

# Оглавление

Абилов Ч., Садыгова С., Гасанова М., Касумова Э., Гусейнова Н. Термоэлектрические свойства поликристалла твердого раствора $(\text{Ni}_3\text{Sn}_2)_{0.99}\text{Bi}_{0.01}$ . . . . .	4
Бойков Ю.А., Лукьянова Л.Н., Усов О.А., Данилов В.А. Термоэлектрические свойства пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ с учетом энергетической зависимости времени релаксации фермионов . . . . .	5
Аргунов Е.В., Андреев В.В., Куриченко В.Л., Карпенков Д.Ю. Разработка модели машинного обучения для прогнозирования материалов с высоким магнитосопротивлением . . . . .	6
Пепеляев Д.В., Бабич А.В., Штерн М.Ю., Рогачев М.С., Штерн Ю.И., Шерченков А.А., Бабич Т.А. Исследование термоэлектрических и термических свойств наноструктурированных термоэлектрических материалов на основе $\text{BiSbTe}$ . . . . .	7
Балаган С.А. Решеточная теплопроводность нанопроволок $\alpha\text{-FeSi}_2$ и $\epsilon\text{-FeSi}$ . . . . .	8
Балаган С.А. Решеточная теплопроводность нанокристаллитов $\text{GaSb}$ , встроенных в $\text{Si}$ . . . . .	9
Бавыкин В., Бочаров А., Гребенников А., Кобяков И. Применение метода спиннингования расплава для увеличения термоэлектрической добротности сплавов халькогенидов висмута и сурьмы, легированных свинцом . . . . .	10
Бекпулатов И., Умирзаков Б., Довранов К., Лобода В., Норбутаев Н. Формирование тонких пленок $\text{CrSi}_2$ ионно-плазменным методом и их термоэлектрические свойства . . . . .	11
Болкунов Г.А., Фомин В.Е., Новотельнова А.В., Бочканов Ф.Ю., Карпенков Д.Ю. Исследование влияния геометрических параметров реакционной зоны тигля на температурное поле и диффузионные процессы в ходе синтеза станнидов железа . . . . .	12
Бучельников В.Д., Матюнина М.В., Соколовский В.В., Байгутлин Д.Р. Термоэлектрические свойства двойных полугейслеровских сплавов $(\text{Os,Ru})(\text{Pt,Pd})(\text{Ti,Zr,Hf})_2\text{Sb}_2$ . . . . .	13
Чепкасов И.В. Механические свойства термоэлектрического n- и p-типа $\text{PbTe}$ . DFT-исследование . . . . .	14
Чернышова Е.В., Еремкова Ж.С., Росляков С.И., Аргунов Е.В., Московских Д.О. Синтез термоэлектрического перовскита $\text{CaMnO}_3$ методом горения реакционных аэрозолей . . . . .	15
Данилов В.А., Лукьянова Л.Н., Макаренко И.В., Бойков Ю.А., Усов О.А. Исследование межслоевой поверхности пленок $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ топологических термоэлектриков методами сканирующей туннельной спектроскопии и микроскопии . . . . .	16
Демченко П., Тукмакова А., Тхоржевский И., Зайцев А., Каблукова Н., Новотельнова А., Ходзицкий М. Спиральный фототермоэлектрический детектор излучения терагерцового диапазона частот на основе тонкопленочного твердого раствора $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ . . . . .	17
Демидов Е.В. Эффект слабой локализации в тонких пленках висмута . . . . .	18
Иванова Л.Д. Влияние диспергаторов на термоэлектрические свойства материалов на основе теллурида висмута . . . . .	19
Дорохин М.В., Кузнецов Ю.М., Дёмина П.Б., Ерофеева И.В., Здоровейцев А.В., Трушин В.Н. Закономерности получения термоэлектрических материалов на основе силицидов металлов в методе спекания нанопорошков . . . . .	20
Волков М.П., Воробьев Д.В., Драбкин И.А., Ершова Л.Б., Лаврентьев М.Г. Сравнение характеристик термоэлектрического охладителя с секционированными ветвями и каскадного термоэлектрического охладителя . . . . .	21
Волков М.П., Воробьев Д.В., Драбкин И.А., Ершова Л.Б., Лаврентьев М.Г. Энергетические характеристики многокаскадных термоэлектрических модулей в сравнении с однокаскадными . . . . .	22
Филанович А.Н., Повзнер А.А., Лукоянов А.В. Предсказание тепловых и упругих свойств удвоенных соединений полу-Гейслера с помощью машинного обучения . . . . .	23
Гергега В.А., Суслов А.В., Грабов В.М., Комаров В.А., Колобов А.В. Влияние плоскостного сжатия и растяжения и поверхностных состояний на транспортные свойства носителей заряда в тонких пленках висмута . . . . .	24
Голикова М., Иванова А., Новицкий А., Ховайло В. Термоэлектрические свойства композитов $\text{SiGe}/\text{MnTe}$ p-типа . . . . .	25
Хабибуллаев Н.Н., Юрьев И.О., Новиков С.В., Бурков А.Т., Андреев О.В. Электрофизические свойства новых соединений $\text{EuLnCuSe}_3$ ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ) . . . . .	26

Ильин А.С., Лебедев Ю.П. Влияние технологического разброса параметров термоэлектрических батарей на итоговую мощность генератора при их последовательно-параллельном соединении . . . . .	27
Исаченко Г.Н., Новиков С.В., Пшенай-Северин Д.А., Кулик И.А. Электропроводность и коэффициент термомэдс $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ легированного кадмием. . . . .	28
Иванов А.А., Бублик В.Т., Воронов М.В., Панченко В.П., Табачкова Н.Ю. Структура термоэлектрических материалов на основе $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , полученных методом искрового плазменного спекания, в широком диапазоне температур . . . . .	29
Вагнер В.И., Иванов А.Д., Иванов К.Г. Фотоприёмник на основе р-п перехода в углеродном волокне . . . . .	30
Степанов Н.П., Иванов М.С. Температурная зависимость холловской подвижности носителей заряда монокристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ( $0 < x < 2$ ) . . . . .	31
Жежу М., Васильев А., Япринцев М., Иванов О. Локально-градиентное легирование Со в процессе искрового плазменного спекания композита $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}+0.33 \text{ wt.}\% \text{ Со}$ с электронным типом проводимости . . . . .	32
Иванова А., Новицкий А., Ховайло В. Термоэлектрические свойства скуттерудитов на основе $\text{CoSb}_3$ с многократным заполнением . . . . .	33
Иванова А., Новицкий А., Ховайло В. Фазовые превращения и механизмы деградации/окисления в объемных $\text{CsSnI}_3$ перовскитах . . . . .	34
Каблукова Н.С., Комаров В.А., Сулов А.В., Старицын М.В. Ориентация и рост кристаллитов твердых растворов висмут-сурьма на ультратонком подслое сурьмы . . . . .	35
Катаманин И.Н., Романенко А.И., Чебанова Г.Е., Дрожжин М.В., Лавров А.Н., Кузнецов В.Л., Мосенков С.И., Заворин А.В., Wang Hongchao, Yao Jie, Sun Wenbin Низкотемпературные исследования влияния углеродных нанотрубок на термоэлектрические свойства композитов $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}/\text{CNT}$ . . . . .	36
Ханина А., Новицкий А., Сергиенко И., Воронин А., Ховайло В. Инженерия дефектов в оксиселенидах на основе Вi для п- и р- типа . . . . .	37
Ховайло А., Колесников Е., Аргунов Е., Карпенков Д. Термоэлектрические свойства нестехиометрических сплавов Гейслера системы Fe-V-Al . . . . .	38
Ховайло В.В. Термоэлектрические композиты с магнитоупорядоченными включениями: состояние и перспективы . . . . .	39
Соломкин Ф.Ю., Шаренкова Н.В., Исаченко Г.Н., Самунин А.Ю., Шабалдин А., Кулик И.А., Клечковская В.В., Лукасов М.С. Термодиффузия кобальта в дисилицид железа . . . . .	40
Комаров В.А., Сулов А.В., Грабов В.М. Влияние поперечного электрического поля на сопротивление тонких пленок системы $\text{BiSb}$ . . . . .	41
Корчагин Е.П., Штерн М.Ю., Рязанов Р.М., Штерн Ю.И., Петухов И.Н., Рогачев М.С., Мустафоев Б.Р., Баканов Г.А. Контакты для термоэлементов с барьерными слоями на основе W . . . . .	42
Козлов А.О., Штерн М.Ю., Корчагин Е.П., Громов Д.Г., Штерн Ю.И., Рогачев М.С. Контактные системы в высокотемпературных термоэлементах, содержащие нанокompозитные контактные слои для компенсации термических напряжений . . . . .	43
Апрелева А.С., Кытин В.Г., Кульбачинский В.А. Термоэлектрические свойства монокристаллов твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$ . . . . .	44
Кулик И.А., Исаченко Г.Н., Самунин А.Ю., Асач А.В. Термоэлектрические свойства моносилцида кобальта легированного германием и лантаном . . . . .	45
Кузнецов Ю.М., Дорохин М.В., Дёмина П.Б., Ерофеева И.В., Здоровейцев А.В. Высокоэффективные термоэлектрические преобразователи энергии GeSi, синтезированные методом электроимпульсного плазменного спекания, легированные фосфором из источника фосфида кремния . . . . .	46
Кытин В.Г., Куприянов Е.Е., Корсаков И.Е., Ангеловский И.О., Кульбачинский В.А. Уменьшение теплопроводности керамики $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ при концентрации Mg близкой к пределу растворимости . . . . .	48
Лопатин А.Ю., Михайлов А.В., Михайлова М.В. Термоэлектрические свойства $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ после закалки из жидкого состояния . . . . .	49
Лукасов М.С., Архарова Н.А., Клечковская В.В., Шабалдин А.А., Константинов П.П., Левин А.А., Бурков А.Т. Эволюция микроструктуры и фазового состава сплавов GeTe-PbTe при термическом циклировании . . . . .	51
Лукьянова Л.Н., Усов О.А., Волков М.П. Осцилляции магнетосопротивления в пленках многокомпонентных топологических изоляторов на основе теллурида висмута . . . . .	52
Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Никулин Д.С. Термоэлектрические микромодули для малых тепловых потоков . . . . .	53
Марков О.И. Эффективность градиентно-варизонной ветви термоэлектрического охладителя . . . . .	54
Никулин Д.С., Криворучко М.М., Малинов А.Ю., Серова Н.А. Сплавы на основе теллурида свинца и германия, полученные методом высокодисперсионного распыления расплава . . . . .	55
Нормурадов М., Лобода В., Лукасов М., Клечковская В., Хужаниёзов Ж., Нормурадов Д., Игамов Б. Электрофизические свойства тонких пленок $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ , полученных методом магнетронного распыления . . . . .	56

Пепеляев Д.В., Терехов Д.Ю., Штерн М.Ю., Рогачев М.С., Штерн Ю.И., Шерченков А.А. Разработка методики и моделирование теплового расширения ветвей термоэлементов . . . . .	57
Платонов Н.Д., Гарькавый С.О., Гавриленко А.Н., Шмидт Е.В., Матухин В.Л. Ядерная спиновая релаксация в термоэлектриках . . . . .	58
Попков Д.А., Япрынцева М.Н., Иванов О.Н. Синтез, микроструктура и термоэлектрические свойства композиционного материала $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_3$ полученного из асимметричных наночастиц . . . . .	59
Пшенай-Северин Д.А., Николаев С.А., Иванов Ю.В., Бурков А.Т. Зонная структура моносилцида кобальта вблизи топологических узлов в магнитном поле и ее вклад в диамагнитную восприимчивость . . . . .	60
Романенко А.И., Чебанова Г.Е., Дрожжин М.В., Катаманин И.Н., Лавров А.Н., Кузнецов В.Л., Мосеенков С.И., Заворин А.В., Пай В.В., Лукьянов Я.Л., Wang Hongchao, Yao Jie, Sun Wenbin Оптимизация режимов синтеза и компактирования композитов оксида $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ с многослойными углеродными нанотрубками . . . . .	61
Самунин А.Ю., Лукьянова Л.Н., Шабалдин А.А., Макаренко И.В., Усов О.А., Петров В.Н. Исследование поверхности в нанокompозитных термоэлектриках на основе халькогенидов висмута и сурьмы методами сканирующей туннельной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии . . . . .	62
Шабалдин А.А., Константинов П.П., Левин А.А., Новиков С.В., Бурков А.Т. Влияние термического циклирования на электронный и тепловой транспорт сплавов $\text{GeTe-PbTe}$ . . . . .	63
Шарнас М.Р., Пшенай-Северин Д.А., Бурков А.Т. Ab initio расчеты фононных спектров и теплопроводности в твердых растворах на основе моносилцида кобальта . . . . .	64
Щербакова К.А., Чернышова Е.В., Аргунов Е.В., Новицкий А.П., Ховайло В.В. Синтез и термоэлектрические свойства скуттерудита р-типа состава $\text{Ce}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ . . . . .	65
Шредер Е.И., Филанович А.Н., Чернов Е. Д., Лукоянов А.В., Марченков В.В. Электронная структура, термоэлектрические и оптические свойства сплавов Гейслера $\text{Mn}_2\text{MeAl}$ ( $\text{Me}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	66
Штерн Ю.И., Штерн М.Ю., Рогачев М.С. Физико-технологические основы создания термоэлектрических систем для прецизионного регулирования температуры . . . . .	67
Соломкин Ф.Ю., Шаренкова Н.В., Исаченко Г.Н., Самунин А.Ю., Шабалдин А.А., Кулик И.А. Структура и термоэлектрические свойства $\beta\text{-FeSi}_2$ легированного кобальтом . . . . .	68
Сидоренко Н.А., Сорокин А.И., Скипидаров С.Я., Дашевский З.М. Разработка сегментированных термоэлектрических модулей на основе теллуридов висмута и сурьмы . . . . .	69
Степанов Н.Н., Каменская Г.А., Новиков С.В. Исследование электросопротивления и термоэдс монокристалла моноселенида самария при температурном циклировании в интервале 320-800 К . . . . .	70
Степанов Н.П. Наблюдение сближения энергии плазмона и межзонного перехода в кристалле $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ . . . . .	72
Степанов Н.П., Грабко Г.И. Магнитоактивные примеси, содержащиеся в природном пирите $\text{FeS}_2$ , и их влияние на термоэлектрические свойства . . . . .	73
Субботин Е.Ю., Чернев И.М., Маслов А.М., Горошко Д.Л., Аргунов Е.В., Ховайло В.В., Галкин Н.Г. Термоэлектрические свойства ультратонких плёнок $\text{FeSi}$ . . . . .	74
Суслов А. В., Герега В. А., Родионов А. В., Грабов В. М., Комаров В. А. Транспортные свойства носителей заряда в пленках висмут-сурьма в условиях плоскостной деформации растяжения . . . . .	75
Сидоров А.В., Грабов В.М., Зайцев А.А., Кузнецов Д.В., Тиньков Н.И. Закономерности термоэлектронического эффекта в коллоидном растворе танина при подавлении естественной конвекции . . . . .	76
Терехов Д.Ю., Волощук И.А., Шерченков А.А. Параметрическое моделирование пленочного ТЭГ с вертикальной структурой термоэлектрических ветвей на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . . . . .	77
Третьяков А.А. Термоэлектрические свойства многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных проводящими полимерами . . . . .	78
Урюпин О.Н., Новиков С.В., Иванов Д.К. Фактор мощности углеродных волокон . . . . .	79
Васильев А.Е., Иванов О.Н., Япрынцева М.Н. Синтез и термоэлектрические свойства композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}/\text{MoS}_2$ . . . . .	80
Волощук И.А., Терехов Д.Ю., Штерн М.Ю., Шерченков А.А. Технология формирования гибкого термоэлектрического генератора методом трафаретной печати модифицированных термоэлектрических материалов . . . . .	81
Ван Жуй, Япрынцева М.Н., Иванов О.Н. Получение и свойства термоэлектрического нанокompозита на основе матрицы из $\text{SnSe}$ и наполнителя из восстановленного оксида графена . . . . .	82
Япрынцева Е.Н., Иванов О.Н., Япрынцева М.Н. Особенности микроструктуры и термоэлектрических свойств среднеэнтропийного сплава $\text{BiSbTe}_{\frac{2}{3}}\text{Se}_{\frac{2}{3}}$ и высокоэнтропийного сплава $(\text{Bi}_{\frac{2}{3}}\text{Sb}_{\frac{1}{3}})_2(\text{Te}_{\frac{2}{3}}\text{Se}_{\frac{2}{3}}\text{S}_{\frac{1}{3}})_3$ . . . . .	83
Япрынцева М.Н., Иванов О.Н. Влияние легирования редкоземельными элементами на микроструктуру, кристаллографическую текстуру и термоэлектрические свойства $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ . . . . .	84
Юрьев В. А., Чуйко А.Г., Гребенников А.А., Калинин Ю.Е. Влияние термической обработки на термоэлектрические и механические свойства твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ р-типа проводимости, полученного методом экструзии . . . . .	85

# Thermoelectric properties of the $(\text{Ni}_3\text{Sn}_2)_{0.99}\text{Bi}_{0.01}$ solid solution polycrystal

Abilov Ch., Sadigova S., Hasanova M., Kasumova E., Huseynova N.

*Azerbaijan Technical University*

# Термоэлектрические свойства поликристалла твердого раствора $(\text{Ni}_3\text{Sn}_2)_{0.99}\text{Bi}_{0.01}$

Абилов Ч., Садыгова С., Гасанова М., Касумова Э., Гусейнова Н.

*Азербайджанский Технический Университет*

*chingiz.ebilov@aztu.edu.az*

При исследовании характера физико-химического взаимодействия в системе  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{-Bi}$  обнаружено существование поля твердого раствора на основе соединения  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , границей которого при температуре 300К является состав 2 мол.%Bi. Сплавы твердых растворов получали из высокочистых элементов по технологии прямого синтеза и гомогенизировали термически в течение длительного времени. Учитывая перспективность соединения  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  для электроники и физики твердого тела, исследованы температурные зависимости удельной электропроводности, коэффициента термоэдс и полной теплопроводности образующегося на его основе твердого раствора  $(\text{Ni}_3\text{Sn}_2)_{0.99}\text{Bi}_{0.01}$  в диапазоне 300–700 К. Выявлено, что электропроводность имеет полуметаллический характер, а ширина термической запрещенной зоны образца составляет  $\sim 0.36$  эВ. Коэффициент термоэдс изменяется, как в материалах со сложной зонной структурой. При высоких температурах наблюдается биполярная теплопроводность.

# Thermoelectric properties of the $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ films taking into account the energy dependence of the relaxation time of fermions

<sup>1</sup>Boikov Yu.A., <sup>1</sup>Lukyanova L.N., <sup>1</sup>Usov O.A., <sup>1</sup>Danilov V.A.

<sup>1</sup>*Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, 26 Politekhnicheskaya, St Petersburg 194021, Russia*

## Термоэлектрические свойства пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ с учетом энергетической зависимости времени релаксации фермионов

<sup>1</sup>Бойков Ю.А., <sup>1</sup>Лукьянова Л.Н., <sup>1</sup>Усов О.А., <sup>1</sup>Данилов В.А.

<sup>1</sup>*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия*

*yu.boikov@mail.ioffe.ru*

Термоэлектрические свойства в зависимости от температуры были исследованы в поликристаллических пленках  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  топологических термоэлектриков субмикронной толщины, сформированных на полиимидной подложке методами дискретного и термического испарения. Наибольшая термоэлектрическая эффективность  $Z$  была получена в отожженных пленках  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , осажденных дискретным испарением. В таких пленках  $Z = 4.15 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  в интервале 200–300 К и  $Z_{max} = 4.25 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  при  $T=280$  К. В неотожженных пленках  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  при термическом испарении, и пленках  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при дискретном испарении эффективность значительно снижалась. Увеличение  $Z$  в отожженных пленках твердого раствора при дискретном испарении определяется ростом фактора мощности и низкой теплопроводностью. Увеличение фактора мощности до максимального значения, равного  $62 \cdot 10^{-6} \text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-2}$  при 240 К, связано с ростом коэффициента Зеебека  $S$  и ослаблением зависимости  $S(T)$  по сравнению с пленками, сформированными термическим испарением, вследствие усиления зависимости времени релаксации фермионов от энергии  $\tau(E) \sim E^{r_{eff}}$ , где  $r_{eff}$  - эффективный параметр рассеяния. Характерное для пленок снижение электропроводности  $\sigma$  объясняется остаточной проводимостью в топологических изоляторах за счет объемных дефектов. Однако, в отожженных пленках  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  при дискретном испарении наблюдается рост  $S$  и  $\sigma$ , при этом параметр  $r_{eff}$  возрастает по сравнению с термическим испарением. При дискретном испарении в отожженной пленке твердого раствора полная  $\kappa$  и решеточная теплопроводность  $\kappa_L$  уменьшаются, а зависимости  $\kappa(T)$  и  $\kappa_L(T)$  ослабевают. Такое поведение теплопроводности определяется интенсивным рассеянием длинноволновых фононов на интерфейсах границ зерен в пленках, что приводит к уменьшению величин  $\kappa$  и  $\kappa_L$  при температурах выше температуры Дебая ( $T_D = 145\text{K}$ ). С понижением температуры изменения теплопроводности происходят в основном за счет рассеяния на собственных и примесных точечных дефектах. Кроме того, снижение  $\kappa$  и  $\kappa_L$  связано с усилением зависимости  $\tau(E) \sim E^{r_{eff}}$  с ростом  $r_{eff}$ , который используется при расчете числа Лоренца при определении электронной теплопроводности.

# Development of a machine learning model for predicting materials with high magnetoresistance

<sup>1</sup>Argunov E.V., <sup>2</sup>Andreev V.V., <sup>1</sup>Kurichenko V.L., <sup>3</sup>Karpenkov D.Yu.

<sup>1</sup>*National University of Science and Technology "MISIS"*, <sup>2</sup>*IT Recruiting agency HR Prime*, <sup>3</sup>*Lomonosov Moscow State University*

## Разработка модели машинного обучения для прогнозирования материалов с высоким магнитосопротивлением

<sup>1</sup>Аргунов Е.В., <sup>2</sup>Андреев В.В., <sup>1</sup>Куриченко В.Л., <sup>3</sup>Карпенков Д.Ю.

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС"*, <sup>2</sup>*IT Рекрутинговое агентство HR Prime*, <sup>3</sup>*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова*

*efim.argunov@mail.ru*

Классическим подходом улучшения термоэлектрической добротности является уменьшение решеточной теплопроводности с помощью микроструктурной инженерии, за счет создания определенных центров рассеяния фононов. Однако, в настоящее время все труднее добиться улучшения добротности  $zT > 2$ , в силу того что зависимости коэффициента Зеебека и электропроводности от концентрации носителей заряда имеют обратные знаки. Альтернативным способом увеличения эффективности термоэлектрического преобразования в ТЭГ является использование спиновых степеней, включая магнитную энтропию. Ранее в работе [1] уже было показано, что спиновая конфигурация оказывает влияние на электронно-транспортные свойства и наблюдается вклад магнитной энтропии в коэффициент Зеебека. В свою очередь, магнитная энтропия зависит от величины магнитосопротивления (MR) и для того, чтобы материал мог проявить этот эффект, он должен обладать определенным набором свойств [2]. При этом стоит отметить, что вклад от магнитной энтропии в термоЭДС возможен в тех соединениях, где величина MR равна или превышает 100%. Создание таких материалов подразумевает разработку и/или оптимизацию методов их получения, в том числе построение теоретических моделей, позволяющих проводить высокопроизводительный поиск и оценивать вклад спин-зависимых эффектов. Цель данной работы заключалась в разработке и тестировании алгоритма машинного обучения для предсказания составов с высоким магнитосопротивлением. Для этого использовались данные из открытой базы Materials Project «Contribute» [3], которые были обработаны с помощью библиотеки `pymatgen`. В качестве первоначальных обучающих моделей были использованы логистическая регрессия и `CatBoost Classifier`. Оценка качества моделей проводилась с помощью метрики `f1-мера`, значения которых составили 0.65 и 0.73 соответственно. Дальнейшая работа будет направлена на улучшение модели для получения более точных прогнозов. Подробности реализации алгоритма будут представлены в докладе.

### Литература:

1. D. Berthebaud, O.I. Lebedev, A. Maignan, S. Hebert. Magnetothermopower and giant magnetoresistance in the spin-glass  $\text{CuCrTiS}_4$  thiospinel. *Journal of Applied Physics* 124 (6), 063905 (2018).
2. R. Niu and W. K. Zhu. Materials and possible mechanisms of extremely large magnetoresistance: a review. *J. Phys.: Condens. Matter* 34, 113001 (2022).
3. Ricci, F., Chen, W., Aydemir, U. et al. An ab initio electronic transport database for inorganic materials. *Sci Data* 4, 170085 (2017).

# Investigation of thermoelectric and thermal properties of nanostructured thermoelectric materials based on BiSbTe

<sup>1</sup>Pepelyaev D.V., <sup>1</sup>Babich A.V., <sup>1</sup>Shtern M.Yu., <sup>1</sup>Rogachev M.S., <sup>1</sup>Shtern Yu.I., <sup>1</sup>Sherchenkov A.A., <sup>1</sup>Babich T.A.

<sup>1</sup>*National Research University of Electronic Technology*

## Исследование термоэлектрических и термических свойств наноструктурированных термоэлектрических материалов на основе BiSbTe

<sup>1</sup>Пепеляев Д.В., <sup>1</sup>Баби́ч А.В., <sup>1</sup>Штерн М.Ю., <sup>1</sup>Рогачев М.С., <sup>1</sup>Штерн Ю.И., <sup>1</sup>Шерченков А.А., <sup>1</sup>Баби́ч Т.А.

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский университет "МИЭТ"*

*tibloko4545@gmail.com*

Активно разрабатываемые в настоящее время наноструктурированные материалы, которые можно получить в виде объемных, имеют высокий потенциал практического применения. Твердые растворы на основе материалов BiSbTe в настоящее время являются одними из наиболее перспективных материалов для термоэлектрических устройств. Но для совершенствования и успешного коммерческого применения этих материалов необходимо оптимизировать используемые составы и способы получения наноструктуры с целью увеличения термоэлектрической добротности. В связи с этим, цель данной работы - исследование термоэлектрических и термических свойств и их стабильности для наноструктурированных материалов на основе BiSbTe. Получение наноструктурированных материалов осуществлялось следующим образом. Методом прямого сплавления компонентов синтезировали материал следующего состава:  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (легированный 2.2 масс.% Te и 0.16 масс.%  $\text{TeI}_4$ ) и  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  (легированный 1.80 масс. % Te и 0.14 масс. %  $\text{PbCl}_2$ ). Далее синтезированный материал измельчался с использованием ножевой и планетарной шаровой мельниц до размеров частиц, порядка, 20–40 нм. Компактирование порошка в объемный материал проводилось методом искрового плазменного спекания. Для определения термоэлектрической добротности исследовали температурные зависимости тепло- и электрофизических параметров в интервале температур 200–600 К. Максимальные значения термоэлектрической добротности составляют: для  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (легированный 2.2 масс. % Te и 0.16 масс. %  $\text{TeI}_4$ )  $Z_{max} = 3.6 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  при 330 К; для  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  (легированный 1.80 масс. % Te и 0.14 масс. %  $\text{PbCl}_2$ )  $Z_{max} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  при 400 К. Исследованы механические свойства наноструктурированного материала  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , который имеет следующие характеристики: твердость 18.2 ГПа, модуль Юнга 216.1 ГПа, жесткость 0.24 мН/нм. Термические свойства исследовались с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Таким образом, показано, что материалы являются стабильными на всем исследуемом температурном диапазоне (300–570 К) и обладают хорошими термоэлектрическими характеристиками, что делает их перспективными для использования в термоэлектрических устройствах.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 21-19-00312).

# Lattice thermal conductivity of $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> and $\epsilon$ -FeSi nanowires

<sup>1</sup>Balagan S.A.

<sup>1</sup>*Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS*

# Решеточная теплопроводность нанопроволок $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> и $\epsilon$ -FeSi

<sup>1</sup>Балаган С.А.

<sup>1</sup>*Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН*

*balagan@iacp.dvo.ru*

Modern evolution of technology led to great energy consumption. On the one hand, new sources of energy should be sought, on the other hand, it is important to improve energy usage efficiency. One of the ways to enhance energy consumption efficiency is to use heat by means of thermoelectrical converters. Material thermoelectric efficiency depends on Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity. In turn, thermal conductivity includes thermal conductivity of electrons and phonons. In this work attention is focused on investigation of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> and  $\epsilon$ -FeSi lattice thermal conductivity. The density-functional theory calculations were performed with the package VASP. Generalized gradient approximation to the exchange-correlation functional was used. The cut-off energy was of 300 eV. The  $k$ -points and  $q$ -points grids were used with the center at the  $\Gamma$ -point. For structure relaxation  $k$ -points grids were of  $24 \times 24 \times 12$  and  $12 \times 12 \times 12$  for  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> and  $\epsilon$ -FeSi, respectively. Forces calculations were performed with  $k$ -point grid of  $3 \times 3 \times 3$  for both materials and supercells were of  $4 \times 4 \times 2$  and  $2 \times 2 \times 2$  unit cells for  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> and  $\epsilon$ -FeSi, respectively. The phonon properties were calculated within the harmonic approximation using Phonopy package. The elements of dynamical matrix were determined by employing finite displacement method. Lattice thermal conductivity was calculated by means of Boltzmann transport equation solving implemented in ShengBTE package.  $Q$ -points grid was of  $32 \times 32 \times 32$  for both materials. Calculations showed that at 300 K  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> lattice thermal conductivity was of 7.33, 7.33 and 4.08 W/(m·K) along [100], [010] and [001], respectively. At the same temperature  $\epsilon$ -FeSi one was of 15.22 W/(m·K). Materials under consideration had similar phonons group velocity of 1–6 km/s depending on frequency. At the same time phonons scattering rate in  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> was an order of magnitude higher than that of  $\epsilon$ -FeSi, what was the main reason of significant thermal conductivity difference. Then lattice thermal conductivity calculations for nanowires with diameter of 6–48 nm were performed. Obtained lattice thermal conductivity at 300 K depending on orientation was of 1.80–6.22 and 3.94–9.57 W/(m·K) for  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> and  $\epsilon$ -FeSi, respectively.

S.A.B. acknowledge support from the Russian Science Foundation Grant No. 22-12-00036.



# Lattice thermal conductivity of GaSb nanocrystallites embedded into Si

<sup>1</sup>Balagan S.A.

<sup>1</sup>*Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS*

# Решеточная теплопроводность нанокристаллитов GaSb, встроенных в Si

<sup>1</sup>Балаган С.А.

<sup>1</sup>*Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН*

*balagan@iacp.dvo.ru*

Composite materials based on embedded nanocrystallites (NCs) are promising for thermoelectric devices, since size and orientation of NCs have significant effect on device characteristics. Due to NCs energetic preference can depend on the ones size and structures with similar energy can have very different epitaxial relationships it is very important to be able to predict structure, that can be obtained for defined NC. This work focused on GaSb NCs embedded into bulk Si. Particularly lattice thermal conductivity. The density-functional theory calculations were performed with the package VASP. The plane-wave basis with the ultra-soft Vanderbilt pseudopotential and the local-density approximation to the exchange-correlation functional were used. The cut-off energy was of 240 eV.  $\Gamma$ -centered  $k$ -points and  $q$ -points grids were used. The molecular dynamics calculations during embedding process were performed with the package LAMMPS, for which purpose interaction potential of Si, Ga and Sb was constructed by means of PROPhet package. There were constructed 4 supercells: 2 cubic ones with side length of 10.78 Å and embedded cubic GaSb NC (1 unit cell, with excess of Ga and Sb, referred as nc1ga and nc1sb, respectively) and 2 ones with side lengths of  $10.78 \times 10.78 \times 16.17$  Å and embedded GaSb NC (2 unit cell, with excess of Ga and Sb, referred as nc2ga and nc2sb, respectively). For structure relaxation  $k$ -points grids were of  $6 \times 6 \times 6$  for nc1ga and nc1sb, and  $6 \times 6 \times 4$  for nc2ga and nc2sb. Forces calculations were performed with  $k$ -point grid of  $2 \times 2 \times 2$ . The phonon properties were calculated within the harmonic approximation using Phonopy package. The elements of dynamical matrix were determined by employing finite displacement method. Lattice thermal conductivity was calculated by means of Boltzmann transport equation solving implemented in ShengBTE package.  $Q$ -points grid was of  $11 \times 11 \times 11$  for nc1ga and nc1sb, and  $11 \times 11 \times 9$  for nc2ga and nc2sb. Calculations showed that at 300 K nc1ga and nc1sb lattice thermal conductivity was of 2.90 and 2.06 W/(m·K), respectively. At the same temperature nc2ga and nc2sb one along [100] or [010] was of 1.80 and 1.09 W/(m·K), respectively, and along [001] was of 2.16 and 0.76 W/(m·K), respectively. Structures with Sb excess have higher scattering rate, and at the same time, similar phonons group velocity and phonons frequency that has main contribution to the lattice thermal conductivity.

## Application of the method of melt spinning to increase the thermoelectric figure of merit of bismuth and antimony chalcogenide alloys doped with lead

<sup>1</sup>Bavykin V., <sup>2</sup>Bocharov A., <sup>2</sup>Grebennikov A., <sup>1</sup>Kobyakov I.

<sup>1</sup>*Joint-Stock Company "RIF", <sup>2</sup>FSFEI HE "VSTU"*

## Применение метода спиннингования расплава для увеличения термоэлектрической добротности сплавов халькогенидов висмута и сурьмы, легированных свинцом

<sup>1</sup>Бавыкин В., <sup>2</sup>Бочаров А., <sup>2</sup>Гребенников А., <sup>1</sup>Кобяков И.

<sup>1</sup>*АО "РИФ", <sup>2</sup>ФГБОУ ВО "ВГТУ"*

*threeroad@mail.ru*

В работе исследованы условия получения ленты методом спиннингования расплава, определены параметры процесса, влияющие на качество получаемой ленты и требующие оптимизации. Представлены результаты исследования влияния линейной скорости кристаллизатора на толщину ленты, произведен расчет скорости охлаждения расплавов. С использованием сканирующей электронной микроскопии произведена оценка химической однородности ленты. В диапазоне температур изучены электрические и тепловые свойства образцов, полученных вакуумным горячим прессованием ленты, а так же их анизотропия. Безразмерная термоэлектрическая добротность образцов достигает значения 1.17 при 388 К. Экспериментально установлена дисперсность пресс-порошка, обеспечивающая минимальный разброс электропроводности образцов.

# Formation of CrSi<sub>2</sub> films by ion-plasma sputtering and their thermoelectric properties

<sup>1</sup>Bekpulatov I., <sup>1</sup>Umirezakov B., <sup>2</sup>Dovranov K., <sup>3</sup>Loboda V., <sup>4</sup>Norbutaev N.

<sup>1</sup>Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, <sup>2</sup>Karshi State University, <sup>3</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, <sup>4</sup>Gulistan State University

## Формирование тонких пленок CrSi<sub>2</sub> ионно-плазменным методом и их термоэлектрические свойства

<sup>1</sup>Бекпулатов И., <sup>1</sup>Умирзаков Б., <sup>2</sup>Довранов К., <sup>3</sup>Лобода В., <sup>4</sup>Норбутаев Н.

<sup>1</sup>Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, <sup>2</sup>Каршинский государственный университет, <sup>3</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, <sup>4</sup>Гулистанский государственный университет

bekpulatov85@rambler.ru

Силициды являются потенциально полезными материалами из-за их хороших термоэлектрических свойств, высокой температуры плавления и химической стабильности при высоких температурах. В частности, силицид CrSi<sub>2</sub> является перспективным материалом для спинтроники, магнитных сенсоров, термоэлектрических и оптоэлектронных устройств. Пленки CrSi<sub>2</sub> обладают полупроводниковыми свойствами с термостойкостью на воздухе около 1000 К. Целью работы является исследование комплекса свойств пленок CrSi<sub>2</sub>, таких как температурные зависимости удельного сопротивления, коэффициента Зеебека, коэффициента мощности, а также зависимости структуры поверхности от толщины пленок, полученных методом магнетронного распыления. Пленки CrSi<sub>2</sub> получены осаждением на поверхность диоксида кремния методом магнетронного распыления. Распыление осуществлялось на автоматизированной вакуумной ионно-плазменной установке типа Epos-DVD-Desk-Pro. Источником CrSi<sub>2</sub> служили специально подготовленные мишени. На поверхности SiO<sub>2</sub> получены пленки CrSi<sub>2</sub> разной толщиной (10–200 нм). Установлено, что до толщины ~20–25 нм пленки имеют островковый характер. Однородная аморфная пленка формируется начиная с толщин порядка 40 нм. Термообработкой пленки при 750 К в течение 1 часа, получена однородная поликристаллическая пленка CrSi<sub>2</sub>. В результате синтеза формируется гладкая и однородная поликристаллическая пленка CrSi<sub>2</sub>, что подтверждается данными РЭМ изображений и ДБЭ картины поверхности. Получены температурные зависимости коэффициента Зеебека, удельного сопротивления и коэффициента мощности для пленки CrSi<sub>2</sub> в температурном диапазоне 300–600 К. Коэффициент Зеебека имеет значения 100–120 мкВ/К и 105–125 мкВ/К, удельное сопротивление изменяется (1–1.55)·10<sup>-5</sup> Ом·м и (1.05–1.6)·10<sup>-5</sup> Ом·м для пленок толщиной 80 нм, 180 нм, соответственно. Коэффициент мощности рассчитывался по формуле:  $P = S^2/\rho$ , где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\rho$  – удельное сопротивление термоэлектрического материала. Значение коэффициента мощности возрастает для пленок 80 нм до 1–0.93 мВт/(К<sup>2</sup>·м), а для пленок толщиной 180 нм до 1.05–0.977 мВт/(К<sup>2</sup>·м). По спектру поглощения для пленки CrSi<sub>2</sub> определена ширина запрещенной зоны 0.32 эВ. В результате проведенного исследования установлено, что тонкие пленки поликристаллического CrSi<sub>2</sub> являются узкозонным вырожденным полупроводником с дырочной проводимостью. Значение  $P$  существенно зависит от  $T$ , а ход зависимости  $P(T)$  зависит от толщины пленок, что определяется изменением соотношения параметров решетки  $c$  и  $a$ .

# Investigation of the influence of the geometric parameters of the reaction zone of the crucible on the temperature field and diffusion processes in the course of the synthesis of iron stannides

<sup>1</sup>Bolkunov G.A., <sup>1</sup>Fomin V.E., <sup>1</sup>Novotel'nova A.V., <sup>2</sup>Bochkanov F.Yu., <sup>2</sup>Karpenkov D.Yu.

## Исследование влияния геометрических параметров реакционной зоны тигля на температурное поле и диффузионные процессы в ходе синтеза станнидов железа

<sup>1</sup>Болкунов Г.А., <sup>1</sup>Фомин В.Е., <sup>1</sup>Новотельнова А.В., <sup>2</sup>Бочканов Ф.Ю., <sup>2</sup>Карпенков Д.Ю.

<sup>1</sup> *Университет ИТМО*, <sup>2</sup> *Национальный исследовательский технологический университет МИСиС*

*genabolkun@gmail.com*

В текущем состоянии современного материаловедения актуальна задача поиска эффективных методик синтеза интерметаллидов с заданными свойствами, в связи с востребованностью их внедрения на замену составам с редкоземельными компонентами. Изучение и развитие методов синтеза многокомпонентных соединений металлов представляет большой интерес в контексте разработки новых функциональных материалов для магнитных и термоэлектрических приложений. Дальнейшее развитие требует разработки новых подходов к синтезу соединений с заранее определенными свойствами. Одним из методов твердофазного синтеза, используемых для поиска новых фаз интерметаллических соединений железа и олова с улучшенными магнитными и термоэлектрическими свойствами является метод реакционной тигельной плавки. В этом методе синтез бинарных интерметаллидов системы Fe-Sn проводится в выполненном из железа тигле, наполненном порошкообразным оловом. При прохождении постоянного электрического тока происходит разогрев реакционной зоны джоулевым теплом до температур, превышающих точку плавления олова. Это приводит к возникновению твердо-жидкофазной диффузии образованию слоев интерметаллидов. Экспериментальное определение во время синтеза тепловых и электродинамических параметров реакционной зоны тигля, а также их влияние на диффузионную активность компонентов невозможно. С помощью моделирования методом конечных элементов электрических и тепловых процессов проведено исследование процесса синтеза интерметаллидов железа и олова. Исследовано влияние условий электрического нагружения, геометрических параметров реакционной зоны и степени ее заполнения на электрические и температурное поле и диффузионную активность компонентов. Показано, что увеличение внутреннего диаметра тигля и объемной доли олова в нем, незначительно снижает среднее значение плотности тока и среднюю температуру в реакционной зоне. Увеличение внешнего диаметра тигля вызывает снижение плотности тока и падение средней температуры в реакционной зоне на 100–150 К, что может оказать влияние на фазовый состав при неизменных массовых долях компонентов. Увеличение эффективной глубины диффузии при снижении габаритных размеров (внутреннего и внешнего диаметра) тигля обусловлено изменением среднего значения температуры реакционной зоны. Однако форма поверхности значений эффективной глубины диффузии не соответствует графикам средних значений температуры и плотности тока. Обсуждаются причины этих расхождений. Приведены данные влияния степени заполнения тигля компонентами синтеза на условия и результаты диффузионного процесса.

# Thermoelectric properties of (Os,Ru)(Pt,Pd)(Ti,Zr,Hf)<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> double half-Heusler alloys

<sup>1</sup>Buchelnikov V., <sup>1</sup>Matyunina M., <sup>1,2</sup>Sokolovskiy V., <sup>1</sup>Baigutlin D.

<sup>1</sup>*Chelyabinsk State University, 454001, Chelyabinsk, Russia*, <sup>2</sup>*National University of Science and Technology "MISiS", Moscow 119049, Russia*

## Термоэлектрические свойства двойных полугейслеровских сплавов (Os,Ru)(Pt,Pd)(Ti,Zr,Hf)<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>

<sup>1</sup>Бучельников В.Д., <sup>1</sup>Матюнина М.В., <sup>1,2</sup>Соколовский В.В., <sup>1</sup>Байгутлин Д.Р.

<sup>1</sup>*Челябинский государственный университет, Челябинск, 454001, Россия*, <sup>2</sup>*Национальный университет науки и технологий (МИСиС), Москва, 119049, Россия*

*buche@csu.ru*

В последнее время термоэлектрические свойства полугейслеровских соединений привлекают значительное внимание исследователей [1]. Широко изучены многофункциональные полупроводниковые полугейслеровские сплавы в виде трехкомпонентных систем (номинальная формула XYZ) с валентно-сбалансированным составом. Высокие характеристики полугейслеровских соединений связаны в первую очередь с их исключительными электротранспортными свойствами. Однако по сравнению с некоторыми лучшими термоэлектрическими материалами на основе соединений IV-VI групп тройные полугейслеровские соединения находятся в невыгодном положении из-за их изначально большой решеточной теплопроводности ( $\kappa_L$ ). Например, ZrCoBi имеет один из самых низких зарегистрированных значений  $\kappa_L=10$ Вт/(м·К) среди высокоэффективных полугейслеровских соединений ( $T = 300$ К), в то время как современный термоэлектрический материал PbTe имеет внутреннюю  $\kappa_L=2$ Вт/(м·К). Поэтому желательно найти новые полупроводники с электронными свойствами полугейслеровских соединений, но с присущим им более низким  $\kappa_L$ . Недавно было показано, что так называемые двойные полугейслеровские сплавы могут иметь значительно меньшую решеточную теплопроводность, чем тройные полугейслеровские сплавы [2]. Основной причиной такого поведения двойных полугейслеровских сплавов является большое количество атомов в их элементарной ячейке. В данной работе методом теории функционала плотности исследованы решеточная теплопроводность и термоэлектрические свойства двойных полугейслеровских сплавов OsPtTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>, OsPtZr<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>, OsPtHf<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>, RuPdTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>, RuPdZr<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>. Показано, что решеточная теплопроводность этих сплавов при 300 К составляет около 2-5 Вт/(м·К). Это значение ниже, чем у рассмотренного выше сплава ZrCoBi. На основе полученной решеточной теплопроводности в данной работе были также рассчитаны термоэлектрические свойства сплавов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ - Российского научного фонда, проект №22-12-20032.

### Литература:

1. W.G. Zeier, et al, Nat. Rev. Mater. 1, 16032 (2016).
2. S. Anand, et al, Joule 3, 1226 (2019).

# Mechanical properties of thermoelectric *n*- and *p*-type PbTe. DFT study

Chepkasov I.V.

*Skolkovo Institute of Science and Technology*

# Механические свойства термоэлектрического *n*- и *p*-типа PbTe. DFT-исследование

Чепкасов И.В.

*Сколковский институт науки и технологий*

*I.Chepkasov@skoltech.ru*

Lead chalcogenide salt PbTe is a promising thermoelectric material in the medium temperature range. Over the past few decades, significant improvement in thermoelectric performance has been achieved in *p*-type and *n*-type PbTe. In particular, a high peak figure of merit  $\sim 2.5$  ( $\sim 2$ ) and an average peak figure of merit  $\sim 1.5$  ( $\sim 1.27$ ) were realized for *p*-type (*n*-type) PbTe. However, compared to *n*-type PbTe, *p*-type PbTe has a high brittleness and sublimation rate that restricted its widespread use. Two hypotheses were presented to explain the embrittlement of *p*-type PbTe. First hypothesis that stiffening come from PbTe's heavy  $\Sigma$  valence band. In particular, a heavy mass  $\Sigma$  band lies  $\approx 0.2$  eV (300 K) below the lighter L point valence band maximum in PbTe and high hole carrier concentrations and elevated temperatures increase the  $\Sigma$  band's contribution to electronic transport—increasing the density of states effective mass and valley degeneracy. The second hypothesis is that the brittleness of *p*-type PbTe arises due to solid solution strengthening by *p*-type dopant substitution. Adding dopants with large ionic size mismatch from their host sites creates local strain. The strain field may interact strongly with dislocations, raising the stress needed to break dislocations free. In this work using density functional theory (DFT) we have studied the mechanical properties of *n*- and *p*-type PbTe.

# Spray solution combustion synthesis of $\text{CaMnO}_3$ thermoelectric perovskite

<sup>1</sup>Chernyshova E.V., <sup>2</sup>Ermekova Z.S., <sup>3</sup>Roslyakov S.I., <sup>4</sup>Argunov E.V., <sup>5</sup> Moskovskikh D.O.

<sup>1</sup>National University of Science and Technology MISIS

## Синтез термоэлектрического перовскита $\text{CaMnO}_3$ методом горения реакционных аэрозолей

<sup>1</sup>Чернышова Е.В., <sup>2</sup>Ермекова Ж.С., <sup>3</sup>Росляков С.И., <sup>4</sup>Аргунов Е.В., <sup>5</sup> Московских Д.О.

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет МИСиС

*m152292@edu.misis.ru*

Научный интерес к разработке термоэлектрических материалов (ТЭМ) на основе оксидов обосновывается низкой себестоимостью и экологичностью их производства.  $\text{CaMnO}_3$  (СМО), ввиду высоких значений термо-ЭДС, рассматривается как перспективный оксидный ТЭМ n-типа. При этом для эффективного промышленного применения необходимо повышение добротности. Известно, что микроструктура является одним из основных параметров, позволяющим регулировать свойства ТЭМ. Следовательно, выбор способа синтеза как прекурсора, так и объемных образцов играет ключевую роль при создании ТЭМ с заданной структурой. Наиболее широко применяемыми способами получения оксидных ТЭМ являются методы «мокрой» химии. В данной работе для получения порошка СМО использовали два подхода: спрей-пиролиз (СП) и синтез горением реакционных аэрозолей (ГА), где в качестве топлива использовали глицин. Расчеты производили на основе уравнения:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\phi\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + (\phi-1)4.5\text{O}_2 = \text{CaMnO}_3 + (2+\phi)\text{N}_2 + (5\phi+8)\text{H}_2\text{O} + 4\phi\text{CO}_2$ , где  $\phi$  ( $\phi = 0; 1$  и  $2$  для порошков Г $\phi$ 0, Г $\phi$ 1 и Г $\phi$ 2) – мольное отношение топлива к нитратам по стехиометрии. Благодаря высоко экзотермической реакции между компонентами прекурсора, ГА позволяет получить кристаллический продукт за несколько секунд и исключить стадию прокаливания. Консолидация порошка проводилась методом холодного прессования с последующим отжигом на воздухе при  $T = 1473$  К. Наибольшую относительную плотность имел образец, спеченный из порошка Г $\phi$ 1, что привело к увеличению электропроводности относительно других образцов. Керамика на основе СМО реализует механизм электропроводности малых поляронов, объясняемый уравнением Мотта-Дэвиса. Предполагается, что в этих материалах носители заряда локализованы в местах дефектов. Наименьшая плотность наблюдается у спеченного образца из порошка Г $\phi$ 0, что связано с бимодальным распределением частиц по размеру и образованием вторичной фазы  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ , способствующей снижению теплопроводности. В интервале  $T = 800\text{--}1000$  К у данного образца наблюдается металлический тип проводимости, что объясняется избытком образования  $\text{Mn}^{3+}$  в результате компенсации заряда. Удельное сопротивление СМО оказывается чувствительным к количеству кислородных вакансий, наличие которых объясняется уменьшением объема кристаллической решетки. Наконец значение добротности, полученное для объемного образца из порошка Г $\phi$ 1, сопоставимо с одними из наибольших значений для данного материала, при этом время синтеза продукта сокращено в несколько раз.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-79-10278).

# Investigation of the interlayer surface of p-Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> films of topological thermoelectrics by scanning tunneling spectroscopy and microscopy

<sup>1</sup>Danilov V.A., <sup>1</sup>Lukyanova L.N., <sup>1</sup>Makarenko I.V., <sup>1</sup>Boikov Yu.A., <sup>1</sup>Usov O.A.

<sup>1</sup>*Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, 26 Politekhnicheskaya, St Petersburg 194021, Russia*

## Исследование межслоевой поверхности пленок p-Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> топологических термоэлектриков методами сканирующей туннельной спектроскопии и микроскопии

<sup>1</sup>Данилов В.А., <sup>1</sup>Лукьянова Л.Н., <sup>1</sup>Макаренко И.В., <sup>1</sup>Бойков Ю.А., <sup>1</sup>Усов О.А.

<sup>1</sup>*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия*

*v.danilov@mail.ioffe.ru*

В слоистых пленках топологических термоэлектриков p-Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> ( $x=0.5$ ) на межслоевой поверхности (0001) исследованы спектры дифференциальной туннельной проводимости методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) и морфология поверхности методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Из анализа спектров СТС определена энергия и флуктуации точки Дирака  $E_D$  и ее положение в валентной зоне. В пленках с высокой термоэлектрической эффективностью  $Z$  при  $Z = 4 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  в интервале температур 200–300 К и  $Z_{max} = 4.25 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  при  $T = 280$  К была рассчитана поверхностная концентрация фермионов  $n_s$ , определяющая влияние топологических поверхностных состояний фермионов Дирака на термоэлектрические свойства. В пленках p-Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> величина  $n_s = 3.8 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$  при 300 К. Из анализа изображений морфологии межслоевой поверхности (0001), полученных методом СТМ, определены поверхностные дефекты и искажения по высоте в распределении атомов, которые влияют на термоэлектрические свойства исследованных пленок. Показано, что наиболее распространенными являются собственные антиструктурные дефекты теллура на местах висмута и нейтральные примесные дефекты, образованные при замещениях атомов в подрешетке (Sb→Bi) в твердом растворе p-Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>. С помощью гистограмм рельефа поверхности (0001) определены средние значения  $H_M$  и среднеквадратичные отклонения  $H_S$  искажений по высоте в распределении атомов на межслоевой поверхности, характеризующие высокое качество поверхности пленок.



## Spiral photothermoelectric detector of radiation in the terahertz frequency range based on a thin-film solid solution of $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$

<sup>1,3</sup>Demchenko P., <sup>3</sup>Tukmakova A., <sup>3</sup>Tkhorzhevsky I., <sup>1,3</sup>Zaitsev A., <sup>2,3</sup>Kablukova N., <sup>1</sup>Novotelnova A., <sup>3</sup>Khodzitsky M.

<sup>1</sup>*ITMO University*, <sup>2</sup>*St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design*, <sup>3</sup>*LLC "Terahertz Photonics"*

## Спиральный фототермоэлектрический детектор излучения терагерцового диапазона частот на основе тонкопленочного твердого раствора $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$

<sup>1,3</sup>Демченко П., <sup>3</sup>Тукмакова А., <sup>3</sup>Тхоржевский И., <sup>1,3</sup>Зайцев А., <sup>2,3</sup>Каблукова Н., <sup>1</sup>Новотельнова А., <sup>3</sup>Ходзицкий М.

<sup>1</sup>*Университет ИТМО*, <sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*, <sup>3</sup>*ООО "Терагерцовая фотоника"*

*petr.s.demchenko@gmail.com*

В данной работе предложен фототермоэлектрический детектор излучения терагерцового диапазона частот на основе элементов спиральной формы, работающий при комнатной температуре. Тонкая пленка  $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$  и меди толщиной 150 нм были изготовлены на подложке из слюды толщиной 20 мкм с помощью термического вакуумного напыления. Контакты и чувствительные элементы были сформированы с помощью лазерной абляции. Элементы имели спиральную форму с характерным размером, сравнимым с половиной длины волны для увеличения поглощения излучения. Высокое поглощение твердых растворов висмут-сурьмы в ТГц диапазоне частот позволяет осуществлять электромагнитные потери, приводящие к нагреву, который используется для повышения температуры "горячего" контакта, в то время как другой "холодный" контакт остается при комнатной температуре. Полученный градиент температуры приводит к возникновению термо-ЭДС. Был разработан, изготовлен и испытан экспериментальный образец детектора. Для увеличения площади взаимодействия с излучением на образце располагались четыре вышеописанных элемента (юнита). Тепловизионная съемка показала повышение температуры под действием излучения в диапазоне от 5 до 10 К. Испытания показали средний сигнал юнита детектора в виде напряжения около 250 мкВ. Для исследования тепловых и электрических явлений в детекторе было проведено численное моделирование. Оно показало высокую корреляцию между температурой и напряжением, полученными в результате моделирования и эксперимента. Это указывает на то, что наблюдаемый эффект в основном вызван термоэлектрическим эффектом. Детектор показал высокую чувствительность до 50 мВ/Вт, низкую температурную эквивалентную мощность шума равной 14 м°С и относительно низкая эквивалентная мощность шума 0.15 мкВт/Гц<sup>1/2</sup>.

# Effect of weak localization in thin films of bismuth

Demidov E.V.

*Herzen University*

## Эффект слабой локализации в тонких пленках висмута

Демидов Е.В.

*РГПУ им. А. И. Герцена*

*demidov\_evg@mail.ru*

Повышенный интерес к системам пониженной размерности присутствует уже более 50 лет. Особое место в этих исследованиях занимают полуметаллы и узкозонные полупроводники – материалы с рекордными значениями длины волны де Бройля носителей заряда, которая характеризует возможность наблюдения квантовых эффектов в твердых телах. Наиболее исследованным представителем данного класса материалов является висмут, в котором за последние десятилетия теоретически предсказан и экспериментально обнаружен целый ряд когерентных эффектов, которые могут оказывать влияние и на термоэлектрические свойства материалов. В работе [1] обнаружена, ранее не описанная температурная зависимость поперечного магнетосопротивления тонких пленок висмута (111) на подложке из слюды (мусковит), заключающаяся в уменьшении магнетосопротивления при уменьшении температуры начиная с определенного значения температур. При этом максимум магнетосопротивления смещается в область более высокой температуры при уменьшении толщины пленки. Данная температурная зависимость наблюдается для пленок толщиной меньше 100 нм и температур меньше 150 К. Полученная нетривиальная зависимость в работе не интерпретируется. В настоящей работе описанный результат предлагается интерпретировать в рамках эффекта слабой локализации электронов, заключающегося в уменьшении проводимости вследствие волновых свойств электрона, проявляющихся на фоне диффузионного движения при большом количестве упругих рассеивателей. Эффект слабой локализации приводит к уменьшению подвижности электронов и соответственно к уменьшению поперечного магнетосопротивления. Данный эффект уменьшается при увеличении температуры и приложении параллельного магнитного поля [2]. Характерной особенностью проявления эффекта слабой локализации является отрицательное магнетосопротивление в параллельном магнитном поле. В работе получены зависимости магнетосопротивления ( $\Delta\rho/\rho$ ) пленок висмута (111) толщиной от 20 до 1000 нм при температуре 10 К от величины магнитного поля до 8 Тл. На всех пленках обнаруживается максимум магнетосопротивления, а на пленках меньше 155 нм наблюдаются участки отрицательного магнетосопротивления, диапазон которых увеличивается с уменьшением толщины. Исследование выполнено в рамках государственного задания при финансовой поддержке Минпросвещения России (проект № VRFY-2023-0005).

### Литература:

1. В.М. Грабов, В.А. Комаров, Е.В. Демидов, А.Н. Крушельницкий, Н.С. Каблукова. Университетский научный журнал. 2017, № 27, С. 56-68.
2. Ю.Ф. Комник, В.В. Андриевский, И.Б. Беркутов. Физика низких температур, 2007, Т. 33, № 1, С. 105–114.

## Effect of dispersants on the thermoelectric properties of materials based on bismuth telluride

Ivanova L.D.

*IMET RAS*

## Влияние диспергаторов на термоэлектрические свойства материалов на основе теллурида висмута

Иванова Л.Д.

*ИМЕТ РАН*

*ivanova@imet.ac.ru*

Обсуждается влияние наноразмерных диспергаторов на термоэлектрические свойства нанокompозитов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы р- и п-типов проводимости. Рассмотрены различные типы диспергаторов, не взаимодействующих с материалом матрицы, способы получения нанокompозитов и предложенные теоретические модели объясняющие экспериментальные данные. Основная идея нанокompозита заключается в селективном рассеянии на новых поверхностях раздела между матрицей и диспергатором, что позволяет увеличить добротность материала ( $ZT$ ). В частности, добавки углеродных диспергаторов, наночастиц  $Al_2O_3$ ,  $SiC$ ,  $SiO_2$  улучшали  $ZT$  материалов р-типа проводимости. Увеличение  $ZT$  материалов п-типа проводимости наблюдали при добавлении углеродных диспергаторов,  $Ag$ ,  $Co$ ,  $SiC$ . Проведена оценка возможности дальнейшего увеличения эффективности и механической прочности нанокompозитов указанных выше материалов.

# Regularities of sintering of metal silicide based of thermoelectric nanopowders

<sup>1</sup>Dorokhin M.V., <sup>1</sup>Kuznetsov Yu.M., <sup>1</sup>Demina P.B., <sup>1</sup>Erofeeva I.V., <sup>1</sup>Zdoroveyshchev A.V., <sup>1</sup>Trushin V.N.

<sup>1</sup>*Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod*

## Закономерности получения термоэлектрических материалов на основе силицидов металлов в методе спекания нанопорошков

<sup>1</sup>Дорохин М.В., <sup>1</sup>Кузнецов Ю.М., <sup>1</sup>Дёмина П.Б., <sup>1</sup>Ерофеева И.В., <sup>1</sup>Здоровейцев А.В., <sup>1</sup>Трушин В.Н.

<sup>1</sup>*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина д. 23, Россия*

*dorokhin@nifti.unn.ru*

Фазы силицидов металлов с максимальным содержанием кремния (например,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{FeSi}_2$ , высший силицид марганца) считаются перспективными термоэлектрическими материалами с широким диапазоном рабочих температур (от температур ниже  $0^\circ\text{C}$  для  $\text{FeSi}_2$  до  $700^\circ\text{C}$  высшего силицида марганца). С точки зрения технологии получения с использованием порошковых материалов эти силициды объединяет ряд общих особенностей, связанных с твердофазной химической реакцией вида  $\text{Me}+n\cdot\text{Si}=\text{MeSi}_n$  (Me – металл). Настоящая работа посвящена изучению особенностей синтеза и их влияния на термоэлектрические характеристики. Порошки были получены путём размола измельчённых материалов (Si и металла) в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 (250 об/мин, 6 часов). Средний размер частиц смеси порошков оценивался на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-IT300LV  $\sim 1$  мкм. Порошки спекали в установке электроимпульсного плазменного спекания DR-SINTER SPS-625 Spark Plasma Sintering System (ЭИПС) при давлении 70 МПа и максимальной температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Скорость спекания составила  $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Технология синтеза образцов и методики измерений термоэлектрических характеристик описаны в [1]-[2]. Получено, что в процессе разогрева смеси порошков в ходе спекания происходит высокоскоростная кратковременная усадка, которая связывается с протеканием твердофазной химической реакции. По данным рентгенофазового анализа, выполненного на дифрактометре Bruker D8 Discover, при спекании материала ниже температуры усадки он представляет собой смесь частиц  $\text{Me}+\text{Si}$ , при спекании выше температуры усадки – соединение  $\text{MeSi}_n$ . Исследования термоэлектрических характеристик показали, что наибольшая термоэлектрическая добротность сформированных  $\text{MeSi}_n$  достигается в результате высокотемпературной выдержки, обеспечивающей припекание частиц порошка друг к другу. Подобие технологий синтеза порошков позволяет в рамках одного технологического процесса формировать материалы, диапазон рабочих температур которых занимает предельно широкую область.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки РФ (проект № FSWR-2023-0037).

Авторы выражают благодарность инженеру НИФТИ ННГУ А.В. Воронину за эксперименты по спеканию образцов в установке ЭИПС.

### Литература:

1. M. V. Dorokhin et al. Nanoscale microscale thermophys. eng., (2023).
2. M. V. Dorokhin et al. Tech. Phys., 15, 2402 (2022).

# Comparison of properties of multistage thermoelectric coolers and of those with segmented legs

Volkov M.P., Vorobyev D.V., Drabkin I.A., Ershova L.B., Lavrentiev M.G.

*RMT Ltd*

# Сравнение характеристик термоэлектрического охладителя с секционированными ветвями и каскадного термоэлектрического охладителя

Волков М.П., Воробьев Д.В., Драбкин И.А., Ершова Л.Б., Лаврентьев М.Г.

*ООО "РМТ"*

*igordrabk@gmail.com*

Известно, что секционированная ветвь позволяет получить большую разность температур  $\Delta T_{s,max}$ , чем обычная несекционированная ветвь  $\Delta T_{max}$ . Однако чаще всего при практическом использовании термоэлектрических охладителей критическим является не значение  $\Delta T_{s,max}$ , а величина холодильного коэффициента  $\epsilon(\Delta T)$  для разности температур  $\Delta T$ . При  $\Delta T > \Delta T_{max}$  секционированная ветвь имеет неоспоримое преимущество перед несекционированной. Однако более логично сравнивать работу охладителя с секционированными ветвями с работой каскадного охладителя и не ограничиваться случаем  $\Delta T > \Delta T_{max}$ , что и проведено в данной работе. Проведены расчеты холодильного коэффициента при  $\Delta T_{max}$  и  $\Delta T < \Delta T_{max}$  для охладителей с составными ветвями и каскадного. Проведено также сравнение холодильных коэффициентов каскадного охладителя и охладителя с секционированными ветвями для реальных охладителей. Показано, что каскадный охладитель всегда энергетически выгоднее охладителя с составными ветвями. Преимущество каскадного охладителя связано с тем, что в каскадном охладителе каждый каскад работает в режиме максимального холодильного коэффициента, а для составной ветви это обеспечить невозможно.

## Energy characteristics of multistage thermoelectric modules in comparison with single-stage ones

Volkov M.P., Vorobyev D.V., Drabkin I.A., Ershova L.B., Lavrentiev M.G.

*RMT Ltd.*

## Энергетические характеристики многокаскадных термоэлектрических модулей в сравнении с однокаскадными

Волков М.П., Воробьев Д.В., Драбкин И.А., Ершова Л.Б., Лаврентьев М.Г.

*ООО "РМТ"*

*liubov.ershova@rmtltd.ru*

Обычно применение многокаскадных термоэлектрических модулей считается целесообразным в области разностей температур, где однокаскадный модуль уже не работает, т.е. там, где разность температур многокаскадного модуля превышает максимально достижимую разность температур для однокаскадного модуля. В работе показано, что для любой разности температур холодильный коэффициент оптимального многокаскадного модуля всегда превышает холодильный коэффициент оптимального модуля с меньшим числом каскадов. Проведено сравнение численных расчетов и данных измерений холодильных коэффициентов двухкаскадного и однокаскадного оптимальных охладителей при разности температур 50 К для реальных охладителей. Данные эксперимента находятся в хорошем согласии с теорией.

# Machine learning prediction of thermal and elastic properties of double half-Heusler alloys

<sup>1,2</sup>Filanovich A.N., <sup>1</sup>Povzner A.A., <sup>1,2</sup>Lukoyanov A.V.

<sup>1</sup>*Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*, <sup>2</sup>*Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Science, Ekaterinburg, Russia*

## Предсказание тепловых и упругих свойств удвоенных соединений полу-Гейслера с помощью машинного обучения

<sup>1,2</sup>Филанович А.Н., <sup>1</sup>Повзнер А.А., <sup>1,2</sup>Лукоянов А.В.

<sup>1</sup>*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*, <sup>2</sup>*Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*a.n.filanovich@urfu.ru*

Удвоенные соединения полу-Гейслера являются перспективными материалами для применения в качестве топологических изоляторов, магнетокалориков, но в особенности термоэлектриков [1-4]. Присутствие в их составе четырех различных элементов, с одной стороны, обуславливает широкий спектр возможных составов, но с другой стороны ограничивает возможность их исследования с помощью традиционных первопринципных подходов. В настоящей работе на основе метода градиентного бустинга построены регрессионные модели, позволяющие осуществлять быстрое предсказание решеточной теплопроводности, а также ряда других тепловых и упругих свойств кристаллических материалов исходя из их состава и кристаллической структуры. Это позволило впервые рассчитать решеточную теплопроводность, а также параметр Грюнайзена, температуру Дебая и упругие модули для ряда удвоенных соединений полу-Гейслера. Показано, что результаты предсказания теплопроводности находятся в лучшем согласии с экспериментальными данными чем данные расчетов на основе теории функционала плотности (DFT). Обнаружены составы со значениями теплопроводности более низкими по сравнению с ранее известными. Кроме того, выполнен анализ важности различных признаков в дескрипторе для предсказания каждого из исследуемых свойств, а также влияние пространственной группы симметрии соединения на точность предсказания.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-20109, <https://rscf.ru/project/22-22-20109>, ИФМ УрО РАН)

### Литература

1. S. Anand, M. Wood, Y. Xia, C. Wolverton, G.J. Snyder // *Joule*, 3 (2019) 1226-1238.
2. Z. Liu, S. Guo, Y. Wu, et al. // *Adv. Funct. Mater.*, 29 (2019) 1905044.
3. Q. Wang, X. Li, C. Chen, et al. // *Phys. Status Solidi A*, 217 (2020) 2000096.
4. M.K. Choudhary and P. Ravindran // *Sustain. Energy Fuels*, 4 (2020) pp. 895-910.

# Influence of in-plane compressive and tensile strains and surface states on the transport properties of charge carriers in thin bismuth films

<sup>1</sup>Gerega V.A., <sup>1</sup>Suslov A.V., <sup>1</sup>Grabov V.M., <sup>1</sup>Komarov V.A., <sup>1</sup>Kolobov A.V.

<sup>1</sup>*Herzen University, Saint Petersburg, Russia*

## Влияние плоскостного сжатия и растяжения и поверхностных состояний на транспортные свойства носителей заряда в тонких пленках висмута

<sup>1</sup>Гергега В.А., <sup>1</sup>Суслов А.В., <sup>1</sup>Грабов В.М., <sup>1</sup>Комаров В.А., <sup>1</sup>Колобов А.В.

<sup>1</sup>*РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия*

*gerega.vasilisa96@gmail.com*

The study of the effect of in-plane deformation on the transport properties of ultrathin bismuth films can make it possible to more deeply analyze the competition between the semimetal-semiconductor transition due to quantum size effect and metallic surface states [1]. It was shown that bismuth films are compressed or stretched in-plane if the coefficients of thermal expansion (CTE) of the substrate and film materials differ [2]. Here we present the results of the study of the electrical and galvanomagnetic properties of bismuth films (10–1250 nm) on Si, mica, and CaF<sub>2</sub> substrates. The transport properties were measured at a constant current and a magnetic field up to 0.7 T in the temperature range of 77–300 K. Based on experimental measurements, the concentration and mobility of charge carriers were calculated. Within the framework of the two-band approximation, the change in the position of energy extremes is calculated depending on the deformation and thickness of the samples. It has been found that in the thickness range of more than 100 nm, there is a clear relationship between the galvanomagnetic properties and the deformation that occurs due to the difference in the CTE of the film and the substrate. When the film is compressed in a plane, the overlap of actual extrema increases, and when stretched, it decreases. However, for the film with thickness less 100 nm, the transport properties of charge carriers depend weakly on deformation. For films in the thickness range of 10–18 nm on all substrates, a change in the form of the temperature dependence of resistivity from the semiconductor to the metals type is observed. In this case, a significant increase in the concentration of charge carriers is observed, which depends little on the magnitude of the deformation. In the framework of the two-band approximation, this may indicate both the predominant contribution of surface states to the transport properties of ultrathin films, and going beyond the limits of applicability of this model, since this approximation does not take into account the contribution of the valence band extremum at *L*-point, where a gapless state is possible due to the quantum size effect.

This work has been supported by the Russian Science Foundation (grant No 22-22-00850).

### Bibliography:

1. S. Xiao, D. Wei, X. Jin (2012) Phys. Rev. Lett. 109, 16, 166805.
2. V. Suslov, V. M. Grabov, V. A. Komarov, E. V. Demidov, S. V. Senkevich, M. V. Suslov (2019) Semiconductors 53, 5, 611–614.



# Thermoelectric properties of p-type SiGe/MnTe composites

<sup>1</sup>Golikova M., <sup>1</sup>Ivanova A., <sup>2</sup>Novitskii A., <sup>1</sup>Khovaylo V.

<sup>1</sup>*National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia,* <sup>2</sup>*National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan*

## Термоэлектрические свойства композитов SiGe/MnTe p-типа

<sup>1</sup>Голикова М., <sup>1</sup>Иванова А., <sup>2</sup>Новицкий А., <sup>1</sup>Ховайло В.

<sup>1</sup>*Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия,* <sup>2</sup>*Национальный институт материаловедения, Цукуба, Япония*

*m2105458@edu.misis.ru*

SiGe alloys are one of the most widely studied thermoelectric materials [1]. However, the cost of the initial components is quite high, so this alloy loses its relevance. The objective of this study is to create composites based on SiGe and MnTe, which will possibly reduce the cost, as well as increase the thermoelectric figure of merit ( $zT$ ) of materials. MnTe is a mid-temperature p-type semiconductor that contributes to an increase in charge carriers in the material. It has also been found that transition metal chalcogenides, used as inclusions, promote phonon scattering, leading to a decrease in thermal conductivity [2]. Therefore, it is expected that the overall electronic transport properties of the composites should increase due to the additional contribution. In summary, new composites of  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_2+x\text{MnTe}$  ( $x = 0, 2, 4, 6$  wt.%) were synthesized by mechanical alloying and solid-state reaction followed by spark plasma sintering. Due to the increase MnTe content, the thermal conductivity was effectively reduced by enhanced phonon scattering. The lattice thermal conductivity in the composite was reduced by 28%. Although  $\kappa_{tot}$  decreased, the decreased Seebeck coefficient offset the improvement  $\kappa_{tot}$ , thus  $zT$  not strongly improved. The maximum  $zT$  value of 0.8 was achieved at 1000 K in the  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_2 + 4$  wt.% MnTe composite.

The study was carried out with financial support from the Russian Science Foundation (project no. 21-12-00405).

### Bibliography:

1. Basu R., Singh A. High temperature Si-Ge alloy towards thermoelectric applications: a comprehensive review //Materials Today Physics. – 2021. – Т. 21. – С. 100468.
2. Dong J. et al. Lead-free MnTe mid-temperature thermoelectric materials: facile synthesis, p- type doping and transport properties //Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – Т. 6. – №. 15. – С. 4265–4272.

# Electrophysical properties of new compounds $\text{EuLnCuSe}_3$ (Ln=Sm, Gd, Ho)

<sup>1</sup>Habibullayev N.N., <sup>1,2</sup>Yurev I.O., <sup>3</sup>Novikov S.V., <sup>3</sup>Burkov A.T., <sup>1,4</sup>Andreev O.V.

<sup>1</sup>*Tyumen State University, Tyumen, 625003, Russia,* <sup>2</sup>*Kurgan State University, Sovetskaya Str. 63/4, Kurgan, 640020, Russia,* <sup>3</sup>*Physics of Dielectrics and Semiconductors, Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021, Russia,* <sup>4</sup>*Institute of Solid State Chemistry, UB RAS, Ekaterinburg, 620990, Russia*

# Электрофизические свойства новых соединений $\text{EuLnCuSe}_3$ (Ln=Sm, Gd, Ho)

<sup>1</sup>Хабибуллаев Н.Н., <sup>1,2</sup>Юрьев И.О., <sup>3</sup>Новиков С.В., <sup>3</sup>Бурков А.Т., <sup>1,4</sup>Андреев О.В.

<sup>1</sup>*Тюменский Государственный Университет, Тюмень, 625003, Россия,* <sup>2</sup>*Курганский Государственный Университет, Советская ул. 63/4, Курган, 640020, Россия,* <sup>3</sup>*Физика диэлектриков и полупроводников, институт им. А. Ф. Иоффе, Ст. Петербург, 194021, Россия,* <sup>4</sup>*Институт Химии Твердого Тела, УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Россия*

*n.n.khabibullaev@utmn.ru*

$\text{EuLnCuSe}_3$  compounds are promising as thermoelectric elements. The polycrystalline  $\text{BaCeCuS}_3$  and  $\text{BaScCuTe}_3$  samples reveal a low value of thermal conductivity  $0.32 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  and  $0.639 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  respectively, at 773 K [1,2]. Solar cell with  $\text{BaCeCuS}_3$  layer exhibited an efficiency of 5.7%, about 1.5 times greater than the cell without this layer [1].  $\text{EuLnCuSe}_3$  (Ln = Sm, Gd, Ho) compounds were synthesized by the ampoule method [2]. To measure the electrophysical properties, samples of  $\text{EuSmCuSe}_3$ ,  $\text{EuGdCuSe}_3$ ,  $\text{EuHoCuSe}_3$  compounds were prepared in three stages: briquetting, hot pressing, and annealing. At the stage of briquetting, the sample was obtained in the form of a plate 10 mm long and 1 mm thick at a pressure of  $6.5 \text{ t/cm}^2$  under standard conditions. At the stage of hot pressing, the compound powders are pressed at a pressure of  $6.5 \text{ t/cm}^2$  at 673 K. The measurements were carried out at the Ioffe Institute in St. Petersburg on the original experimental setup by a differential method in the temperature range from 300 K to 600 K [3]. The electrical resistivity of the samples decreases with increasing temperature, indicating that the compounds are p-type semiconductors. With decrease of  $r\text{Ln}^{3+}$ , the electrical resistivity of the compounds decreases. The average over the measured temperature range Seebeck coefficient decreases with decreasing  $r\text{Ln}^{3+}$ . The values of the band gap were estimated based on experimental data on the electrical resistance (Table 1).

Соединение	$T$ , К	$\rho$ , $\Omega\text{cm}$	$S$ , $\mu\text{V}/\text{K}$	$\Delta E_g$ , eV
$\text{EuSmCuSe}_3$	350	3953	99	0.9
	590	73	498	
$\text{EuGdCuSe}_3$	350	170	58	0.8
	590	23	280	
$\text{EuHoCuSe}_3$	350	114	91.5	0.4
	590	13	268	

Table 1. Values of electroresistivity ( $\rho$ ), Seebeck coefficient ( $S$ ), thermal band gap ( $\Delta E_g$ ) for  $\text{EuLnCuSe}_3$  (Ln=Sm, Gd, Ho)

## Bibliography:

1. Shahid O. et al. New J Chem. 2023;47:5378–89.
2. M. Ishtiyak. et al. Inorg. Chem. Front., 2021, 8, 4086–4101
3. Andreev OV. et al. Crystals. 2021;12:17 4. Burkov AT. et al. Meas Sci Technol. IOP Publishing; 2001;12:264–72.

## Effect of technological variations of thermopile parameters on the total power of the generators in series-parallel connection

<sup>1</sup>Ilin A.S., <sup>1</sup>Lebedev Yu.P.

<sup>1</sup>JSC "RIF"

## Влияние технологического разброса параметров термоэлектрических батарей на итоговую мощность генератора при их последовательно-параллельном соединении

<sup>1</sup>Ильин А.С., <sup>1</sup>Лебедев Ю.П.

<sup>1</sup>АО "РИФ"

*ilin1980@mail.ru*

Термоэлектрические батареи, как и любое техническое устройство выпускаются с некоторым разбросом параметров. При производстве термоэлектрических генераторов часто используются схемы последовательно-параллельного соединения термоэлектрических батарей. В АО «РИФ» нами были проведены исследования влияния крайних случаев разброса параметров батарей на выходную мощность генератора. Был проведен расчет параметров цепи генератора, где каждая батарея была представлена источником ЭДС и внутренним сопротивлением. Сопротивление нагрузки принималось равным внутреннему сопротивлению генератора и изменялось при каждом изменении параметров. Были выбраны варианты, когда половина батарей имеет значения по верхнему диапазону допустимых значений, а другая половина по нижнему, так что изменения параметров генератора при последовательном соединении батарей не происходит. Было обнаружено отсутствие влияния разброса ЭДС батарей на итоговую мощность генератора при последовательно-параллельном соединении при сохранении среднего значения и равенстве внутренних сопротивлений батарей. Обнаружено, что наличие разброса внутренних сопротивлений ТБ (при отсутствии влияния других факторов) может, при некоторых условиях, приводить к увеличению максимальной мощности генератора. Наличие разброса ЭДС батарей того же знака, что и сопротивление, приводит к снижению возможного положительного эффекта до снижения максимальной мощности генератора.

## Electrical conductivity and Seebeck coefficient of $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ doped with cadmium.

Isachenko G.N., Novikov S.V., Pshenay-Severin D.A., Kulik I.A.

*Ioffe Institute*

## Электропроводность и коэффициент термоэдс $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ легированного кадмием.

Исаченко Г.Н., Новиков С.В., Пшенай-Северин Д.А., Кулик И.А.

*ФТИ им. А.Ф.Иоффе*

*g.isachenko@mail.ioffe.ru*

Соединение  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$  принадлежит к семейству халькогенидов меди и серебра. Ряд соединений этого семейства, такие как  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , благодаря низкой теплопроводности и ионной проводимости, показывают высокую термоэлектрическую эффективность. При стехиометрическом составе соединение  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$  имеет высокое сопротивление. Возможность его снижения посредством отклонения от стехиометрии и легированием кадмием рассматривается в этой работе. На образцах состава  $\text{Ag}_{3-x}\text{Cd}_x\text{CuS}_2$  ( $x=0.06, 0.1$ ) измерены температурные зависимости коэффициента термоэдс и электропроводности в диапазоне температур 300–800 К.

# Structure of thermoelectric materials based on $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ obtained by spark plasma sintering in a broad temperature range

<sup>1</sup>Ivanov A.A., <sup>2</sup>Bublik V.T., <sup>1</sup>Voronov M.V., <sup>1</sup>Panchenko V.P., <sup>2,3</sup>Tabachkova N.U.

<sup>1</sup>*NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation,* <sup>2</sup>*National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russian Federation,* <sup>3</sup>*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

## Структура термоэлектрических материалов на основе $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , полученных методом искрового плазменного спекания, в широком диапазоне температур

<sup>1</sup>Иванов А.А., <sup>2</sup>Бублик В.Т., <sup>1</sup>Воронов М.В., <sup>1</sup>Панченко В.П., <sup>2,3</sup>Табачкова Н.Ю.

<sup>1</sup>*НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Российская Федерация,* <sup>2</sup>*НИТУ "МИСИС", Москва, Российская Федерация,* <sup>3</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Российская Федерация*

*afectum@gmail.com*

Селенид меди  $\text{Cu}_2\text{Se}$  рассматривается как перспективный термоэлектрический материал для генераторов с рабочим диапазоном температур 300–600°C [1,2]. Высокие значения термоэлектрической добротности селенида меди обуславливаются аномально низкой теплопроводностью, что объясняется высокой подвижностью ионов меди в высокотемпературной  $\beta$ -фазе. Было показано, что отклонение состава  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  от стехиометрического существенно влияет на электрофизические свойства материала [3]. Целью настоящей работы является исследование структуры, фазового состава и параметра решетки объемных образцов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $0.03 \leq x \leq 0.23$ ) в интервале температур 25–600°C *in situ*, полученных методом искрового плазменного спекания. Показано, что составы компактированных образцов сдвинуты в сторону уменьшения концентрации меди относительно составов заложенных при шихтовании. Рост параметра решетки всех образцов после спекания указывает на потери Se в результате сублимации. Установлено сильное увеличение линейного расширения наиболее стехиометрических образцов при температурах выше 400°C. С уменьшением концентрации меди, наблюдается резкий рост параметра решетки при повышении температуры выше 300°C, что связано с переходом меди в междоузельные позиции. Показана корреляция концентрации междоузельной меди с электрофизическими свойствами селенида меди.

### Литература:

1. H. Liu., X. Shi., F. Xu., L. Zhang., W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, G.J. Snyder. *Nature Materials*, 11, 422 (2012).
2. B. Yu, W. Liu, S. Chen, H. Wang, H. Wang, G. Chen, Z. Ren. *Nano Energy*, 1 (3), 472 (2012).
3. А.А. Иванов, Р.Х. Акчурин, Д.И. Богомолов и др. *Российские Нанотехнологии*, 16(3), 387–392 (2021).

# Photodetector based on p-n junction in carbon fiber

<sup>1</sup>Wagner V.I., <sup>1</sup>Ivanov A.D., <sup>1</sup>Ivanov K.G.

<sup>1</sup>*Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design Russia, 191186, St. Petersburg, st. Bolshaya Morskaya, 18*

# Фотоприёмник на основе p-n перехода в углеродном волокне

<sup>1</sup>Вагнер В.И., <sup>1</sup>Иванов А.Д., <sup>1</sup>Иванов К.Г.

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*

*Kivanov@mail.ru*

В работе показано, что созданный на основе углеродного волокна (УВ) p-n переход обладает фото чувствительностью. В работе [1] было обнаружено, что УВ с проводимостью n-типа под действием импульсных токов меняет проводимость на p-тип. В данной работе на опыте было показано появление фото чувствительности p-n перехода в видимой, ближней и далёкой ИК областей спектра. Оценена вольт ватная чувствительность и инерционность.

## Литература:

1. Иванов К. Г., Урюпин О. Н., Иванов Д. К. Сопротивление и термоэдс углеродных волокон при смене типа проводимости // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 7. С. 870.
2. Иванов Д.К., Иванов К.Г, Урюпин О.Н. Ленточный термоэлектрический генератор из углеродного волокна // Физика и техника полупроводников, 2022, том 56, вып. 2. С. 161-163.

# Temperature dependence of the Hall mobility of single crystal charge carriers $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ( $0 < x < 2$ )

<sup>1</sup>Stepanov N.P., <sup>2</sup>Ivanov M.S.

<sup>1</sup>Trans-Baikal State University, <sup>2</sup>Trans-Baikal Institute of Railway Transport

## Температурная зависимость холловской подвижности носителей заряда монокристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ( $0 < x < 2$ )

<sup>1</sup>Степанов Н.П., <sup>2</sup>Иванов М.С.

<sup>1</sup>Забайкальский государственный университет, <sup>2</sup>Забайкальский институт железнодорожного транспорта

ivanov.maks@mail.ru

Исследовались монокристаллы твердых растворов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  ( $0 < x < 2$ ) p – типа проводимости. Измерение удельной электропроводности и коэффициента Холла осуществлялось в интервале 78–300 К при ступенчатом изменении температуры, с ее стабилизацией в точке измерения, в магнитном поле до 0.65 Тл на постоянном токе, двухзондовым методом. Полученные данные позволили рассчитать температурную зависимость холловской подвижности, представлены на рис.1. Видно, что происходит уменьшение ее абсолютных значений при увеличении содержания теллурида сурьмы, однако, сохраняется вид зависимости от температуры. В области низких температур 78 К наблюдается уменьшение холловской подвижности при переходе от теллурида висмута к теллуриду сурьмы. Как следует из данных, полученных в ходе исследования температурных зависимостей коэффициента Холла, оно сопровождается ростом концентрации легких дырок. Это соответствует общей зависимости подвижности носителей заряда, обратно пропорциональной их концентрации, которая выполняется в полуметаллах и кристаллах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  [1]. Из рис.1 также видно, что с ростом температуры холловская подвижность монотонно уменьшается во всех исследованных кристаллах. Используя предположение о том, что в исследованном диапазоне температур статическое время релаксации определяется, в основном, рассеянием свободных носителей заряда на акустических колебаниях кристаллической решетки, были выполнены оценки температурного изменения эффективной массы.

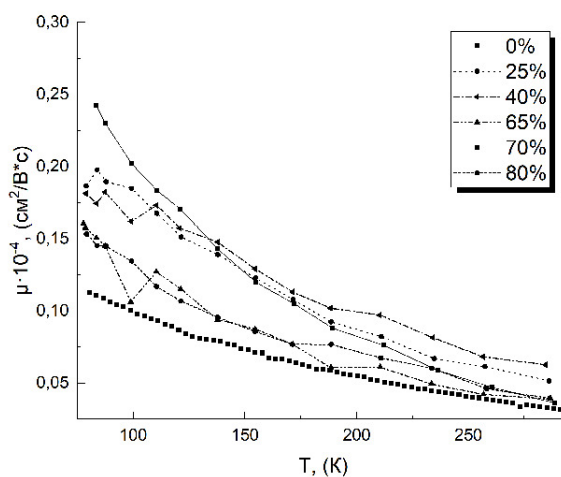


Рис. 1. Температурная зависимость холловской подвижности носителей заряда монокристаллов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  ( $0 < x < 2$ ). На вкладке указано процентное содержание теллурида сурьмы в составе твердого раствора.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20055, <https://rscf.ru/project/22-22-20055/>, при финансовой поддержке правительства Забайкальского края.

### Литература:

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (М., Наука, 1972).

# Locally-gradient Co-doping in the n-type thermoelectric $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}+0.33$ wt.% Co composite prepared via spark plasma sintering

<sup>1</sup>Zhezhu M., <sup>1</sup>Vasil'ev A., <sup>2</sup>Yaprintsev M., <sup>3\*</sup>Ivanov O.

<sup>1</sup>*A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan 0014, Republic of Armenia,* <sup>2</sup>*Belgorod State University, Belgorod 308015, Russian Federation,* <sup>3</sup>*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod 308012, Russian Federation*

## Локально-градиентное легирование Co в процессе искрового плазменного спекания композита $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}+0.33$ wt.% Co с электронным типом проводимости

<sup>1</sup>Жежу М., <sup>1</sup>Васильев А., <sup>2</sup>Япринцев М., <sup>3\*</sup>Иванов О.

<sup>1</sup>*Институт химической физики имени А.Б. Налбандяна, Ереван 0014, Республика Армения,* <sup>2</sup>*Белгородский государственный университет, Белгород 308015, Российская Федерация,* <sup>3</sup>*Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова, Белгород 308012, Российская Федерация*

*Ivanov.Oleg@bsu.edu.ru*

Samples of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}+0.33$  wt.% Co composite were prepared via spark plasma sintering (SPS) at different temperatures  $T_S=573, 598, 623, 648, 673$  and  $698$  K. Initial Co inclusions, distributed inside the  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  matrix, act as electron doping sources. Diffusion embedding of Co atoms into the  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  matrix during SPS process results in increasing of electron concentration. With enhancing  $T_S$ , the electron concentration gradually increases. Since distribution of Co atoms, resulted from diffusion of Co atoms, is locally-gradient, the Co-doping should be considered as locally-gradient doping, too. Initial doping inclusions, consisting of only Co atoms, are also transforming into “core-shell” ( $\text{Co}@\text{CoTe}_2$ ) inclusions, consisting of Co core and  $\text{CoTe}_2$  shell. This transformation is due to diffusion redistribution of matrix and filler atoms, which is accompanied by subsequent solid-state  $\text{Co}+\text{Te}\rightarrow\text{CoTe}_2$  reaction. With enhancing  $T_S$ , fraction of the Co core decreases, and fraction of the  $\text{CoTe}_2$  shell increases. Room-temperature weighted mobility of electrons, calculated by the specific electrical resistivity and Seebeck coefficient measurements, increases with enhancing  $T_S$ . This behavior of the mobility can be originated from  $T_S$ -dependent electron scattering by magnetic moments of the Co cores.



# Thermoelectric properties of multiple filled CoSb<sub>3</sub>-based skutterudites

<sup>1</sup>Ivanova A., <sup>2</sup>Novitskii A., <sup>1</sup>Khovaylo V.

<sup>1</sup>*National University of Science and Technology "MISIS", Russia, Moscow,* <sup>2</sup>*National Institute for Materials Science NIMS, Tsukuba, Japan*

## Термоэлектрические свойства скуттерудитов на основе CoSb<sub>3</sub> с многократным заполнением

<sup>1</sup>Иванова А., <sup>2</sup>Новицкий А., <sup>1</sup>Ховайло В.

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Россия, Москва,*  
<sup>2</sup>*Национальный институт материаловедения НИМС, Цукуба, Япония*

*aivanova@isis.ru*

Skutterudites are highly regarded in the field of thermoelectric materials due to their exceptional properties and potential applications. They exhibit a unique combination of the characteristics of an electronic crystal and a phonon, which enables efficient energy conversion and heat management. The ability to control and optimize their microstructure and composition further enhances their thermoelectric performance, making skutterudites a top choice for various thermoelectric applications. Previous research has established the relationship between synthesis/processing parameters, microstructure, and transport properties in n-type skutterudites In<sub>1</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12+δ</sub> [1]. The study demonstrated that precise control and manipulation of the microstructure, as well as the distribution and size of InSb inclusions, can significantly enhance thermoelectric efficiency by approximately 70%. Ongoing investigations aim to further improve the thermoelectric performance by synthesizing multiple filled CoSb<sub>3</sub>-based skutterudites using the optimal synthesis/processing parameters identified in the previous work. Additionally, the impact of overstoichiometry on the material properties is also explored.

### Bibliography:

1. Ivanova, A., Novitskii, A., Serhiienko, I., Guelou, G., Sviridova, T., Novikov, S. et al. (2023). Thermoelectric properties of In<sub>1</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12+δ</sub>: role of in situ formed InSb precipitates, Sb overstoichiometry, and processing conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 11(5), 2334–2342.

# Phase transitions and degradation/oxidation mechanisms in bulk CsSnI<sub>3</sub> perovskites

<sup>1</sup>Ivanova A., <sup>2</sup>Novitskii A., <sup>1</sup>Khovaylo V.

<sup>1</sup>*National University of Science and Technology "MISIS", Russia, Moscow,* <sup>2</sup>*National Institute for Materials Science NIMS, Tsukuba, Japan*

# Фазовые превращения и механизмы деградации/окисления в объемных CsSnI<sub>3</sub> перовскитах

<sup>1</sup>Иванова А., <sup>2</sup>Новицкий А., <sup>1</sup>Ховайло В.

<sup>1</sup>*Университет "МИСИС", Россия, Москва,* <sup>2</sup>*Национальный институт материаловедения NIMS, Цукуба, Япония*

*aivanova@misis.ru*

Halide perovskites have attracted huge attention in the field of optoelectronic applications due to their excellent power conversion efficiency and low cost. In addition to photovoltaics, the ultralow thermal conductivity coupled with tunable electrical properties of halide perovskite makes them promising candidates for thermoelectric applications as well. Moreover, promising thermoelectric performance has already been reported for bulk CsSnI<sub>3</sub> at 550 K [1]. However, CsSnI<sub>3</sub> is very unstable even under ambient conditions. In addition to several phase transitions that occur upon heating, it is also easily oxidized. At room temperature, in the case of air exposure, it rapidly oxidized to its wide bandgap modification, and transforms into the so-called double perovskite Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> during air exposure for a longer time [2]. Considering that all of the abovementioned transformations contribute to the transport properties, it is important to understand their mechanism and impact on transport properties. For this aim, we fabricated several bulk samples of CsSnI<sub>3</sub> perovskites using a vacuum melting followed by spark plasma sintering and explored the relationship between phase transitions, oxidation/degradation of the perovskite structure and the electrical transport properties.

## Bibliography:

1. Xie, H., Hao, S., Bao, J., Slade, T. J., Snyder, G. J., Wolverton, C., & Kanatzidis, M. G. (2020). All-inorganic halide perovskites as potential thermoelectric materials: dynamic cation off-centering induces ultralow thermal conductivity. *Journal of the American Chemical Society*, 142(20), 9553-9563.
2. Zhou, Y., Wang, J., Luo, D., Hu, D., Min, Y., & Xue, Q. (2022). Recent Progress of Halide Perovskites for Thermoelectric Application. *Nano Energy*, 106949.

# Orientation and growth of crystallites of solid solutions bismuth-antimony on an ultrathin antimony sublayer

<sup>1</sup>Kablukova N.S., <sup>2</sup>Komarov V.A., <sup>2</sup>Sulov A.V., <sup>3</sup>Staritsyn M.V.

<sup>1</sup>*Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design*, <sup>2</sup>*The Herzen State Pedagogical University of Russia*, <sup>3</sup>*NRC "Kurchatov Institute" - CRISM "Prometey"*

## Ориентация и рост кристаллитов твердых растворов висмут-сурьма на ультратонком подслое сурьмы

<sup>1</sup>Каблюкова Н.С., <sup>2</sup>Комаров В.А., <sup>2</sup>Сулов А.В., <sup>3</sup>Старицын М.В.

<sup>1</sup>*СПбГУПТД*, <sup>2</sup>*РГПУ им. А. И. Герцена*, <sup>3</sup>*НИЦ "Курчатовский Институт"*

*kablukova.natali@yandex.ru*

Изучение кристаллической структуры является важной частью при работе с наноструктуры. Так как любое отклонение от ожидаемой структуры влечет изменение всех свойств наноструктурного объекта. В данной работе мы хотим обратить внимание на влияние окружения, т.е. подложки, на рост анизотропного кристалла. Структура пленок без подслоя сурьмы методом термического напыления всегда получается блочная с тригональной осью СЗ параллельной нормали. При изучении пленок висмут-сурьма 3% с подслоем сурьмы были замечены ориентации других блоков. В работе мы проверили разные толщины и состав твердых растворов висмут-сурьма методом сканирующей зондовой микроскопии. Чтобы не быть зависимы от особенности метода, мы решили зафиксировать в методе элементарную ячейку и смотрели как эта ячейка будет ориентирована относительно плоскости пленки в блоках. Так же при анализе карт мы учитывали, что измерения были сделаны при комнатной температуре, что вносит разориентацию тригональной оси в 15 градусов относительно нормали к пленки. Подслоем сурьмы задает некое ориентирующее направление роста тонкой пленки, но до определенной толщины пленки. Если объем пленки превышает некое критическое значение (для каждого состава уникальное), то пленка переставать под "удобную" для себя структуру. При уменьшении толщины возможно есть возможности создать пленку ориентацией тригональной оси СЗ под углами 50-70 градусов к нормали. Это очень интересная структура, так как в идеальном кристалла такой ориентации должно быть большое значение коэффициента Зеебека и термоэлектрического фактора мощности, но кроме классического применения висмут-сурьмы, т.е. в качестве термоэлектрика, открывается возможность работки устройств на эффекте Дембера, где важна анизотропия носителей заряда. Исследование выполнено в рамках государственного задания при финансовой поддержке Минпросвещения России (проект № VRFY-2023-0005).

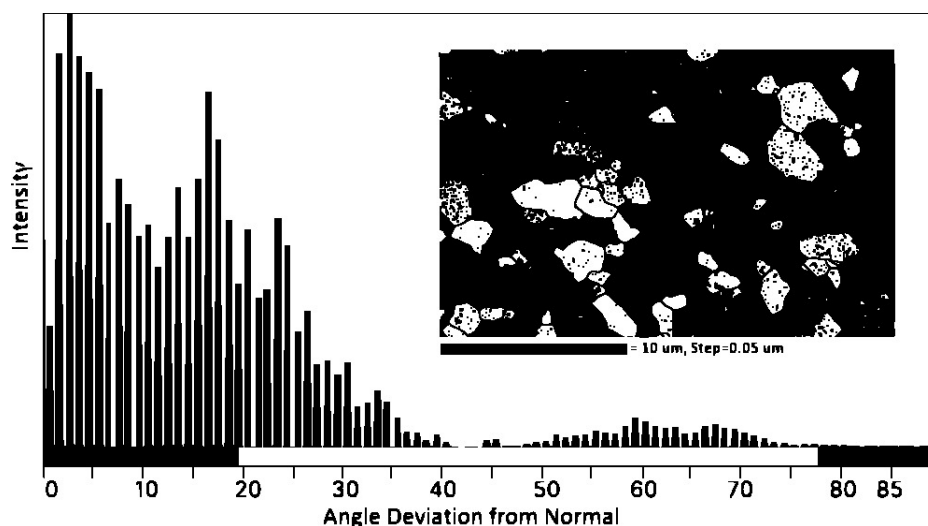


Рис. 1. EBSD-скан пленки  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  толщиной 500 нм на подслое сурьмы 10 нм. Пленка и подслоем на слюдяной подложке.

## Low-temperature studies of the effect of carbon nanotubes on the thermoelectric properties of $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}/\text{CNT}$ composites

<sup>1</sup>Katamanin I.N., <sup>1</sup>Romanenko A.I., <sup>1</sup>Chebanova G.E., <sup>1</sup>Drozhzhin M.V., <sup>1</sup>Lavrov A.N., <sup>2</sup>Kuznetsov V.L., <sup>2</sup>Moseenkov S.I., <sup>2</sup>Zavorin A.V., <sup>3</sup>Wang Hongchao, <sup>3</sup>Yao Jie, <sup>3</sup>Suc Wenbin

<sup>1</sup>*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of RAS.* <sup>2</sup>*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of RAS,* <sup>3</sup>*School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, PR China*

## Низкотемпературные исследования влияния углеродных нанотрубок на термоэлектрические свойства композитов $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}/\text{CNT}$

<sup>1</sup>Катаманин И.Н., <sup>1</sup>Романенко А.И., <sup>1</sup>Чебанова Г.Е., <sup>1</sup>Дрожжин М.В., <sup>1</sup>Лавров А.Н., <sup>2</sup>Кузнецов В.Л., <sup>2</sup>Мосеенков С.И., <sup>2</sup>Заворин А.В., <sup>3</sup>Wang Hongchao, <sup>3</sup>Yao Jie, <sup>3</sup>Suc Wenbin

<sup>1</sup>*ИИХ им. А.В. Николаева СО РАН,* <sup>2</sup>*ИК им. Г.К. Борескова СО РАН,* <sup>3</sup>*School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, PR China*

*katamaninivan@gmail.com*

В термоэлектричестве хорошо известны материалы на основе  $\text{PbTe}$ , обладающие хорошими термоэлектрическими свойствами в области средних и высоких температур, однако, токсичность свинца ограничивает возможные применения этого материала. В последнее время в качестве более экологичной альтернативы стал использоваться материал  $\text{SnTe}$ . Однако известно, что концентрация основных носителей в такой структуре выше оптимальной для термоэлектрических применений. Для снижения концентрации носителей до оптимальной были внедрены замещения  $\text{Mn}$  в катионную подрешетку ( $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ ). Также, благодаря литературным исследованиям известно, что добавление 0.05% нанотрубок в состав  $\text{PbTe}$  оказывает значительное влияние на термоэлектрические свойства, повышая коэффициент термоэдс и электропроводность выше 450 К. В связи с этим было решено проверить влияние нанотрубок на термоэлектрические свойства поликристаллического  $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ . В данной работе измерены температурные зависимости коэффициента термоэдс в диапазоне температур 77-300 К и электропроводности в диапазоне температур 4.2-300 К поликристаллического композита с многослойными углеродными нанотрубками  $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te} + x \text{ w\% CNT}$  ( $x = 0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25; 1; 3; 7$ ). С помощью совместного анализа температурных зависимостей электропроводности и термоэдс установлено, что в исследованных поликристаллических соединениях межгранульное пространство не дает вклада в коэффициент термоэдс, а влияет на электропроводность и теплопроводность. Добавление 0.05 и 0.15 весовых процента многослойных нанотрубок в исследуемый поликристаллический халькогенид  $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$  привело к повышению электропроводности, что в свою очередь повысило фактор мощности ( $PF$ ) и термоэлектрическую добротность ( $ZT$ ).

# Defect engineering in Bi-based oxyselenides of both p- and n-type

<sup>1</sup>Khanina A., <sup>2</sup>Novitskii A., <sup>2</sup>Serhiienko I., <sup>1</sup>Voronin A., <sup>1,3</sup>Khovaylo V.

<sup>1</sup>*National University of Science and Technology MISIS*, <sup>2</sup>*National Institute for Materials Science*,  
<sup>3</sup>*Belgorod State University*

## Инженерия дефектов в оксиселенидах на основе Bi для n- и p- типа

<sup>1</sup>Ханина А., <sup>2</sup>Новицкий А., <sup>2</sup>Сергиенко И., <sup>1</sup>Воронин А., <sup>1,3</sup>Ховайло В.

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский технологический университет МИСиС*, <sup>2</sup>*Национальный институт материаловедения*, <sup>3</sup>*Белгородский государственный университет*

*KhaninaAS@yandex.ru*

Among oxide thermoelectric materials, the most effective ones are Bi-based oxyselenides. These materials possess a layered structure comprising conductive and non-conductive layers, resulting in extremely low thermal conductivity due to phonon scattering at the layer interfaces, due to the presence of heavy elements and weak bonding between layers. The structure-property relationship in these compounds is extremely strong, thus it is possible to tune the transport properties via microstructural modification (grain size, texturization, defect engineering). In turn, that can be controlled by processing conditions. Different preparation techniques can induce the formation of new nano- or microstructures within the material, including variations in grain orientation. In this work, we synthesized n-type Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se and pristine and Ba-doped p-type BiCuSeO oxyselenides using various methods, including solid-state reaction with varying treatment temperature, time, and atmosphere conditions, as well as mechanochemical synthesis, performed in a planetary ball mill, using different speeds, duration, mass ratios of the powder and grinding bodies. The obtained materials were subsequently consolidated using spark plasma sintering. Optimal processing parameters were adjusted to form the intrinsic defects such as Se-vacancies and Cu-vacancies in the n-type and the p-type oxyselenides, respectively. In Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se an increase in the power factor with increasing synthesis temperature occurred, attributed to the introduction of additional electrons due to Se-vacancies. The total thermal conductivity remained unaffected due to enhanced phonon scattering on Se-vacancies. In BiCuSeO, Cu-vacancies are formed both with an increase in the ratio of powder and grinding bodies, and with an increase in Ba-concentration. All this leads to an increase in the power factor due to an increase in the scattering of phonons and charge carriers at grain boundaries at low temperatures, as well as an increase in the concentration of charge carriers in doped samples.

The study was carried out with financial support from the Russian Science Foundation (project No. 19-79-10282).

# Thermoelectrical properties of non-stoichiometric Fe-V-Al Heusler alloys

Khovailo A., Kolesnikov E., Argunov E., Karpenkov D.

*NUST MISIS*

## Термоэлектрические свойства нестехиометрических сплавов Гейслера системы Fe-V-Al

Ховайло А., Колесников Е., Аргунов Е., Карпенков Д.

*НИТУ МИСИС*

*khovailov2002@gmail.com*

Недавно было предположено [1], что однофазные сплавы полу-Гейслера могут быть получены из структурно нестабильных соединений с 19 валентными электронами за счет введения дефектов для корректировки числа валентных электронов до 18. Эта идея оказалась удачной для сплавов полу-Гейслера, и много термодинамически стабильных нестехиометрических сплавов полу-Гейслера с номинальным числом валентных электронов  $VEC = 18$  было теоретически предсказано [1]. К тому же, однофазные соединения  $Ti_{0.75}PtSb$ ,  $Ti_{0.75}NiSb$ ,  $Nb_{0.8}CoSb$ , и  $V_{0.8}CoSb$  были успешно получены в ходе экспериментов [1-3]. В нашей работе мы расширяем этот подход, применяя его к полным сплавам Гейслера. В частности, был синтезирован нестехиометрический  $Fe_{1.25}VAl$ , чья химическая композиция была подобрана таким образом, чтобы получить  $VEC = 18$ . Изучение структурных свойств показало, что нестехиометрический Fe-V-Al существует в виде однофазного соединения, что открывает новые возможности для создания новых, ранее не изученных термоэлектрических сплавов Гейслера. В данном докладе будут представлены результаты исследования термоэлектрических свойств сплава Гейслера  $Fe_{1.25}VAl$ .

Исследование выполнено при финансовой поддержке программы Приоритет-2030 НИТУ МИСИС (грант К2-2022-022).

### Литература:

1. S. Anand, K. Xia, V.I. Hegde, et al., Energy Env. Sci. 11, 1480 (2018)
2. K. Xia, Y. Liu, S. Anand, et al., Adv. Funct. Mater. 28, 1705845 (2018)
3. S. Anand, K. Xia, T. Zhu, et al., Adv. Energy Mater. 8, 1801409 (2018)

# Thermoelectric composites with magnetically-ordered inclusions: state of the art and perspectives

Khovaylo V.

*NUST MISIS*

## Термоэлектрические композиты с магнитоупорядоченными включениями: состояние и перспективы

Ховайло В.В.

*НИТУ МИСИС*

*khovaylo@misis.ru*

Recently, a new approach toward improving the figure of merit  $ZT$  of thermoelectric materials, which consists of introduction of nanosized magnetically ordered inclusions into the bulk matrix of a thermoelectric material, has been arisen. Such a strategy makes it possible to effectively influence the electronic and phonon transport of the composites due to the effects of enhanced phonon scattering, localization and filtering of charge carriers, as well as the paramagnon drag. Application of these approaches has yielded outstanding results for skutterudites [1], NiTiSn-based Heusler alloys [2], tin selenide [3], manganese silicide [4] and tellurides [5,6]. Given the novelty of this approach and its enormous practical potential, research in this direction has attracted growing attention. In our talk we shall overview achievements in this field and underline the roles played by magnetism in optimization of thermoelectric properties. Besides, original results on the properties of composites based on low- (bismuth tellurides) and medium-temperature (Heusler alloys) thermoelectric matrixes with nanoscale inclusions of magnetically ordered metals and alloys shall be presented and the perspectives of this approach for improving  $ZT$  shall be discussed.

Acknowledgment: This work was supported by Russian Science Foundation (project No. 21-12-00405).

### Bibliography:

1. W. Zhao, et al., Nature (London) 549, 247 (2017).
2. R. Lu, et al., J. Mater. Chem. A 7, 11095 (2019).
3. S. Chandra, P. Dutta, and K. Biswas, ACS Appl. Energy Mater. 3, 9051 (2020).
4. G. Kim, et al., Nano Energy 72, 104698 (2020).
5. Y. Zheng, et al., Sci. Adv. 5, eaat9461 (2019).
6. S. Ma, et al., J. Mater. Chem. A 8, 4816 (2020).

## Thermodiffusion of cobalt into iron disilicide

<sup>1</sup>Solomkin F.Yu., <sup>1</sup>Sharenkova N.V.,<sup>1</sup> Isachenko G.N., <sup>1</sup>Samunin A.Yu., <sup>1</sup>Shabaldin A.,  
<sup>1</sup>Kulik I.A., <sup>2</sup>Klechkovskaya V.V., <sup>2</sup>Lukasov M.S.

<sup>1</sup>*Physico-Technical Institute. A.F.Ioffe Russian Academy of Sciences*, <sup>2</sup>*Federal Research Center "Crystallography and Photonics" Russian Academy of Sciences, Institute of Crystallography. A.V. Shubnikova*

## Термодиффузия кобальта в дисилицид железа

<sup>1</sup>Соломкин Ф.Ю., <sup>1</sup>Шаренкова Н.В.,<sup>1</sup> Исаченко Г.Н., <sup>1</sup>Самунин А.Ю., <sup>1</sup>Шабалдин А.,  
<sup>1</sup>Кулик И.А., <sup>2</sup>Клечковская В.В., <sup>2</sup>Лукасов М.С.

<sup>1</sup>*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН*, <sup>2</sup>*ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, институт кристаллографии им. А.В.Шубникова*

*klechvv@crys.ras.ru*

Методами фазового рентгеновского анализа и растровой электронной микроскопии исследованы фазовый состав и микроструктура образцов, сформированных в результате термодиффузии 3-d металла (Co) в объем термоэлектрика ( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>). Экспериментально показано, что в процессе диффузии Co в FeSi<sub>2</sub> формируются зоны различающиеся по составу, которые представляют собой твердые растворы. Наблюдается образование слоя CoSi (n-тип проводимости). Объем  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (p-тип проводимости) сохраняет механическую прочность. Оптимальным, с технологической точки зрения является электрохимическое осаждение Co на  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, что позволяет осаждать металлические пленки различной толщины на материал любой формы и размера.



## Effect of a transverse electric field on the resistance of thin films of the BiSb system.

<sup>1</sup>Komarov V.A., <sup>2</sup>Suslov A.V., <sup>3</sup>Grabov V.M.

<sup>1</sup>*Herzen State Pedagogical University of Russia*

## Влияние поперечного электрического поля на сопротивление тонких пленок системы BiSb.

<sup>1</sup>Комаров В.А., <sup>2</sup>Суслов А.В., <sup>3</sup>Грабов В.М.

<sup>1</sup>*Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена*

*va-komar@yandex.ru*

Эффект поперечного электрического поля (EFE) в полуметаллах до настоящего времени практически не изучался. Есть только несколько работ по исследованию EFE в пленках висмута. Это явилось поводом к проведению нашего исследования. Исследование проведено на пленках системы висмут-сурьма с содержанием сурьмы 0, 3, 5, 8, 12 ат.%. Пленки были получены методом вакуумного термического напыления на подложку из слюды толщиной 20-40 мкм. Все пленки получены при одинаковых режимах. Исследования проведены для пленок толщиной 50 – 1000 нм. Исследование влияния поперечного электрического поля на сопротивление пленки производилось на конденсаторной структуре, в которой диэлектриком являлась подложка на одну сторону, которой нанесена пленка висмут-сурьма, а на другую металлический полевой электрод. Измерения проводились на переменном поперечном электрическом поле при температуре 77 К и 300 К. Величина эффекта значительно больше при 77К. Обнаружено существенное влияние толщины пленки на характер зависимости сопротивления пленки от величины и знака поперечного поля. Пленки толщиной 1000-250 нм имеют немонотонную зависимость сопротивления от величины и знака управляющего поля. При положительном потенциале на полевом электроде сопротивление пленки увеличивается при увеличении управляющего поля. При отрицательном потенциале на полевом электроде сопротивление пленки сначала уменьшается, а затем начинает увеличиваться с ростом напряженности управляющего поля. С уменьшением толщины пленки положение минимума на зависимости смещается в область больших полей. Для пленок 50-100 нм в диапазоне использованных полей минимум на зависимости не наблюдается и в пленках 50 нм зависимости близка к линейной. С увеличением концентрации сурьмы происходит качественное изменение зависимости сопротивления пленки от поперечного электрического поля. В пленках содержащих 8 ат.% Sb толщиной 500 нм минимум на зависимости расположен в отрицательной области управляющего поля, но в более тонких пленках этого состава знак эффекта изменяется на противоположный. Дальнейшее увеличение концентрации сурьмы (12%) приводит к смене знака эффекта в пленках всех исследованных толщин. Величина эффекта в пленках системы висмут-сурьма мала по сравнению с полупроводниками и составляет даже в тонких пленках висмута 0.0023%/МВ/м. Несмотря на то, что эффект мал, мы надеемся, что его исследование позволит получить дополнительную информацию о параметрах носителей заряда в полуметаллах. Исследование выполнено в рамках государственного задания при финансовой поддержке Минпросвещения России (проект № VRFY-2023-0005).

## Contacts for thermoelements with barrier layers on the basis of W

<sup>1</sup>Korchagin E.P., <sup>1</sup>Shtern M.Yu., <sup>1</sup>Rayzonov R.M., <sup>1</sup>Shtern Yu.I., <sup>1</sup>Petukhov I.N.,  
<sup>1</sup>Rogachev M.S., <sup>1</sup>Mustafоеv B.R., <sup>1</sup>Bakanov G.A.

<sup>1</sup>*National Research University of Electronic Technology*

## Контакты для термоэлементов с барьерными слоями на основе W

<sup>1</sup>Корчагин Е.П., <sup>1</sup>Штерн М.Ю., <sup>1</sup>Рязанов Р.М., <sup>1</sup>Штерн Ю.И., <sup>1</sup>Петухов И.Н.,  
<sup>1</sup>Рогачев М.С., <sup>1</sup>Мустафоев Б.Р., <sup>1</sup>Баканов Г.А.

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»*

*eg.ad2013@yandex.ru*

КПД генераторных термоэлементов (ТЭ) зависит от разности температур между горячим и холодным спаеми, для этого, как правило, необходимо увеличивать температуру на горячем спае. В настоящее время для рабочих температур до 900 К основными термоэлектрическими материалами (ТЭМ) являются РbТе и GeTe. Для надежной работы таких ТЭ необходимо в их конструкции использовать контакты, содержащие диффузионно-барьерный слой, препятствующий взаимной диффузии компонентов ТЭМ и коммутации. Надежными материалами для барьерных слоев являются сплавы на основе тугоплавких металлов, например W и Mo, они обладают высокой температурой плавления, значительной атомной массой и низким удельным сопротивлением. При изготовлении пленочных контактов методы вакуумного напыления не позволяют создавать плёнки повышенной толщины, необходимые для улучшения барьерных свойств. Поэтому целесообразно использовать методы электрохимического осаждения толстых плёнок тугоплавких металлов, но осаждение чистых W и Mo не представляется возможным. Для решения этой проблемы в электролит добавляют соли Co или Ni, что обеспечивает получение соединений Mo и W с указанными элементами и позволяет формировать барьерные плёнки толщиной порядка 5-15 мкм. Однако доля тугоплавкого компонента в таких пленках менее 50 ат.%. В электролите на основе Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>; CoSO<sub>4</sub>; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; NH<sub>4</sub>OH, в гальваностатическом режиме при плотности тока 8-12 А/дм<sup>2</sup> и температуре 40-60 °С нами получено покрытие с соотношением W/Co, равным 1/6. В этом случае удельное сопротивление плёнки составило 34·10<sup>-8</sup> Ом·м. Тем же методом были получены плёнки на основе сплава W-Ni. Эти пленки обладали меньшим удельным сопротивлением, однако содержание W в них по отношению к Ni составило порядка 1/8. Для оценки барьерных свойств пленок образцы GeTe с нанесенными контактами подвергали нагреву при температуре до 900 К в течение 5 часов. После этого проводили исследования взаимного проникновения компонентов ТЭМ и контактов W-Co, с помощью растровой электронной микроскопии. При исследовании сколов образцов с нанесенными контактами установлена незначительная взаимная диффузия компонентов ТЭМ и коммутации, что свидетельствует о выполнении роли барьера сформированной плёнкой W-Co. Измеренное удельное контактное сопротивление на границе ТЭМ/W-Co не превышало 3.8·10<sup>-9</sup> Ом·м<sup>2</sup>. Адгезионная прочность контакта имеет значение, порядка 10-11 МПа.

# Contact systems in high temperature thermoelements containing nanocomposite contact layers for compensation of thermal stresses

<sup>1</sup>Kozlov A.O., <sup>1</sup>Shtern M.Yu., <sup>1</sup>Korchagin E.P., <sup>1</sup>Gromov D.G., <sup>1</sup>Shtern Yu.I., <sup>1</sup>Rogachev M.S.

<sup>1</sup>*National Research University of Electronic Technology*

## Контактные системы в высокотемпературных термоэлементах, содержащие нанокompозитные контактные слои для компенсации термических напряжений

<sup>1</sup>Козлов А.О., <sup>1</sup>Штерн М.Ю., <sup>1</sup>Корчагин Е.П., <sup>1</sup>Громов Д.Г., <sup>1</sup>Штерн Ю.И., <sup>1</sup>Рогачев М.С.

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»*

*alex\_kozlov@yahoo.com*

Для увеличения механической прочности термоэлементов, работающих при повышенных температурах в условиях термоциклирования, разработаны структуры контактных систем (КС), содержащих нанокompозитные демпферные слои, образованные массивом углеродных нанотрубок (УНТ), в которых каналы частично заполнены металлом с высокой электропроводностью. При этом, изменяя структуру и режимы формирования КС, управляли процессом заполнения УНТ металлом. Разработанные способы и режимы формирования КС позволили получать равномерное однородное покрытие с необходимой адгезионной прочностью и минимальным контактным сопротивлением. Формирование УНТ производилось методом каталитического химического осаждения из паровой фазы с использованием в качестве катализаторов Ni или Co. Оптимальным способом формирования каталитического слоя для синтеза УНТ является следующий. С помощью магнетронного напыления получали буферный слой Co-Nb-N, толщиной 50 нм. После отжига этого слоя при температуре 550-650 °С в течение 5 минут, на его поверхности формируются кластеры Co, которые являются катализаторами роста УНТ. Особенность применения указанного процесса для роста УНТ заключается в возможности диффузионного дозирования количества каталитического металла, что позволяет управлять процессом роста трубок. Затем на поверхности УНТ методами химического и электрохимического осаждения Ni или Co формировали толсто пленочный (не менее 3 мкм) коммутационный слой. Этот слой формировали непосредственно на поверхности УНТ, а также на тонкопленочном слое Ni, полученном магнетронным напылением. Лучшие параметры получили на следующей структуре КС. Формировали буферный слой Co-Nb-N толщиной 50 нм, на котором наращивали слой УНТ, толщиной 8 мкм. Затем для снижения проникновения Ni в каналы УНТ на их поверхности магнетронным напылением получали пленку Ni толщиной 500 нм. Далее методом химического осаждения формировали слой Ni толщиной 7 мкм. Таким образом, на поверхности УНТ получали равномерный сплошной слой Ni. Часть Ni, порядка 50%, проникла в каналы УНТ. Полученная структура КС с контролируемым заполнением каналов УНТ успешно выполняет демпферные функции. При этом адгезионная прочность КС составила 9.2 МПа. Необходимо отметить, что разрушение КС при измерении адгезионной прочности происходило на границе буферный слой/УНТ. Контактное сопротивление КС не превышало  $8.0 \cdot 10^{-9}$  Ом·м<sup>2</sup>.

# Thermoelectric properties of single crystals solid solutions $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$

Apreleva A.S., Kytin V.G., Kulbachinskii V.A.

*Lomonosov Moscow State University, 119991, GSP-1, Moscow, Russia*

# Термоэлектрические свойства монокристаллов твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$

Апрелева А.С., Кытин В.Г., Кульбачинский В.А.

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, 119991, ГСП-1, Москва, Россия*

*kulb@mig.phys.msu.ru*

$\text{As}_2\text{Te}_3$  существует в двух аллотропных модификациях:  $\alpha$  и  $\beta$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$ , из которых только последняя кристаллизуется в той же ромбоэдрической структуре, что и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [1].  $\beta$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$  принадлежит к семейству полупроводников типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , хорошо известному классу эффективных термоэлектрических материалов при комнатной температуре. Метастабильный  $\beta$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$  ( $R\bar{3}m$ ,  $a = 4.047\text{\AA}$  и  $c = 29.492\text{\AA}$  при 300 К) изоструктурен  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и известен как хороший термоэлектрик около 400 К. Кристаллизация  $\text{As}_2\text{Te}_3$  приводит к многофазным образцам, тогда как  $\beta$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$  действительно может быть синтезирован с высокой фазовой чистотой закалкой расплава.  $\beta$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$  испытывает фазовый переход и превращается в стабильный  $\alpha$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$  ( $C2/m$ ,  $a = 14.337\text{\AA}$ ,  $b = 4.015\text{\AA}$ ,  $c = 9.887\text{\AA}$  и  $\beta = 95.06^\circ$ ) при 480 К [2]. Кроме того исследовалась дефектность твердых растворов  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  [3].

В настоящей работе нами исследованы термоэлектрические свойства монокристаллов  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  ( $0 < x < 0.1$ ) в интервале температур  $77 < T < 330$  К. Монокристаллы выращивались по модифицированной методике Бриджмена [4].

Электрическое сопротивление образцов определялось четырехконтактным методом на постоянном токе. Направление тока выбиралось вдоль оси  $C_2$ . Коэффициент Зеебека для всех образцов измерялся в температурном интервале  $77 < T < 330$  К при температурном градиенте вдоль плоскостей скола.

Установлено, что коэффициент Зеебека  $S$  положителен в  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  ( $x = 0.00-0.1$ ), что соответствует типу проводимости и  $S$  существенно возрастает при замещении Bi на As. Теплопроводность при увеличении количества мышьяка при комнатной температуре незначительно возрастает, оставаясь тем не менее меньше 3 Вт/м·К. Замещение висмута на мышьяк в монокристаллах  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  в целом понижает электрическую проводимость, то есть мышьяк действует как донор. Такое поведение объясняется уменьшением числа точечных заряженных дефектов в теллуриде висмута при увеличении концентрации мышьяка. Безразмерная термоэлектрическая эффективность  $ZT$  достигает величины 0.7, причем максимум ее смещается от комнатной  $T$  к температуре  $T=250$  К при увеличении содержания мышьяка в твердых растворах  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$ .

Авторы благодарят за поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1353.

## Литература:

1. Vaney J.-B., Carreaud J., Delaizir G., et.al., J. Electr. Mater., 2016 45 1786.
2. Morin C., Corallini S., Carreaud J., et.al., Inorg. Chem., 2015 54 9936.
3. Bachan D., Novorkova A., Drasar C., et.al., J. Phys. Chem. Sol., 2007 68 1079.
4. Kulbachinskii V.A., Inoue M., Sasaki M., et.al., Phys. Rev. B, 1994 50 16921.

## Thermoelectric properties of cobalt monosilicide doped with germanium and lanthanum

<sup>1</sup>Kulik I.A., <sup>1,2</sup> Isachenko G.N., <sup>1</sup> Samunin A.Yu., <sup>2</sup>Asach A.V.

<sup>1</sup> *Ioffe institute*, <sup>2</sup> *ITMO*

## Термоэлектрические свойства моносилицида кобальта легированного германием и лантаном

<sup>1</sup>Кулик И.А., <sup>1,2</sup>Исаченко Г.Н., <sup>1</sup>Самунин А.Ю., <sup>2</sup>Асач А.В.

<sup>1</sup> *ФТИ им. А.Ф. Иоффе*, <sup>2</sup> *Университет ИТМО*

*Holyshootg@gmail.com*

Среди соединений кремния моносилицид кобальта представляет интерес своими свойствами для термоэлектрического применения. Особенно выделяется его значение параметра мощности на уровне современных термоэлектрических материалов, но из-за высокой теплопроводности его реальная безразмерная термоэлектрическая добротность оказывается довольно низкой. Рассматриваются разные подходы к улучшению термоэлектрических свойств моносилицида кобальта посредством различного легирования и использование современных технологий для снижения теплопроводности. В работе были исследованы термоэлектрические свойства моносилицида кобальта легированного германием и лантаном до 5%, образцы которого были получены методом дуговой плавки с последующим горячим прессованием. Измерены кинетические коэффициенты входящие в параметр мощности, а также теплопроводность от комнатной температуры до 700 К.

# Highly efficient GeSi thermoelectric energy converters synthesized by spark plasma sintering, doped with phosphorus from a silicon phosphide source

<sup>1</sup>Kuznetsov Yu.M., <sup>1</sup>Dorokhin M.V., <sup>1</sup>Demina P.B., <sup>1</sup>Erofeeva I.V., <sup>1</sup>Zdoroveyshchev A.V.

<sup>1</sup>Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

## Высокоэффективные термоэлектрические преобразователи энергии GeSi, синтезированные методом электроимпульсного плазменного спекания, легированные фосфором из источника фосфида кремния

<sup>1</sup>Кузнецов Ю.М., <sup>1</sup>Дорохин М.В., <sup>1</sup>Дёмина П.Б., <sup>1</sup>Ерофеева И.В., <sup>1</sup>Здоровейщев А.В.

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

y.m.kuznetsov@unn.ru

Особенностью данной работы является использование нетоксичного SiP в качестве источника донорной легирующей примеси твёрдого раствора GeSi. Подобный подход позволяет избежать использования токсичного фосфора, что сопряжено с рядом ограничений по безопасности. Порошки для исследований были получены путём грубого и мелкого помолов в шаровой Fritsch Analysette 3 Pro и планетарной Fritsch Pulverisette 6 (250 об/мин 6 часов) мельницах соответственно. Средний размер частиц смеси порошков оценивался на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-IT300LV ~1 мкм. Порошки получены в установке электроимпульсного плазменного спекания DR-SINTER SPS-625 Spark Plasma Sintering System (ЭИПС) при давлении 70 МПа и температуре 1040°C. Скорость спекания составила 50°C/мин. Была сформирована серия из четырёх образцов, в которой варьировалась концентрация фосфора. Технология синтеза образцов и методики измерений термоэлектрических характеристик описаны в [1]-[2].

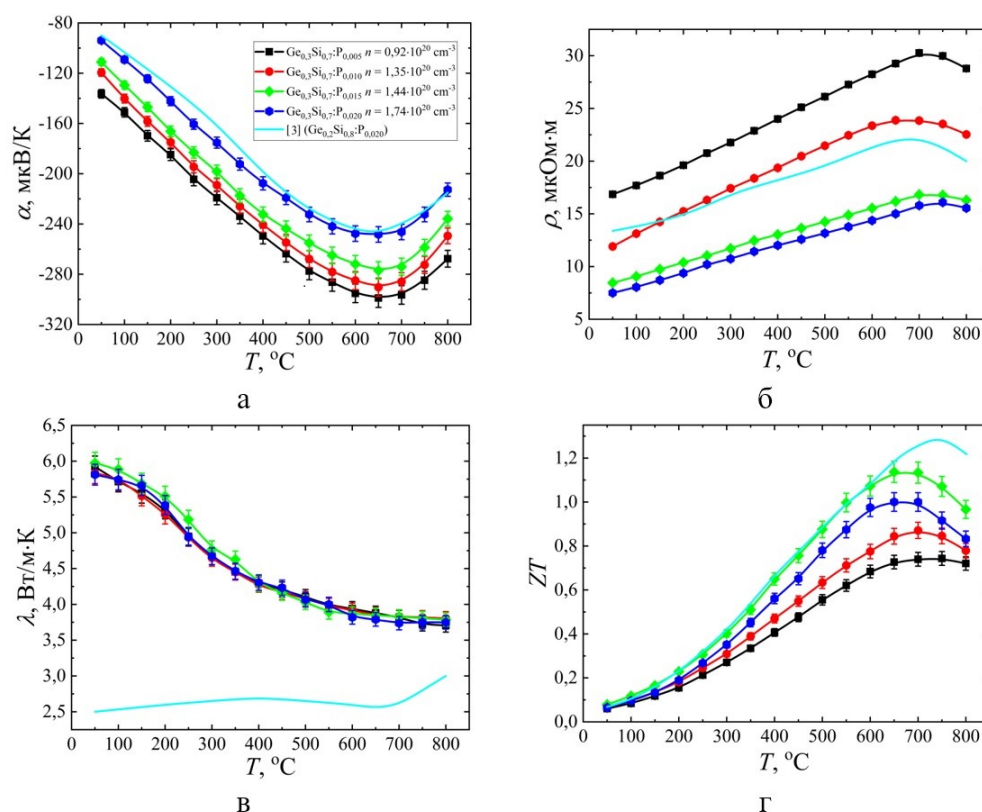


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а), удельного сопротивления (б), коэффициента теплопроводности (в), термоэлектрической эффективности (г)

В работе приводятся экспериментально полученные температурные зависимости термоэлектрических параметров образцов (коэффициент Зеебека, удельное сопротивление, коэффициент теплопроводности, термоэлектрическая эффективность). Дополнительно приведено сопоставление результатов с рекордными значениями  $ZT$  для GeSi, полученными в работе [3].

Наибольшим  $ZT = 1.16$  обладает образец, содержащий 1.5 ат.% фосфора, что, несмотря на средний размер частиц 1 мкм, всего на 9% меньше, чем заявленное значение  $ZT$  для образца с размером частиц 30 нм, приведённом в работе [3] ( $ZT = 1.26$ ). При этом в нашей работе использовалась значительно упрощённая технология синтеза материала.

В работе показан новый способ легирования фосфором наноструктурированных термоэлектрических материалов на основе твёрдого раствора германий-кремний в процессе синтеза методом электроимпульсного плазменного спекания. Установлен оптимальный уровень легирования, при котором достигаются высокие значения  $ZT$ .

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" Министерства науки и высшего образования РФ. Авторы выражают благодарность д.х.н. А.Ю. Завражному и И.Н. Некрылову за синтез SiP, а также инженеру НИФТИ ННГУ А.В. Воронину за эксперименты по спеканию образцов в установке ЭИПС.

#### **Литература:**

1. M. V. Dorokhin et al. Nanoscale microscale thermophys. eng., (2023)
2. L. A. Mochalov et al. Thin Solid Films, 752, 139244 (2022)
3. X. W. Wang et al. Appl. Phys. Lett., 93, 193121 (2008)

## Reduction of thermal conductivity of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ceramics near Mg solubility limit

<sup>1</sup>Kytin V.G., <sup>1</sup>Kupriyanov E.E., <sup>1</sup>Korsakov I.E., <sup>1</sup>Angelovsky I.O., <sup>1</sup>Kulbachinskii V.A.

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University*

## Уменьшение теплопроводности керамики $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ при концентрации Mg близкой к пределу растворимости

<sup>1</sup>Кытин В.Г., <sup>1</sup>Куприянов Е.Е., <sup>1</sup>Корсаков И.Е., <sup>1</sup>Ангеловский И.О., <sup>1</sup>Кульбачинский В.А.

<sup>1</sup>*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова*

*kytin@mig.phys.msu.ru*

Thermoelectric and electrophysical properties of magnesium doped polycrystalline copper chromite (I) have been studied for magnesium content close to solubility limit. A method of chemical homogenization was used for the synthesis of samples [1-3]. Synthesized samples were characterized by X-ray diffraction. In X-ray diffraction patterns, for a specimen with a magnesium content of up to 4 at.% only reflexes of the delafossite phase were observed. For a magnesium content above 4 at.% the reflexes of spinel  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  were also detected. The Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity were measured using the four-probe method in vacuum. Thermal conductivity reduction has been observed for magnesium content exceeding 1.3 at.%. The resistivity of the investigated samples decreases with an enhancement of magnesium content from 1.3 at.% to 4 at.% while the Seebeck coefficient was nearly independent on magnesium content in this range. Temperature dependencies of the Seebeck coefficient and electrical resistivity were analyzed in frame of the hopping transport of holes. Estimates have been obtained for localization length and density of localized states near Fermi energy responsible for the hole transport.

### Литература:

1. Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., et.al., *Low Temp. Phys.*, 2019 45(2) 194.
2. Морозов И.В., Любушкин Р.А., и др. *Кинетика и катализ*, 2006 47 1.
3. Morozov I.V., Fedorova A.A., Knotko A.V., et.al., *Mendeleeev Commun.*, 2004 14(4) 138.



# Thermoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ after quenching from the liquid state

<sup>1,2</sup>Lopatin A. Yu., <sup>2</sup>Mikhaylov A.V., <sup>1</sup>Mikhaylova M.V.

<sup>1</sup>АО "РИФ", Voronezh, Russia, <sup>2</sup>Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia

## Термоэлектрические свойства $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ после закалки из жидкого состояния

<sup>1,2</sup>Лопатин А.Ю., <sup>1</sup>Михайлов А.В., <sup>2</sup>Михайлова М.В.

<sup>1</sup>АО "РИФ", г. Воронеж, Россия, <sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Россия

lopatin-ayu@mail.ru

Одним из методов повышения добротности термоэлектрических материалов является закалка из жидкого состояния (ЗЖС) [1]. В настоящей работе закалку расплава  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  проводили в дистиллированной воде. Материал нагревали индуктором в кварцевой ампуле, заполненной аргоном. Продолжительность плавления – 3 минуты. Расплав выливали через отверстие в ампуле диаметром 0.2 мм подачей избыточного давления аргона. Образцы для исследований готовили методом порошковой металлургии прессованием в два этапа: холодное прессование при комнатной температуре и давлении 0.2 ГПа в течение 20 с и горячее прессование в вакууме 1.33 Па при температуре 645 К, давлении 0.5 ГПа в течение 5 минут. Теплопроводность, электрическую проводимость и коэффициент Зеебека измеряли на установках Netzsch LFA467 и Netzsch SBA458. Электронно-микроскопические и спектральные исследования проводили на сканирующем микроскопе TESCAN MIRA 3.

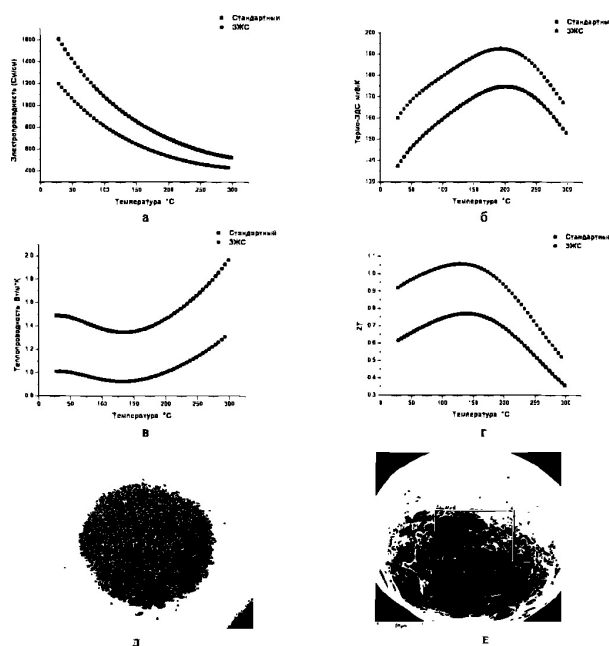


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности (а), термо-ЭДС (б), теплопроводности (в), добротности ZT (г)  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ . Внешний вид закаленного материала (д) и его отдельной частицы (е) ( x 125)

Термоэлектрические свойства материала представлены на рисунках а,б,в,г, из которых видно, что материал после ЗЖС имеет более высокие значения термо-ЭДС и более низкие значения электро- и теплопроводности по сравнению с материалом, полученным по стандартной методике (синтез, помол, прессование). Как следствие, добротность закаленного материала на 35-45% выше. Закаленный материал представляет собой частицы округлой формы диаметром 0.2-1.5 мм (рисунки д,е), которые в процессе закалки претерпевают окисление. Содержание кислорода в материале после закалки достигает 10 ат.%. Именно дисперсные частицы окислов [2] наряду с мелкозернистой структурой материала, по нашему мнению, являются причиной благоприятного изменения его термоэлектрических свойств.

### Литература:

1. Иванов А.С., Калинин Ю.Е., Михайлов А.В. и др.// Известия РАН. Серия физическая, 2016, том 80, № 9, с. 1251-1253.
2. Панин Ю.В., Ильяшев И.С., Калинин Ю.Е. и др.// Вестник Воронежского государственного технического университета, 2017, том 13, № 6, с. 151-156.

# Evolution of microstructure and phase composition of GeTe-PbTe alloys under thermal cycling

<sup>1</sup>Lukasov M.S., <sup>1</sup>Arkharova N.A., <sup>1</sup>Klechkovskaya V.V., <sup>2</sup>Shabalдин A.A., <sup>2</sup>Konstantinov P.P., <sup>2</sup>Levin A.A., <sup>2</sup>Burkov A.T.

<sup>1</sup>*A.V. Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Research Center "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow 119333, Russia,* <sup>2</sup>*Ioffe Institute, Saint Petersburg 194021, Russia*

## Эволюция микроструктуры и фазового состава сплавов GeTe-PbTe при термическом циклировании

<sup>1</sup>Лукасов М.С., <sup>1</sup>Архарова Н.А., <sup>1</sup>Клечковская В.В., <sup>2</sup>Шабалдин А.А., <sup>2</sup>Константинов П.П., <sup>2</sup>Левин А.А., <sup>2</sup>Бурков А.Т.

<sup>1</sup>*Институт Кристаллографии им. А.В. Шубникова, Федеральный Исследовательский Центр "Кристаллография и Фотоника" РАН,* <sup>2</sup>*ФТИ им. А.В. Иоффе РАН*

*maxim-sl@list.ru*

GeTe and GeTe-based alloys are among the best mid-temperature thermoelectrics with proven peak values of the thermoelectric figure of merit  $ZT$  as high as 1.5. However, due to complexity of GeTe binary and GeTe-PbTe quasibinary phase diagram in the working temperature range, the thermoelement legs, made of these thermoelectrics, may have non-homogeneous microstructure and phase composition, depending on the temperature distribution along a leg and on its thermal history. Therefore it is important to know the dependence of the microstructure and the phase composition of the alloys on temperature and their evolution with time at certain temperature. The complexity of the phase diagrams of GeTe and of GeTe-PbTe alloys related to the cubic to rhombohedral crystal structure transition in GeTe at about 700 K and to high concentration of equilibrium Ge-vacancies in pure GeTe. In the GeTe-PbTe quasibinary system a complete solubility is observed only above 870 K. The exosolution line has maximum at the middle of the phase diagram and decreases toward diluted limits. In the middle of the phase diagram, the decomposition proceeds by spinodal mechanism, whereas at the diluted alloys, such as  $\text{Ge}_{1-x}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_{0.04}\text{Te}$ , it happens via precipitation and grows. We show by means of X-ray, electron microscopy and in-situ transport property measurements that under proper thermal cycling the alloys reveal a fully reproducible behavior. The alloy decompose at annealing at 600 K for about 20 hours into GeTe, PbTe, and have traces of pure Ge. The amount of the pure Ge precipitates is not dependent on the annealing. On heating of this two-phase composite to 800 K the single phase alloy  $\text{Ge}_{1-x}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_{0.04}\text{Te}$  (with the Ge precipitates) is again formed. This alloy can be easily quenched by cooling with rate of order of 5 K/min or higher.  $\text{Ge}_{1-x}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_{0.04}\text{Te}$  alloy remains in this metastable state under thermal cycling between 300 K and 800 K if temperature variation rate is about 5 K/min or higher. However, a sample, annealed in a static temperature gradient of 300 K to 800 K acquires a distribution of microstructures and corresponding properties along the temperature gradient.

# Magnetoresistance oscillations in films of multicomponent topological insulators based on bismuth telluride

<sup>1</sup>Lukyanova L.N., <sup>1</sup>Usov O.A., <sup>1</sup>Volkov M.P.

<sup>1</sup>*Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences*

# Осцилляции магнетосопротивления в пленках многокомпонентных топологических изоляторов на основе теллурида висмута

<sup>1</sup>Лукьянова Л.Н., <sup>1</sup>Усов О.А., <sup>1</sup>Волков М.П.

<sup>1</sup>*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук*

*lidia.lukyanova@mail.ioffe.ru*

В многокомпонентных пленках топологических термоэлектриков  $n\text{-(Bi,Sb)}_2(\text{Te,Se})_3$  с оптимальными термоэлектрическими свойствами при температурах ниже комнатной и пленках  $n\text{-(Bi,In)}_2(\text{Te,Se})_3$  оптимизированных для температур вблизи комнатной, были исследованы квантовые осцилляции магнетосопротивления в сильных магнитных полях до 14 Т при низких температурах. Вследствие особенностей поверхности Ферми, связанной с различием резонансных условий на верхней и нижней поверхностях пленок, спектральные значения амплитуды осцилляций магнетосопротивления от частоты характеризуются двумя резонансными частотами. Показано, что экспериментальная величина фазы Берри, которая является характеристикой дисперсии электронов, близка к значению, характерному для аномальной линейной дисперсии фермионов Дирака. Обнаружено, что длина свободного пробега  $l_F$  в пленке  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  существенно выше, чем в  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ , при этом длина свободного пробега  $l_F$  меньше длины квантовой фазовой когерентности, что обеспечивает эффективное использование топологических свойств фермионов Дирака в пленках толщиной до нескольких сотен нанометров. Поверхностная концентрация фермионов Дирака  $n_s$  возрастает в пленке  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  по сравнению с  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ , что указывает на увеличение влияния поверхностных состояний фермионов Дирака на транспортные свойства в пленках с высоким параметром термоэлектрической мощности, содержащих In. Сравнение величин поверхностной концентрации  $n_s$ , полученных при низких температурах, с результатами исследования дифференциальной туннельной проводимости методом сканирующей туннельной спектроскопии при комнатной температуре показали, что поверхностная концентрация  $n_s$  увеличивается с ростом температуры. Анализ температурных зависимостей остаточного сопротивления  $R$  и магнетосопротивления  $R_{xx}$  при низких температурах показал, что металлический тип проводимости сохраняется вплоть до 14 Т. Обнаруженная нелинейная зависимость магнетосопротивления от магнитного поля объясняется эффектом слабой антилокализации поверхностных электронных состояний при низких температурах.

## Thermoelectric micromodules for small heat fluxes

Malchev A.G., Nikhezina I.Yu., Ivanova L.D., Granatkina Yu.V., Nikulin D.S.

*IMET RAS*

## Термоэлектрические микромодули для малых тепловых потоков

Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Никулин Д.С.

*ИМЕТ РАН*

*malchev@imet.ac.ru*

Исследованы микромодули для термоэлектрических генераторов, предназначенных для работы при малых тепловых потоках при температурах горячих спаев ниже  $50^{\circ}\text{C}$ . Оценены параметры модулей: термоэлектрическая добротность, мощность и сопротивление модуля, плотность оптимального тока в зависимости от температуры горячей стороны, перепада температур на модуле, а также термоэлектрических свойств (коэффициента Зеебека, удельной электропроводности и теплопроводности) материалов р- и n-ветвей, их количества, сечения и высоты. Рассмотрены мелкокристаллические материалы на основе твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  р-типа проводимости и твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  n-типа проводимости, полученные горячим прессованием и экструзией порошков, приготовленных методами быстрой кристаллизации расплава: спиннингованием расплава и кристаллизацией расплава в жидкости.

# Efficiency of the gradient-varizon branch of the thermoelectric cooler

Markov O.I.

*Orel State University*

## Эффективность градиентно-варизонной ветви термоэлектрического охладителя

Марков О.И.

*Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева*

*O.I.Markov@mail.ru*

Одним из возможных направлений повышения эффективности ветви охлаждающего термоэлемента является использование ветви с переменной шириной запрещенной зоны, увеличивающейся от холодного конца ветви к горячему [1]. Та же самая граничная задача по расчету распределения температуры в ветви охлаждающего термоэлемента с учетом эффекта Томсона решена для полупроводника, близкого по параметрам зонной структуры к термоэлектрикам типа теллурида висмута. Для получения охлаждающего эффекта от распределенного Пельтье в расчете использовано линейное распределение концентрации донорной примеси от  $2.9 \cdot 10^{24} \text{ м}^3$  на холодном конце до  $2.6 \cdot 10^{24} \text{ м}^3$  на горячем и изменяющейся шириной запрещенной зоной  $E_g = 0.15 \div 0.2 \text{ эВ}$ . Расчет показал, что максимальный перепад температур увеличивается с 75 К до 94 К, что эквивалентно повышению параметра  $Z = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$  до  $4.4 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ . Повышение эффективности ветви обусловлено тем, что:

- меняющаяся вдоль ветви электропроводность перераспределяет выделение теплоты Джоуля, снижая ее вблизи холодного конца ветви;
- одинаковый градиент концентрации активной примеси позволяет увеличить интервал изменения модуля дифференциальной термоэдс, а, следовательно, увеличить распределенный эффект Пельтье;
- происходящий сдвиг максимума биполярной составляющей теплопроводности от холодного конца ветви к горячему уменьшает ее вклад в теплопроводность ветви.

1. Марков О.И. // Успехи прикладной физики. 2(5), 447(2014).

# Alloys based on lead and germanium telluride obtained by high-dispersion melt spraying

<sup>1</sup>Nikulin D.S., <sup>1</sup>Krivoruchko M.M., <sup>1</sup>Malinov A.Yu., <sup>1</sup>Serova N.A.

<sup>1</sup>LLC "TECHNOINDUSRTY NO"

## Сплавы на основе теллурида свинца и германия, полученные методом высокодисперсионного распыления расплава

<sup>1</sup>Никулин Д.С., <sup>1</sup>Криворучко М.М., <sup>1</sup>Малинов А.Ю., <sup>1</sup>Серова Н.А.

<sup>1</sup>ООО "ТЕХНОИНДУСТРИЯ НО"

zaxnur@gmail.com

Перспективными термоэлектрическими генераторными материалами (ТЭМ) в области средних температур являются сплавы на основе TAGS (материал P-типа проводимости,  $\text{AgGeSbTe}$ ) и LAST (материал N-типа проводимости,  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ ). Рекордные значения термоэлектрической эффективности  $ZT = 1.8\text{--}2.2$  при температурах до  $600^\circ\text{C}$  этих материалов связаны с работами по повышению коэффициента мощности [1], уточнению величины теплопроводности  $\text{PbTe}$  [2,3] и ее минимизации за счет широкодиапазонного рассеяния фононов при добавлении нановключений (диспергированной второй фазы) когерентного типа  $\text{AgSbTe}_2$  [4],  $\text{SrTe}$  [1], некогерентного типа  $\text{Ag}_2\text{Te}$  [5] и их комбинации [6]. Для практического использования в термоэлектрических генераторах существенное значение приобретают такие параметры как механическая прочность, термостойкость и стабильность материалов при длительной выдержке в рабочих условиях. Существенное влияние на свойства ТЭМ оказывает технология их изготовления, хотя технологическим вопросам в литературе уделяется сравнительно мало внимания. Методы получения и технологическое оборудование различных исследователей отличаются, что затрудняет изготовление ТЭМ с хорошо воспроизводимыми характеристиками. А физико-химические принципы, лежащие в основе стандартных методов получения, приводят к неудовлетворительной воспроизводимости свойств и значительному числу ошибок при проведении исследований, а также затрудняет внедрение высокоэффективных ТЭМ в производство термоэлектрических генераторов. Широкая область гомогенности и многофазность сплавов на основе TAGS и LAST определяют необходимость проведения кристаллизации при высоких скоростях охлаждения, достаточных для подавления ликвационных процессов, фиксации заданного состава материалов. Разработанная технология синтеза среднетемпературных ТЭМ на основе сплавов TAGS и LAST методом высокодисперсионного распыления расплава, заключающаяся в прямом сплавлении исходных компонентов с последующей высокоскоростной кристаллизацией частиц расплава в охлаждающей жидкости, обеспечивает высокую воспроизводимость заданного состава и электрофизических свойств. На данном этапе разработки метода получения ТЭМ максимальная термоэлектрическая эффективность сплава на основе TAGS достигает  $ZT=1.34$  при  $460^\circ\text{C}$  и  $ZT=1.56$  при  $410^\circ\text{C}$  для сплава на основе LAST.

### Литература:

1. Biswas K, He JQ, Zhang QC et al (2011) Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit. *Nat Chem* 3:160–166
2. Lalonde A, Pei YZ, Snyder GJ (2011) Reevaluation of  $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$  as a high-performance n-type thermoelectric material. *Energy Environ Sci* 4:2090–2096
3. Pei YZ, Lalonde A, Iwanaga S et al (2011) High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated  $\text{PbTe}$ . *Energy Environ Sci* 4:2085–2089
4. Hsu KF, Loo S, Guo F et al (2004) Cubic  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ : bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science* 303:818–821
5. Pei YZ, Lench-Falk J, Tobber ES et al (2011) High thermoelectric performance in  $\text{PbTe}$  due to large nanoscale  $\text{Ag}_2\text{Te}$  precipitates and La doping. *Adv Funct Mater* 21:241–249
6. Kanishka B, He JQ, Ivan DB (2012) High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature* 489:414–418

# Electrophysical Properties of $Mn_4Si_7$ Thin Films Formed by Magnetron Sputtering

<sup>1</sup>Normuradov M., <sup>2</sup>Loboda V., <sup>3</sup>Lukasov M., <sup>3</sup>Klechkovskaya V., <sup>4</sup>Khuzhaniyazov J.,  
<sup>1</sup>Normuradov D., <sup>5</sup>Igamov B.

<sup>1</sup>Karshi State University, <sup>2</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, <sup>3</sup>Shubnikov Institute of Crystallography Federal Research Center "Crystallography and Photonics" RAS, <sup>4</sup>Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, <sup>5</sup>Scientific and Technical Center with a Design Bureau and Pilot Production of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

## Электрофизические свойства тонких пленок $Mn_4Si_7$ , полученных методом магнетронного распыления

<sup>1</sup>Нормурадов М., <sup>2</sup>Лобода В., <sup>3</sup>Лукасов М., <sup>3</sup>Клечковская В., <sup>4</sup>Хужаниёзов Ж.,  
<sup>1</sup>Нормурадов Д., <sup>5</sup>Игамов Б.

<sup>1</sup>Каршинский государственный университет, <sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, <sup>3</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, <sup>4</sup>Ташкентский государственный технический университет, <sup>5</sup>Научно-технический центр с конструкторским бюро и опытным производством АН РУз

bekpulatov85@rambler.ru

Электрофизические свойства высших силицидов марганца (ВСМ) играют важную роль при разработке устройств микроэлектроники, например, на основе пленок ВСМ разрабатываются инфракрасные детекторы теплового излучения. Целью данной работы является синтез тонких пленок ВСМ и исследование электрофизических свойств пленок в широком температурном диапазоне. Пленки сформированы на установке для осаждения материалов методом магнетронного распыления в вакууме Epos-DVD-Desk-Pro. Напыление проходило при давлении внутри камеры  $1.2 \cdot 10^{-4}$  мм.рт.ст., температура 450 К, температура отжига 800 К, время отжига 1 час. Скорость осаждения пленки составляет  $\sim 7$  Å/с. Для осаждения силицидов использовались подложки кремния р-типа Si(111). Термоэлектрические свойства полученной пленки измеряли на приборе SBA 458 NETZSCH. Получены температурные зависимости коэффициента Зеебека, удельного сопротивления, коэффициента мощности и термоэлектрической добротности ( $ZT$ ) для пленки  $Mn_4Si_7$  в температурном диапазоне 300-600 К. Коэффициент Зеебека имеет значения  $(125-150) \cdot 10^{-6}$  В/К и  $(120-145) \cdot 10^{-6}$  В/К, удельное сопротивление изменяется  $(3.4-0.6) \cdot 10^{-6}$  Ом·м и  $(3.75-0.95) \cdot 10^{-6}$  Ом·м для пленок толщиной 102.3 нм, 176.5 нм, соответственно. Коэффициент мощности рассчитывался по формуле:  $P = S^2/\rho$ , где  $S$  – коэффициент Зеебека;  $\rho$  – удельное сопротивление термоэлектрического материала. Значение коэффициента мощности возрастает от 4.6 до 37.5 мВт/(К<sup>2</sup>м) для пленок толщиной 102.3 нм, и от 3.84 до 22.13 мВт/(К<sup>2</sup>м) для пленок толщиной 176.5 нм, соответственно. По спектру поглощения для пленки  $Mn_4Si_7$  определена ширина запрещенной зоны, величина которой составила 0.72 эВ. Обнаружено увеличение термоЭДС пленки  $Mn_4Si_7$  при переходе из аморфного состояния в нанокристаллическое, что связано с селективной фрагментацией носителей заряда на границе нанокластеров. Показано, что пленки  $Mn_4Si_7$ , выращенные на подложке Si, имеют коэффициент преобразования  $ZT \sim 0.5$ . В качестве оптимальной рабочей температуры можно выбрать температуру 540-600 К для тонких пленок  $Mn_4Si_7/Si(111)$ . Полученные результаты показывают, что электропроводность увеличивается с уменьшением толщины пленки на поверхности кремния. Использование наноразмерных слоев силицида марганца с ультрамелкозернистой поликристаллической структурой позволяет получить высокие значения термоэлектрической добротности. Пленки  $Mn_4Si_7$  на Si могут быть использованы в детекторах теплового излучения, видимого и ближнего ИК-диапазонов.



## Development of method and modeling of thermal expansion of thermoelement legs

<sup>1</sup>Pepelyaev D.V., <sup>1</sup>Terekhov D.Yu., <sup>1</sup>Shtern M.Yu., <sup>1</sup>Rogachev M.S., <sup>1</sup>Shtern Yu.I.,  
<sup>1</sup>Sherchenkov A.A.

<sup>1</sup>*National Research University of Electronic Technology*

## Разработка методики и моделирование теплового расширения ветвей термоэлементов

<sup>1</sup>Пепеляев Д.В., <sup>1</sup>Терехов Д.Ю., <sup>1</sup>Штерн М.Ю., <sup>1</sup>Рогачев М.С., <sup>1</sup>Штерн Ю.И.,  
<sup>1</sup>Шерченков А.А.

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»*

*pepelyaevdima1@gmail.com*

Одним из способов увеличения термоэлектрической добротности является наноструктурирование термоэлектрических материалов (ТЭМ). Метод искрового плазменного спекания является одним из наиболее перспективных способов получения таких ТЭМ. Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) длительное время работают в критических условиях эксплуатации в широком интервале температур при многократном термоциклировании. В результате теплового расширения ветвей термоэлементов (ТЭ) может происходить их разрушение, так как ТЭМ, из которых изготовлены ветви, имеют разные термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР). В связи с этим целью данной работы являлась разработка методики и моделирование изменений размеров ветвей под действием температуры. Разработана методика и проведено моделирование теплового расширения ветвей ТЭ, изготовленных из наноструктурированных ТЭМ на основе PbTe (n-типа) и GeTe (p-типа). ТЭМ получены искровым плазменным спеканием нанодисперсного порошка. При моделировании использованы оригинальные данные по ТКЛР ТЭМ. В качестве граничных условий использовались высота ветви, интервал рабочих температур, измеренные температурные зависимости теплопроводности, коэффициента термоЭДС, электропроводности и ТКЛР ТЭМ. Также дополнительно были исследованы плотность и теплоемкость материалов. Результаты моделирования показали, что для ТЭМ на основе наноструктурированных PbTe и GeTe в рабочем интервале температур 300-900 К и с длиной ветви термоэлемента 10 мм расширение в рабочем диапазоне температур составляло 50 мкм для PbTe и 45 мкм для GeTe. Разница между расширением ветвей n- и p-типа составляет 5 мкм, что может привести к возможному разрушению ТЭ. В результате моделирования обоснована необходимость использования в конструкции ТЭ контактных систем, содержащих демпферные слои или гофрированных шин горячих спаев, которые способны компенсировать термические напряжения, возникающие в процессе эксплуатации ТЭ, и предотвращать их разрушение. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 21-19-00312).

## Nuclear spin relaxation in thermoelectric

Platonov N.D., Garkavy S.O., Gavrilenko A.N., Schmidt E.V., Matukhin V.L.

*Federal State State-subsidized Educational Institution of Higher Professional Education "KAZAN STATE POWER ENGINEERING UNIVERSITY"*

## Ядерная спиновая релаксация в термоэлектриках

Платонов Н.Д., Гарькавый С.О., Гавриленко А.Н., Шмидт Е.В., Матухин В.Л.

*ФГБОУ ВО "Казанский Государственный Энергетический Университет"*

*nickiplatonov@gmail.com*

Многочисленные исследования по повышению эффективности термоэлектрического преобразования энергии с помощью модификации электронных и фононных характеристик привели к большим успехам, но результаты этих исследований практически вышли на насыщение. Необходимы новые принципиальные подходы, один из которых связан с использованием спиновых степеней свободы термоэлектрических соединений [1,2]. Для выявления особенностей механизма магнитного увлечения в антиферромагнитных термоэлектриках представляют интерес сведения о релаксации системы ядерных спинов в этих материалах. Целью данной работы являлось исследование ядерной спиновой релаксации в природных образцах антиферромагнитных термоэлектрических соединений системы Cu-Fe-S методом ЯМР в локальном поле. Спектры ядерного магнитного резонанса в локальном поле и времена релаксации ядер  $^{63}\text{Cu}$  измерялись на многоимпульсном ЯКР/ЯМР-спектрометре Testmag-Redstone. Результаты измерений показывают существенные различия в поведении скорости спин-решеточной релаксации ядер  $^{63}\text{Cu}$  в исследованных образцах магнитного полупроводника  $\text{CuFeS}_2$  [3]. Эти различия могут быть связаны с особенностями дефектной структуры исследованных антиферромагнитных соединений. Большое количество дефектов в  $\text{CuFeS}_2$  может быть представлено двумя основными группами собственных дефектов: первая группа состоит из стабильных внутренних точечных дефектов (антисайты  $\text{FeCu}$ , вакансии  $\text{VS}$ ); вторая группа включает дефекты, появляющиеся в результате анион-катионного переноса заряда [4]. Неоднородное распределение дефектов обуславливает неэкспоненциальную зависимость кривых восстановления ядерной намагниченности. Понимание роли различных дефектов и примесей необходимо для выяснения физических свойств  $\text{CuFeS}_2$  и улучшения его характеристик как термоэлектрического материала.

### Литература:

1. N. Tsujii, T. Mori, Y. Isoda. J. Electron. Mater., 2014. 43 (6), 2371.
2. Ran Ang, Atta Ullan Khan, Naohito Tsujii, Ken Takai, Ryuhei Nakamura, Takao Mori. Angewandte Chemie, 2015. Vol 54. 44. p.12909–12913.
3. V.V. Ogloblichev, I.G. Sevastyanov, A.N. Gavrilenko, V.L. Matukhin, I.J. Arapova, E.J. Medvedev, S.O. Garkavyi, E.V. Schmidt. J. Applied Spectroscopy, 2016. Vol 83. 5. p.771-775.
4. J. Navratil, et al. J. Electron. Mater. 2019, 48, 1795-1804.

## Synthesis, microstructure and thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_\beta$ composite obtained from asymmetric nanoparticles

Popkov D.A., Yaprntsev M.N., Ivanov O.N.

*Belgorod State University*

## Синтез, микроструктура и термоэлектрические свойства композиционного материала $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_\beta$ полученного из ассиметричных наночастиц

Попков Д.А., Япрынцеv М.Н., Иванов О.Н.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет*

*popkov.danil151@yahoo.com*

Композиционные материалы  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_\beta$  при варьировании концентрации ( $\beta = 0.15; 0.2; 0.25$  и  $0.3$ ) были получены с помощью сольвотермального синтеза исходных порошков и их последующего искрового плазменного спекания. В процессе спекания образцы текстурируются, вследствие чего пластинчатые зерна выстраиваются в слой, расположенные перпендикулярно направлению приложения давления (направлению оси текстуры). При увеличении концентрации сверх-стехиометрического теллура снижается степень текстурирования. Концентрация теллура не влияет на средний размер зерна. Сверх-стехиометрический теллур распределяется по границам зерен, вследствие чего формируется структура характерная для композиционных материалов. Выделение теллура на границах зерен приводит к изменению термоэлектрических свойств полученных материалов. Закономерно возрастает удельное электрическое сопротивление, снижается общая теплопроводность с ростом концентрации сверх-стехиометрического теллура.

## Band structure of cobalt monosilicide near topological nodes in a magnetic field and its contribution to the diamagnetic susceptibility.

<sup>1</sup>Pshenay-Severin D.A., <sup>1</sup>Nikolaev S.A., <sup>1</sup>Ivanov Y.V., <sup>1</sup>Burkov A.T.

<sup>1</sup>*Ioffe Institute*

## Зонная структура моносилицида кобальта вблизи топологических узлов в магнитном поле и ее вклад в диамагнитную восприимчивость

<sup>1</sup>Пшенай-Северин Д.А., <sup>1</sup>Николаев С.А., <sup>1</sup>Иванов Ю.В., <sup>1</sup>Бурков А.Т.

<sup>1</sup>*ФТИ им. А.Ф. Иоффе*

*d.pshenay@mail.ru*

В работе исследована зонная структура топологического полуметалла CoSi в магнитном поле. С использованием модели сильной связи, построенной на основе первопринципных расчетов, получен спектр во всей зоне Бриллюэна. Его особенности вблизи топологических узлов в  $\Gamma$  и  $R$  точках исследованы в  $k \cdot p$  приближении с использованием параметров, полученных из первопринципных расчетов. Поскольку топологический заряд в этих узлах больше единицы, в магнитном поле возникает несколько киральных уровней, число которых согласуется с величиной заряда. Рассчитаны вклады областей спектра вблизи узлов в диамагнитную восприимчивость CoSi и проанализированы их отличия от случая обычных вейлевских узлов.

# Optimization of synthesis and compacting modes of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ oxide composites with multilayer carbon nanotubes

<sup>1</sup>Romanenko A.I., <sup>1</sup>Chebanova G.E., <sup>1</sup>Drozhzhin M.V., <sup>1</sup>Katamanin I.N., <sup>1</sup>Lavrov A.N., <sup>2</sup>Kuznetsov V.L., <sup>2</sup>Moseenkov S.I., <sup>2</sup>Zavorin A.V., <sup>3</sup>Pai V.V., <sup>3</sup>Lukyanov Y.L., <sup>4</sup>Wang Hongchao, <sup>4</sup>Yao Jie, <sup>4</sup>Suc Wenbin

<sup>1</sup>*Nikolaev Institute of Chemistry, Siberian Branch of RAS.* <sup>2</sup>*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of RAS,* <sup>3</sup>*Laurentiev Institute of Hydrodynamics, Siberian Branch of RAS,* <sup>4</sup>*School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 25, China.*

## Оптимизация режимов синтеза и компактирования композитов оксида $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ с многослойными углеродными нанотрубками

<sup>1</sup>Романенко А.И., <sup>1</sup>Чебанова Г.Е., <sup>1</sup>Дрожжин М.В., <sup>1</sup>Катаманин И.Н., <sup>1</sup>Лавров А.Н., <sup>2</sup>Кузнецов В.Л., <sup>2</sup>Мосеенков С.И., <sup>2</sup>Заворин А.В., <sup>3</sup>Пай В.В., <sup>3</sup>Лукьянов Я.Л., <sup>4</sup>Wang Hongchao, <sup>4</sup>Yao Jie, <sup>4</sup>Suc Wenbin

<sup>1</sup>*ИИХ им. А.В. Николаева СО РАН,* <sup>2</sup>*ИК им. Г.К. Борескова СО РАН,* <sup>3</sup>*Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН,* <sup>4</sup>*School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, PR China*

*anatoly.roman@gmail.com*

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  синтезирован двумя методами - твердотельным синтезом и методом комплексных предшественников (методом Пекини). Используются различные методы компактирования исходного порошка в таблетки. Электроискровой метод (SPS), метод холодного прессования, метод компактирования взрывом, метод быстрого горячего прессования (RHP). Исходные образцы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  синтезированные методом Пекини, компактированные SPS методом и спеченные при  $600^\circ\text{C}$  имеют максимальные термоэлектрические характеристики, а термоэлектрическая добротность при комнатной температуре ( $ZT_{300\text{K}} \sim 0.1$ ) превышает литературные данные. На основе оксида  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  полученного методом Пекини синтезированы композиты с углеродными нанотрубками (CNTs) и компактированы SPS методом. Термообработка полученных композитов в вакууме при температурах вплоть до  $600^\circ\text{C}$  не приводит к деградации исходных компонент (как  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , так и CNTs). Добавление CNTs ведет к ухудшению всех термоэлектрических характеристик. Метод холодного прессования продемонстрировал наихудшие характеристики полученного материала. Мы использовали взрывной метод компактирования образцов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + y\% \text{CNTs}$  поскольку при взрывном сжатии характерное время нагрева  $t \sim 10^{-5}$  сек, температура  $T \sim 1100^\circ\text{C}$  и давление  $\sim 10$  ГПа. Чтобы избежать растрескивания образца, мы использовали примесь связующего AlN, которая приводит к укреплению границ зерен. В результате коэффициент мощности PF увеличился и достиг максимального значения  $\text{PF} = 0.54 \text{ mW}/(\text{K}^2 \cdot \text{m})$  при комнатной температуре для данного класса соединений. Увеличение концентрации нанотрубок в композитах на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  синтезированных твердотельным методом и компактированных RHP методом ведет к увеличению добротности  $ZT_{300\text{K}}$  от 0.006 до 0.048 в образцах  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + 5\% \text{CNTs}$ . Этот результат превышает все известные литературные данные и уступает только результатам, полученным нами для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  синтезированных методом Пекини и компактированных SPS методом и взрывным сжатием.

# Study of the surface of nanocomposite thermoelectrics based on bismuth and antimony chalcogenides by scanning tunneling spectroscopy and atomic force microscopy

Samunin A.Yu., Lukyanova L.N., Shabaldin A.A., Makarenko I.V., Usov O.A., Petrov V.N.

*Ioffe Institute*

## Исследование поверхности в нанокompозитных термоэлектриках на основе халькогенидов висмута и сурьмы методами сканирующей туннельной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии

Самунин А.Ю., Лукьянова Л.Н., Шабалдин А.А., Макаренко И.В., Усов О.А., Петров В.Н.

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук*

*a.u.samunin@gmail.com*

В нанокompозитных твердых растворах  $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$  с микровключениями  $\text{SiO}_2$  и в поликристаллических образцах  $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ , полученных горячим прессованием, исследована морфология поверхности, полуконтактным методом атомно-силовой микроскопии. Оптимизация количества и размеров зерен в наноструктурированной матрице и микровключениях, и связанные с этими параметрами особенности механизма рассеяния носителей заряда и фононов, обеспечивают повышение термоэлектрической эффективности. Наноструктурированная матрица в основном состоит из зерен с малыми площадями до  $7\text{nm}^2$ , которые составляют до 40%, и 50% зерен с площадями до  $50\text{nm}^2$ . Микровключения  $\text{SiO}_2$  представлены в нанокompозите в виде зерен площадью от 40 до  $100\mu\text{m}^2$  с содержанием зерен от 1.75 до 3% на различных фрагментах поверхности, что согласуется с составом исследованных нанокompозитов. Средняя высота зерен составляет 460-720 nm в нанокompозите и 370-550 nm в поликристаллическом образце. Поверхностные состояния фермионов Дирака были исследованы методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Из анализа локальной дифференциальной туннельной проводимости, пропорциональной электронной плотности состояний, была определена энергия и флуктуации точки Дирака  $E_D$ , которая находится вблизи потолка валентной зоны. Показано, что энергия  $E_D$ , поверхностная концентрация фермионов  $n_s$  и энергии поверхностных уровней, образованных дефектами, в нанокompозитах ниже, чем в поликристаллических образцах. Ширина запрещенной зоны  $E_g$ , определенная из положений краев валентной зоны  $E_v$  и зоны проводимости  $E_c$ , возрастает в прессованных поликристаллических образцах по сравнению с монокристаллами, что приводит к сдвигу начала собственной проводимости к более высоким температурам.

## Effect of thermal cycling on electronic and thermal transport of GeTe-PbTe alloys

<sup>1</sup>Shabaldin A.A., <sup>1</sup> Konstantinov P.P., <sup>1</sup> Levin A.A., <sup>1</sup>Novikov S.V., <sup>1</sup>Burkov A.T.

<sup>1</sup>*Ioffe Institute, Saint Petersburg 194021, Russia*

## Влияние термического циклирования на электронный и тепловой транспорт сплавов GeTe-PbTe

<sup>1</sup>Шабалдин А.А., <sup>1</sup>Константинов П.П., <sup>1</sup>Левин А.А., <sup>1</sup>Новиков С.В., <sup>1</sup>Бурков А.Т.

<sup>1</sup>*ФТИ имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург 194021, Россия*

*berrior@rambler.ru*

PbTe, GeTe и их сплавы в настоящее время являются наиболее эффективными среднетемпературными термоэлектриками. Было показано, что термоэлектрическая эффективность разбавленных сплавов GeTe с PbTe может быть значительно улучшена по сравнению с легированным GeTe. Предполагается, что одна из причин этого усиления связана с формированием двухфазного композита, так как полная растворимость в квазибинарной системе GeTe-PbTe существует только при температурах выше 870 К. Поэтому при рабочей температуре ряда сплавов на основе GeTe они распадаются на двухфазный композит GeTe и фазы, богатые PbTe. Нами исследовалось влияние распада твердых растворов GeTe-PbTe при термообработке на их термоэлектрические свойства. Исследованы термоэлектрические свойства сплавов  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Pb}_x\text{Bi}_y\text{Te}$  ( $x < 0.1$ ;  $y < 0.06$ ) с поликристаллическими образцами в интервале температур 80–850 К. Показано, что микроструктура и термоэлектрические свойства сплавов зависят от термической истории образцов. Это дает дополнительный технологический параметр для настройки свойств сплавов и достижения максимальных термоэлектрических характеристик. Максимальная термоэлектрическая эффективность, достигнутая в этом исследовании, составляет  $ZT = 1.5$  при  $T = 750$  К.

## Ab initio calculations of phonon spectra and thermal conductivity in solid solutions based on cobalt monosilicide

<sup>1</sup>Sharnas M., <sup>2</sup>Pshenay-Severin D., <sup>2</sup>Burkov A.

<sup>1</sup>*Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University (SPbPU)*, <sup>2</sup>*Ioffe institute*

## Ab initio расчеты фононных спектров и теплопроводности в твердых растворах на основе монсолицида кобальта

<sup>1</sup>Шарнас М.Р., <sup>2</sup>Пшенай-Северин Д.А., <sup>2</sup>Бурков А.Т.

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ)*, <sup>2</sup>*ФТИ им. А.Ф. Иоффе*

*makssarnas@gmail.com*

В настоящей работе исследуется моносилицид кобальта и его твердые растворы. Данные материалы являются перспективными термоэлектриками, т. к. обладают высоким термоэлектрическим фактором мощности и механической прочностью. Для повышения их термоэлектрической эффективности требуется снизить теплопроводность решетки данных материалов, используя зарекомендовавший себя метод твердых растворов. Данная работа посвящена теоретическому исследованию такой возможности. С помощью первопринципных расчетов получены фононные спектры, полная и проекционная плотности фононных состояний RhSi, RhSn. Проведены расчеты температурной зависимости теплопроводности этих кристаллов, а также твердых растворов на основе CoSi с замещением Co на Rh, а Si на Sn. Результаты расчетов показали, что теплопроводность решетки при комнатной температуре в RhSi составила 4.9 Вт/(м·К), а в RhSn 2.5 Вт/(м·К), что значительно ниже чем в чистом CoSi (10.8 Вт/(м·К)). В твердых растворах CoSi-RhSi теплопроводность за счет рассеяния на атомах замещения может быть снижена более чем в 3 раза по сравнению с чистым CoSi, а в твердых растворах RhSi-RhSn – более чем в 3 раза по сравнению с чистым кристаллом RhSi.

Результаты работы были получены с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного центра Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого ([www.spbstu.ru](http://www.spbstu.ru)).



# Synthesis and Thermoelectric Properties of p-Type Double-Filled $\text{Ce}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ Skutterudites

<sup>1</sup>Shcherbakova K.A., <sup>1</sup>Chernyshova E.V., <sup>1</sup>Argunov E.V., <sup>2</sup>Novitskii A.P., <sup>1</sup>Khovaylo V.V.

<sup>1</sup>National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia, <sup>2</sup>National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan

## Синтез и термоэлектрические свойства скуттерудита р-типа состава $\text{Ce}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$

<sup>1</sup>Щербакова К.А., <sup>1</sup>Чернышова Е.В., <sup>1</sup>Аргунов Е.В., <sup>2</sup>Новицкий А.П., <sup>1</sup>Ховайло В.В.

<sup>1</sup>Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия, <sup>2</sup>Национальный институт материаловедения, Цукубе, Япония

*m1804497@edu.misis.ru*

В настоящее время скуттерудиты одни из наиболее многообещающих термоэлектрических (ТЭ) материалов в диапазоне температур от 500 до 900 К. В рамках концепции класса соединений «фононное стекло – электронный кристалл», особенностью скуттерудитов является возможность независимой оптимизации электрофизических и теплофизических параметров ТЭ добротности  $zT$ . Скуттерудиты традиционно получают методом твердофазного синтеза (ТФС)-отжига, что включает в себя плавление прекурсоров при высоких температурах в кварцевых ампулах с последующим длительным отжигом для обеспечения однородности. Значительные усилия были направлены на изучение новых эффективных способов получения материалов с использованием альтернативных методов, при которых будет сокращено потребление энергии для синтеза и время реакции. В данной работе представлена быстрая процедура синтеза двухзаполненных скуттерудитов р-типа химического состава  $\text{Ce}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ , включающая механохимический синтез (МС) с последующим искровым плазменным спеканием (ИПС). При МС быстрые столкновения между шарами и порошкообразными элементами уменьшают размер частиц реагентов до тех пор, пока не будут созданы активные центры, облегчающие процесс диффузии и инициирующие реакцию. Эмпирическим путем определены оптимальные параметры МС: скорость, время, соотношение масс образца и размольных тел. Аналогично подобраны параметры для ИПС. Предполагается, что для уменьшения содержания вторичных фаз  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{Sb}$  в объемном образце, неизбежно образующихся из-за нестабильности соединения  $\text{FeSb}_3$ , требуется протекание реакций как на стадии помола, так и на стадии спекания порошка. Значения ТЭ параметров образцов в настоящей работе сопоставимы с литературными данными для скуттерудитов близкого состава [1, 2], синтезированных методом ТФС-отжига. Однако применяемый метод синтеза значительно сокращает время получения относительно традиционного и может использоваться в промышленности. Детальные результаты работы будут представлены в докладе. Работа выполнена при поддержке программы Приоритет-2030 НИТУ «МИСиС» (грант № К2-2022-022).

### Литература:

1. G.-S. Joo et al. J. Electron. Mater. 45, 3 (2016)
2. R. Liu et al. J. Mater. Res. 26, 15 (2011)

## Electronic structure, thermoelectric and optical properties of $Mn_2MeAl$ Heusler alloys (Me=Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni)

<sup>1</sup>Shreder E.I., <sup>1,2</sup>Filanovich A.N., <sup>1,2</sup>Chernov E.D., <sup>1,2</sup>Lukoyanov A.V., <sup>1,2</sup>Marchenkov V.V.

<sup>1</sup>*Institute of Metal Physics UB RAS*, <sup>2</sup> *Ural Federal University*

## Электронная структура, термоэлектрические и оптические свойства сплавов Гейслера $Mn_2MeAl$ (Me=Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni)

<sup>1</sup>Шредер Е.И., <sup>1,2</sup>Филанович А.Н., <sup>1,2</sup>Чернов Е. Д., <sup>1,2</sup>Лукоянов А.В., <sup>1,2</sup>Марченков В.В.

<sup>1</sup>*Институт физики металлов УрО РАН*, <sup>2</sup> *Уральский федеральный университет*

*shreder@imp.uran.ru*

Актуальной проблемой является поиск материалов, эффективных для использования в твердотельных устройствах для выработки электроэнергии, для систем утилизации тепла. Недавние теоретические исследования раскрывают потенциал некоторых сплавов Гейслера  $X_2MeZ$  (X и Me – переходные элементы, Z – элемент III–V подгруппы) в качестве новых термоэлектрических материалов. Мы представляем результаты комплексного теоретико-экспериментального исследования электронной структуры, термоэлектрических, электрических и оптических свойств сплавов Гейслера  $Mn_2MeAl$  (Me= Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni). Из рентгенографических данных получена информация о структурном состоянии сплавов. Показано, что сплавы  $Mn_2VAl$  и  $Mn_3Al$  однофазные, кристаллизуются в B2 и бета-Mn структуре, соответственно. Сплавы  $Mn_2MeAl$  (Me=Ti, Cr, Co, Ni) кристаллизуются в двухфазном состоянии. Как следствие, расчеты электронной структуры и температурной зависимости коэффициента Зеебека  $S(T)$  выполнены с учетом реальной кристаллической структуры для каждой из фаз. Зонные расчеты выполнены в программном пакете VASP с псевдопотенциалом на основе метода PAW и обменно-корреляционным функционалом в форме GGA PBE. На основе зонных расчетов выполнены расчеты температурной зависимости коэффициента Зеебека  $S(T)$  в пакете программ Boltztrap2, позволяющем численно решать линеаризованное транспортное уравнение Больцмана (BTE) [1, 2]. Расчеты для интервала температур 100-800 К показали как положительные, так и отрицательные значения и наличие максимума на кривых  $S(T)$ . Так для однофазного  $Mn_2VAl$  – полуметаллического ферромагнетика, расчетные значения коэффициента Зеебека находятся в хорошем согласии с экспериментом при комнатной температуре. В случае двухфазных сплавов согласие с экспериментом наблюдается для одной из фаз. Электросопротивление имеет металлический характер для  $Mn_2VAl$  и  $Mn_2NiAl$ . Остальные сплавы имеют слабый отрицательный ТКС и высокие значения остаточного электросопротивления. По значениям электросопротивления и коэффициента Зеебека при комнатной температуре сделаны оценки термоэлектрической добротности. Обнаружено аномальное поведение оптических свойств сплавов в ИК области спектра – отсутствие вклада от внутризонного поглощения и наличие интенсивного межзонного поглощения. Полученная картина зонного спектра позволяет дать качественное объяснение особенностей температурной зависимости электросопротивления и дисперсии диэлектрической проницаемости. Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-20109 <https://rscf.ru/project/22-22-20109/>, ИФМ УрО РАН).

# Physical and technological basis for the creation of thermoelectric systems for precise temperature control

<sup>1</sup>Shtern Yu.I., <sup>1</sup>Shtern M.Yu., <sup>1</sup>Rogachev M.S.

<sup>1</sup>*National Research University of Electronic Technology*

## Физико-технологические основы создания термоэлектрических систем для прецизионного регулирования температуры

<sup>1</sup>Штерн Ю.И., <sup>1</sup>Штерн М.Ю., <sup>1</sup>Рогачев М.С.

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»*

*hptt@miec.ru*

Развитие науки и техники требует прецизионных методов и средств регулирования температуры. Для этой цели в области температур от 150 до 450 К термоэлектрические системы (ТЭС), функционирующие на эффекте Пельтье, находятся вне конкуренции. Проведены комплексные исследования и моделирование физических параметров термоэлектрических материалов (ТЭМ), устройств и приборов, образующих ТЭС, и на основе полученных результатов разработаны физико-технологические основы создания ТЭС, обеспечивающие повышение функциональных и эксплуатационных характеристик, а также расширение области применения ТЭС. Создано метрологическое обеспечение, позволяющее проводить исследования и контролировать параметры ТЭМ и устройств на всех стадиях разработки и производства ТЭС. Проведены комплексные исследования тепло- и электрофизических параметров ТЭМ, установлено влияния различных способов их получения на термоэлектрическую эффективность, определены механизмы электро- и теплопереноса в ТЭМ. Проведено термодинамическое моделирование и предложены способы расчета термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) анизотропных кристаллов. Также проведены исследования температурных зависимостей ТКЛР ТЭМ. Разработана технология термоэлектрических модулей на металл-диэлектрических (МД) коммутационных матрицах. Обоснован выбор металла (АМг; АМц) для матриц, определена кинетика роста пористых анодных оксидных пленок. Обоснованы способы и определены режимы получения металлических контактов на МД подложках. Разработана технология получения омических контактов к ТЭМ, обладающих низким удельным сопротивлением, не превышающим  $10^{-9}$  Ом·м<sup>2</sup>, и высокой адгезионной прочностью до 19 МПа. Разработан способ герметизации термоэлектрических модулей, в результате повышена их надежность и механическая прочность. Проведено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование влияния параметров электрического питания на эффективность ТЭС. Определены критерии проектирования и изготовлен ряд источников питания для ТЭС различной мощности. Решен комплекс задач, связанных с созданием высокоточных электронных средств измерения температуры, реализация которых позволила создать ряд высокоточных электронных термометров. Разработаны математические модели, программное обеспечение и изготовлены микропроцессорные блоки для интеллектуальных систем управления термическим оборудованием. Полученные результаты использованы для изготовления ряда ТЭС для прецизионного регулирования и стабилизации температуры.

## Структура и термоэлектрические свойства $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> легированного кобальтом

<sup>1</sup>Соломкин Ф.Ю., <sup>1</sup>Шаренкова Н.В., <sup>1</sup>Исаченко Г.Н., <sup>1</sup>Самунин А.Ю., <sup>1</sup>Шабалдин А.А., <sup>1</sup>Кулик И.А.

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН

*f.solomkin@mail.ioffe.ru*

В работе исследована возможность замещения железа на кобальт в дисилициде железа. Показано, что в широкой области составов, попытка замещения железа на кобальт приводит к образованию силицидов кобальта. Обнаружено, что в области состава Fe<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>Si<sub>2</sub> могут быть получены материалы n-типа проводимости с высоким фактором мощности ( $S=-100\mu\text{V}/\text{K}$ ,  $\sigma=1000\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). На примере состава Fe<sub>0.985</sub>Co<sub>0.015</sub>Si<sub>2</sub> экспериментально показано, что при направленной кристаллизации и последующем отжиге образцов образуется регулярная микроструктура, в которой наблюдается анизотропия термоэлектрических свойств вдоль (||) и поперек ( $\perp$ ) оси кристаллизации образца. В области низких концентраций кобальта, при переходе к чистому  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> наблюдается резкое изменение знака и величины термоэдс.

## Development of segmented thermoelectric modules based on bismuth and antimony tellurides

Sidorenko N.A., Sorokin A.I., Skipidarov S.Y., Dashevskiy Z.M.

*RUSTEC LLC*

## Разработка сегментированных термоэлектрических модулей на основе теллуридов висмута и сурьмы

Сидоренко Н.А., Сорокин А.И., Скипидаров С.Я., Дашевский З.М.

*"ООО Рустек, Москва, 109383 Россия"*

*almaz\_gx@mail.ru*

Одним из способов повышения эффективности модулей термоэлектрических генераторов (ТЭ) является использование сегментированных ТЭ ветвей, составленных из материалов с максимальной эффективностью для различных интервалов рабочих температур модуля. При создании сегментированных ветвей предлагается использовать соединение отдельных частей за счет спекания ультрадисперсного порошка серебра. Порошок наносится на металлизированную (NiSn+Ni+Au) поверхность шайб ТЭ материалов. Формируется структура шайбы типа сэндвича, из которой затем вырезаются ветви ТЭ модуля. В докладе представлена экспериментальная технология изготовления сегментированных ветвей. Полученная граница раздела между соседними сегментами демонстрирует высокую плотность (около 80% объемного серебра), хорошую электрическую и теплопроводность (около 50% объемного серебра). Значения предела прочности при растяжении сегментированных ветвей составляют:  $20 \pm 8$  МПа для р-типа и  $28 \pm 10$  МПа для n-типа. Эффективность и циклическая надежность образцов генераторных модулей с сегментированными ТЭ ветвями были исследованы. Изученные образцы демонстрируют 10-12% увеличение КПД генерации и более высокую циклическую надежность.

# Investigation of electrical resistance and thermal emf of a single crystal of samarium monoselenide under temperature cycling in the range of 320-800 K.

Stepanov N.N., Kamenskaya G.A., Novikov S.V.

*The Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences*

## Исследование электросопротивления и термоэдс монокристалла моноселенида самария при температурном циклировании в интервале 320-800 К

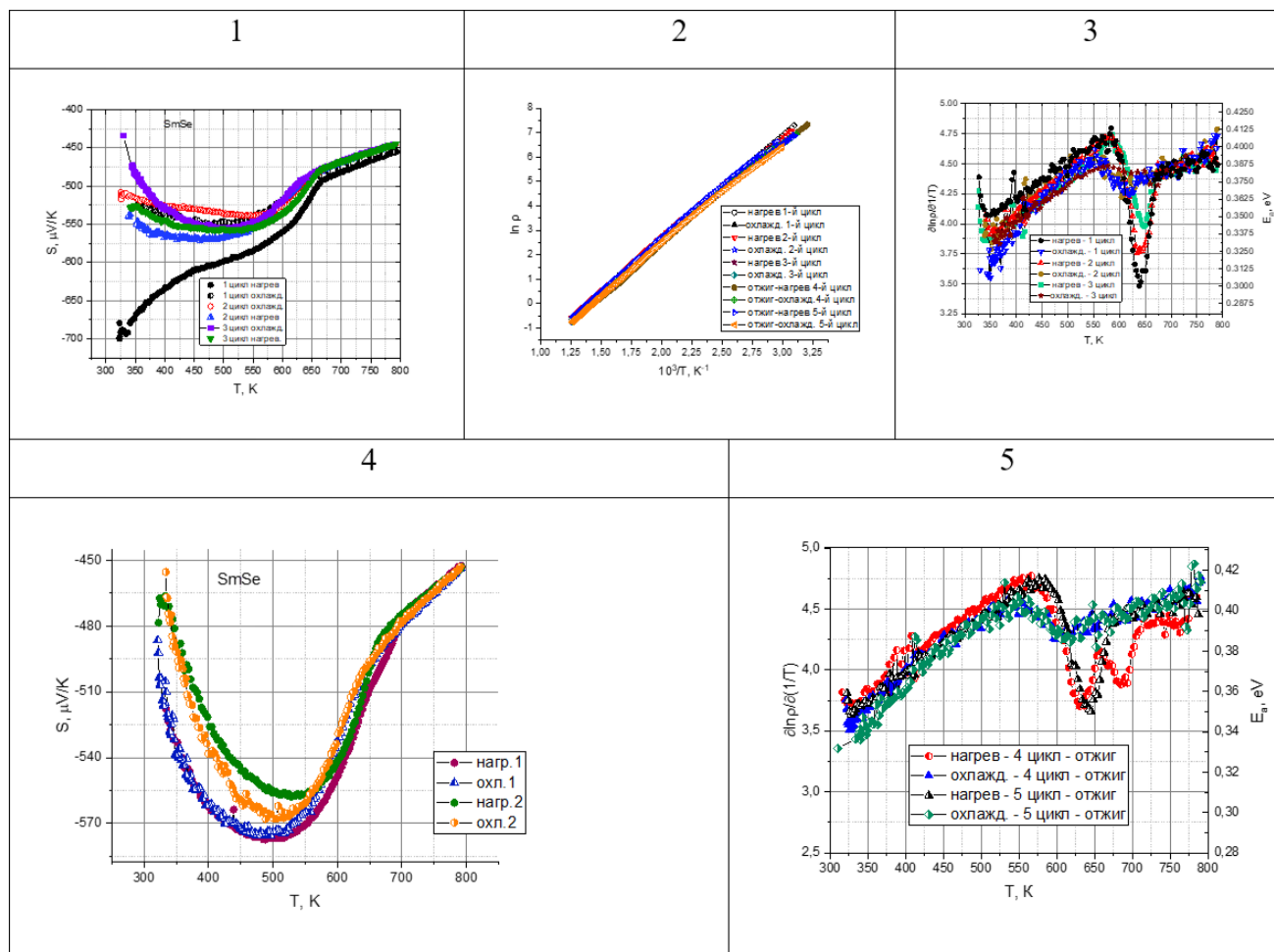
Степанов Н.Н., Каменская Г.А., Новиков С.В.

*ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН*

stnick@mail.ioffe.ru

Моноселенид самария (SmSe) - полупроводниковый материал, обладающий высокими коэффициентом пьезосопротивления и термоэдс в широкой термобарической области [1-3].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований по изучению поведения удельного электросопротивления  $\rho$  и термоэдс  $S$  монокристалла SmSe в интервале температур 320-800 К.



Монокристаллы SmSe стехиометрического состава приготавливались по методике [4]. Образец для исследований размерами  $\approx 12 \times 5 \times 2$  mm выкалывался из синтезированного слитка. Параметр кристаллической решетки SmSe  $a_{SmSe} = 6.196 \text{ \AA}$  при температуре  $T = 300 \text{ K}$  и атмосферном давлении  $P = 0.1 \text{ МПа}$ . Удельное электросопротивление и термоэдс SmSe составляли при указанных условиях, соответственно,  $\rho = 1500 \Omega \text{ см}$  и  $S = -700 \mu \text{V/K}$ .

Исследование температурных зависимостей  $\rho$  и термоэдс  $S$  SmSe в области от 320 К до 800 К проводилось на установке [5]. В процессе исследований было выполнено пять измерений  $\rho$  и  $S$  в режиме температурного

циклирования («нагрев-охлаждение»). После трех термоциклов образец отжигался при  $T=673$  К в течение 6 часов в откачанной до  $10^{-7}$  МПа и запаянной кварцевой ампуле, и далее на нем дважды были проведены температурные измерения  $\rho$  и  $S$ . Графики  $\ln[\rho(10^3/T)]$ ,  $S(T)$  и расчетные зависимости локальной энергии активации  $E_a(T)$  SmSe представлены на рис.1-5.

Установлено, что после первого нагрева существенно меняется поведение  $S(T)$  SmSe при  $T < 500$  К (см. рис.1), что можно объяснить появлением вакансий Se в образце. В интервале 600-700 К на зависимостях  $\ln[\rho(10^3/T)]$ ,  $S(T)$ ,  $E_a(T)$  обнаруживаются аномалии и гистерезисы в термоциклах. На графиках  $E_a(T)$  они отчетливо наблюдаются в виде резких минимумов. После отжига образца на зависимость  $E_a(T)$  появляется второй минимум, но в последующем термоцикле он не наблюдается.

Анализ полученных экспериментальных и теоретических данных позволяет сделать вывод о наличии в SmSe сложного спектра экситонных состояний [3], который претерпевает распад при высоких температурах и восстанавливается при охлаждении образца. Преобразования спектра носителей заряда в запрещенной зоне SmSe под действием температурных факторов проявляются в поведении его кинетических коэффициентов  $\rho(T)$  и  $S(T)$ .

#### Литература:

1. Смирнов И.А., Оскотский В.С./ УФН. 1978. Т.124. N.2. С.241–279.
2. Гребинский С.Г., Каминский В.В., Степанов Н.Н., Смирнов И.А., Голубков А.В. /ФТТ. 1983. Т.25. В.1. С.151-156.
3. Циок О.Б., Хвостанцев Л.Г., Смирнов И.А., Голубков А.В./ЖЭТФ. 2005. Т.127. В.4. С.850-859.
4. Голубков А. В., Сергеева В. М. В сб.: Физика и химия редкоземельных полупроводников (Химия и технология), с. 28. Препринт, АН СССР, Свердловск, 1977.
5. Бурков А.Т., Федотова А.И., Касьянов А.А., Пантелеев Р.И., Накама Т. /Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Том 15. № 2. С. 173–195.
6. Кикоин К.А. /ЖЭТФ. 1983. Т.85. N3. С.1000-1016.

# Observation of the convergence of plasmon energy and interband transition in a $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ crystal

Stepanov N.P.

*Trans-Baikal State University*

## Наблюдение сближения энергии плазмона и межзонного перехода в кристалле $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$

Степанов Н.П.

*Забайкальский государственный университет*

*np-stepanov@mail.ru*

В настоящее время кристаллы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  интенсивно исследуются, причем изучаются их объемные свойства, влияющие на их термоэлектрическую эффективность, изготовленные из них пленки и наноматериалы. Представляют интерес их свойства и как топологических изоляторов. Все это предопределяет значимость исследования элементарных возбуждений электронной системы и их взаимодействий, которые могут оказывать влияние на физические свойства этих материалов. В частности, в работе [1] обсуждаются особенности в поведении температурной зависимости магнитной восприимчивости кристалла  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ , и высказано предположение о том, что они обусловлены сближением энергий плазмона  $E_p$  и зазора  $\Delta E$ , отделяющего уровень химического потенциала от подзоны тяжелых дырок. С целью проверки данного предположения были исследованы спектры плазменного отражения кристалла  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ , полученные на инфракрасном Фурье-спектрометре IFS-113V (Bruker) при фиксированных температурах. Методика и техника эксперимента описаны в работах, ссылки на которые имеются в [1]. Результаты исследования представлены на рис.1, из которого видно, что при уменьшении температуры плазменный минимум смещается в область высоких энергий, а плазменный край деформируется. Это приводит к расщеплению пика функции энергетических потерь  $-Im\epsilon^{-1}$ , характеризующей скорость диссипации энергии электромагнитной волны в кристалле. Зависимости  $-Im\epsilon^{-1}$  рассчитывались при помощи дисперсионных соотношений Крамерса-Кронига из спектров  $R(\nu)$ . Данные, представленные на рисунках, свидетельствуют о том, что наблюдается сближение резонансной частоты плазмона с резонансной частотой другого процесса, также участвующем в диссипации энергии электромагнитной волны падающего излучения. Величина энергии, соответствующая этой частоте, близка к энергии перехода электронов между подзонами в валентной зоне кристалла  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$  [1]. Этот переход является причиной аномального температурного поведения коэффициента Холла в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  [2].

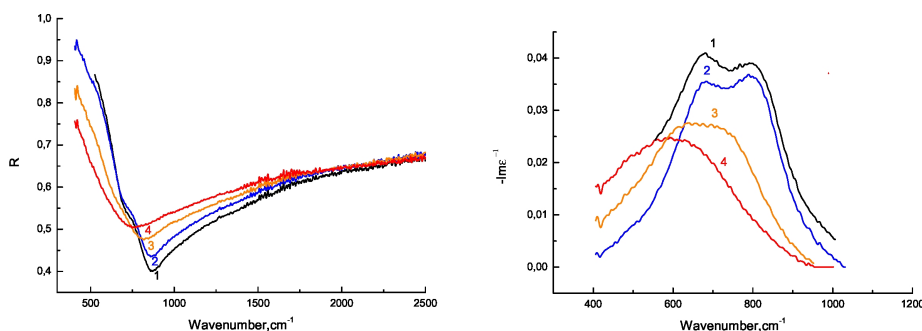


Рис. 1. Спектры коэффициента отражения  $R$  и функции энергетических потерь  $-Im\epsilon^{-1}$  кристалла  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ , полученные при различных температурах: 1 – 78 К, 2 – 101 К, 3 – 173 К, 4 – 292 К.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20055, <https://rscf.ru/project/22-22-20055/>, при финансовой поддержке правительства Забайкальского края.

### Литература:

1. Степанов Н.П., Иванов М.С. Физика и техника полупроводников, 56 (12), 1103 (2022).
2. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . (М., Наука, 1972).



# Magnetoactive impurities contained in natural pyrite $\text{FeS}_2$ and their effect on thermoelectric properties

Stepanov N.P., Grabko G.I.

*Trans-Baikal State University*

# Магнитоактивные примеси, содержащиеся в природном пирите $\text{FeS}_2$ , и их влияние на термоэлектрические свойства

Степанов Н.П., Грабко Г.И.

*Забайкальский государственный университет*

*np-stepanov@mail.ru*

Исследование свойств наиболее распространенного сульфида пирита  $\text{FeS}_2$ , представляет интерес для термоэлектрического материаловедения, поскольку коэффициент термоэдс образцов электронного и дырочного типа может достигать значений 600 мкВ/К [1]. Таким образом, существуют предпосылки для создания на его основе термоэлектрического элемента. Препятствием на этом пути является высокое сопротивление пирита электронного типа проводимости. Однако, наблюдается рост удельной электропроводности на один – два порядка при увеличении температуры в области примесной проводимости [1]. В связи с этим, уделяется повышенное внимание исследованию температурной зависимости удельного сопротивления пирита  $\text{FeS}_2$  n-типа проводимости в интервале 290-600 К. Методика и техника эксперимента описана в работе [2].

В ходе исследования было обнаружено увеличение удельного сопротивления при температурах перехода от примесной к собственной проводимости. При анализе результатов эксперимента было акцентировано внимание на том, что обычно в природном пирите имеются примеси, которые распределены неравномерно, что приводит к появлению напряжения на образце в процессе его равномерного нагревания [2]. С целью извлечения примеси было осуществлено дробление образцов природного пирита на частицы размером 200 – 500 мкм, после чего осуществлена магнитная сепарация в поле напряженностью 5 кЭ. В результате из природного пирита с электронным типом проводимости было извлечено примерно двенадцать весовых процентов магнитоактивного вещества. Таким веществом может являться пирротин  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ , который обладает свойствами ферромагнетика. Известно, что в пирротине, примерно в той же температурной области, в которой обнаружены особенности в поведении удельного сопротивления пирита, наблюдается быстрый рост намагниченности, обуславливающий его переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное, так называемое  $\gamma$ -превращение [3], сопровождающееся изменением удельного сопротивления. Таким образом, присутствие заметного количества пирротина способно увеличить удельное сопротивление образцов природного пирита в области температур, предшествующих наступлению собственной проводимости, и, тем самым, уменьшить значение термоэлектрической мощности. В связи с этим, концентрация пирротина должна контролироваться.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20055, <https://rscf.ru/project/22-22-20055/>, при финансовой поддержке правительства Забайкальского края.

## Литература:

1. Н.П. Степанов, С.А. Немов, И.В. Свешников, Г.И. Грабко, А.Н. Власов, А.В. Лесков, А.А. Калашников, Л.Э. Степанова, ФТП, 55 (9), 826-831 (2021).
2. Н.П. Степанов, Г.И. Грабко. Письма в ЖТФ, 48 (23), 28 (2022).
3. В.В. Онуфриенок ФТП, 23 (10), 3198 (1981).

# Thermoelectric properties of ultrathin films FeSi

<sup>1</sup>Subbotin E.Yu., <sup>1</sup>Chernev I.M., <sup>1</sup>Maslov A.M., <sup>1</sup>Goroshko D.L., <sup>2</sup>Argunov E.V.,  
<sup>2</sup>Khovailo V.V., <sup>1</sup>Galkin N.G.

<sup>1</sup>*Institute of Automation and Control Processes FEB RAS, 5 Radio St., Vladivostok 690041, Russia,*  
<sup>2</sup>*National University of Science and Technology "MISIS", 119049, Moscow, 4 Leninskiy pr., Russia*

# Термоэлектрические свойства ультратонких плёнок FeSi

<sup>1</sup>Субботин Е.Ю., <sup>1</sup>Чернев И.М., <sup>1</sup>Маслов А.М., <sup>1</sup>Горошко Д.Л., <sup>2</sup>Аргунов Е.В.,  
<sup>2</sup>Ховайло В.В., <sup>1</sup>Галкин Н.Г.

<sup>1</sup>*Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, ул. Радио, 5, г. Владивосток, 690041, Российская Федерация,*  
<sup>2</sup>*Московский институт стали и сплавов, Ленинский пр-т, 4, г. Москва, 119049, Российская Федерация*

*jons712@mail.ru*

В последние годы ведётся активный поиск новых эффективных термоэлектрических материалов. Отдельно стоит выделить сильнокоррелированные полупроводники, для которых зарегистрированы колоссальные значения термо-ЭДС [1]. Остановимся на многообещающем моносилциде железа (FeSi), чтобы изучить влияние размерного эффекта на явления переноса в ультратонких плёнках (УТП). В рамках исследования в условиях сверхвысокого вакуума была выращена эпитаксиальная УТП FeSi на подложке нелегированного Si(111)  $p \geq 1000 \Omega\text{-см}$  посредством осаждения 2 нм Fe при 30 °C с последующим отжигом при 350 °C в течение 1 минуты. Известно, что асимметрия плотности состояний около уровня Ферми приводит к высокому коэффициенту термо-ЭДС при 30К и скромным величинам в области от 90 до 300К с двойной инверсии знака термо-ЭДС [2]. Измерения показали, что в системе УТП FeSi/Si наблюдается иное поведение носителей заряда. В диапазоне 110-450К явления переноса обусловлены дырками с инверсией при увеличении температуры. Вычет вклада подложки устраняет смену знака носителей заряда, выявляя строго дырочную проводимость УТП FeSi. Максимальная величина коэффициента Зеебека 108  $\mu\text{В/К}$  при 235К для системы УТП FeSi/Si и 163  $\mu\text{В/К}$  при 253К для УТП FeSi, что превосходит показатели объёмных образцов и отличается от них по знаку. Снижение размерности FeSi также привело к изменению проводящих свойств. В объёмных системах наблюдается полупроводниковый спад удельного сопротивления вида  $1/T$  по мере увеличения температуры с изменением величины с  $10^7 \mu\Omega\text{-см}$  (2К) до  $400 \mu\Omega\text{-см}$  (300К). В УТП наблюдается Кондо-подобный эффект с волной зарядовой плотности при 230К. Величина удельного сопротивления меняется с  $600 \mu\Omega\text{-см}$  (2К) до  $300 \mu\Omega\text{-см}$  (300К). Можно видеть, что размерный фактор FeSi при формировании УТП принципиально меняет характер транспортных явлений. Фактор мощности такой плёнки составляет 8 мВт/(м·К<sup>2</sup>) при комнатной температуре, что делает такие структуры перспективными для разработки термоэлектрических генераторов пониженной размерности или тонкоплёночных термисторов.

## Литература:

1. Bontien A. et al. Colossal Seebeck coefficient in strongly correlated semiconductor FeSb<sub>2</sub> //Europhysics letters. – 2007. – Т. 80. – №. 1. – С. 17008.
2. Ou-Yang T. Y., Shu G. J., Fuh H. R. Thermoelectric performance and electronic properties of transition metal monosilicides //Europhysics Letters. – 2017. – Т. 120. – №. 1. – С. 17002.

## Transport properties of charge carriers in bismuth-antimony films under in-plane tensile deformation

<sup>1</sup>Суслов А. В., <sup>1</sup>Гергега В. А., <sup>2</sup>Родионов А. В., <sup>1</sup>Грабов В. М., <sup>1</sup>Комаров В. А.

<sup>1</sup>*Herzen University*, <sup>2</sup>*Bunin University*

## Транспортные свойства носителей заряда в пленках висмут-сурьма в условиях плоскостной деформации растяжения

<sup>1</sup>Суслов А. В., <sup>1</sup>Гергега В. А., <sup>2</sup>Родионов А. В., <sup>1</sup>Грабов В. М., <sup>1</sup>Комаров В. А.

<sup>1</sup>*РГПУ им. А. И. Герцена*, <sup>2</sup>*ЕГУ им. И. А. Бунина*

*a.v\_suslov@mail.ru*

In the work we continue studying of galvanomagnetic and electrical properties of bismuth based alloys thin films stretched by dome bending method. Dome bending of substrate allows to produce film deformation, that, in linear approximation, corresponds to deformation of strain in film-substrate plane. The primary advantage of the method is the ability to obtain data for the same film with different magnitude of deformation. That allows to eliminate the influence of different crystal structure of different films, especially if they deposit on different substrates. The method is useful to produce any magnitude of film (in region of the elastic deformation of substrate). According to our XRD analysis, magnitude of relative deformation of film area reaches 0.4% at room temperature with films on borosilicon glass substrates. The work presents data of resistivity, magnetoresistance and Hall coefficient of pure bismuth and bismuth-antimony alloys (up to 15 *at.%* of *Sb*) in thickness range of 100-1000 nm. In the scope of this study we focus on the films on borosilicon glass substrate of 150  $\mu\text{m}$  thick. Measurement was carried out at room temperature and 77 K in magnetic field up to 0.5 T. On the basis of experimental data, the concentration and mobility of charge carriers were calculated in two band approximation as the well as position of energy extrema. Obtained data shows that the most influence of strain on resistivity and Hall coefficient observed on the thicker films. Magnetoresistance weakly depends on the magnitude of the strain, which can be related to the stability of the crystal structure of deformed films. Changes in the Hall coefficient reflect changes of balance of the electrons and holes' mobility. According to our calculation, the concentration of charge carriers decreases with magnitude of strain and weakly depends on thickness of films down to 100 nm. The mobility of electrons is mostly unaffected by strain, but holes mobility decreases with strain, which is related to decreasing of Hall coefficient with increasing of strain magnitude. Some interesting changes of dependencies of concentration on strain magnitude occur on films thinner than 100 nm, that will be taken into focus of interest therefore. The research was supported by the Ministry of Education of the Russian Federation as part of a state task, project No. VRFY-2023-0005.

# Patterns of thermoelectrokinetic effect in colloidal solution of tannin when natural convection is suppressed

<sup>1</sup>Sidorov A.V., <sup>2</sup>Grabov V.M., <sup>1</sup>Zaitsev A.A., <sup>1</sup>Kuznetsov D.V., <sup>1</sup>Tinkov N.I.

<sup>1</sup>*Bunin Yelets State University*, <sup>2</sup>*Herzen State Pedagogical University*

## Закономерности термоэлектрокинетического эффекта в коллоидном растворе танина при подавлении естественной конвекции

<sup>1</sup>Сидоров А.В., <sup>2</sup>Грабов В.М., <sup>1</sup>Зайцев А.А., <sup>1</sup>Кузнецов Д.В., <sup>1</sup>Тиньков Н.И.

<sup>1</sup>*ЕГУ им. И.А. Бунина*, <sup>2</sup>*РГПУ им. А.И. Герцена*

*valex19941005@gmail.com*

Как было установлено ранее, новый термоэлектрокинетический эффект, заключающийся в формировании электрической разности потенциалов в электропроводящей среде при наличии скорости течения среды в условиях температурной неоднородности, помимо растворов сильных ионных электролитов также наблюдается в коллоидных растворах, обладающих высокими значениями термоэлектрической ЭДС [1]. В коллоидных растворах с низкими значениями термоэлектрической ЭДС заметной величины термоэлектрокинетической ЭДС обнаружено ранее не было [2]. Однако все эти эксперименты проводились в условиях, при которых при формировании температурной неоднородности в электропроводящей жидкости, текущей по U-образной трубке, на ее течение накладывались конвективные потоки, обусловленные естественной конвекцией. Эти конвективные потоки приводят к искажению поля скоростей, что может повлиять на измеряемую величину термоэлектрокинетической ЭДС. В связи с этим, проведение эксперимента при подавлении свободно конвективных потоков представляло особый интерес. Данные эксперименты были проведены с водными коллоидными растворами танина. Для подавления естественной конвекции в данном исследовании был использован альтернативный подход: если в предыдущих опытах градиент температуры совпадал по направлению с вектором гравитационного ускорения, то в описываемой модификации он был направлен противоположно. Это достигалось охлаждением нижней части U-образной трубки вместо ее нагрева, что позволяло предотвратить формирование конвективных потоков, обеспечивая более чистое и надежное измерение термоэлектрокинетической ЭДС. По результатам экспериментов было установлено, что в условиях подавленной конвекции наблюдается заметная по величине термоэлектрокинетическая ЭДС в коллоидных растворах танина, которая даже превышает аналогичное значение в растворах сильных ионных электролитов. Также были установлены зависимости исследуемой ЭДС от скорости течения, величины перепада температуры и средней температуры раствора. Полученные результаты свидетельствуют о том, что данный эффект при определенных условиях может играть значительную роль в кинетических явлениях с коллоидными растворами различной природы, поэтому его учет может быть необходим для понимания и управления данными процессами в различных научных и технических областях.

### Литература:

1. V. M. Grabov, A. A. Zaitsev, D. V. Kuznetsov and A.V. Sidorov. Technical Physics. 2018. 63 [10]. 1415-1419.
2. A. A. Zaitsev, V. M. Grabov, A. V. Sidorov and D. V. Kuznetsov. Technical Physics. 2022. 67 [7]. 893-896.

## Parametric modeling of film TEG with vertical structure of thermoelectric legs on the basis of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

<sup>1</sup>Terekhov D.Yu.,<sup>1</sup>Voloshchuk I.A.,<sup>1</sup>Sherchenkov A.A.

<sup>1</sup>*National Research University of Electronic Technology (MIET)*

## Параметрическое моделирование пленочного ТЭГ с вертикальной структурой термоэлектрических ветвей на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

<sup>1</sup>Терехов Д.Ю.,<sup>1</sup>Волощук И.А.,<sup>1</sup>Шерченков А.А.

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники» (МИЭТ)*

*gsm.ads@yandex.ru*

Термоэлектричество в последние годы является одним из наиболее активно развивающихся направлений в науке и технике. В последнее время активно разрабатываются малогабаритные термоэлектрические генераторы (ТЭГ), в которых для преобразования в электричество используются тепловые потоки низкой интенсивности. Такие источники питания необходимы в носимых, гибких, портативных и автономных устройствах. Наиболее перспективными для таких устройств являются ТЭГ с вертикальной структурой. Однако технология и конструкция таких ТЭГ не отработаны. В связи с этим в настоящей работе было проведено компьютерное моделирование пленочного ТЭГ с вертикальным расположением ветвей с целью выявления корреляционной зависимости тепловой поток-геометрические параметры-эффективность термоэлектрического преобразования. Результаты моделирования необходимы для оптимизации толщины ветвей n- и p-типа, зазора между ветвями и толщины и типа подложки для применения на различных тепловых источниках. Моделирование ТЭГ проводилось с использованием экспериментально полученных результатов для тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  p-типа и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  n-типа, сформированных методом магнетронного распыления поликристаллических мишеней. Температурные зависимости электропроводности и коэффициента термоЭДС измерялись в едином измерительном цикле на разработанном аппаратно-программном комплексе в диапазоне температуры от  $-5$  до  $110^\circ\text{C}$ . Были получены корреляционные зависимости вырабатываемой мощности от толщины подложки, толщины токоведущих ветвей и величины внешней нагрузки. Результаты моделирования показали, что несмотря на уменьшение перепада температуры на термоэлектрических ветвях с увеличением толщины токоведущих электродов, вырабатываемая мощность увеличивается. Максимальная величина генерируемой мощности достигается при толщине электрода  $10$  мкм, толщине диэлектрического слоя  $20$  мкм и внешней нагрузке  $0.5$  Ом и составляет для одной пары ветвей  $8.18 \cdot 10^{-9}$  Вт. Таким образом в ходе компьютерного моделирования были получены оптимальные геометрические параметры пленочного ТЭГ на основе материалов  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (p-тип) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (n-тип). Выявлены основные зависимости, которые позволят разработать оптимизированную с учетом полученных результатов конструкцию гибкого ТЭГ для применения с источниками тепла с различным тепловым сопротивлением, в том числе, с биологическими тканями.

# Thermoelectric properties of multi-walled carbon nanotubes modified with conducting polymers

<sup>1</sup>Tretiakov A.A.

<sup>1</sup>*Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University*

# Термоэлектрические свойства многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных проводящими полимерами

<sup>1</sup>Третьяков А.А.

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*

*Tretartem@gmail.com*

Электропроводящие полисопряженные полимеры, среди которых можно выделить полианилин (ПАНИ) и полипиррол (ППр), рассматриваются как перспективная замена традиционным неорганическим материалам в термоэлектрических генераторах (ТЭГ). Данные полимеры характеризуются рядом уникальных достоинств, среди которых: малый удельный вес, низкий коэффициент теплопроводности, легкость синтеза, а также малая стоимость и возможность создания гибких ТЭГ. Несмотря на представленные преимущества, проводящие полимеры не способны конкурировать с неорганическими термоэлектриками на равных из-за относительно невысокой проводимости и малого коэффициента Зеебка. Одним из способов существенно улучшить термоэлектрические свойства можно считать создание композитных материалов на основе органических и неорганических компонентов, при этом особый интерес вызвали композитные материалы на основе проводящих полимеров и углеродных нанотрубок (УНТ). В настоящей работе изучалось влияние температуры на термоэлектрические характеристики композитов на основе многослойных УНТ покрытых проводящими пленками ПАНИ или ППр, которые наносили на поверхности УНТ методом in-situ окислительной полимеризации соответствующих мономеров в присутствии УНТ, диспергированных в реакционной среде. Также были подготовлены образцы, состоящие из чистого ППр в форме нанотрубок. Электропроводность проводящих полимеров изменяли, обрабатывая образцы буферными растворами с различным значением pH. Полученную смесь высушивали и прессовали в форме таблеток для дальнейших исследований. Установлено, что в случае композитного материала УНТ с ПАНИ наибольшим коэффициентом мощности при комнатной температуре обладает образец с наилучшей проводимостью, обработанный буферным раствором с  $\text{pH} = 1$ . Изучено влияние допирующей кислоты на термоэлектрические свойства композита УНТ с ПАНИ. Эксперимент показал, что в случае органических кислот стабильность образца повышается, но значительно ухудшается проводимость и, как следствие, коэффициент мощности. Образцы композита УНТ с ППр и нанотрубки чистого ППр были исследованы на предмет влияния состава композитов на термоэлектрические свойства материала. Самым большим коэффициентом мощности характеризуется образец композита УНТ с ППр, с 10% содержанием полимера в составе. Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы FSEG-2023-0016). This work was supported by State assignment for basic research (project FSEG-2023-0016).

## Carbon fiber power factor

<sup>1</sup>Uryupin O.N., <sup>1</sup>Novikov S.V., <sup>2</sup>Ivanov D.K.

<sup>1</sup> *Ioffe Institute*, <sup>2</sup> *SPbSUITD*

## Фактор мощности углеродных волокон

<sup>1</sup>Урюпин О.Н., <sup>1</sup>Новиков С.В., <sup>2</sup>Иванов Д.К.

<sup>1</sup> *ФТИ им. А.Ф. Иоффе*, <sup>2</sup> *СПбГУПТД*

*o.uryupin@mail.ioffe.ru*

Углеродное волокно – дешевый, прочный и экологичный материал, который интересно использовать для создания термоэлектрических преобразователей. Используя технологию изменения знака коэффициента Зеебека на едином углеродном волокне можно создать большое количество термоэлементов не имеющих контактных соединений между собой. Проведено исследование температурных зависимостей коэффициента Зеебека и электрического сопротивления различных типов волокна. На них обнаружено значительное увеличение коэффициентов Зеебека при одновременном уменьшении электросопротивления. Рассчитаны факторы мощности на р и п типах углеродного волокна. Рассмотрены перспективы создания термоэлектрического генератора из углеродных волокон.

# Synthesis and thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}/\text{MoS}_2$ composites

<sup>1</sup>Vasil'ev A.E., <sup>2</sup>Ivanov O.N., <sup>2</sup>Yapryntsev M.N.

<sup>1</sup>*Innovation Center for Nanoscience and Technologies, A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA, 5/2 P. Sevak Str., Yerevan 0014, Armenia,* <sup>2</sup>*Belgorod State University, Russia.*

## Синтез и термоэлектрические свойства композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}/\text{MoS}_2$

<sup>1</sup>Васильев А.Е., <sup>2</sup>Иванов О.Н., <sup>2</sup>Япрынцеv М.Н.

<sup>1</sup>*Инновационный центр нанонауки и технологий, Институт химической физики имени А.Б. Налбандяна, ул. П. Севака, 5/2, Ереван 0014, Армения,* <sup>2</sup>*Белгородский государственный университет, Россия.*

*valex19941005@gmail.com*

Development of composites (nanocomposites) consisting of a thermoelectric matrix with inclusions of fillers possessing various properties, sizes, and dimensionality is one of the effective approaches for obtaining thermoelectric materials with enhanced thermoelectric efficiency. In such composites, the inclusions act as scattering centers for electrons, affecting the electrical conductivity ( $\sigma$ ) of the composite, as well as for phonons, influencing its thermal conductivity ( $\kappa$ ). In the present study, composites were prepared, comprising a matrix based on bismuth telluride and layered material  $\text{MoS}_2$  as the filler. The matrix and filler were synthesized using wet chemistry methods and the hydrothermal approach. Mechanical mixing of the matrix and filler was conducted in a planetary ball mill, and the composite powders were compacted into bulk material using spark plasma sintering. The characterization of the initial powders of the matrix and filler was performed using scanning electron microscopy (SEM) to determine particle shape, average particle size, and particle size distribution. The crystalline structure and phase composition of the bulk composite samples were investigated using X-ray diffraction (XRD) analysis. The surface morphology of the samples was studied using scanning electron microscopy (SEM) to determine grain shape, average grain size, grain size distribution, and elemental composition. The thermoelectric properties of the composites were measured in the temperature range of 300-550K. The variations of electrical resistivity, Seebeck coefficient, power factor, total thermal conductivity, and thermoelectric figure of merit of the samples were determined as a function of filler content.

This work was supported by Grant No. 23PostDoc-2F004 of the Science Committee of the Ministry of Education, Science, Culture, and Sport of the Republic of Armenia.



## Technology for fabrication a flexible thermoelectric generator by the screen printing of modified thermoelectric materials

<sup>1</sup>Voloshchuk I.A., <sup>1</sup>Terekhov D.Yu., <sup>1</sup>Shtern M.Yu., <sup>1</sup>Sherchenkov A.A.

<sup>1</sup>*National Research University of Electronic Technology (MIET)*

## Технология формирования гибкого термоэлектрического генератора методом трафаретной печати модифицированных термоэлектрических материалов

<sup>1</sup>Волощук И.А., <sup>1</sup>Терехов Д.Ю., <sup>1</sup>Штерн М.Ю., <sup>1</sup>Шерченков А.А.

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники» (МИЭТ)*

*voliriand@gmail.com*

Особый интерес для решения проблемы электропитания носимой электроники представляют гибкие термоэлектрические генераторы (ТЭГ), позволяющие преобразовывать в электричество разницу температур между живыми организмами и окружающей средой. Технология формирования гибких ТЭГ методом трафаретной печати отличается относительной простотой и дешевизной, не требует сложного или дорогостоящего оборудования и позволяет формировать ТЭГ произвольных размеров, что делает ее особенно привлекательной. Однако основным недостатком таких ветвей термоэлементов является низкая электропроводность. Одним из способов улучшения их электропроводности является использование проводящих добавок. Таким образом, в данной работе представлена методика формирования гибкого ТЭГ методом трафаретной печати с применением суспензий, модифицированных проводящими добавками. Термоэлектрические ветви n- и p-типа для прототипа гибкого ТЭГ были изготовлены из суспензий на основе порошков термоэлектрических материалов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$  и  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  соответственно. В качестве модифицирующей добавки использовался нанопорошок оксида меди, который добавлялся в суспензию в масс. %: 0.1; 0.5; 1 и 2%. В качестве связующего применяли водный щелочной раствор силиката натрия. Для формирования прототипа ТЭГ использовалась разработанная и изготовленная матрица из силикона на платиновой основе. Была отработана технология формирования модифицированных ветвей ТЭГ и технология формирования прототипа гибкого ТЭГ на их основе. Для формирования контактных слоев к получаемым ветвям термоэлементов использовался метод электрохимического осаждения. В качестве электродов использовались пленки Cu и Ni. Проведены исследования электрофизических, термоэлектрических и термических характеристик ветвей, а также комплексные исследования полученного прототипа. По результатам исследования была оценена плотность мощности разработанного прототипа гибкого ТЭГ, которая превышала значения плотности мощности для ТЭГ на основе немодифицированных суспензий на 650%. Результаты показали, что введение модифицирующей добавки, а именно нанопорошка оксида меди, в термоэлектрические материалы  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$  и  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  улучшает получаемые характеристики гибких ТЭГ, формируемых методом трафаретной печати. Таким образом, данная технология перспективна для изготовления ветвей термоэлементов гибких, носимых ТЭГ.

## Preparation and properties of a thermoelectric nanocomposite based on a SnSe matrix and a reduced graphene oxide filler

Rui Wang, Yaprntsev M.N., Ivanov O.N.

*Belgorod State University (Russia, Belgorod)*

## Получение и свойства термоэлектрического нанокompозита на основе матрицы из SnSe и наполнителя из восстановленного оксида графена

Ван Жуй, Япрынцеv М.Н., Иванов О.Н.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет (Россия, г. Белгород)*

*a834043600@outlook.com*

Термоэлектрические нанокompозиты состоят из матрицы на основе термоэлектрического материала, и включений наполнителя различной природы, размера, размерности, который случайным или упорядоченным образом расположены в матрице. Включения наполнителя действуют как эффективные центры рассеяния для электронов и фононов, влияя на электропроводность и теплопроводность материала матрицы, соответственно. Кроме того, явление фильтрации электронов по энергии может возникать на границах раздела матрица/наполнитель, которое сопровождается увеличением коэффициента Зеебека. Таким образом, основные термоэлектрические свойства термоэлектрических нанокompозитов могут быть оптимизированы с помощью корректного выбора материала наполнителя, а также формы и размера включений наполнителя. В настоящее время монокристаллы селенида олова SnSe, имеющие низкую решеточную теплопроводность, рассматриваются как перспективный среднетемпературный термоэлектрический материал (термоэлектрическая добротность  $ZT$  больше 1). Основным недостатком таких монокристаллов является их низкая механическая прочность, препятствующая получению полупроводниковых ветвей для термоэлектрических устройств. Получение нанокompозитов с поликристаллической матрицей на основе SnSe позволяет минимизировать этот недостаток. Целью настоящей работы явилось получение таких нанокompозитов с наполнителем из восстановленного оксида графена. Важно отметить, что включения наполнителя из восстановленного оксида графена являются, во-первых наноразмерными, а во-вторых, двумерными. В настоящей работе изучено влияние наполнителя на особенности нано- и микро-структуры, а также термоэлектрических свойств (удельное электрическое сопротивление, коэффициент Зеебека, полная теплопроводность с вкладами от решеточной теплопроводности и теплопроводности носителей заряда) образцов разрабатываемого нанокompозита с различным содержанием наполнителя. Образцы нанокompозита получали с помощью искрового плазменного спекания исходных порошков материала матрицы и наполнителя. Установлены и проанализированы физические механизмы влияния наполнителя на термоэлектрические свойства нанокompозита. Оптимизация свойств позволяет повысить термоэлектрическую добротность материала матрицы нанокompозита.

# Features of the microstructure and thermoelectric properties of the medium-entropy alloy $\text{BiSbTe}_{\frac{3}{2}}\text{Se}_{\frac{3}{2}}$ and the high-entropy alloy $(\text{Bi}_{\frac{2}{3}}\text{Sb}_{\frac{1}{3}})_2(\text{Te}_{\frac{2}{5}}\text{Se}_{\frac{2}{5}}\text{S}_{\frac{1}{5}})_3$

Yaprintseva E.N., Ivanov O.N., Yaprintsev M.N.

*Belgorod State National Research University*

## Особенности микроструктуры и термоэлектрических свойств среднеэнтропийного сплава $\text{BiSbTe}_{\frac{3}{2}}\text{Se}_{\frac{3}{2}}$ и высокоэнтропийного сплава $(\text{Bi}_{\frac{2}{3}}\text{Sb}_{\frac{1}{3}})_2(\text{Te}_{\frac{2}{5}}\text{Se}_{\frac{2}{5}}\text{S}_{\frac{1}{5}})_3$

Япрынцева Е.Н., Иванов О.Н., Япрынцев М.Н.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет*

*alifanova.4642@gmail.com*

Одним из современных и эффективных подходов термоэлектрического материаловедения, направленным на улучшение и оптимизацию свойств материалов, является разработка высоко- и среднеэнтропийных сплавов. Важной особенностью высоко- и среднеэнтропийных сплавов является их достаточно низкая теплопроводность, что может обеспечить достижение высокой термоэлектрической эффективности материала. В настоящей работе приведены результаты исследования особенностей микроструктуры и термоэлектрических свойств среднеэнтропийного сплава  $\text{BiSbTe}_{\frac{3}{2}}\text{Se}_{\frac{3}{2}}$  и высокоэнтропийного сплава  $(\text{Bi}_{\frac{2}{3}}\text{Sb}_{\frac{1}{3}})_2(\text{Te}_{\frac{2}{5}}\text{Se}_{\frac{2}{5}}\text{S}_{\frac{1}{5}})_3$ . Технологические схема приготовления разрабатываемых сплавов включала получение монокристаллического прекурсора с помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, механическое измельчение прекурсора, и спекание поликристаллических материалов с помощью метода искрового плазменного спекания. Основными методами исследований образцов являлись: (а) рентгенофазовый анализ (дифрактометр Rigaku SmartLab); (б) растровая электронная микроскопия (микроскоп Quanta 600F), включающая, в том числе, метод дифракции обратно рассеянных электронов (BSE) и метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS); (в) высокотемпературное (выше комнатной температуры) удельное электрическое сопротивление и коэффициент Зеебека образцов измеряли с помощью установки ZEM-3; (г) температурные зависимости полной теплопроводности снимали с помощью установки TC-1200H; (д) для изучения эффекта Холла, удельного электрического сопротивления и магнитосопротивления в области низких температур (ниже 100 К) применяли установку Mini Cryogen Free Measurements System. Поликристаллические образцы среднеэнтропийного и высокоэнтропийного сплавов текстурируются в процессе искрового плазменного спекания. Степень текстурирования образцов определяли с помощью фактора Лотгеринга. Вследствие текстурирования, термоэлектрические свойства образцов являются анизотропными. Особенности высокотемпературных термоэлектрических свойств связаны с наступлением собственной проводимости, которая сопровождается возникновением максимума (или излома) на температурной зависимости сопротивления, максимума на температурной зависимости коэффициента Зеебека и минимума на температурной зависимости теплопроводности. Эти особенности характерны для соединений на основе теллурида висмута. Особенности низкотемпературных свойств образцов сплавов типичны для топологических изоляторов.

## Effect of doping with rare earth elements on the microstructure, crystallographic texture, and thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

Yapryntsev M.N, Ivanov O.N.

*Belgorod National Research University*

## Влияние легирования редкоземельными элементами на микроструктуру, кристаллографическую текстуру и термоэлектрические свойства $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

Япрынцеv М.Н., Иванов О.Н.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, НИУ "БелГУ"*

*yaprintsev@bsu.edu.ru*

Текстурированные соединения  $\text{Bi}_{2-x}\text{R}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  ( $\text{R}=\text{Gd}; \text{Sm}; \text{Eu}; \text{Dy}$  и  $\text{Ho}$   $x=0; 0.005; 0.01; 0.02; 0.05$ ) получены методом сольвогетермального синтеза и последующего искрового плазменного спекания исходных порошков. Легирование редкоземельными элементами, независимо от типа легирующего элемента, приводит к нескольким взаимосвязанным эффектам. Первый из них – уменьшение размера частиц в исходных порошках с увеличением содержания легирующего элемента. Этот эффект объясняется увеличением ионной доли ковалентно полярных связей с  $\text{Bi}(\text{R})\text{-Te}$ , которое происходит при увеличении содержания  $\text{R}$  из-за разницы в электроотрицательности  $\text{Bi}$  и  $\text{R}$ . С увеличением содержания легирующих элементов уменьшается и размер зерен в объемных образцах, что обусловлено соответствующим изменением размера исходных частиц. Этот эффект также приводит к увеличению степени текстурирования (остроты кристаллографической текстуры) образцов при постепенном увеличении  $x$ . Влияние размера зерна и кристаллографической текстуры на удельное электрическое сопротивление и теплопроводность наблюдается в объемных образцах с различным содержанием легирующих элементов. С увеличением размера зерна удельное сопротивление увеличивается, а общая теплопроводность уменьшается. Эти особенности обусловлены рассеянием электронов на границах зерен и в совокупности определяют термоэлектрическую добротность полученных материалов.

# Effect of heat treatment on thermoelectric and mechanical properties of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ solid solution produced by extrusion

<sup>1,2</sup>Yuryev V. A., <sup>2</sup>Chuiko A. G., <sup>1,2</sup>Grebennikov A. A., <sup>1</sup>Kalinin Yu.E.

<sup>1</sup>Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia., <sup>2</sup>JSC "RIF"

## Влияние термической обработки на термоэлектрические и механические свойства твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ р-типа проводимости, полученного методом экструзии

<sup>1,2</sup>Юрьев В. А., <sup>2</sup>Чуйко А.Г., <sup>1,2</sup>Гребенников А.А., <sup>1</sup>Калинин Ю.Е.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО "Воронежский Государственный Технический Университет", Воронеж, Россия, <sup>2</sup>АО "РИФ"

*vlad.yriev@yandex.ru*

Использование высокопроизводительной технологии экструзии при правильно выбранных исходных составах и отработанных режимах позволяет получить достаточно текстурированные термоэлектрические материалы с низким сопротивлением зернограничных контактов и высокой степенью однородности. Термоэлектрическая эффективность такого материала выше, чем у горячепрессованного и не намного (2 - 8%) ниже направленно кристаллизованного. Механическая прочность экструдированных прутков в несколько раз выше прочности образцов полученных другими методами, что значительно увеличивает выход годного при резке материала на ветви. Термоэлектрический материал р-типа проводимости получали прямым сплавлением исходных компонентов (Bi, Te, Sb, Pb) в вакуумированной кварцевой ампуле в печи при температуре 750°C. Полученный слиток измельчали в шаровой мельнице, просеивали через сита с ячейкой (0.5-0.064)мм и брикетировали в цилиндрической пресс-форме. В процессе экструзии заготовку диаметром 40 мм нагревали до (380-400)°C и продавливали давлением 450 МПа через фильеру диаметром 15 мм со скоростью 0.05 мм/с. Из полученного слитка вырезали экспериментальные образцы и подвергали термическому отжигу при 300°C в течение 24 часов в вакууме. Далее проводили испытания на сжатие в ЦКП имени профессора Ю.М. Борисова. Проводимость, коэффициент Зеебека и теплопроводность измеряли на установках Netzsch SBA458 и Netzsch LFA467. Рентгенофазовый анализ подтвердил полное соответствие заданной стехиометрии  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  на образцах после процесса экструзии. Измерения термоэлектрических характеристик показали, что термическая обработка приводит к повышению термоэлектрической добротности, достигающей в максимуме при 29°C значения  $Z=3.5 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  вследствие повышения коэффициента Зеебека и снижения теплопроводности. Испытания на сжатие термообработанных образцов выявили появление площадки пластичности и небольшое снижению предела прочности с 25.8 кН до 22.5 кН. Установленные закономерности связываются с переориентацией кристаллических зерен в процессе пластической деформации при экструзии и их перераспределением при термообработке, что способствует более интенсивному рассеянию носителей заряда на границах зерен и снижению электрической проводимости.