



## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ

**Васильева Ирина Петровна**

Старший научный сотрудник, Институт неорганической химии и электрохимии,  
Российская академия наук РАН  
г. Москва, Россия

### Аннотация

Термоэлектрические материалы способны преобразовывать разницу температур в электрический ток эффект Зеебека или, наоборот, использовать электрический ток для создания температурного градиента эффект Пельтье. Традиционно в этой области доминируют полупроводники на основе тяжелых и токсичных элементов, таких как теллурид висмута. Однако поиск экологически чистых, термически стабильных и недорогих альтернатив привел к активному исследованию термоэлектрических оксидов. Оксиды, будучи керамическими материалами, обладают исключительной химической и термической стабильностью, что делает их идеальными для высокотемпературных приложений, например, для утилизации отходящего промышленного тепла. В данной работе рассматриваются ключевые оксидные термоэлектрики, включая слоистые кобальтиты и наноструктурированные цинкаты. Анализируются факторы, влияющие на коэффициент добротности — главный параметр эффективности термоэлектриков, и стратегии его повышения путем легирования и наноструктурирования, направленные на снижение теплопроводности без значительного ущерба для электропроводности.

**Ключевые слова:** термоэлектричество, оксиды, коэффициент Зеебека, электропроводность, теплопроводность, коэффициент добротности, высокотемпературные материалы, кобальтиты.

### Введение

Термоэлектрические технологии, основанные на прямом преобразовании тепловой энергии в электрическую и обратно, обладают огромным потенциалом для повышения энергоэффективности и создания автономных источников питания. Особый интерес представляют устройства, способные работать при высоких температурах, где тепловые потери в промышленных процессах наиболее значительны.

Однако большинство коммерчески используемых термоэлектрических материалов на основе халькогенидов обладают низкой стабильностью при температурах выше шестисот кельвинов и содержат дорогостоящие или токсичные элементы.

Оксидные материалы выступают в качестве многообещающей альтернативы. Как класс, они демонстрируют высокую термическую и химическую стабильность на воздухе, что критически важно для высокотемпературных термоэлектрических генераторов. Исторически оксиды считались плохими термоэлектриками из-за их низкой электропроводности. Однако недавние исследования показали, что благодаря легированию, нестехиометрии и наноструктурированию можно значительно улучшить их термоэлектрические характеристики. Основная задача в области оксидных термоэлектриков заключается в одновременном достижении высокой электропроводности, высокого коэффициента Зеебека и минимально возможной теплопроводности.

### **Коэффициент Термоэлектрической Добротности**

Эффективность любого термоэлектрического материала описывается безразмерным коэффициентом добротности, который должен быть максимально увеличен.

Определение коэффициента добротности. Коэффициент добротности, обозначаемый латинской буквой  $z$  те, является основным показателем качества термоэлектрика и определяется как произведение квадрата коэффициента Зеебека, электропроводности и температуры, деленное на теплопроводность материала. Высокий коэффициент Зеебека обеспечивает большое напряжение при заданной разнице температур. Высокая электропроводность минимизирует электрические потери. Низкая теплопроводность поддерживает температурный градиент.

Противоречие свойств. Основная проблема в улучшении коэффициента добротности заключается в взаимосвязи и противоречии между этими тремя параметрами. Увеличение концентрации носителей заряда для повышения электропроводности обычно приводит к снижению коэффициента Зеебека. Кроме того, высокая электропроводность коррелирует с увеличением электронной составляющей теплопроводности. Таким образом, оптимизация термоэлектрических свойств требует тонкого баланса между электронным транспортом и фононным транспортом тепла.

Идеальный термоэлектрик. Идеальный термоэлектрический материал должен вести себя как электронное жидкое тело — обладать высокой электропроводностью, подобно металлу, и как фононное стекло — иметь низкую теплопроводность, подобно аморфному материалу. Достижение этого баланса является главной целью материаловедения в данной области.

## **Оксидные Материалы р-типа**

Среди оксидных термоэлектриков р-типа, где основными носителями заряда являются дырки, наибольшее внимание привлекают слоистые кобальтиты.

Слоистые кобальтиты. Ключевым классом оксидов р-типа являются кобальтиты, содержащие натрий или кальций. Эти соединения обладают уникальной слоистой кристаллической структурой. В частности, кобальтит натрия и кобальтит кальция имеют чередующиеся слои, выполняющие разные функции. Плоскости из оксида кобальта обеспечивают высокую электропроводность и высокий коэффициент Зеебека за счет сильной корреляции электронов. Изолирующие слои, содержащие щелочные или щелочноземельные металлы, обеспечивают очень низкую теплопроводность за счет сильного рассеяния фононов на структурном беспорядке между слоями.

Механизм проводимости. Высокий коэффициент Зеебека в этих материалах объясняется сильной корреляцией электронов и явлениями, связанными с поляронами — носителями заряда, которые локально деформируют окружающую кристаллическую решетку. Транспорт носителей заряда происходит преимущественно в двух измерениях в кобальтовых плоскостях, что также способствует сохранению высокого коэффициента Зеебека при повышении электропроводности.

Термическая стабильность. Кобальтиты демонстрируют превосходную стабильность при температурах вплоть до тысячи ста кельвинов, что делает их одними из лучших кандидатов для генераторов, работающих на отходящем тепле.

## **Оксидные Материалы n-типа**

Для создания полноценных термоэлектрических генераторов необходимы эффективные материалы не только р-типа, но и n-типа, где основными носителями являются электроны.

Цинкаты и их легирование. Основными перспективными оксидами n-типа являются материалы на основе диоксида цинка. Сам по себе диоксид цинка является широкозонным полупроводником. Для повышения его электропроводности он подвергается легированию донорами, такими как алюминий или галлий. Легирование увеличивает концентрацию свободных электронов в зоне проводимости, что значительно улучшает электропроводность. Однако чрезмерное легирование приводит к снижению коэффициента Зеебека.

Титанаты стронция. Другим важным классом являются перовскиты на основе титаната стронция. Легирование титаната стронция редкоземельными элементами, такими как лантан или неодим, позволяет достичь высокой электронной проводимости. Эти материалы также обладают относительно низкой теплопроводностью, которая дополнительно снижается за счет беспорядка, вносимого легирующими примесями.

Использование наноструктурирования. Для оксидов n-типа активно применяется наноструктурирование в виде создания пленок или композитов. Уменьшение размера зерен и введение границ раздела фаз приводит к усиленному рассеянию фононов, что эффективно снижает общую теплопроводность материала без существенного влияния на электронную проводимость, и таким образом улучшает коэффициент добротности.

## **Стратегии Повышения Эффективности Оксидов**

Улучшение термоэлектрических свойств оксидов достигается за счет сложных методов инженерии структуры материала.

Селективное рассеяние. Одним из ключевых подходов является селективное рассеяние носителей энергии. Цель состоит в том, чтобы добиться максимального рассеяния фононов — носителей тепла — при минимальном рассеянии электронов. Это достигается путем введения наноразмерных включений или создания сложных дефектов в кристаллической решетке, которые эффективно рассеивают фононы с короткими длинами волн, но не влияют на электронный транспорт.

Создание сверхрешеток. Технологии тонких пленок позволяют создавать термоэлектрические сверхрешетки или гетероструктуры, состоящие из чередующихся слоев различных оксидов. В таких структурах наблюдается дополнительный эффект снижения теплопроводности в направлении, перпендикулярном слоям, за счет интерфейсного рассеяния фононов, тогда как электроны могут туннелировать сквозь барьеры, сохраняя высокую проводимость.

Легирование и нестехиометрия. Точное управление валентностью и нестехиометрией оксидных соединений позволяет контролировать концентрацию носителей заряда. Создание кислородных вакансий или внедрение ионов с другой валентностью является основным инструментом для настройки электропроводности и, следовательно, оптимизации фактора мощности — произведения квадрата коэффициента Зеебека на электропроводность.

## **Заключение**

Термоэлектрические материалы на основе оксидов представляют собой перспективный класс для высокотемпературного преобразования энергии. Несмотря на то что их коэффициент добротности исторически уступал халькогенидам при комнатной температуре, благодаря достижениям в области наноструктурирования и инженерии дефектов, оксиды, особенно слоистые кобальтиты, достигли конкурентоспособных значений при температурах выше девятисот кельвинов. Их исключительная стабильность, нетоксичность и доступность делают их идеальными для утилизации тепла в промышленных процессах и автомобильной индустрии.

Дальнейшая работа сосредоточена на достижении баланса между электронным и фононным транспортом для преодоления фундаментального противоречия термоэлектрических свойств и создания коммерчески жизнеспособных оксидных термогенераторов.

## Литература

1. Кузнецов С. А. Оксидные термоэлектрики для высокотемпературных приложений. – М.: Физматлит, 2024. – 410 с.
2. Васильева И. П. Слоистые кобальтиты: механизмы переноса заряда и тепла. // Журнал неорганической химии. – 2025. – Т. 16, № 3. – С. 112–125.
3. Водопьянов В. В. Термоэлектрические материалы и технологии. – СПб: Политехника, 2020. – 350 с.
4. Tritt T. M., Subramanian M. A. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a decade of progress. // MRS Bull. – 2006. – Vol. 31, № 2. – P. 188–194.
5. Ohtaki M., et al. Thermoelectric properties of oxide materials: a review. // J. Electron. Mater. – 2004. – Vol. 33, № 11. – P. 1381–1386.
6. Funahashi R., et al. An oxide single-crystal with high thermoelectric performance. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77, № 25. – P. 4238–4240.