric Performance of Layered Oxychalcogenide Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>CuSeO // *Chem. Mater.* American Chemical Society (ACS), 2016. Т. 28, № 13. С. 4628–4640.
236. Bae S. Y. и др. Enhanced thermoelectric properties of I-doped polycrystalline Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se oxyselenide // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. Т. 19. С. 2831–2836.
237. Zhao H. и др. Enhancing the Thermoelectric Performance of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se Ceramics via Multi-Element Doping // *Coatings.* 2025. Т. 15, № 2. С. 180.
238. Tan X. и др. Enhanced thermoelectric performance of *n*-type Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se by Cl-doping at Se site // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. Т. 100, № 4. С. 1494–1501.
239. Goury D. и др. Ab Initio Study of the Thermodynamics of Intrinsic Point Defects in Thermoelectric Oxychalcogenide BiCuSeO // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*, 2022. Т. 126, № 13. С. 5960–5969.
240. Van Quang T., Kim M. Role of O and Se defects in the thermoelectric properties of bismuth oxide selenide // *J. Appl. Phys.* 2016. Т. 120, № 19. С. 195105.
241. Fu H. и др. Self-modulation doping effect in the high-mobility layered semiconductor Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2018. Т. 97, № 24. С. 241203.
242. Wei Q. и др. Physics of intrinsic point defects in bismuth oxychalcogenides: A first-principles investigation // *J. Appl. Phys.* 2018. Т. 124, № 5. С. 055701.
243. Chang K.-C., Liu C.-J. Disorder effect and thermoelectric properties of Bi<sub>1-x</sub>CaxCu<sub>1-y</sub>SeO with Cu vacancy // *J. Alloys Compd.* 2022. Т. 896. С. 163033.
244. Vaqueiro P. и др. The role of copper in the thermal conductivity of thermoelectric oxychalcogenides: do lone pairs matter? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Т. 17, № 47. С. 31735–31740.
245. Ishizawa M. и др. Oxidation states and thermoelectric properties of BiCuSeO bulks fabricated under Bi or Se deficiencies in the nominal composition // *J. Appl. Phys.* 2018. Т. 123, № 24. С. 245104.
246. Pan L. и др. Significant Optimization of Electron-Phonon Transport of *n*-Type Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se by Mechanical Manipulation of Se Vacancies via Shear Exfoliation // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. Т. 11, № 24. С. 21603–21609.
247. Feng T., Qiu B., Ruan X. Coupling between phonon-phonon and phonon-impurity scattering: A critical revisit of the spectral Matthiessen's rule // *Phys. Rev. B.* 2015. Т. 92, № 23. С. 235206.
248. Callaway J., Von Baeyer H. C. Effect of Point Imperfections on Lattice Thermal Conductivity // *Phys. Rev.* 1960. Т. 120, № 4. С. 1149–1154.
249. Kim H.-S. и др. Dislocation strain as the mechanism of phonon scattering at grain boundaries // *Mater. Horiz.* 2016. Т. 3, № 3. С. 234–240.
250. Minnich A. J. и др. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects // *Energy Environ. Sci.* 2009. Т. 2, № 5. С. 466.

251. Tan X. и др. Synergistical Enhancement of Thermoelectric Properties in *n*-Type Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se by Carrier Engineering and Hierarchical Microstructure // *Adv. Energy Mater.* 2019. Т. 9, № 31. С. 1900354.
252. Liu R. и др. Carrier concentration optimization for thermoelectric performance enhancement in *n*-type Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Т. 38, № 7. С. 2742–2746.
253. Feng B. и др. Enhancing thermoelectric and mechanical performances in BiCuSeO by increasing bond covalency and nanostructuring // *J. Solid State Chem.* 2018. Т. 265. С. 306–313.
254. Liu Y. и др. Enhanced thermoelectric performance of BiCuSeO composites with nanoinclusion of copper selenides // *J. Alloys Compd.* 2016. Т. 662. С. 320–324.
255. Bian Z. и др. Cross-plane Seebeck coefficient and Lorenz number in superlattices // *Phys. Rev. B.* 2007. Т. 76, № 20. С. 205311.
256. Prasad R., Bham S. D. Review on texturization effects in thermoelectric oxides // *Mater. Renew. Sustain. Energy.* 2020. Т. 9, № 1. С. 3.
257. Qin B., Wang D., Zhao L. Slowing down the heat in thermoelectrics // *InfoMat.* 2021. Т. 3, № 7. С. 755–789.
258. Lee C. и др. Seebeck Coefficients of Layered BiCuSeO Phases: Analysis of Their Hole-Density Dependence and Quantum Confinement Effect // *Chem. Mater.* 2017. Т. 29, № 5. С. 2348–2354.
259. Kenfau D. и др. Texture, mechanical and thermoelectric properties of Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics // *J. Alloys Compd.* 2010. Т. 490, № 1–2. С. 472–479.
260. Zhao Z. и др. Realizing BiCuSeO-based thermoelectric device for ultrahigh carrier mobility through texturation // *Nano Energy.* 2024. Т. 126. С. 109649.
261. Pan L. и др. Graphite Nanosheets as Multifunctional NanoInclusions to Boost the Thermoelectric Performance of the Shear-Exfoliated Bi<sub>2</sub> O<sub>2</sub> Se // *Adv. Funct. Mater.* 2022. Т. 32, № 30. С. 2202927.
262. Lotgering F. K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1959. Т. 9, № 2. С. 113–123.
263. Brosnan K. H. и др. Texture Measurements in 〈001〉 Fiber-Oriented PMN–PT // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. Т. 89, № 6. С. 1965–1971.
264. Feng B. и др. Enhanced thermoelectric properties in BiCuSeO ceramics by Pb/Ni dual doping and 3D modulation doping // *J. Solid State Chem.* 2019. Т. 271. С. 1–7.
265. Zhan B. и др. Enhanced Thermoelectric Properties of Bi<sub>2</sub> O<sub>2</sub> Se Ceramics by Bi Deficiencies // *J. Am. Ceram. Soc.* / под ред. Zhou X. -D. 2015. Т. 98, № 8. С. 2465–2469.
266. Burkov A. T. и др. Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100–1300 K // *Meas. Sci. Technol.* 2001. Т. 12, № 3. С. 264.
267. Novitskii A. и др. Influence of Bi Substitution with Rare-Earth Elements on the Transport Properties of BiCuSeO Oxyselenides // *ACS Appl. Energy Mater.* American Chemical Society, 2022. Т. 5, № 6. С. 7830–7841.
268. Liu W. и др. Recent advances in thermoelectric nanocomposites // *Nano Energy.* 2012. Т. 1, № 1. С. 42–56.
269. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. A. International Union of Crystallography,* 1976. Т. 32, № 5. С. 751–767.
270. Yang D. и др. Manipulating the Combustion Wave during Self-Propagating Synthesis for High Thermoelectric Performance of Layered Oxychalcogenide Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>CuSeO // *Chem. Mater.* American Chemical Society, 2016. Т. 28, № 13. С. 4628–4640.
271. Lei Y. и др. Synergistic optimization of electrical-thermal properties of dual vacancy Bi<sub>1-x-y</sub>Pb<sub>y</sub>Cu<sub>1-x</sub>SeO by improving mobility and reducing lattice thermal conductivity // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. Т. 42, № 16. С. 7475–7480.
272. Фистуль В. Сильно легированные полупроводники. Москва: Наука, 1967. 416 с.

273. Ioffe A. F. и др. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. 1959. Т. 12.
274. Novitskii A. P., Khovaylo V. V., Mori T. Recent Developments and Progress on BiCuSeO Based Thermoelectric Materials // *Nanobiotechnology Rep.* 2021. Т. 16, № 3. С. 294–307.
275. Guillon O. и др. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments // *Adv. Eng. Mater.* 2014. Т. 16, № 7. С. 830–849.
276. Jones J. L. и др. Quantifying texture in ferroelectric bismuth titanate ceramics // *Scr. Mater.* 2004. Т. 51, № 12. С. 1123–1127.
277. Ge Z.-H. и др. Control of anisotropic electrical transport property of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thermoelectric polycrystals // *J. Mater. Chem.* 2011. Т. 21, № 25. С. 9194.
278. Писаренко Н. Л. Поведение полупроводников в сильных электрических полях // *Изв. Акад. наук СССР*. 1938. С. 631.
279. Tan X. и др. Synergistically optimizing electrical and thermal transport properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se ceramics by Te-substitution // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Т. 101, № 1. С. 326–333.
280. Prasad M., Dharmatti S. S., Kanekar C. R. Ionic susceptibility of barium // *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A.* 1942. Т. 16, № 5. С. 307.
281. Wen Q. и др. Enhanced thermoelectric performance of BiCuSeO via dual-doping in both Bi and Cu sites // *J. Alloys Compd.* 2017. Т. 711. С. 434–439.
282. Yang T.-Y. и др. Enhanced Thermoelectric and Mechanical Properties of BaO-Doped BiCuSeO<sub>δ</sub> Ceramics // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. Т. 4, № 11. С. 13077–13084.
283. Yuan D. и др. Enhanced Thermoelectric Performance of *c*-Axis-Oriented Epitaxial Ba-Doped BiCuSeO Thin Films // *Nanoscale Res. Lett.* 2018. Т. 13, № 1. С. 382.
284. Tan X. и др. Boosting the thermoelectric performance of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se by isovalent doping // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Т. 101, № 10. С. 4634–4644.
285. Pan L. и др. Effects of sulfur substitution for oxygen on the thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Т. 40, № 15. С. 5543–5548.
286. Pan L. и др. Enhanced thermoelectric properties of highly textured Bi<sub>2</sub>O<sub>2-x</sub>Se<sub>1+x</sub> with liquid-phase mechanical exfoliation // *Scr. Mater.* 2020. Т. 178. С. 376–381.