

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.322.1

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СПЛАВОВ

© 2013 г. В. Н. Никифоров*, А. В. Морозкин*, В. Ю. Ирхин**

*МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 2

**Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

e-mail: Valentin Irkhin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 28.12.2012 г.;
в окончательном варианте — 19.02.2013 г.

Проведены измерения электросопротивления, теплопроводности и термоэлектродвижущей силы для большого числа вновь синтезированных металлических соединений и сплавов простых, переходных и редкоземельных элементов. Максимальные значения параметра термоэлектрической добротности ZT для представленных систем составляют при комнатной температуре около 7%. Обсуждаются температурные зависимости сопротивления и термоэдс. Особое внимание уделено возможным проявлениям эффекта Кондо и промежуточной валентности, в том числе в системах на основе силицидов и никелидов церия.

Ключевые слова: кинетические свойства, термоэдс, интерметаллические соединения, решетки Кондо.

DOI: 10.7868/S0015323013080081

1. ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрические материалы представляют большой интерес благодаря их способности использовать отработанное тепло для выработки электроэнергии и выступают в качестве твердотельных охладителей, основанных на эффекте Пельтье [1]. Устройства на основе этих материалов имеют целый ряд преимуществ: низкий уровень шума, высокая надежность, отсутствие движущихся частей, длительный период эксплуатации. Тем не менее, эффективность преобразования энергии в термоэлектрических генераторах в настоящее время недостаточна. Причиной этого являются низкие термоэлектрические параметры большинства обычных термоэлектрических материалов.

Эффективность термоэлектрического материала оценивается величиной безразмерного параметра термоэлектрической добротности $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, где S — коэффициент Зеебека (термоэдс), σ — электропроводность и κ — теплопроводность. Материал, имеющий большое значение ZT (скажем, порядка единицы), обладает лучшей термоэлектрической эффективностью. Высокопроизводительные термоэлектрические материалы должны иметь большую термоэдс, высокую электропроводность и низкую теплопроводность.

С другой стороны, закон Видемана-Франца ограничивает отношение электронного вклада в теплопроводность и электропроводности металлов. Это отношение должно быть пропорционально температуре: $\kappa / \sigma = LT$. Закон Видемана-

Франца, как правило, выполняется при высоких и низких (например, несколько Кельвинов) температурах, но может нарушаться при промежуточных температурах [2]. Например, для вырожденных полупроводников число Лоренца L проявляет заметную зависимость от параметров системы: размерности, силы межатомного взаимодействия и положение уровня Ферми. Число Лоренца может быть уменьшено путем манипулирования плотностью электронных состояний и варьированием числа примесей, толщины слоя в сверхрешетках и композиционных материалах с коррелированными носителями тока [3].

Определенных особенностей можно ожидать и в случае редкоземельных систем, специфика которых связана с влиянием $4f$ -оболочки на электронный спектр, а также поведением тяжелых атомов в решетке с легкими атомами.

Для увеличения ZT можно пытаться снизить решеточную теплопроводность. В частности, в материалах с кристаллической структурой типа скуттерудита удастся (без существенного нарушения электронной проводимости) увеличить рассеяние фононов за счет особого “дребезжания” (rattle) редкоземельных атомов, внедренных в пустоты решетки [4, 5].

Другой путь состоит в увеличении коэффициента Зеебека и металлической электропроводности за счет оптимизации плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми. Это также может достигаться за счет присутствия редкоземель-

ных атомов, проявляющих нестабильную валентность и эффект Кондо [6].

Как правило, системы, характеризующиеся малыми масштабами низкоэнергетического электронного спектра, демонстрируют увеличенные значения S . В частности, системы с тяжелыми фермионами, которые имеют резкие особенности в плотности состояний за счет гибридизации между электронами проводимости и f -электронами, рассматриваются в качестве кандидатов для низкотемпературных термоэлектрических приложений [7, 8]. Большие значения термоэдс при низких температурах были предсказаны и наблюдались также в кондовских изоляторах типа $\text{Ce}_3\text{Pt}_3\text{Sb}_4$ [9].

В настоящей работе мы обсуждаем экспериментальные данные по термоэлектрическим свойствам широкого круга редкоземельных соединений и сплавов, в том числе новых.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Нами были синтезированы и исследованы большое число редкоземельных соединений и сплавов, содержащих атомы простых и переходных элементов (см. табл. 1–4).

Соединения получались в электрической дуговой печи в атмосфере аргона с помощью тугоплавкого вольфрамовым электродом и водяным охлаждением медного подноса. Качество образцов определялось перед физическими измерениями с помощью рентгеновского фазового анализа и микронного рентгеновского анализа. Образцы в форме прямоугольного параллелепипеда (их характерные размеры приведены на рисунках) были вырезаны из слитков проволокой диаметром 10 мкм с помощью электроэрозионного станка.

Электрическое сопротивление вдоль длинной оси образца измерялось в стандартной четырехконтактной геометрии с использованием постоянного тока 0.8 мА (мы не обнаружили эффекта перегрева образца при такой величине тока). Для присоединения медных проводов (0.14 мм в диаметре) к образцу были сделаны электрические контакты с использованием низкотемпературной проводящей эпоксидной смолы. Сопротивление контакта было менее 1 Ом. Чтобы исключить паразитные термоэдс в потенциальном контуре, изменялось направление тока. Типичное напряжение на образце составляло несколько микровольт, а паразитная термоэдс не превышала 10 мкВ. Для того чтобы уменьшить случайную погрешность эксперимента, применялось усреднение по 36 последовательным показаниям. Ошибка в определении абсолютного значения электрического сопротивления составляла менее 20%.

Коэффициент Зеебека (термоэдс при нулевом электрическом токе) был измерен с отключением

образца от источника тока. Тепловой поток в образце создавался электрическим нагревателем. Нагреватель, изготовленный из чипа-резистора сопротивлением 820 Ом, был прикреплен к образцу с проводящей эпоксидной смолой, но не применялся в качестве электрического контакта с образцом. Термоиндуцированное напряжение E измерялось через те же потенциальные контакты, используемые в измерениях сопротивления. Перепад температур dT между этими контактами измерялся дифференциальной манганин-константановой термопарой, которая была приклеена к медным выводам лаком GE7031. Эта термопара была сделана из тонкой проволоки из манганина (7 мкм) и константана (30 мкм). Коэффициент Зеебека S рассчитывался как отношение E/dT . Неопределенность значения S оценивается как менее 10%.

Теплопроводность измерялась методом продольного устойчивого состояния. Перепад температуры по образцу создавался электрическим нагревателем. Образец был зажат в другой конец медного основания. Потери тепла от образца были минимизированы путем вакуумирования камеры. Температура медного основания измерялась с помощью термопары хромель-константан. Падение температуры вдоль образца измерялось дифференциальной манганин-константановой термопарой. И манганин, и константан имеют низкие значения теплопроводности и, следовательно, эта термопара не нарушает ход теплового потока в образце. Величина перепада температур составляла 0.5–2 К. Случайная ошибка в величине теплопроводности составляла менее 3%. Систематическая ошибка, обусловленная ошибкой в определении размеров образца, неравномерностью его формы, конечным размером контакта между термопарой и образцом и неопределенностью в величине теплового потока через образец, была меньше 20%.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений кинетических свойств приведены в табл. 1–4. В ходе измерений были выявлены и сформулированы следующие эмпирические “структурные” правила, справедливые для большинства исследованных соединений и сплавов:

а. Упорядочение по сравнению с начальной элементарной ячейкой (изменение симметрии) приводит к увеличению термоэдс и электросопротивления.

б. Внедрение небольшого количества других атомов в элементарную ячейку с упорядочением (упорядоченное внедрение атомов без изменения симметрии элементарной ячейки) приводит к увеличению термоэдс и снижению сопротивления.

Таблица 1. Фазовый состав, структура, параметры решетки a , b и c (нм) силицидов и их твердых растворов. Кинетические свойства: электросопротивление ρ ($\mu\text{Ohm m}$), термоэдс S ($\mu\text{V/K}$), теплопроводность κ (W/m K) и параметр термоэлектрической добротности ZT при 300 К. Параметр Видемана-Франца определен как $WF = \rho\kappa/\gamma_{IF}300$, $\gamma_{IF} = (\pi^2/3)(k_B/e)^2$ (k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона)

Сплав (образец)	Доля по массе	Фаза	Структура	a	b	c	S	ρ	κ	WF	ZT
CeCoSi ₃	0.80	Ce ₂₀ Co ₁₉ Si ₆₀	BaNiSn ₃	0.41218(6)		0.9534(2)	–34.6	2.1	9.1	2.61	0.018
	0.07	Co ₃₃ Si ₆₆	CaF ₂	0.5348(9)							
	0.13	Ce ₂₅ Co ₁₉ Si ₅₆	CeNiSi ₂	0.4122(3)	1.6391(9)	0.4139(3)					
CeCo _{0.8} Ni _{0.2} Si ₃	0.73	Ce ₂₁ Co ₁₆ Ni ₄ Si ₅₉	BaNiSn ₃	0.41391(5)		0.9531(1)	–37.5	1.5	16.6	3.4	0.017
	0.08	Co ₂₉ Ni ₄ Si ₆₇	CaF ₂	0.5355(6)							
	0.19	Ce ₂₅ Co ₁₅ Ni ₅ Si ₅₄	CeNiSi ₂	0.4149(2)	1.6465(1)	0.4070(1)					
CeCo _{0.8} Cu _{0.2} Si ₃	0.90	Ce ₂₂ Co ₁₅ Cu ₃ Si ₅₉	BaNiSn ₃	0.41307(4)		0.9545(1)	–36.9	0.91	18.8	2.33	0.024
	0.03	Ce ₃₃ Co ₂ Cu ₉ Si ₅₆	CeNiSi ₂	0.4145(4)	1.6337(13)	0.4175(4)					
	0.05	Si ₉₇	C	0.5416(8)							
CeCoSi ₃	0.73	Ce ₂₁ Co ₃ Cu ₃₃ Si ₄₃	CeGa ₂ Al ₂								
	0.10	CeCoSi ₃	BaNiSn ₃	0.4130(1)		0.9545(2)	–35.2	2.27	20.2	6.26	8.1×10^{-3}
	0.17	CoSi ₂	CaF ₂	0.5355(5)							
CeCoSi _{1.5} Ge _{1.5}	0.98	CeCoSi _{1.5} Ge _{1.5}	CeNiSi ₂	0.4121(3)	1.6480(9)	0.4119(4)					
	0.02	CeSi _{2-x} Ge ₂	BaNiSn ₃	0.4220(1)		0.9686(1)	25.74	1.11	10.9	1.65	0.0164
	0.78	Y ₁₀ Ce ₁₀ Co ₂₀ Si ₆₀	ThSi ₂	0.4258(4)		1.402(1)					
Ce _{0.5} Y _{0.5} CoSi ₃	0.05	Co ₃₃ Si ₆₆	BaNiSn ₃	0.40947(4)		0.9538(1)	–30.8	3.8	15.5	8.04	4.8×10^{-3}
	0.14	Y ₁₃ Ce ₁₂ Co ₂₀ Si ₅₅	CaF ₂	0.5358(7)							
	0.03	Si ₉₅	CeNiSi ₂	0.4065(2)	1.6402(6)	0.4030(1)					
Ce _{0.5} Y _{0.5} CoSi ₃ ^{HP}	0.94	Ce ₁₀ Y ₁₂ Co ₁₈ Si ₆₀	C	0.5424(9)							
	0.04	Co ₃₂ Si ₆₈	BaNiSn ₃	0.40897(3)		0.95189(8)	–37.6	0.45	16.4	1.01	0.057
		Si ₉₅	CaF ₂	0.5348(6)							
CeSiGe	1.00	Ce ₄₁ Si ₂₇ Ge ₃₂	C	0.4243(1)		1.3897(3)	–3.4	5.9 SM	8.0	6.44	7.4×10^{-5}
		S ₇₀ Ge ₃₀	ThSi ₂								
	1.00	CeSi _{1.6} Ge _{0.4}	C	0.4218(1)		1.3865(2)	–20.0	2.0 ^{SC}	14.0	3.8	4.3×10^{-3}
CeSiGa	0.92	Ce ₃₇ Si ₂₈ Ga ₃₅	ThSi ₂	0.4229(1)		1.4353(2)	–11.4	1.02	14.4	2.00	2.6×10^{-3}
	0.08	Ce ₅₅ Si ₃₉ Ga ₇	FeB	0.8277(5)	0.3984(2)	0.5972(4)					
		Ce ₃₄ Si ₆₇	ThSi ₂	0.4171(5)		1.3964(2)	–55.0	0.98	13.8	1.85	0.067
CeSi ₂ ^{HP}	0.95	Ce ₁₈ Y ₁₆ Si ₆₆	ThSi ₂	0.41219(4)		1.3554(1)	–20.0	2.5	13.0	4.43	3.7×10^{-3}
Ce _{0.5} Y _{0.5} Si ₂ ^{HP}	0.05	Si ₉₉	C								

^{SC}Проводимость полупроводникового типа. ^{HP} Образец высокой чистоты.

Таблица 2. Фазовый состав, структура, параметры решетки и кинетические свойства твердых растворов типа NaZn_{13}

Сплав (образец)	Доля по массе	Фаза	Структура	a	c	S	ρ	K	WF	ZT
$\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Co}_{12}\text{Si}$ (3Q/N93 LCCII13)	0.89	$\text{Ce}_1\text{La}_8\text{Co}_{84}\text{Si}_8$	NaZn_{13}	1.1285(2)		15.0	0.64	21.3	1.86	4.95×10^{-3}
$\text{LaCo}_{10}\text{Ni}_2\text{Si}$ (5Q/N26 LCNII13)	0.11 0.91 0.05 0.04	$\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ $\text{La}_7\text{Co}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Si}_9$ $\text{La}_{15}\text{Co}_{42}\text{Ni}_{36}\text{Si}_8$ $\text{Co}_{87}\text{Ni}_{10}$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ NaZn_{13} CaCu_5 Mg	0.8350(9) 1.1292(2) 0.5028(4) 0.2507	1.221(1) 0.3987(3) 0.4070	15.0	0.16 ^{SC*}	16.2	0.35	0.026
$\text{LaCo}_{10}\text{Ni}_2\text{Si}$ (5Q/N26 LCNII13)	0.91 0.05 0.04	$\text{La}_7\text{Co}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Si}_9$ $\text{La}_{15}\text{Co}_{42}\text{Ni}_{36}\text{Si}_8$ $\text{Co}_{87}\text{Ni}_{10}$	NaZn_{13} CaCu_5 Mg	1.1292(2) 0.5028(4) 0.2507		14.2	0.67	18.8	1.72	4.8×10^{-3}
$\text{LaCo}_{10}\text{Fe}_2\text{Si}$ (6Q/N48 LCFII13)	0.97 0.02	$\text{La}_8\text{Co}_{76}\text{Fe}_{13}\text{Si}_9$ $\text{Co}_{68}\text{Fe}_{32}$	NaZn_{13} W	1.1350(1) 0.2835(4)	0.3987(3) 0.4070	14.0	0.69	18.9	1.78	4.5×10^{-3}
$\text{LaCo}_{10}\text{Cu}_2\text{Si}$ (6Q/N58 LCFII13)	0.65 0.26 0.09	$\text{La}_{25}\text{Co}_{44}\text{Fe}_5\text{Si}_{26}$ $\text{La}_7\text{Co}_{76}\text{Cu}_5\text{Si}_{11}$ Co_{94}	NaZn_{13} Mg CaCu_5	1.1290(6) 0.2500(3)		14.0	0.602	19.6	1.61	5.0×10^{-3}
$\text{Ce}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Co}_{10}\text{Ni}_2\text{Si}$ (6Q/N55 CLCNI13D)	0.91 0.05 0.04 0.93	$\text{Ce}_{16}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{64}$ $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_7\text{Co}_{71}\text{Ni}_{14}\text{Si}_8$ $\text{Ce}_3\text{La}_9\text{Co}_{59}\text{Ni}_{23}\text{Si}_8\text{Co}_{99}$	NaZn_{13} CaCu_5 Mg	1.1290(2) 0.4966(5) 0.2507(9)	0.4006(4) 0.4069(10)	14.2	0.725	17.6	1.74	4.7×10^{-3}
$\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Co}_{10}\text{Ni}_2\text{Si}$ (6Q/N56 YLCNII13)	0.04 0.07	$\text{Y}_{0.2}\text{La}_7\text{Co}_{71}\text{Ni}_{14}\text{Si}_8$ $\text{Y}_3\text{La}_7\text{Co}_{59}\text{Ni}_{23}\text{Si}_{17}$	NaZn_{13} Mg	1.1301(2)		12.8	0.72	17.2	1.69	4.0×10^{-3}
$\text{Mg}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Co}_{10}\text{Ni}_2\text{Si}$ (6Q/N57 MLCNII13)	0.89 0.04 0.06	$\text{Mg}_{0.2}\text{La}_7\text{Co}_{71}\text{Ni}_{13}\text{Si}_8$ $\text{Mg}_{0.2}\text{La}_{14}\text{Co}_{46}\text{Ni}_{33}\text{Si}_{17}$ Co	NaZn_{13} CaCu_5 Mg	1.1300(2) 0.5014(6) 0.2507(9)	0.4000(5) 0.4070(9)	14.1	0.66	18.0	1.62	5.0×10^{-3}
$\text{Ce}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Co}_{10}\text{Fe}_2\text{Si}$ (6Q/N49 CLCFII13)	0.94 0.06	$\text{Ce}_{0.2}\text{La}_7\text{Co}_{71}\text{Fe}_{13}\text{Si}_8$	NaZn_{13} W	1.1323(2) 0.2835(5)		13.8	0.742	15.8	1.6	4.9×10^{-3}
$\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Co}_{10}\text{Fe}_2\text{Si}$ (6Q/N50 YLCFII13)	0.98 0.02	$\text{Y}_{0.1}\text{La}_7\text{Co}_{71}\text{Fe}_{14}\text{Si}_8\text{Y}_3$ $\text{La}_3\text{Co}_{71}\text{Fe}_{15}\text{Si}_6$	NaZn_{13} W	1.1323(2) 0.2835(5)		12.7	0.74	16.0	1.62	4.1×10^{-3}
$\text{Mg}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Co}_{10}\text{Fe}_2\text{Si}$ (6Q/N51 MLCFII13)	0.90 0.10	$\text{Mg}_{0.2}\text{La}_7\text{Co}_{71}\text{Fe}_{14}\text{Si}_8\text{X}$	NaZn_{13} Mg	1.1331(2) 0.2649(2)	0.4097(2)	14.6	0.642	18.0	1.58	5.5×10^{-3}
$\text{Ce}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Co}_{10}\text{Mn}_2\text{Si}$ (6Q/N52 CLCMI13)	0.93 0.06 0.02	$\text{Ce}_{0.2}\text{La}_7\text{Co}_{71}\text{Mn}_{14}\text{Si}_8$ $\text{La}_7\text{Co}_{69}\text{Mn}_{22}\text{Co}_{74}\text{Mn}_{24}$	NaZn_{13} ThMn_{12} W	1.1369(2) 0.8447(5) 0.2806(9)	0.4252(3)	4.25	1.14	11.6	1.8	4.1×10^{-3}
$\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Co}_{10}\text{Mn}_2\text{Si}$ (6Q/N53 YLCMI13)	0.94 0.02	$\text{Y}_{0.1}\text{La}_7\text{Co}_{71}\text{Mn}_{14}\text{Si}_8$ $\text{Y}_3\text{La}_6\text{Co}_{65}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{17}$	NaZn_{13} ThMn_{12}	1.1379(2) 0.4735(7)	0.4216(5)	4.35	1.16	11.1	1.76	4.4×10^{-4}
$\text{Mg}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Co}_{10}\text{Mn}_2\text{Si}$ (6Q/N54 MLCMI13)	0.96 0.02 0.02	$\text{Y}_3\text{La}_6\text{Co}_{68}\text{Mn}_{22}$ $\text{Mg}_{0.2}\text{La}_8\text{Co}_{73}\text{Mn}_{10}\text{Si}_8$ $\text{Co}_{76}\text{Mn}_{22}\text{X}$	CaCu_5 NaZn_{13} W	1.1360(2) 0.2896(8) 0.8459(9)	0.4290(5)	4.62	1.13	12.2	1.88	4.6×10^{-4}
$\text{CeCu}_6\text{MnAl}_6$ (6Q/N99 CPMA13)	1.00	$\text{Ce}_7\text{Cu}_{48}\text{Mn}_2\text{Al}_{43}$ $\text{Ce}_7\text{Cu}_{45}\text{Mn}_5\text{Al}_{43}$	ThMn_{12} NaZn_{13}	1.1815(2)		11.0	2.2 ^{SC}	10.1	3.03	1.6×10^{-3}

Таблица 3. Фазовый состав, структура, параметры решетки и кинетические свойства твердых растворов $R_xR'_{1-x}T_yNi_{1-y}Sb_zX_{1-z}$ ($R, R' = Y, Ce, Yb$; T – переходный металл)

Сплав (образец)	Доля по массе	Фаза	Структура	a	c	S	ρ	κ	WF	ZT
$Ce_{0.75}Y_{0.25}NiSb$ (5Q/N6 CYNsb1C)	0.90	$CeNiSb$	$InNi_2$	0.4395	0.8258					
		$Ce_{26}Y_{10}Ni_{32}Sb_{32}$	$InNi_2$	0.4384(1)	0.8039(1)	10.0	5.4	6.2	4.57	9.0×10^{-4}
	0.10	$Ce_{29}Y_{14}Ni_{19}Sb_{39}$	$MgAgAs$	0.6402(2)						
		$Ce_{17}Y_{11}Ni_{35}Sb_{37}$	$CaBe_2Ge_2$							
$Ce_{0.5}Y_{0.5}NiSb$ (3Q/N97 CYNsb1)	0.93	$Ce_{18}Y_{17}Ni_{32}Sb_{33}$	$InNi_2$	0.4374(1)	0.7792(1)	-53.2	1.66	11.0	2.49	0.0465
$Ce_{0.5}Y_{0.5}NiSb$ HP (8Q/142 40T)	0.07	$Ce_{33}Y_{17}Sb_{50}$	$NaCl$	0.6375(3)						
	~0.70	$Ce_{25}Y_{22}Ni_{21}Sb_{28}$	$MgAgAs$	0.6343(2)		4.02	3.07	6.81	2.84	2.3×10^{-4}
		$Ce_{25}Y_{22}Ni_{13}Sb_{41}$	$MgAgAs$							
		$Ce_2Y_{22}Ni_{77}$	$CaCu_5$							
		$Ce_{34}Y_{13}Ni_{10}Sb_{43}$	Th_3P_4							
$Ce_{0.5}Y_{0.5}NiSb$ (5Q/N5 CYNsb1B')	0.60	$Ce_{17}Y_{17}Ni_{33}Sb_{33}$	$InNi_2$	0.4380(1)	0.7789(2)	-10.5	6.72	6.3	5.78	7.8×10^{-4}
	0.27	$Ce_{18}Y_{22}Ni_{22}Sb_{38}$	$MgAgAs$	0.6368(2)						
	0.13	$Ce_5Y_{14}Ni_{80}$	$CaCu_5$	0.5189(6)	0.3788(3)					
$Ce_{0.5}Y_{0.5}NiSb$ HP (6Q/N60 CYNsb1X - 23A)	0.98	$Ce_{18}Y_{18}Ni_{32}Sb_{32}$	$InNi_2$	0.4372(2)	0.7821(2)	-22.8	48.25	2.45	16.1	1.3×10^{-3}
	0.02	$Ce_{14}Y_{27}Ni_{20}Sb_{39}$	$MgAgAs$	0.6335(7)						
	0.70	$Ce_{10}Y_{26}Ni_{32}Sb_{32}$	$InNi_2$	0.4358(2)	0.7626(2)	-52.6	9.99 ^{SC}	5.7	7.77	0.015
$Ce_{0.25}Y_{0.75}NiSb$ (4Q/N147 CYNsb1B)	0.30	$Ce_{12}Y_{13}Ni_{42}Sb_{35}$	$MgAgAs$	0.6328(2)						
			$CaBe_2Ge_2$							
		$Ce_5Y_{31}Ni_{30}Sb_{35}$	$MgAgAs$	0.6307(1)		-19.0	7.9 ^{SC}	6.25	6.74	2.2×10^{-3}
$Ce_{0.1}Y_{0.9}NiSb$ (6Q/N64 CYNsb4)		$Ce_4Y_{21}Ni_{48}Sb_{28}$	x							
	0.69	$Yb_6Y_{31}Ni_{29}Sb_{34}$	$MgAgAs$	0.6276(1)		-26.0	3.36	8.7	3.99	6.9×10^{-3}
	0.31	$Yb_7Y_{17}Ni_{41}Sb_{51}$	$CaBe_2Ge_2$							

Таблица 3. Окончание

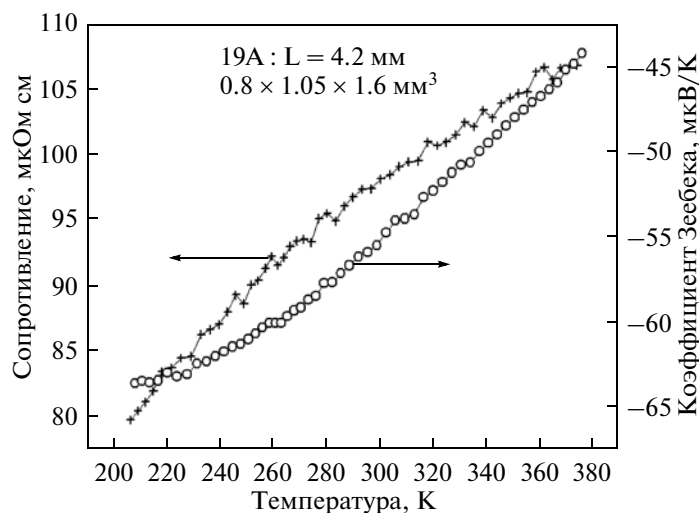
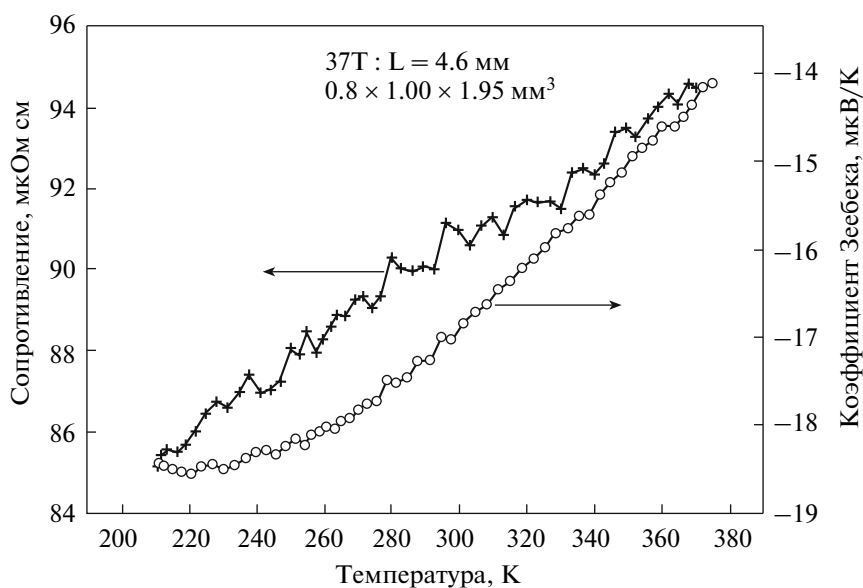
Сплав (образец)	Доля по массе	Фаза	Структура	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>S</i>	ρ	κ	<i>WF</i>	<i>ZT</i>
$\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{NiSb}$ (4Q/N149 YbYNSb1)	0.64	$\text{Yb}_{12}\text{Y}_{28}\text{Ni}_{24}\text{Sb}_{37}$	MgAgAs	0.6255(1)	0.9682(3)	-5.0	1.88	9.5	2.44	4.2×10^{-4}
YbCu_2Sb_2 (4Q/N132 YbPSb122A)	0.35	$\text{Yb}_{11}\text{Y}_{12}\text{Ni}_{41}\text{Sb}_{37}$	CaBe ₂ Ge ₂	0.4215(1)						
	0.77	$\text{Yb}_{26}\text{Cu}_{38}\text{Sb}_{38}$	AlB ₂	0.4450(1)	0.3989(1)	-1.6	1.4	13.0	2.48	4.2×10^{-5}
	0.14	$\text{Cu}_{67}\text{Sb}_{33}$	NiAs	0.4000(2)	0.5153(2)					
	0.09	Cu	Cu	0.3611(2)						
$\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ni}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Sb}$ (6Q/N63 CYNPSb4)	0.71	$\text{Ce}_{16}\text{Y}_{18}\text{Ni}_{33}\text{Cu}_1\text{Sb}_{32}$	InNi ₂	0.4377(1)	0.7816(2)	-24.7	4.7	6.5	4.17	6.0×10^{-3}
	0.29	x	MgAgAs	0.6371(2)						
		$\text{Ce}_{14}\text{Y}_7\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Sb}_{30}$	x							
$\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}$ (5Q/N8 YCNPSb1)	0.89	$\text{Ce}_{17}\text{Y}_{18}\text{Ni}_{32}\text{Cu}_2\text{Ni}_{32}\text{Sb}_{33}$	InNi ₂	0.4370(1)	0.7814(2)	-18.1	5.17	0.42	0.30	0.045
	0.11	$\text{Ce}_{17}\text{Y}_{21}\text{Ni}_{26}\text{Sb}_{36}$	MgAgAs	0.6364(3)						
		$\text{Ce}_{15}\text{Y}_8\text{Ni}_{20}\text{Cu}_4\text{Sb}_{33}$	ZrCuSi ₂							
$\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiSb}$ (5Q/N7 LCNSb1)	0.84	$\text{La}_{17}\text{Ce}_{17}\text{Ni}_{32}\text{Sb}_{35}$	InNi ₂	0.4394(1)	0.8307(2)	-3.85	7.1	4.48	4.34	1.4×10^{-4}
	0.06	$\text{La}_{23}\text{Ce}_{22}\text{Ni}_{10}\text{Sb}_{36}$	MgAgAs	0.6480(2)						
	0.10	$\text{La}_9\text{Ce}_{12}\text{Ni}_{43}\text{Sb}_{36}$	ZrCuSi ₂	0.4334(2)	1.0113(7)					
$\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{NiSb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ (5Q/N15 CYNPSbSn1)		$\text{Ce}_{16}\text{Y}_{18}\text{Ni}_{33}\text{Sb}_{13}\text{Sn}_{20}$	InNi ₂	0.4428(2)	0.7389(4)	-6.6	3.0	7.5	3.07	5.8×10^{-4}
		$\text{Ce}_{19}\text{Y}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Sb}_{34}\text{Sn}_2$	MgAgAs	0.6371(2)						
		$\text{Ce}_{10}\text{Y}_6\text{Ni}_{65}\text{Sn}_{19}$	x							
$\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{NiSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ (5Q/N4 CYNPSbBi1A)	0.62	$\text{Ce}_{20}\text{Y}_{21}\text{Ni}_{19}\text{Sb}_{22}\text{Bi}_{18}$	MgAgAs	0.6401(2)		6.9	1.67	10.8	2.46	7.9×10^{-4}
	0.38	$\text{Ce}_6\text{Y}_{15}\text{Ni}_{14}\text{Sb}_5\text{Bi}_2$	CaCu ₅	0.4896(3)	0.3975(2)					
$\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{NiSb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}$ (6Q/62 CYNPSbBi4)	0.77	$\text{Ce}_{18}\text{Y}_{18}\text{Ni}_{31}\text{Si}_2\text{Bi}_3$	InNi ₂	0.4377(2)	0.7831(2)	-36.8	2.42	7.7	2.54	0.022
	0.23	$\text{Ce}_{26}\text{Y}_{26}\text{Sb}_{46}\text{Bi}_4$	NaCl	0.6320(2)						
		$\text{Ce}_{15}\text{Y}_8\text{Ni}_{44}\text{Sb}_{30}\text{Bi}_3$	x							

Таблица 4. Фазовый состав, структура, параметры решетки и кинетические свойства систем Mg–Ce–Ni и Mg–Sm–Ni

Сплав (образец)	Доля по массе	Фаза	Структура	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>S</i>	ρ	κ	<i>WF</i>	<i>ZT</i>
Ce ₂ MgNi ₂ ^{HP} (7Q/112 7Г)	1.00	Ce ₄₁ Mg ₂₀ Ni ₃₉	Mo ₂ FeB ₂	0.7579(3)	0.3760(1)	–22.5	0.46	8.6	0.54	0.038
CeYMgNi ₂ ^{HP} (8Q/132 3ГТ)	~0.80	Ce ₁₅ Y ₂₅ Mg ₂₀ Ni ₄₀ Ce ₁₃ Y ₆ Mg ₁₅ Ni ₆₆ Ce ₂₅ Y ₂₃ Mg ₃ Ni ₄₉ Ce ₁₉ Y ₃ Mg ₅₃ Ni ₂₅	Mo ₂ FeB ₂ AuBe ₅ CrB x	0.7490(3)	0.3700(2)	–16.85	0.91	13.3	1.65	0.007
Sm ₂ MgNi ₂ ^{HP} (8Q/133 34Т)	~0.90	Sm ₄₀ Mg ₂₁ Ni ₃₉ Sm ₄₆ Mg ₁₀ Ni ₄₄ Sm ₁₇ Mg ₆₄ Ni ₁₉	Mo ₂ FeB ₂ x x	0.7470(4)	0.3758(3)	2.37	0.80	18.9	2.06	1.1×10^{-4}
SmYMgNi ₂ ^{HP} (8Q/135 38Т)	~0.70	Sm ₃₁ Y ₉ Mg ₂₁ Ni ₃₈ Sm ₂₉ Y ₆ Mg ₂ Ni ₆₄ Y ₈₀ Ni ₂₀ Sm ₁₃ Y ₂ Mg ₆₃ Ni ₂₃	Mo ₂ FeB ₂ AuBe ₅ x x	0.7436(5)	0.3741(3)	–0.42	0.76	16.1	1.66	4.2×10^{-6}
Ce _{1.5} Mg _{1.5} Ni ₉ (4Q/N160 CMgN1A)	0.56 0.07 0.37	Ce ₁₉ Mg ₁₃ Ni ₆₈ Ce ₁₉ Ni ₈₀ Ce ₁₉ Ni ₈₀	AuBe ₅ Ce ₂ Ni ₇ CaCu ₅	0.7005(2) 0.4891(3) 0.4892(15)	2.391(1) 0.4002(8)	–24.0	0.51	16	1.1	0.021
Ce _{2.5} Mg _{0.5} Ni ₉ (3Q/N91 MgN3)	0.42 0.05 0.50	Ce ₁₉ Mg ₁₂ Ni ₆₈ Ce ₂₀ Ni ₈₀ Ce ₂₀ Ni ₈₀	AuBe ₅ Ce ₂ Ni ₇ CaCu ₅	0.6992(2) 0.4950(8) 0.4887(3)	2.423(3) 0.3998(2)	–18.0	0.65	33.0	2.9	4.5×10^{-3}
Ce ₁₉ Mg ₁₂ Ni ₆₉ (4Q/N161 CMgN1B)		Ce ₁₉ Mg ₁₃ Ni ₆₇ Ce ₁₅ Mg ₁₀ Ni ₇₅	AuBe ₅ x	0.7064(5)		27.2	2.63	12.5	4.5	6.8×10^{-3}
Ce _{0.5} Mg _{0.5} Ni ₂ ^{HP} (6Q/N73 17E)		Ce ₁₈ Mg ₁₅ Ni ₆₉ Ce ₁₇ Ni ₈₃	AuBe ₅ CaCu ₅	0.70075(6)		–29.4	0.88	14.0	1.68	0.021

Таблица 4. Окончание

Сплав (образец)	Доля по массе	Фаза	Структура	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>S</i>	ρ	κ	<i>WF</i>	<i>ZT</i>
$\text{Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_2$ (6Q/N70 CMgN22)		$\text{Ce}_{18}\text{Mg}_{13}\text{Ni}_{69}$ $\text{Ce}_{18}\text{Mg}_6\text{Ni}_{76}$ $\text{Ce}_{17}\text{Ni}_{80}$	AuBe_5 PuNi_3 CaCu_5	0.70085(9)		-33.6	1.00	12.3	1.68	0.028
$\text{Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_2$ HP (6Q/N71 CMgN22-25A)		$\text{Ce}_{18}\text{Mg}_{11}\text{Ni}_{70}$ $\text{Ce}_{20}\text{Mg}_4\text{Ni}_{76}$ $\text{Ce}_{19}\text{Mg}_2\text{Ni}_{79}$ $\text{Ce}_{26}\text{Mg}_{19}\text{Ni}_{55}$	AuBe_5 PuNi_3 <i>x</i>	0.69961(9)		-35.6	1.07	11.7	1.71	0.030
$\text{Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_2$ HP (6Q/N75 18H-13B)		$\text{Ce}_{21}\text{Mg}_{12}\text{Ni}_{67}$ $\text{Ce}_{48}\text{Mg}_{50}$ $\text{Mg}_{33}\text{Ni}_{67}$ $\text{Ce}_{17}\text{Ni}_{82}$	AuBe_5 CsCl MgNi_2 CaCu_5	0.7032(2)		-4.5	1.44	10.0	1.96	4.2×10^{-4}
$\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{MgNi}_4$ (8Q/N138 43T)	~0.80	$\text{Ce}_8\text{Y}_8\text{Mg}_{18}\text{Ni}_{66}$ $\text{Ce}_2\text{Y}_2\text{Mg}_{29}\text{Ni}_{68}$ $\text{Ce}_6\text{Y}_7\text{Mg}_{13}\text{Ni}_{74}$	AuBe_5 MgNi_2 CeNi_3	0.7010(2)		-10.2	1.12	10.95	1.66	2.6×10^{-3}
$\text{Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CoNi}$ (7Q/108 3T)	~1.0	$\text{Ce}_{19}\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{47}\text{Co}_{19}$ Co_{99} $\text{Ce}_{36}\text{Co}_{63}$ $\text{Ce}_{10}\text{Mg}_{74}\text{Ni}_{14}$	AuBe_5 Mg MgCu_2 <i>mf</i>	0.7050(1)		4.45	0.76	16.0	1.66	4.9×10^{-4}
CeMg_2Ni_9 HP (6Q/N78 15E)	0.70 0.20 0.10	$\text{Ce}_9\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{76}$ $\text{Ce}_{15}\text{Mg}_2\text{Ni}_{84}$ Ni_{99} $\text{Ce}_7\text{Mg}_{28}\text{Ni}_{65}$	PuNi_3 CaCu_5 Cu <i>x</i>	0.4861(1) 0.4872(2) 0.3534(3)	2.3845(4) 0.4019(1)	3.68	0.62	17.4	1.47	3.8×10^{-4}
CeMg_2Ni_9 HP (6Q/N79 19H-11B)	0.38 0.52 0.10	$\text{Mg}_{24}\text{Ni}_{75}$ $\text{Ce}_{17}\text{Ni}_{83}$ Ni_{99}	MgNi_2 CaCu_5 Cu	0.4824(2) 0.4886(1) 0.3536(3)	1.5829(8) 0.4002(1)	6.3	0.54	21.5	1.58	1.0×10^{-3}


 Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления и термоэдс для CeSi_2 .

 Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления и термоэдс для CeYMgNi_2 .

в. Внедрение небольшого количества других атомов в элементарную ячейку без упорядочения (неупорядоченное внедрение атомов без изменения симметрии элементарной ячейки) приводит к уменьшению термоэдс и снижению сопротивления.

г. Замена атомов без упорядочения в элементарной ячейке приводит к уменьшению термоэдс и сопротивления.

д. Замена атомов с упорядочением в элементарной ячейке приводит к увеличению термоэдс и сопротивления.

Максимальные значения ZT для представленных систем (которые показаны в таблицах жирным шрифтом) составляют около 7%.

Наиболее информативными для характеристики электронной структуры являются не абсолютные значения, а температурные зависимости термоэдс и сопротивления, показанные на рис. 1–8 (поскольку теплопроводность в данном интервале зависит от температуры слабо, соответствующих графиков мы не приводим).

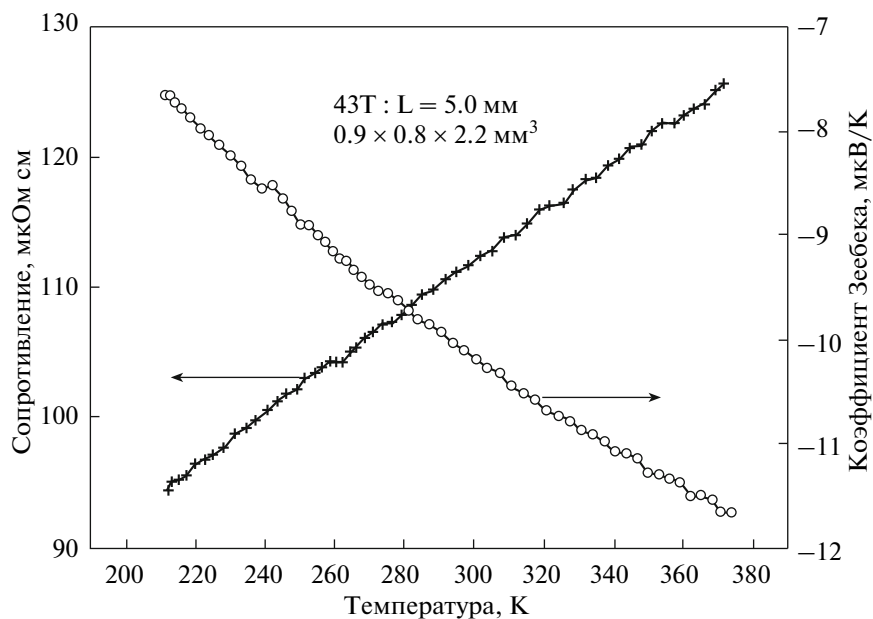


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления и термоэдс для $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{MgNi}_4$.

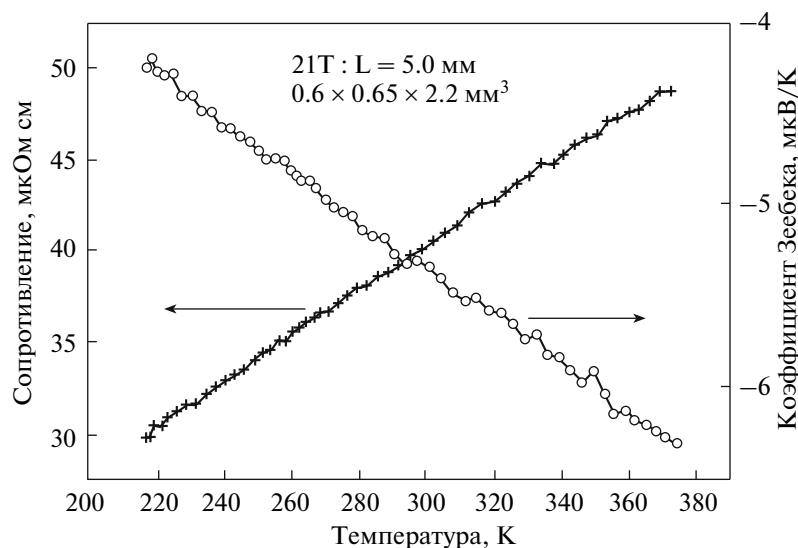


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления и термоэдс для SmZn .

Согласно формуле Мотта, диффузионная термоэдс определяется выражением

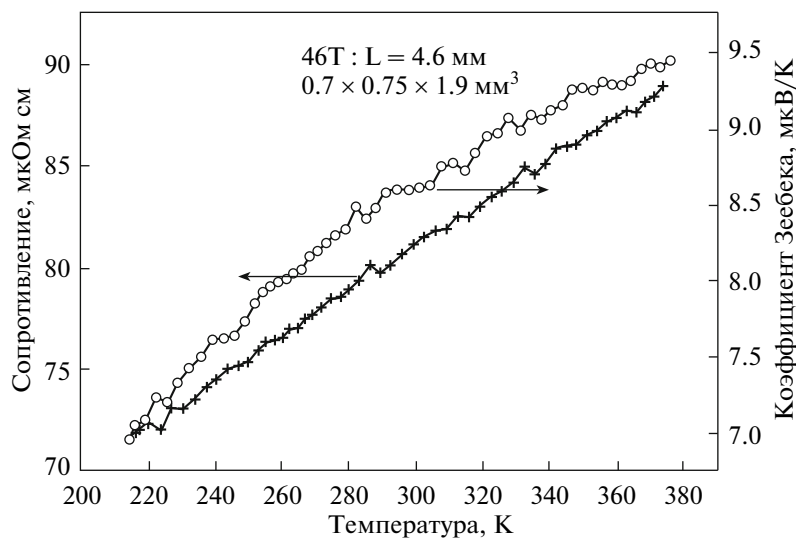
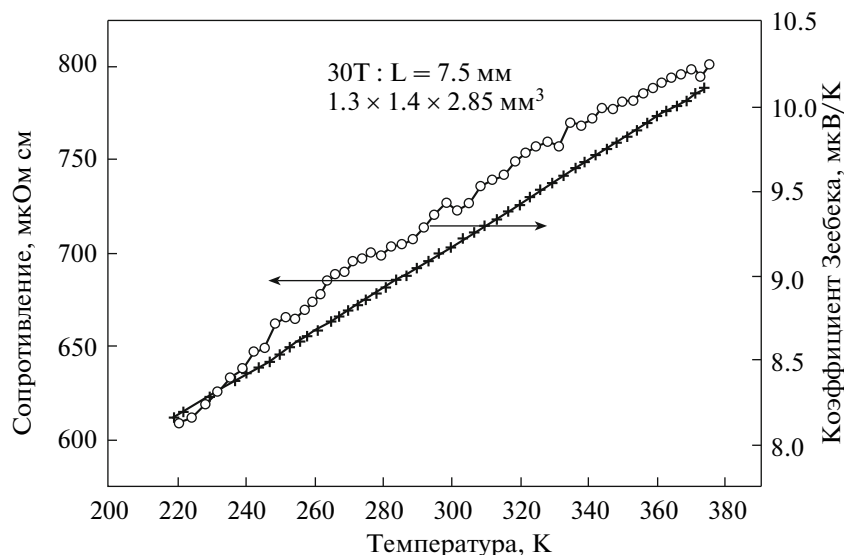
$$S(T) = \frac{\pi^2 k_B^2}{3|e|} \frac{d}{dE} \ln N(E) \Big|_{E=E_F} \quad (1)$$

(e — заряд электрона). Таким образом, производная плотности состояний $dN(E)/dE$ на уровне Ферми определяет как знак, так и абсолютное значение термоэдс, которое возрастает в случае резкой энергетической зависимости $N(E)$. Такая зависимость (часто в сочетании с заметной температурной зависимостью плотности состояний),

обусловленная вкладом f -состояний, имеет место в аномальных редкоземельных системах — решетках Кондо, соединениях с тяжелыми фермионами и с промежуточной валентностью.

Из представленных данных можно видеть, что кондовские системы, такие как CeSi_2 или $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSb}$, действительно демонстрируют большие значения коэффициента Зеебека, а также сильные температурные зависимости сопротивления и термоэдс.

Остановимся на особенностях поведения термоэдс в кондовских системах. На основе s – d -об-


 Рис. 5. Температурные зависимости электросопротивления и термоэдс для $\text{Sm}_3\text{Zn}_2\text{Co}_3$.

 Рис. 6. Температурные зависимости электросопротивления и термоэдс для Sm_2ZnTe .

менной модели для разбавленных магнитных сплавов Кондо рассчитал вероятность рассеяния электронов проводимости во втором борновском приближении [10]. Эффект Кондо приводит к сингулярному вкладу в сопротивление, пропорциональному $cJ^3 \ln T$, где c — концентрация примесных атомов, $J = s - d(f)$ обменный интеграл. В сочетании с обычным решеточным сопротивлением, это приводит к минимуму сопротивления (при условии, что J является отрицательным) и большой термоэдс [10,11].

Для случая кондо-решетки [12, 13] можно различить два режима:

а. Режим теории возмущений $T > T_K$. Поправка Кондо к собственной энергии электрона $\Sigma(E)$ (или T -матрице электронов проводимости) пропорциональна $J^3 \ln E$. Большой кондовский вклад в термоэдс соответствует аномальному (нечетному) вкладу в скорость релаксации $\tau^{-1}(E)$ [10], который должен возникать, в силу аналитических свойств $\Sigma(E)$, из логарифмической особенности в $\text{Re}\Sigma(E)$ [14]. Хотя эта особенность отсутствует в обычной проблеме Кондо, она возникает в присутствии потенциального рассеяния V , которое приводит к появлению комплексных множителей $1 + V\Sigma_k(E - t_k + i0)^{-1}$ (t_k — электронный энергетический спектр), которые “перемешивают” $\text{Im}\Sigma$ и

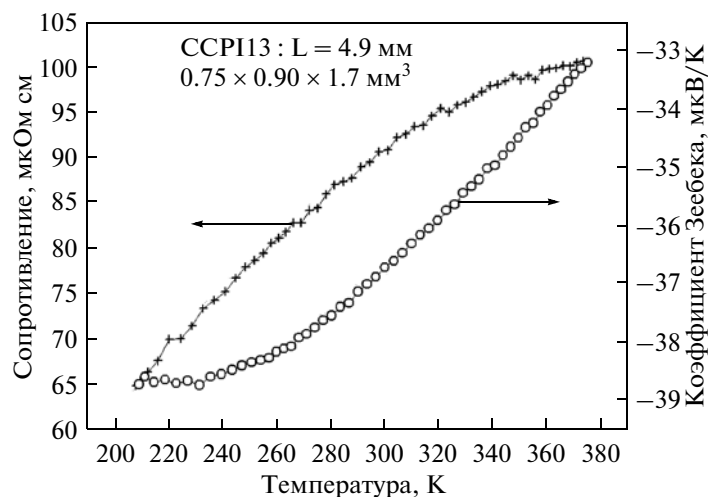


Рис. 7. Температурные зависимости электросопротивления и термоэдс для $\text{CeCo}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Si}_3$.

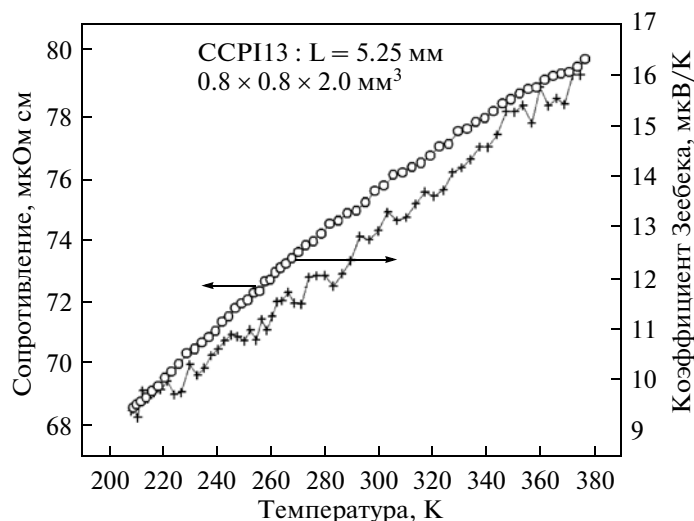


Рис. 8. Температурные зависимости электросопротивления и термоэдс для $\text{Ce}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Co}_{10}\text{Fe}_2\text{Si}$.

$\text{Re}\Sigma$ в некогерентном режиме. При наличии взаимодействия между магнитными моментами (в решетке) эффекты спиновой динамики приводят к замене

$$\begin{aligned} \ln|E| &\rightarrow (1/2)\ln(E^2 + \omega^2), \\ \text{sign}E &\rightarrow (2/\pi) \arctg(E/\omega), \end{aligned} \quad (2)$$

в $\text{Im}\Sigma$ и $\text{Re}\Sigma$ соответственно (ω — характерная частота спиновых флуктуаций, которая играет роль эффективного флуктуирующего магнитного поля). Тогда аномальный вклад в термоэдс имеет вид

$$\delta S(T) \sim e\rho(T)T/\max\{T, \omega\} \quad (3)$$

($\rho(T)$ — сопротивление). Таким образом, имеет место переход от линейной зависимости $S(T)$ к большому, не зависящему от температуры вкладу.

В реальных концентрированных кондо-системах зависимость $S(T)$ при умеренно высоких (по сравнению с T_K) температурах, как правило, велика и имеет экстремум. Соответственно общему знаку термоэдс, этот экстремум проявляется как максимум (при $S > 0$) или минимум (при $S < 0$). Для четкого выделения таких зависимостей в наших системах требуются измерения в более широком температурном интервале.

б. Низкотемпературный режим $T < T_K$, который может реализоваться в случае систем с высокими T_K . Кроме температуры Кондо здесь вводится вторая шкала энергий — температура когерентности T_{coh} , которая соответствует возникновению когерентного кондо-рассеяния на различных узлах решетки и, как правило, мала по сравнению с T_K .

Картина образования когерентного состояния позволяет рассматривать экспериментальные данные по низкотемпературной аномалии термоэдс в системах с тяжелыми фермионами [12, 13]. При уменьшении T ниже рассмотренного высокотемпературного экстремума $S(T)$ часто меняет знак, снова имеет экстремум и линейно обращается в нуль при $T \rightarrow 0$. Такое поведение, согласно (1), может быть связано с изменением знака производной плотности состояний на уровне Ферми (например, вследствие формирования кондовской щели или псевдощели).

Для наблюдения подобных особенностей $S(T)$ в исследованных нами системах также требуются измерения при более низких температурах. Рассмотренная система $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSb}$, вероятно, близка к такому поведению (в частности, низкотемпературная кондовская энергетическая щель возникает в близких системах CeRhSb и CeNiSn), однако для CeNiSb наблюдается лишь небольшой минимум сопротивления, характерный для решеток Кондо [15]. Высокое значение термоэдс в $\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{NiSb}$ (табл. 3) по-видимому связано с тем, что соединение YbNiSb характеризуется как тяжелофермионная система с малой концентрацией носителей тока [16].

Аналогом систем с высокими T_K (порядка сотен К) являются соединения с промежуточной валентностью, где зоны электронов проводимости перекрываются с f -состояниями и наблюдаются сильные спиновые и зарядовые флуктуации. Примером перспективного термоэлектрического материала является система с промежуточной валентностью YbAl_3 . Она позволяет получить очень высокие значения термоэдс порядка $100 \mu\text{V/K}$ при комнатной температуре, хотя ее использованию препятствует высокая теплопроводность [17]. Как видно из наших результатов (табл. 4), большие значения S наблюдаются в сплавах на основе классической системы с промежуточной валентностью CeNi .

С этой точки зрения особенно интересны результаты по соединению CeCoSi_3 и сплавам на его основе (табл. 1 и рис. 7), которые, как и классическая кондо-система CeSi_2 , демонстрируют большие значения и сильные температурные зависимости термоэдс. Согласно недавней работе [18], по данным эффекта де Гааза – ван Альфена это соединение с промежуточной валентностью имеет электронные зоны с тяжелой массой и возможной коллективизацией f -состояний (как в решетках Кондо).

Что касается сплавов на основе самария (табл. 3, рис. 4–6), то природа их основного состояния требует дальнейшего изучения (в частности, возможно влияние кристаллического по-

ля). Отметим только, что системы типа SmZn проявляют аномальный магнетизм [19].

Хотя значения параметра термоэлектрической добротности ZT , полученные для исследованных нами редкоземельных соединений, пока не слишком велики, они являются перспективными материалами. Существует ряд путей улучшить их характеристики. В частности, возможно улучшение термоэлектрических свойств при более высоких температурах (см., напр., [5, 20]). Тем самым, полезны дальнейшие экспериментальные исследования в этом направлении.

Авторы выражают благодарность профессору А.И. Инюшкину за помощь и поддержку в проведении экспериментов. Работа частично поддержана проектом ISTC N 2382p (Kasei Corporation, Япония) и грантами УрО РАН “Сильно коррелированные электроны в твердых телах” (12-Т-2-1001) и Президиума РАН “Квантовые мезоскопические и неупорядоченные структуры” (12-П-2-1041).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дмитриев А.В., Звягин И.П.* Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. V. 180 (8). P. 821–838.
2. *Rosenberg H.* The Solid State. Oxford University Press, 2004.
3. *Minnich A.J., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G.* Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects, Energy & Environmental Science. 2009. V. 2. P. 466–479; *Pichanusakorn P., Bandaru P.* Nanostructured thermoelectrics, Materials Science and Engineering: R: Reports, Volume 67, Issues 2–4, 29 January 2010. P. 19–63
4. *Nolas G.S., Slack G.A., Morelli D.T., Tritt T.M., Ehrlich A.C.* The effect of rare-earth filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. 4002.
5. *Morozkin A.V., Irkhin V.Yu., Nikiforov V.N.* Thermoelectric properties of $\text{Pr}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ -type $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Ge}_{13}$ and $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ compounds // Journal of Alloys and Compounds. 2013. V. 549. P. 121–125.
6. *Bauer E., Berger S., Paul C., Michor H., Grytsiv A., Rogl P.* Effect of ionic valence and electronic correlations on the thermoelectric power in some filled skutterudites // Physica B. 2003. V. 328. S. 49–52.
7. *Grenzebach C., Anders F. B., Czycholl G., Pruschke T.* Transport properties of heavy-fermion systems // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. 195119.
8. Properties and Applications of Thermoelectric Materials, Ed. Zlatić V. and Hewson A.C., Springer: New York, 2009.
9. *Takabatake T., Sasakawa T., Kitagawa J., Suemitsu T., Echizen Y., Umeo K., Sera M., Bando Y.* Thermoelectric properties of Ce based Kondo semimetals and semiconductors // Physica B. 2003. V. 328. P. 53–57.
10. *Kondo J.* Theory of Dilute Magnetic Alloys, In: Solid State Physics, vol. 23, ed. F. Seitz and D. Turnbull, New York, Academic Press, 1969, p. 183

11. *Kondo J.* Giant Thermo-Electric Power of Dilute Magnetic Alloys // *Progr. Theor. Phys.* 1965. V. 34. P. 372–382.
12. *Ирхин В.Ю., Кацнельсон М.И.* Проблема кондовских магнетиков // *ФММ.* 1991. № 1. С. 16–33
13. *Ирхин В.Ю., Ирхин Ю.П.* Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях. Екатеринбург: УрО РАН. 2004. 472 с.
14. *Irkhin V.Yu., Katsnelson M.I.* Kondo effect, spin dynamics and magnetism in anomalous rare earth and actinide compounds // *Z. Phys. B.* 1989. V. 75. P. 67–76.
15. *Menon L., Malik S.K.* Ferromagnetic Kondo lattice behavior in CeNiSb // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. P. 35–38.
16. *Dhar S.K., Gschneidner K.A. Jr., Vijayaraghavan R.* YbNiSb — a possible heavy-fermion compound // *Physica B.* 1993. V. 186–188. P. 463–465.
17. *Mahan, G.D.* Good thermoelectrics. In: *Solid State Physics*, Vol 51, Academic Press Inc: San Diego, 1998; Vol. 51, p. 81–157.
18. *Iida H., Kadota Y., Kogure M., Sugawara T., Aoki H., Kimura N.* Fermi Surface Properties and Antisymmetric Spin–Orbit Coupling in Noncentrosymmetric CeCoSi₃ // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2011. V. 80. 083701
19. *Givord D., Morin P., Schmitt D.* Antiparallel polarization of the conduction band with magnitude exceeding the 4f moment in ferromagnetic SmZn // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 1980. V. 15–18. Part 1. P. 525–526.
20. *Ballikaya S., Uzar N., Yildirim S., Salvador J.R., Uher C.* High thermoelectric performance of In, Yb, Ce multiple filled CoSb₃ based skutterudite compounds // *J. of Solid State Chemistry.* 2012. V. 193. P. 31–35.