

УДК 541.6

СОЗДАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАТРАТОВ

А. В. Шевельков

(кафедра неорганической химии)

Рассматриваются перспективы создания термоэлектрических материалов нового поколения на основе супрамолекулярных клатратов с использованием представлений теории “фононное стекло – электронный кристалл”. Рассмотрены общие проблемы, связанные с конструированием новых термоэлектриков и перспективой их применения. Обсуждаются кристаллическое и электронное строение, а также транспортные свойства клатратов, построенных на основе элементов 14 группы. Прогнозируются пути оптимизации их термоэлектрических характеристик.

Связь между электрическим током и теплотой, открытая Зеебеком в 1823 г., долгое время вызывала лишь теоретический интерес, несмотря на то, что уже в 1838 г. Ленц показал, что пропускание тока через спай висмутовой и сурьмяной проволок вызывает замерзание капли воды. К практическому использованию эффекта термоэлектрического охлаждения и обратного ему эффекта термоэлектрической генерации тока подтолкнули прогнозы, сделанные А.Ф. Иоффе в середине 50-х годов XX в. [1]. Согласно его выводам эффективные термоэлектрические материалы следует искать среди узкозонных полупроводников, образованных постпереходными элементами V и VI периодов. Последовавшие за этим прогнозом исследования привели к созданию семейства термоэлектрических преобразователей на основе легированных теллуридов висмута и свинца [2], практичес-

кое применение которых продолжается в течение полувека.

Термоэлектрическое охлаждение

Принцип работы простейшего термоэлектрического охлаждающего устройства показан на рис. 1. Устройство состоит из соединенных полупроводников n- и p-типа. При пропускании электрического тока в направлении от n- к p-полупроводнику носители зарядов удаляются от рабочего контакта, унося с собой тепло согласно закону Пельтье и охлаждая сам рабочий контакт. Подбирая материалы и выстраивая батарею контактов, можно добиться перепада температур почти в 150°. В настоящее время использование термоэлектрических материалов для активного охлаждения ограничено охлаждающими элементами для компьютерных процессоров, ИК-детекторов и холодильных сумок. Ограничение связано с двумя особенностями коммерческих термоэлектриков. Во-первых, они не могут работать при температурах ниже 160 К, что не позволяет использовать термоэлектрические материалы в сочетании со сверхпроводящими элементами, а это затрудняет развитие сверхпроводниковой электроники. Во-вторых, они имеют недостаточно высокую эффективность, их показатель добротности не превышает 1. Для того чтобы термоэлектрические элементы могли использоваться в промышленных и бытовых холодильниках, этот безразмерный критерий, выражаемый как

$$ZT = TS^2/\kappa\rho,$$

где T – абсолютная температура, S – коэффициент Зеебека, κ – теплопроводность, ρ – электрическое сопротивление, должен быть не менее 2 при комнатной температуре [3]. При достижении $ZT = 3$ [4] эффективность термоэлектрического устройства будет такова, что нынешние компрессорные холодильные

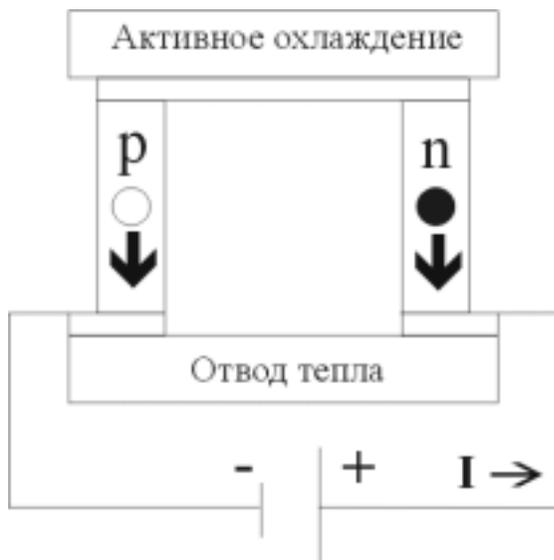


Рис. 1. Схема работы термоэлектрического элемента (пояснения в тексте)

агрегаты могут быть повсеместно вытеснены термоэлектрическими батареями. Огромное преимущество последних заключается в том, что они не содержат движущихся частей и вредных химических хладагентов, а значит, чрезвычайно надежны и экологически безопасны.

Для термоэлектрических материалов, используемых в настоящее время, $Z = 1$, и за последние 40 лет существенного улучшения добротности не произошло. Однако согласно теоретическим расчетам [2] не существует препятствий для увеличения их эффективности, которая определяется в первую очередь свойствами используемых веществ. Новые направления поиска высокоэффективных термоэлектрических материалов в настоящее время являются приоритетной областью науки и техники [5].

Первоначально поиск новых, эффективных термоэлектрических материалов был основан на создании длиннопериодических веществ, построенных чередованием блоков Bi_2Te_3 со структурой тетрадимита и блоков теллуридов мышьяка, свинца или германия с подстраиваемой структурой [6]. В работах, проводимых в ИМЕТ РАН, было показано [7, 8], что сложные теллуриды висмута-германия характеризуются высокой плотностью состояния вблизи уровня Ферми, что приводит к высоким значениям коэффициента Зеебека, а также имеют низкие значения теплопроводности за счет эффективного рассеяния тепловых фононов на длиннопериодических решетках, состоящих из тяжелых атомов. В развитие такого подхода Канаидис синтезировал и охарактеризовал сложные низкосимметричные соединения на основе теллурида и селенида висмута, в которых осуществляется чередование уже трех структурных блоков – тетрадимита, каменной соли и иодида кадмия [9, 10]. Однако заметного улучшения добротности по сравнению с исходными коммерческими материалами на основе теллурида висмута достичь не удалось.

Другое направление поиска новых термоэлектрических материалов было связано с конструированием коррелированных металлов или полупроводников с высокими значениями коэффициента Зеебека на основе интерметаллидов, содержащих f-элементы [11]. В результате проведенных работ было показано, что сильно коррелированные системы имеют потенциал для термоэлектрического применения при низких (ниже 150 К) температурах, однако показатель добротности лучших интерметаллидных материалов (твердых растворов на основе $\text{Ce}_3\text{Pt}_3\text{Sb}_4$) составлял не более 0,25 [12].

Фононное стекло – электронный кристалл

Проблемы, возникающие при поиске новых термоэлектрических материалов, вызваны тем, что искомое

вещество должно обладать одновременно высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью. Эти два свойства обычно сопутствуют друг другу, и их независимое изменение долгое время оставалось практически невыполнимой задачей. Действительно, плохой проводник электричества сильно нагревается из-за сопротивления материала, что приводит к рассеянию тепла, тогда как хороший проводник электричества одновременно хорошо проводит тепло, вызывая нагревание рабочего контакта.

Новое направление поиска термоэлектрических материалов возникло в 1995 г., когда Слэк выдвинул теорию под названием “фононное стекло – электронный кристалл (ФСЭК)” [13]. Он рассматривал особые вещества, которые могут хорошо проводить электричество (кристаллический проводник) и плохо проводить тепло (стекло). В таких веществах слабо связанные атомы или молекулы, способные свободно вращаться или колебаться в пределах ограниченного объема (так называемые рэтлеры), используются для снижения теплопроводности за счет эффективного рассеяния фононов, что не оказывает существенного влияния на электропроводность, определяемую ковалентно-связанным каркасом. Таким образом, появляется возможность независимо оптимизировать тепло- и электропроводящие свойства, повышая тем самым термоэлектрическую добротность материала. Первыми объектами исследования в рамках модели ФСЭК стали наполненные скуттерудиты [14]. В их кристаллических структурах (рис. 2) атомы переходного металла и элемента 15 группы составляют ковалентный каркас, имеющий строение минерала скуттерудита CoAs_3 , в больших пустотах которого располагаются катионы Ln^{3+} [15]. Эти катионы имеют высокие значения тепловых параметров, что указывает на их колебания внутри большой клетки. Используя гомо- и гетеровалянтные замещения в каркасе, можно оптимизировать электропроводящие свойства и обеспечить высокие значения коэффициента Зеебека, достигая при этом значений показателя добротности 1,4 при высоких температурах для определенных составов твердых растворов $\text{RFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$, где R = La, Ce или Yb [16, 17]. К веществам, удовлетворяющим требованиям теории ФСЭК, относятся клатраты [18]. Структура этих соединений состоит из двух частей: каркаса из прочно связанных атомов (подструктура хозяина) и расположенных в пустотах атомов или молекул (подструктура гостя). Эти две составляющие структуры не связаны между собой прочными химическими связями и являются составными частями типичного супрамолекулярного ансамбля [19], где каркас выступает в качестве хозяина для атомов-гостей, без которых не может существовать.

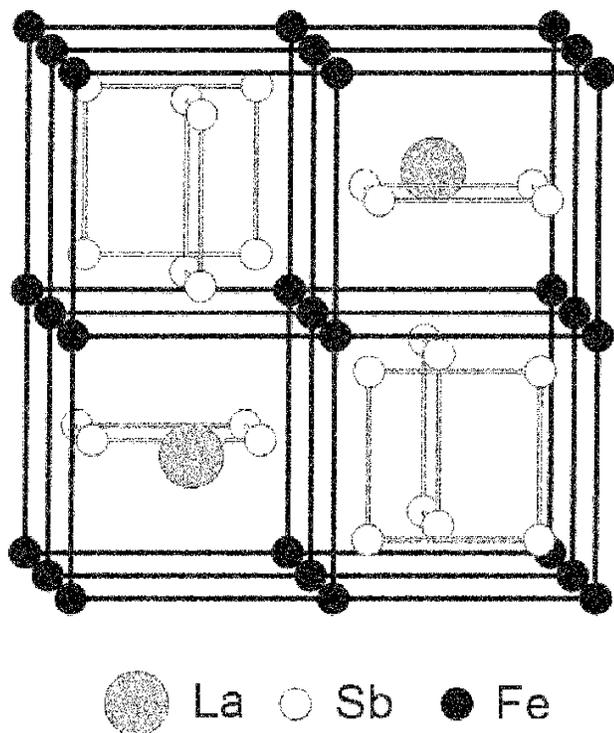


Рис. 2. Кристаллическая структура наполненного скуттерудита $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$

Кристаллическое строение клатратов

Несмотря на то что клатраты известны с 1810 г., впервые кристаллическая структура такого вещества, а именно гидрата хлора, была определена только в 1952 г. Полингом [20]. Он установил, что в этом необычном соединении молекулы воды объединены за счет комбинации ковалентных и сильных водородных связей в трехмерный каркас, имеющий два типа полиэдрических полостей – меньшие по размеру пентагонально-додекаэдрические и большие тетракисдекаэдрические. Пустоты чередуются в соотношении 1:3 (рис. 3, *a*) и заняты молекулами хлора. С учетом общего числа молекул воды и полиэдрических пустот идеальный состав гидрата хлора должен отображаться формулой $8\text{Cl}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$. Однако оказалось, что содержание хлора в гидрате может быть меньшим, что соответствует заполнению около четверти меньших по размеру пентагонально-додекаэдрических пустот атомами хлора.

Всего лишь через 13 лет после работ Полинга было установлено, что полупроводниковые вещества на основе кремния, германия и олова обладают такой же структурой. В работах Хагенмюллера [21, 22] были определены кристаллические структуры силицидов натрия и калия, в которых атомами-гостями служат катионы щелочного металла, а клатратный каркас состоит из четырехсвязных атомов кремния. Исследования кристаллической структуры клатратов продолжаются и до настоящего времени.

Установлено, что полианионная клатратная сетка образована элементами 14 группы (помимо Si это еще Ge и Sn) в ней часть атомов может быть замещена на металлы 12 и 13 групп (Zn, Cd, Al, Ga и In), а также на Cu, кроме того, возможно наличие вакансий, в то время как в качестве гостей выступают одно- или двухзарядные катионы щелочных (кроме лития) и щелочноземельных металлов и европия [23–34]. В зависимости от природы составляющих клатрат элементов можно выделить три отличающихся по составу ряда соединений – $\text{A}^I_8\text{E}_{44}\text{>}_2$, $\text{A}^I_8\text{M}^{II}_4\text{E}_{42}$ и $\text{A}^{II}_8\text{M}^{III}_{16}\text{E}_{30}$ (где А – катион-гость, М – замещающий металл, E – элемент 14 группы, > – вакансия). Помимо полианионных клатратов была описана также и небольшая группа поликатионных клатратов, в которых гостем является анион галогена, а положительно заряженный каркас образован комбинацией атомов элементов 14 группы и более электроотрицательного элемента (пниктогена, теллура и даже иода) [35–38]. В работах [37, 39–41]

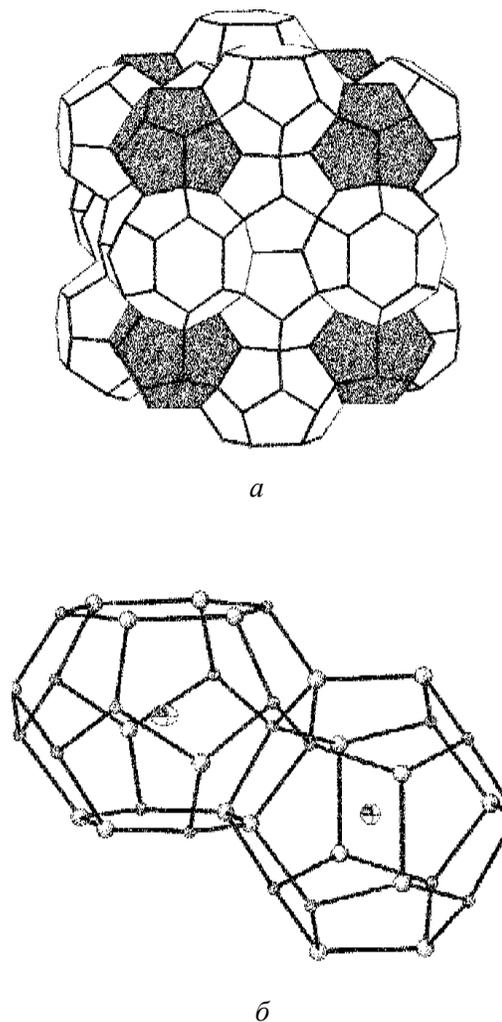


Рис. 3. Кристаллическая структура клатрата-I: *a* – полиэдрическое представление, *b* – шаро-стержневая модель двух сочлененных полиэдров с выделением анизотропии тепловых колебаний гостевых атомов в $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$

было показано, что часть атомов поликатионного каркаса может быть замещена на Zn, Cd, In и Cu, возможно также образование вакансий.

Все описанные выше соединения относятся к структурному типу клатрата-I, они кристаллизуются в кубической пространственной группе $Rm\bar{3}n$. Элементарная ячейка состоит из одной формульной единицы, причем все атомы каркаса, занимающие 6-, 16- и 24-кратную позиции, имеют тетраэдрическую координацию. Атомы гостя занимают 2- и 6-кратную позиции и характеризуются координационными числами 20 и 24 соответственно (рис. 3, б). Именно для атомов, находящихся в 24-вершинном полиэдре, характерны высокие амплитуды анизотропных тепловых колебаний.

В структурном типе клатрата-I кристаллизуются более 100 разных по природе соединений. На сегодняшний день достоверно установлено лишь одно соединение – $\text{Sn}_{14}\text{In}_{10}\text{P}_{21.2}\text{I}_8$, в котором при сохранении мотива структуры клатрата-I реализуется тетрагональная сверхструктура, получаемая при увеличении параметров a и b в $5^{1/2}$ раз за счет частичного упорядочения вакансий в подрешетке фосфора [41]. Однако кроме структурного типа клатрата-I известны 7 других структурных типов, в которых кристаллизуются различные клатратные соединения. Два из них (клатрат-II и клатрат-III) были давно известны как гидраты газов и жидкостей [42]. Позже были описаны соединения с такими же структурами на основе элементов 14 группы (силициды, германиды и станиды), где в качестве одного из катионов выступает натрий, например, $\text{Na}_{11}\text{Si}_{136}$ и $\text{Cs}_{30}\text{Na}_{2.8}\text{Sn}_{162.4}$ [22, 43]. В кристаллических структурах таких клатратов присутствуют наибольшие по размеру полиэдрические полости – гексакиседекаэдры. Известны также клатраты, составленные только из пентагональных додекаэдров, связанных различным образом в трехмерные структуры, среди которых часто встречаются соединения структурного типа K_6Sn_{25} [28, 44–47], а также чередующихся с другими структурными фрагментами, как в $\text{Cs}_2\text{BaCu}_8\text{Te}_{10}$ [48].

Клатраты – супрамолекулярные фазы Цинтля

Клатраты в подавляющем большинстве представляют собой точечные фазы, для которых область нестехиометрии крайне мала, если вообще детектируема. Связано это с тем, что несмотря на сложность состава клатраты являются валентными соединениями и относятся к фазам Цинтля [49]. В фазах Цинтля отражается тенденция непереходных элементов к достижению завершенной 8-электронной конфигурации не только в молекулах и ионах, но и в полианионах и поликатионах разной сложности.

В полупроводниковых клатратах атом щелочного или щелочноземельного металла служит донором электронов. Он ионизируется, передавая свои валент-

ные электроны атомам клатратной сетки, которые, в свою очередь, используют все имеющиеся электроны для образования двухцентровых, двухэлектронных связей и, если необходимо, локализации неподеленных электронных пар. Так, в соединении $\text{Cs}_8\text{Sn}_{44} > 2$ [24] атомы цезия передают свои электроны атомам олова клатратной сетки, которая приобретает заряд -8 . Если бы клатратная сетка состояла из 46 атомов олова, т.е. не содержала вакансий, то каждый атом олова с конфигурацией $5s^25p^2$, образуя 4 гомоядерные связи с тетраэдрически расположенными соседями, смог бы реализовать электронный октет без привлечения дополнительных электронов. Наличие вакантных позиций означает, что те атомы олова, которые соседствуют с вакансией, образуют лишь три гомоядерные связи и имеют неподеленную электронную пару, обращенную в сторону вакансии (рис. 4). Каждая вакансия окружена четырьмя атомами олова, следовательно, при наличии двух вакансий на одну формульную единицу 8 атомов олова должны приобрести дополнительный электрон для образования неподеленных пар, что соответствует числу электронов, переданных щелочным металлом.

Образование вакансий – не единственный способ компенсации заряда. Легко увидеть, что в соединениях $\text{A}_8^I\text{M}_{16}^{II}\text{E}_{42}$ и $\text{A}_8^{II}\text{M}_{16}^{III}\text{E}_{30}$ передаваемые атомами А электроны “принимаются” атомами металлов, имеющими соответственно 2 ($M = \text{Zn}, \text{Cd}$) и 3 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) валентных электрона, для образования четырех тетраэдрически направленных связей в клатратном каркасе.

Клатраты, в которых функцию гостей выполняют атомы галогена, отличаются от “классических” (полианионных) клатратов инверсией заряда. В них непереходные элементы 14 и 15 групп образуют катионную подрешетку, реализуя октет и передавая избыточные электроны галогенам, выступающим в качестве акцепторов электронов. Такие клатраты являются инвертированными фазами Цинтля [50], для них так же, как и для полианионных клатратов, объясняется наличие вакансий и концентрация замещающих атомов. Так, для постпереходного металла М с числом валентных электронов n количество атомов М в безвакансионном соединении $\text{Sn}_{24-y}\text{M}_y\text{Z}_{22}\text{I}_8$ ($Z = \text{P}, \text{As}$) составляет $y = 14/(4 - n)$ [41].

Большинство клатратов (вакансионные или гетерозамещенные, классические или инвертированные) проявляют типичные для фаз Цинтля неметаллические свойства, а именно, уменьшение сопротивления с увеличением температуры и температурно-независимый диамагнетизм. Следует отметить, что установлены и такие клатраты, которые не подчиняются правилу Цинтля, что происходит в двух типичных случаях – при образовании клатратной сетки атомами

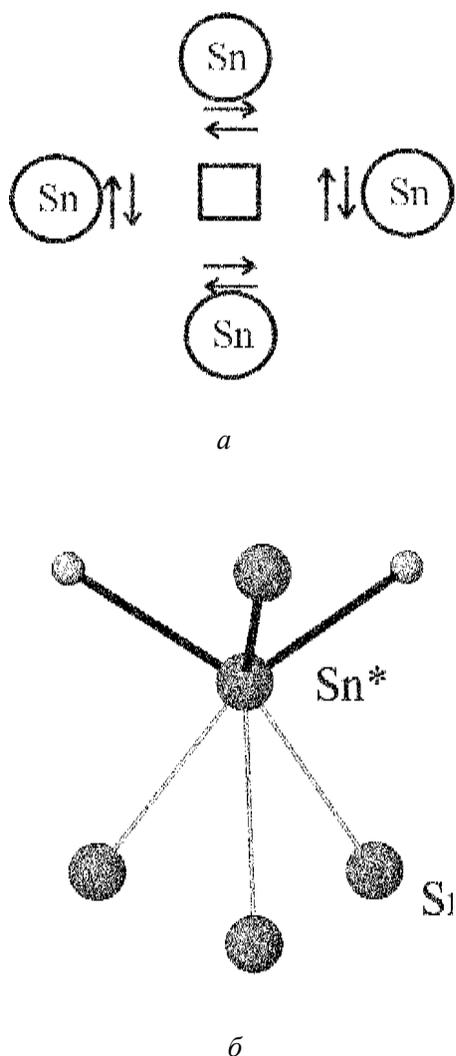


Рис. 4. Вакансии в кристаллической структуре $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{I}_8$: а) окружение вакансии атомами олова; б) координация атома олова Sn^* , граничащего с вакансией

кремния [51, 52] и при вхождении переходного металла в состав клатратной сетки [53, 54]. Соответственно их свойства также нетипичны для фаз Цинтля. Например, $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ переходит в сверхпроводящее состояние при 8,0 К [52].

Электронное строение клатратов

Для большинства клатратов, представляющих собой фазы Цинтля, присуще однозначное соответствие между составом и электронным строением. Достижение атомами непереходного элемента завершённой 8-электронной оболочки означает, что все связывающие и несвязывающие орбитали заполнены, а разрыхляющие вакантны. В трехмерной кристаллической структуре орбитали объединяются в валентную зону и зону проводимости, первая из которых полностью заселена, а вторая вакантна. При наличии между ними запрещенной зоны проявляются свойства типичного полупроводника. Для пони-

мания свойств клатратов следует рассмотреть некоторые особенности их электронного строения, не связанные с упрощенным подходом, предлагаемым схемой Цинтля.

На электронную структуру клатратов существенное влияние оказывают природа гетероатома и концентрация вакансий. Расчеты зонной структуры клатратов (рис. 5), проведенные на разных уровнях приближения [41, 49, 55], показали, что при наличии вакансий в клатратной сетке верх валентной зоны образован орбиталями именно тех атомов элемента 14 группы, которые соседствуют с вакансией. В безвакансионных клатратах, как правило, верхушку валентной зоны составляют орбитали гетероатомов. Общей особенностью электронного строения клатратов является практическое неучастие орбиталей атомов-гостей в формировании зон. При этом в поликатионных клатратах атомы галогена существенно ионизированы и присущий им заряд близок к формальной степени окисления -1 [41], тогда как данные работ [55–57] указывают на практическое отсутствие ионизации атомов стронция в $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Несмотря на различное поведение гостевых атомов, из анализа электронной структуры можно сделать вывод о том, что проводящие свойства клатратов зависят только от особенностей электронного строения клатратной сетки. В зависимости от природы атомов, составляющих такую сетку, ширина запрещенной зоны соединения варьируется в пределах 0,03–0,75 эВ [18, 29, 39].

Особенности электронного строения клатратных силицидов, не подчиняющихся правилу Цинтля, связаны с энергетическими особенностями атомных орбиталей кремния. Прочность связи Si–Si (226 кДж/моль) заметно превосходит прочность гомоатомной связи между атомами германия и олова. Поскольку ширина запрещенной зоны в клатратах невелика, заполнение избыточными электронами зоны проводимости оказывается выгоднее разрыва связей между атомами кремния с образованием вакансии в клатратной сетке [58]. Как следствие, пропадает необходимость в строгом соответствии между составом соединения и числом электронов, передаваемых катионом–гостем, поэтому клатраты на основе кремния зачастую имеют существенную область нестехиометрии по катиону, например, $\text{Rb}_{8-y}\text{Si}_{46}$ ($y < 2$) и $\text{Na}_y\text{Si}_{136}$ ($1 < y < 23$) со структурами клатрата-I и клатрата-II соответственно [58–60].

Отметим, что значительная нестехиометрия также присуща клатратам, содержащим переходные металлы в составе клатратной сетки [54], что, вероятно, связано с вовлечением d-орбиталей в образование химических связей.

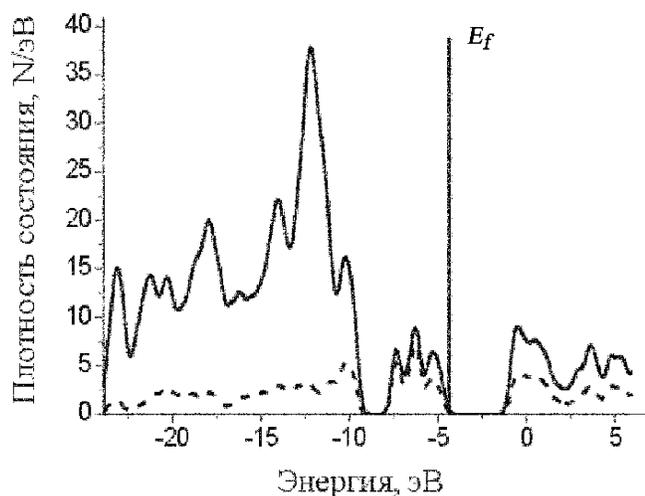


Рис. 5. График плотности состояний для $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.2}\text{I}_8$. Пунктирной линией показан орбитальный вклад атомов олова, граничащих с вакансией

Транспортные свойства клатратов

Клатраты, поведение которых существенно отклоняется от присущего фазам Цинтля, проявляют металлическую проводимость, вызывающую высокую теплопроводность. Такие соединения могут представлять самостоятельный интерес, например, благодаря проявлению сверхпроводящих свойств при низких температурах, как в $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ или $\text{Ba}_6\text{Ge}_{25}$ [45, 52], или благодаря использованию в качестве оптоэлектронных материалов [59]. С точки зрения создания термоэлектрических материалов представляют интерес только транспортные свойства клатратов, формально подчиняющихся правилу Цинтля.

Удельное сопротивление полупроводниковых клатратов существенно зависит от природы составляющих клатратную сетку элементов и варьируется в широких пределах 0,7–700 мОм·см при комнатной температуре, как правило, существенно увеличиваясь с уменьшением температуры [18, 26, 28, 39]. Особый случай представляет единственный клатрат, содержащий редкоземельный элемент в качестве атома-гостя ($\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$), для которого наблюдается слабое уменьшение сопротивления с уменьшением температуры, что в совокупности с ферромагнитными свойствами указывает на “полуметаллическое” поведение [28]. Существенно зависит от температуры коэффициент Зеебека, изменяясь от нуля при 0 К до величин порядка $\pm 60\text{--}300$ мВ/К при комнатной температуре. Для большей части клатратов характерен отрицательный знак коэффициента Зеебека, указывающий на то, что носителями заряда являются электроны [18, 39]. Их подвижность весьма велика и достигает в отдельных случаях значений $2 \cdot 10^3$ см²/В·с (при 300 К) при концентрации порядка $10^{17} - 10^{18}$ 1/см³ [18, 61, 62]. Исключение составляет

лишь $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, для которого подвижность носителей на два порядка меньше, что может быть связано с магнитным упорядочением [28]. Из приведенных данных видно, что полупроводниковые клатраты, в которых в качестве гостей выступают щелочные или щелочноземельные металлы, вполне соответствуют понятию “электронный кристалл”, поскольку они характеризуются довольно высокой проводимостью и большой подвижностью носителей.

Измерение теплопроводности клатратов зачастую представляет собой сложную техническую проблему, поэтому определение этой величины проводилось лишь для ограниченного числа полупроводниковых клатратов. Установлено, что все исследованные материалы со структурой клатрата-I имеют весьма низкую теплопроводность, на уровне 0,5–1,5 Вт/м·К при комнатной температуре [17, 25, 26, 28, 61–63]. Существенно, что при низких температурах ход температурной зависимости теплопроводности клатратов, кроме $\text{Cs}_8\text{Sn}_{44}$, типичен для аморфных веществ (рис. 6), а выше 100 К теплопроводность $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ даже меньше, чем у кварцевого стекла [61, 62]. Расчеты по закону Видемана–Франца [4] показали, что электронная составляющая теплопроводности не превышает 6–8 % [18, 25, 26, 61, 62]. Следовательно, теплопроводность в основном определяется решеточной составляющей, а именно рассеянием тепловых фононов на низкочастотных колебаниях гостевых атомов внутри клатратных секток. На этот механизм указывает и небольшое уменьшение теплопроводности большинства клатратов при уменьшении температуры, что соответствует уменьшению амплитуды колебания атомов–гостей [25, 63]. Таким образом, соединения со структурой клатрата-I подходят под определение “фононное стекло”, поскольку именно для стекла (для аморфного вещества) характерно рассеяние фононов, представляющих собой волны атомных колебаний, на неупорядоченностях структуры [4].

Перспективы развития

Исследование клатратов как потенциальных термоэлектрических материалов началось в 1998 г. [61]. Было показано, что термоэлектрическая добротность клатратов (ZT) может достигать 0,25 при комнатной температуре, что составляет 1/4 от величины добротности используемых в индустрии материалов. К настоящему времени наибольшая величина ZT , рассчитанная для $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, составляет 0,35 при 300 К [57], но экстаполяционные оценки показывают, что при 700 К величина ZT превышает 1 для некоторых германийсодержащих клатратов.

Поскольку величина ZT , равная 0,35, недостаточна для коммерческого использования материала,

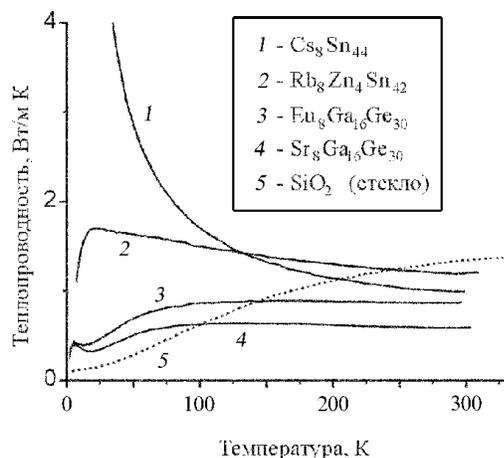


Рис. 6. Зависимость теплопроводности клатратов от температуры (данные для кварцевого стекла показаны для сравнения)

возникает вопрос о перспективах обнаружения клатратов или клатратоподобных веществ с большей добротностью.

Прежде всего не исчерпаны возможности оптимизации свойств соединений со структурой клатрата-I. Уменьшение теплопроводности представляется возможным за счет снижения решеточной составляющей, например, при статистическом заполнении гостевых позиций атомами различной природы, что создает “разупорядочение” подрешетки гостя. Уменьшать теплопроводность можно, по-видимому, еще и путем увеличения атомной массы гостя, что повышает его способность рассеивать фононы. Следует отметить, что теплопроводность клатратов уже приближается к теоретическому минимуму [62], поэтому оптимизация подструктуры гостя может привести не более чем к двухкратному увеличению добротности.

Оптимизацию свойств можно проводить, повышая электропроводность за счет частичной замены атомов в клатратной сетке, за счет варьирования концентрации вакансий, а также путем внедрения переходных металлов в клатратный каркас. Во всех этих случаях можно добиться увеличения концентрации и подвижности носителей. При этом сохранение кубической симметрии позволит обеспечить высокие значения коэффициента Зеебека, поскольку сохранится большое число экстремумов вблизи уровня Ферми в соответствии с уравнением

$$ZT \approx N_v \cdot \mu (m^*)^{3/2} / k,$$

где N_v – число экстремумов вблизи уровня Ферми (может достигать 48 для кубической системы), μ и m^* – подвижность и эффективная масса носителей заряда [64].

Оптимизацию свойств можно использовать для направленного создания термоэлектрических материалов, способных работать при температурах ниже 77 К, что позволит заменить жидкий гелий. Как показывают расчеты [3], коэффициент Зеебека при 77 К для таких материалов должен составлять более 150 $\mu\text{В/К}$. К настоящему времени такие вещества еще не получены. Предполагается [28], что использование редкоземельных элементов с переменной валентностью в качестве гостевого атома приведет к образованию при низких температурах сильно коррелированных систем со свойствами Кондо-изолятора [65], для которых характерна высокая плотность состояния вблизи уровня Ферми, а следовательно, и высокое значение коэффициента Зеебека.

Новые возможности создания таких термоэлектрических материалов заключаются в конструировании кристаллических структур, в которых фрагменты клатратной структуры чередуются с другими структурными фрагментами. Примером такого подхода могут служить соединения $\text{Cs}_2\text{BaCu}_8\text{Te}_{10}$ и $\text{Rb}_2\text{BaCu}_8\text{Te}_{10}$ [48, 53], в которых атомы меди и теллура образуют пентагональные додекаэдры, заполненные атомами бария. Додекаэдры объединяются в слои, между которыми расположены атомы щелочного металла. Исследования показали [48], что соединение, содержащее цезий характеризуется высоким коэффициентом Зеебека (приблизительно +150 $\mu\text{В/К}$ при комнатной температуре), а теплопроводность в этих условиях составляет 1,4 Вт/м·К. Полученные данные убеждают в перспективности подхода, связанного с конструированием блочных клатратоподобных структур, к поиску новых термоэлектрических материалов.

Заключение

Создание новых термоэлектрических материалов с использованием модели “фононное стекло – электронный кристалл” вызывает интерес многих научных групп во всем мире. Развернутые исследования включают синтез новых клатратов, изучение их кристаллической и электронной структуры, транспортных и магнитных свойств с использованием самых современных методов. Пока еще нельзя предсказать, будет ли достигнут желаемый показатель добротности и окажутся ли новые термоэлектрические материалы коммерчески производимым продуктом, хотя нет никаких принципиальных ограничений для создания таких материалов. Более того, в настоящее время даже нельзя предсказать другие модели создания термоэлектриков, работающих при низких температурах. Но даже если оптимистичный прогноз не сбудется, можно утверждать, что исследования в этой области

не станут пустой тратой средств и времени. Уже сейчас становится ясно, что проводимые работы вносят существенный вклад в развитие неорганической

супрамолекулярной химии, химии твердого тела, физики конденсированного состояния и физики низких температур.

Работа выполнена при поддержке фондов ИНТАС, РФФИ и содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ioffe A.F.* Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. L., 1957.
2. *Goldshmid H.J.* Electronic Refrigeration. L., 1986.
3. *Sales B.C.* // *Curr. Opp. Solid State and Mater. Sci.* 1997. **2**. P. 284.
4. *White M.A.* Properties of Materials. N.Y., 1999.
5. *DiSalvo F.J.* // *Science.* 1999. **285**. P. 703.
6. *Kuypers S., Tendeloo van J., Landuyt van, Amelinckx S.* // *J. Solid State Chem.* 1988. **76**. P. 102.
7. *Shelimova L.E., Karpinsky O.G., Kretova M.A., Avilov E.S.* // *J. Alloys Compd.* 1996. **243**. P. 194.
8. *Konstantinov P.P., Shelimova L.E., Avilov E.S., Kretova M.A., Fleurial J.-P.* // *J. Solid State Chem.* 1999. **146**. P. 305.
9. *Chung D.-Y., Choi K.-S., Iordanidis L., Schindler J.L., Brazis P.W., Kannewurf C.R., Chen B., Hu S., Uher C., Kanatzidis M.G.* // *Chem. Mater.* 1997. **9**. P. 3060.
10. *Chung D.-Y., Jobic S., Hogan T., Kannewurf C.R., Brec R., Rouxel J., Kanatzidis M.G.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1997. **119**. P. 2505.
11. *Gambino R.J., Grobman W.D., Toxen A.M.* // *Appl. Phys. Lett.* 1973. **22**. 506.
12. *Jones C.D.W., Regan K.A., DiSalvo F.J.* // *Phys. Rev. B.* 1996. **53**. P. 16057.
13. *Slack G.A.* // *CRC Handbook of Thermoelectrics* / Ed. D. M. Rowe. Chemical Rubber. 1995. P. 407.
14. *Sales B.C., Mandrus D., Williams R.K.* // *Science* 1996. **272**. P. 1325.
15. *Jeitschko W., Braun D.* // *Acta Crystallogr. B.* 1977. **33**. P. 3401.
16. *Sales B.C., Mandrus D., Chakoumakos B.C., Keppens V., Thompson J.R.* // *Phys. Rev. B.* 1997. **56**. P. 15081.
17. *Nolas G.S., Kaeser M., Littleton R.T., Tritt T.M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2000. **77**. P. 1855.
18. *Nolas G.S., Slack G.A., Schjuman S.B.* // *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research.* San Diego, 2001. P. 255.
19. *Muller A., Reuter H., Dillinger S.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. **34**. P. 2328.
20. *Pauling L., Marsh R.E.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1952. **36**. P. 112.
21. *Cros C., Pouchard M., Hagenmuller P.* // *C. R. Acad. Sci.* 1965. **260**. P. 4764.
22. *Kasper J.S., Hagenmuller P., Pouchard M.* // *Science.* 1965. **150**. P. 1713.
23. *Zhao J.-T., Corbett J. D.* // *Inorg. Chem.* 1994. **33**. P. 5721.
24. *Schnering von H.G., Kroner R., Baitinger M., Peters K., Nesper R., Grin Yu.* // *Z. Kristallogr. NCS.* 2000. **215**. P. 205.
25. *Nolas G.S., Chakoumakos B.C., Mahieu B., Long G.J., Weakley T.J.R.* // *Chem. Mater.* 2000. **12**. P. 1947.
26. *Wilkinson A.P., Lind C., Young R.A., Shastri S.D., Lee P.L., Nolas G.S.* // *Chem. Mater.* 2002. **14**. P. 1300.
27. *Eisenmann B., Schafer H., Zagler R.* // *J. Les.-Com. Met.* 1986. **118**. P. 43.
28. *Paschen S., Carrilo-Cabrera W., Bentien A., Tran V.H., Baenitz M., Grin Yu., Steglich F.* // *Phys. Rev. B.* 2001. **64**. P. 214404.
29. *Bobev S., Sevov S.C.* // *J. Solid State Chem.* 2000. **153**. P. 92.
30. *Nolas G.S., Weakley T.J.R., Cohn J.L.* // *Chem. Mater.* 1999. **11**. P. 2470.
31. *Chakoumakos B.C., Sales B.C., Mandrus D.G., Nolas G.S.* // *J. Alloys Compd.* 2000. **296**. P. 80.
32. *Kroner R., Peters K., Schnering von H.G.* // *Z. Kristallogr. NCS.* 1998. **213**. P. 667.
33. *Kroner R., Peters K., Schnering von H.G.* // *Z. Kristallogr. NCS.* 1998. **213**. P. 675.
34. *Dunner J., Mewis A.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995. **621**. P. 191.
35. *Schnering von H.G., Menke H.* // *Angew. Chem.* 1972. **84**. P. 30.
36. *Menke H., Schnering von H.G.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1973. **395**. P. 223.
37. *Shatruk M.M., Kovnir K.A., Shevelkov A.V.* // VIIth European Conference on Solid State Chemistry. Program and Book of Abstracts. Madrid/Spain. 1999. **1**. P. 11.
38. *Nesper R., Curda J., Schnering von H.G.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986. **25**. P. 350.
39. *Shatruk M. M., Kovnir K.A., Shevelkov A.V., Presniakov I.A., Popovkin B.A.* // *Inorg. Chem.* 1999. **38**. P. 3455.
40. *Шатрук М.М., Ковнир К.А., Шевельков А.В., Поповкин Б.А.* // *ЖНХ.* 2000. **45**. С. 154.
41. *Shatruk M.M., Kovnir K.A., Lindsjo M., Presniakov I.A., Kloo L.A., Shevelkov A.V.* // *J. Solid State Chem.* 2001. **161**. P. 233.
42. Уэлс А.Ф. // Структурная неорганическая химия. М., 1988.
43. *Bobev S., Sevov S.C.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2001. **123**. P. 3389.
44. *Kim S.-J., Hu S., Uher C., Hogan T., Huang B., Corbett J.D., Kanatzidis M.* // *J. Solid State Chem.* 2000. **153**. P. 321.
45. *Grosche F.M., Yuan H.Q., Carrillo-Cabrera W., Paschen S., Langhammer C., Kromer F., Sparr G., Baenitz M., Grin Yu., Steglich F.* // *Phys. Rev. Lett.* 2001. **87**. P. 247003.
46. *Fassler T.F., Kronseder C.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1998. **624**. P. 561.
47. *Fassler T.F., Kronseder C.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1998. **624**. P. 569.
48. *Patschke R., Zhang X., Singh D., Schindler J., Kannewurf C.R., Lowhorn N., Tritt T., Nolas G.S., Kanatzidis M.* // *Chem. Mater.* 2001. **13**. P. 613.
49. *Miller G.J.* // *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions.* N.Y., 1996.
50. *Шевельков А.В., Шатрук М.М.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. **3**. С. 321.
51. *Rey E., Gravereau P., Cros C., Pouchard M.* // *J. Mater. Chem.* 1998. **8**. P. 2839.
52. *Yamanaka S., Enishi E., Fukuoka H., Yasukawa M.* // *Inorg. Chem.* 2000. **39**. P. 56.
53. *Zhang X., Park Y., Hogan T., Schindler J.L., Kannewurf C.R., Seong S., Ibright T.A., Kanatzidis M.G.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1995. **117**. P. 10300.
54. *Reshetova L.N., Zaikina J.V., Shevelkov A.V., Kovnir K.A., Lindsjo M., Kloo L.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002. **628**. P. 2145.
55. *Blake N.P., Mollnitz L., Kresse G., Metiu H.* // *J. Phys. Chem.* 1999. **111**. P. 3133.

56. *Bentien A., Palmqvist A.E.C., Bryan J.D., Latturmer S., Stucky G.D., Furenlid L., Iversen B.B.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. **39**. P. 3613.
57. *Iversen B.B., Palmqvist A.E.C., Cox D.E., Nolas G.S., Stucky G.D., Blake N.P., Metiu H.* // *J. Solid State Chem.* 2000. **149**. P. 455.
58. *Ramachandran G.K., McMillan P.F., Dong J., Sankey O.F.* // *J. Solid State Chem.* 2000. **154**. P. 626.
59. *Cros C., Pouchard M., Hagemuller P.* // *J. Solid State Chem.* 1970. **2**. P. 570.
60. *Ramachandran G. K., McMillan P.F., Diefenbacher J., Gryko J., Dong J., Sankey O.F.* // *Phys. Rev. B.* 1999. **60**. P. 1294.
61. *Nolas G.S., Cohn J.L., Slack G.A., Schujman S.B.* // *Appl. Phys. Lett.* 1998. **73**. P. 178.
62. *Cohn J.L., Nolas G.S., Fessatidis V., Metcalf T.H., Slack G.A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1999. **82**. P. 779.
63. *Sales B.C., Chakoumakos B.C., Mandrus D., Sharp J.W.* // *J. Solid State Chem.* 1999. **146**. P. 528.
64. *Куммель Ч.* Квантовая теория твердых тел. М., 1967.
65. *Aeppli G., Fisk Z.* // *Comments Condens. Matter Phys.* 1992. **16**. P. 155.

Поступила в редакцию 28.01.03

DESIGN OF THE THERMOELECTRIC MATERIALS ON A BASIS OF THE SUPRAMOLECULAR CLATHRATES

A.V. Shevel'kov

(Division of Inorganic Chemistry)

The review provides the analysis of the perspectives of creating novel thermoelectric materials. While general problems associated with the search for new thermoelectric materials and prospects of their industrial applications are briefly discussed, the design of such materials on the base of supramolecular clathrates following the ideas of the “phonon glass – electronic crystal” concept is the central topic of the paper. Crystal and electronic structure and transport properties of the clathrates based on the Group 14 elements are discussed, and the directions of their functional property optimisation are highlighted.