



**XIX Межгосударственная конференция “Термоэлектрики и их применения”
(ISCTA 2025)**
25–28 августа 2025, Санкт-Петербург, Россия

**XIX Interstate Conference "Thermoelectrics and their Applications 2025"
(ISCTA 2025)**
25 – 28 August 2025, Saint Petersburg, Russia

ISCTA2025.RU



Оглавление

Моделирование фононного теплопереноса в термоэлектрических материалах.....	6
Экспресс-измерения эффективности многокаскадных термоэлектрических модулей	7
Влияние состава и температуры на коэффициент Холла и электропроводность кристаллов (Bi _{2-x} Sb _x)Te ₃ (0<x<2)	8
Моделирование электротранспортных свойств анизотропных кристаллов в магнитном поле с произвольной ориентацией	9
Влияние магнитного поля на термоэлектрические свойства композита Bi ₂ Te _{2.1} Se _{0.9} +0.33 вес% Co	10
Термоэлектрические свойства сплавов KSc(Si, Ge, Sn, Pb)	11
Технология формирования композитных низкотемпературных термоэлектрических материалов, модифицированных нанодисперсными частицами	12
Получение эффективных низкотемпературных термоэлектрических материалов.....	13
Пленки слоистых термоэлектриков (Bi _x Sb) ₂ Te ₃	14
Возможность увеличения термоэлектрической эффективности материалов на основе теллурида висмута.....	15
Features in thermoelectric properties of nonstoichiometric Te-deficient and Te-rich thermoelectric Bi _{2-x} Gd _x Te _{3±y} compounds	16
Использование метода шелкографии и 3д-печати для изготовления микро- и наноструктур.....	17
Контактные системы для термоэлементов, работающих в широком интервале температур, полученные химическим и электрохимическим осаждением металлов и их сплавов	19
Тонкопленочные контактные системы для термоэлементов с рабочими температурами до 1200 К	20
Термоэлектрические свойства теллурида сурьмы, легированного переходными металлами	21
Влияние быстрой закалки на термоэлектрические свойства Bi-Te-Se	22
Влияние условий синтеза на проводимость и электронные свойства тонких пленок ZnO	23
Сканирующая туннельная спектроскопия в термоэлектриках n-Bi ₂ Te _{3-y} Se _y	25
Optimized Design of Heterointerfaces Enhances the Stability of Thermoelectric Devices	26
Thermal Conductivity Regulation Mechanisms and Design Strategies for Mg ₃ (Sb,Bi) ₂ Thermoelectric Materials.....	27
Структура и особенности свойств кристаллов PbSb ₂ Te ₄ , выращенных методом Чохральского	28
Низкотемпературные термоэлектрические батареи радиально-кольцевой геометрии	30
Thermal Conductivity Regulation Mechanisms and Design Strategies for Mg ₃ (Sb,Bi) ₂ Thermoelectric Materials.....	Ошибка! Закладка не определена.
Characterization and Manipulation of Charge Carriers in Thermoelectric AgSbTe(Se) ₂	31

Using Crystal Graph Convolutional Networks to Optimize the Thermoelectric Effect in Double Heusler Alloys	32
Synthesis and Structure-Dependent Thermoelectric Properties of Nanostructured Bulk Composite Based on $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ with Reduced Graphene Oxide	33
Исследование термоэлектрических свойств Mg_2Si и Mg_2Sn с использованием Meta-GGA функционала плотности	34
Формирование металл-оксидного соединения $\text{Sb}-\text{Bi}-\text{Te}-\text{O}$ и исследование его свойств	35
Моделирование силицидного сегментированного термоэлектрического генератора	36
Синтез сверхпроводящего высокоэнтропийного соединения AgInSnPbBiTe_5	37
Легирование термоэлектрического твёрдого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в процессе синтеза методом электроимпульсного плазменного спекания.....	38
Термоэлектрические свойства четвертного сплава Гейслера FeMnVGe	39
Исследование устойчивости термоэлектрического модуля производства ООО «ТЕРМОИНТЕХ» в условиях термоциклирования	40
Термоэлектрические свойства наноструктурированного твердого раствора $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ легированного Bi	41
Значение аналитической просвечивающей электронной микроскопии в определении структуры и свойств материалов. Термоэлектрики	42
GeTe : многофункциональный “простой” материал	43
Метод расчета концентрации носителей заряда узкозонных термоэлектрических материалов на примере монокристаллов висмута	44
Аномальный термомагнитный эффект Нернста-Эттингсгаузена в тонких многослойных плёнках Co/Pt при комнатных температурах.....	46
Обеспечение единства измерений теплопроводности в Российской Федерации в диапазоне температур от 2 до 300 К	47
Термоэлектрические свойства сплавов Гейслера Ti_2VP и Ti_2VSb	48
Исследование устойчивости термоэлектрического модуля производства ООО «ТЕРМОИНТЕХ» в условиях термоциклирования	49
Селективное травление барьерных слоев в структуре термоэлемента.....	50
Термоэлектрические свойства композитов ZnO-ZnTe , полученных из расплава под давлением ..	51
Enhancement of Thermoelectric Properties of n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1.5$) produced from Asymmetric Colloidal Nanocrystals by optimizing selenium content.....	52
Сканирующая туннельная спектроскопия в термоэлектриках n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$	53
Термоэлектрические свойства и эффект переключения сопротивления в субмикронных пленках Bi_2Te_3	54

Морфология поверхности твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$, полученного спиннингованием расплава.....	55
Термоэлектрические свойства диодов на основе гетероструктуры $\text{Me/p-InAsSb/n-InAs}_{0.78}\text{Sb}_{0.22}$	56
Влияние наноразмерных добавок на свойства твердого раствора теллурида висмута и сурьмы.....	58
Исследование электронной структуры половинных сплавов Гейслера XScZ (X – щелочные и щелочноземельные элементы, Z – sp -элементы)	59
Оптимизация методики синтеза и исследование термоэлектрических свойств твердого раствора MgSb - MgBi n-типа, как перспективного среднетемпературного термоэлектрического материала	60
Синтез моносульфида самария для термовольтаического применения	61
Материалы твердых растворов на основе теллурида висмута с добавками графена.....	62
Влияние режимов прессования на термоэлектрические свойства спиннингованного $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.45}\text{Te}_{2.55}$	65
Моделирование свойств MgAgSb – перспективного термоэлектрического материала для использования в области температур 300-700 К.....	66
Термоэлектрический композиционный материал на основе $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с двумерными включениями дителлурида никеля с улучшенными термоэлектрическими характеристиками ...	67
Влияние вакансий германия на решеточные свойства GeTe	68
Термоэлектрические вихревые токи в конвективных потоках электропроводящих жидкостей...	69
Термодиффузия меди в дисилицид хрома	71
Термодиффузия кобальта в дисилицид железа	72
Исследование свойств защитных покрытий для средне- и высокотемпературных термоэлектрических материалов	73
Термоэлектрические свойства гибких магний-содержащих плёнок.....	74
Нанопроволоки со структурой типа «ядро-оболочка» на основе кремния и силицида магния как основа для микро-ТЭП	75
Причины пластичности термоэлектрических материалов на основе халькогенидов серебра	76
Исследование свойств слоев $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, предназначенных для тонкопленочных термоэлектрических генераторов	77
Влияние легирования на термоэлектрические свойства ZnO , полученного методом горения реакционных аэрозолей	78
Термоэлектрический модуль для охлаждения малых газовых потоков	79
Термоэлектрические свойства удвоенных полу-Гейслеровых сплавов MgXPd2Z2 ($\text{X}=\text{Zr/Hf}$, $\text{Y}=\text{Pd}$, $\text{Z}=\text{Bi/Sb}$)	80
Преобразование теплоты в электрическую энергию пленкой полупроводника с встроенным электрическим полем	81

Структурные и термоэлектрические свойства сплавов Гейслера $Fe_{2-x}VAl$, $Fe_2V_{1-y}Al$ и Fe_2VAl_{1-z}	82
Electronic structure and thermoelectric properties of $Fe_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}X$ ($X = Al, Ga$) Heusler alloys	83
Настройка механических свойств PbTe под действием внутренних дефектов	84
Влияние замещения Zn^{2+} на V^{3+} в решетке ZnO на электронную структуру и термоэлектрические свойства	85
Исследование термоэлектрических свойств моногерманида кобальта и материалов на его основе	86
Influence of the non-stoichiometric amount of antimony on thermoelectric properties of <i>p</i> -type $Ce_{0.9}Fe_{3.5}Co_{0.5}Sb_{12+x}$ skutterudite	87
Влияние параметров метода горения реакционных аэрозолей на термоэлектрическую эффективность $Ca_3Co_4O_9$	88
Влияние отжига на механические свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы	89
Features in low-temperature electrical resistivity due to topological insulator state forming in medium-entropy grained $BiSbTe_{1.5}Se_{1.5}$ alloy	91
Microstructural engineering via grain size tuning for enhanced thermoelectrics in Lanthanide-Doped Bismuth Telluride	92
Авторский указатель	93

Моделирование фононного теплопереноса в термоэлектрических материалах

Белавин А.И., Штерн Ю.И., Штерн М.Ю., Рогачев М.С., Шерченков А.А.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

tosha.belavin@gmail.com

Сдерживающим фактором широкого применения термоэлектрического способа преобразования энергии является низкая эффективность термоэлементов, определяемая качеством полупроводниковых материалов, из которых они изготавливаются. Одним из основных способов повышения термоэлектрической добротности полупроводниковых материалов является снижение их теплопроводности. Поскольку уменьшение электронной составляющей теплопереноса ограничено необходимостью сохранять высокую электропроводность, основное внимание уделяется снижению фононной теплопроводности. Для реализации этого процесса важно понимать механизмы распространения и рассеяния фононов. Это является основанием для управления структурой материала с целью создания многомасштабных источников рассеяния фононов, в том числе, с использованием нанотехнологий. Исследования в этом направлении выполнены для твердого раствора $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ с использованием методов классической молекулярной динамики и гармонической теории колебаний. Кроме того, проведено моделирование фононной проекционной плотности состояний и длины свободного пробега фононов в $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ на основе анализа автокорреляционной функции скоростей и групповых скоростей, полученных из гармонического приближения. Это позволило учесть ангармонические взаимодействия, играющие ключевую роль в формировании теплопроводности при температурах, значительно превышающих температуру Дебая.

В результате определены фононные свойства твердого раствора $Si_{0.8}Ge_{0.2}$, при моделировании которого учитывалось различие атомных масс и случайное распределение атомов германия в кристаллической решетке. Полученные спектры фононных мод демонстрируют признаки локализации и сильного рассеяния, особенно в высокочастотной области, характерной для колебаний легких атомов. Установлено, что более тяжелые атомы Ge преимущественно вносят вклад в низкочастотные моды, в то время как Si формирует высокочастотные пики. Проекция колебательных мод на атомы разных типов показала частичную пространственную изоляцию колебаний, связанную с нарушением трансляционной симметрии и неоднородностью массового распределения. Это ведет к фононным состояниям, слабо вовлеченным в теплоперенос. Результаты подтверждают, что введение атомов с отличающейся массой и создание беспорядка в структуре – эффективный путь к снижению теплопроводности, необходимый для повышения эффективности термоэлектрических материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 24-19-00158).

Экспресс-измерения эффективности многокаскадных термоэлектрических модулей

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

ООО «PMT»

Для однокаскадных термоэлектрических охладителей широко распространен экспресс-контроль качества модулей методом Хармана [1], позволяющий быстро определить термоэлектрическую эффективность Z модуля. Так как, в отличие от однокаскадных термоэлектрических модулей, эффективность многокаскадных никак не связана с его максимально достижимой разностью температур [2], то для последних понятие Z представляется довольно неопределенным. Поэтому для многокаскадных термоэлектрических модулей имеет смысл определение Z только для каждого из каскадов. Способ покаскадного измерения Z был предложен и теоретически обоснован в работе [3].

В данной работе этот метод получил развитие, и с его помощью было проведено экспериментальное исследование термоэлектрической эффективности реальных промышленных термоэлектрических модулей с разным числом каскадов.

1. T.C. Harman. Special techniques for measurement of thermoelectric properties. *J.Appl. Phys.*, 29, 1373-1374, 1958.
2. Э.М. Лукишкер, А.Л. Вайнер, М.Н. Сомкин, В.Ю. Водолагин. Термоэлектрические охладители. Москва: Радио и связь. 1983; 176 с.
3. Igor Drabkin, Oleg Juranlev. Rapid method of defining the quality of multistage thermoelectric cooler based on measurements of voltage from every stage. *Proceedings of 16th International Conference on Thermoelectrics*. 1997; 676-678.

Влияние состава и температуры на коэффициент Холла и электропроводность кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0 < x < 2$)

¹Степанов Н.П., ²Иванов М.С.

¹Забайкальский государственный университет, Чита, Россия, np-stepanov@mail.ru,

²Забайкальский институт железнодорожного транспорта, Чита, Россия, vanov.maks@mail.ru

Исследованы монокристаллы твердых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0 < x < 2$) р-типа проводимости выращенные в ИММЕТ им. А.А. Байкова РАН. Измерения удельной электропроводности (σ) и коэффициента Холла (R_H) выполнены в интервале 78-297 К методом постоянного тока в магнитном поле до 0,65 Тл. Из рис.1 видно, что рост параметра x от 0 до 2 приводит к десятикратному уменьшению R_H и четырёхкратному увеличению σ , при температуре 78 К, что свидетельствует об уменьшении подвижности дырок. Наиболее вероятной причиной этого является смещение уровня химического потенциала в глубину валентной зоны, в связи с чем растёт относительный вклад тяжёлых дырок и, возможно, увеличивается масса лёгких, за счёт непарabolicности их энергетического спектра. Из рис.1 б) также видно, что в кристаллах содержащих более 25 процентов Sb_2Te_3 коэффициент Холла монотонно увеличивается во всём исследованном диапазоне температур, что указывает на однотипность процессов происходящих в их электронной системе. Уменьшение коэффициента Холла в кристаллах содержащих менее 25% Sb_2Te_3 в области высоких температур, связано с началом перехода к собственной проводимости. Закономерности температурного поведения коэффициента Холла и электропроводности кристаллов твёрдых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ исследовались в связи с обнаружением особенностей в температурных зависимостях магнитной восприимчивости [2], и в спектрах отражения инфракрасного излучения [3], интенсивность которых усиливается при увеличении содержания теллурида сурьмы Sb_2Te_3 .

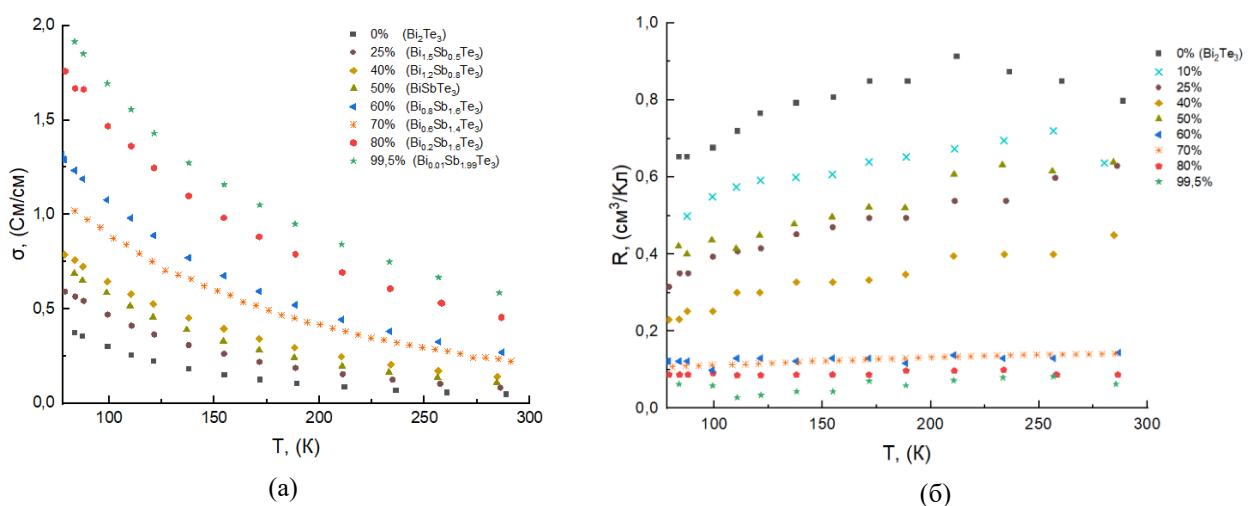


Рис.1. Температурные зависимости: (а) - удельной электропроводности $\sigma(T)$; (б) - коэффициента Холла $R_H(T)$ кристаллов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$, в зависимости от содержания теллурида сурьмы Sb_2Te_3 .

Список литературы:

- [1] Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [2] Степанов Н.П., Иванов М.С. // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Т. 56. – № 12. – С. 1103-1111.
- [3] Степанов Н.П. // Оптика и спектроскопия. – 2023. – Т. 131. – № 9. – С. 1219-1223.

Моделирование электротранспортных свойств анизотропных кристаллов в магнитном поле с произвольной ориентацией

¹Аргунов Е.В., ^{1,2,3}Железный М.В., ³Карпенков Д.Ю.

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Москва

³Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва

ev.argunov@misis.ru

В настоящее время возрос интерес к изучению термоэлектрических свойств материалов при наложении внешнего магнитного поля, с целью увеличения их добротности за счет использования дополнительной степени свободы. Основополагающий вклад в теорию термомагнитных эффектов принадлежит академику И.М. Цидильковскому, который в 1960 г. систематизировал ключевые концепции в монографии, объединив квазиклассические модели переноса заряда с экспериментальными данными для широкого класса материалов [1]. В дальнейшем в работах Аскерова Б.М., Кайданова В.И., и др. данный формализм был использован для описание продольных и поперечных термомагнитных эффектов в частных случаях монокристаллов Si и Ge [2, 3]. Авторами было показано, что для материалов, характеризующихся как скалярной эффективной массы, так и диагонализированным тензором эффективных масс, продольные термомагнитные эффекты (вектора магнитного поля и градиента температур совпадают) отсутствуют. В свою очередь, поперечные эффекты сильно зависят от ориентировки образца относительно внешних полей.

Целью данной работы являлась разработка модели для построения температурных и полевых зависимостей коэффициента Зеебека при произвольной ориентации магнитного поля относительно образца. Модель реализована для случая невырожденного полупроводника *n*-типа проводимости в приближении не квантующих магнитных полей и параболического анизотропного закона дисперсии зонной энергии. Она учитывает классический механизм рассеяния на акустических фононах. В качестве входных параметров для расчета времени релаксации модель использует фундаментальные свойства материала, включающие деформационный потенциал, тензоры эффективной массы и упругости, полученные с помощью методов первопринципных расчетов. В результате моделирования в рамках единого формализма были оценены продольные и поперечные эффекты в изотермических и адиабатических условиях для перспективных термоэлектрических материалов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ, проект №25-79-20036.

Список литературы:

- [1] И. М. Цидильковский. Термомагнитные явления в полупроводниках : Физика полупроводников и полупроводниковых приборов / И. М. Цидильковский. – Москва : Физматгиз, 1960. – 396 р.
- [2] Аскеров, Б. М. Кинетические эффекты в полупроводниках / Б. М. Аскеров. – Ленинград : Наука, 1970. – 303 р.
- [3] Кайданов В.И., Нурумский А.Б. Гальвано- и термомагнитные явления в полупроводниках / Кайданов В.И., Нурумский А.Б. – Санкт-Петербург : Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина, 1984. – 80 р.

Влияние магнитного поля на термоэлектрические свойства композита $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}+0.33$ вес% Со

¹Батдалов А.Б., ¹Мухучев А.А., ²Ховайло А.В.

¹Институт Физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия.

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва.

ab.batdalov@gmail.com

Приводятся результаты исследования влияния магнитного поля на теплопроводность, термоэдс и электросопротивление композита на основе термоэлектрика $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (матрица) и магнитоупорядоченного наполнителя (кобальт). Показано, что введение небольшого количества атомов Со (0.33 весовых процента) в матрицу термоэлектрика приводит к значительному росту ($\approx 40\%$) термоэлектрической добротности ZT . Анализ полевой и температурной зависимости электросопротивления указывает на электрическую неоднородность композита. Наблюдаемый рост электросопротивления с температурой связывается с изменением концентрации носителей заряда. Магнитное поле приводит к росту электросопротивления, уменьшению термоэдс и теплопроводности, которые в итоге приводят к незначительному уменьшению термоэлектрической добротности.

Результаты эксперимента приведены на рис 1 и 2. Обсуждаются возможные причины наблюдаемого поведения $ZT=f(T,H)$.

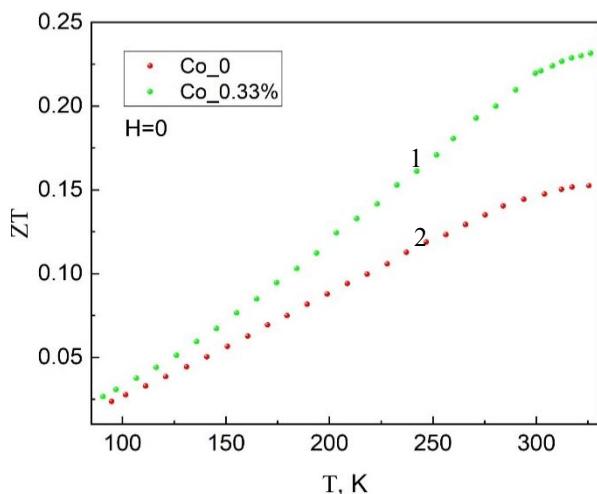


Рис.1

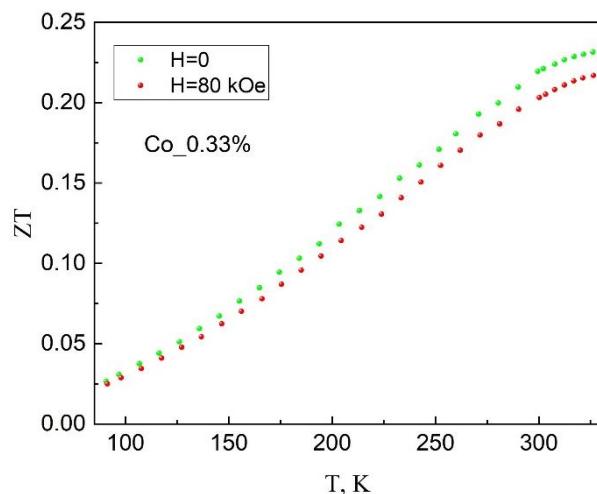


Рис.2

Рис.1 Температурная зависимость термоэлектрической добротности для композита $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}+0.33$ вес% Со(1) и матрицы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (2).

Рис.2 Влияние магнитного поля на ZT композита $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}+0.33$ вес% Со

Исследования выполнены за счет гранта РНФ, №25-29-00410

Термоэлектрические свойства сплавов KSc(Si, Ge, Sn, Pb)

Бучельников В.Д., Матюнина М.В., Соколовский В.В.

Челябинский государственный университет, Челябинск 454001, Россия
buche@csu.ru

Термоэлектрические свойства полугейслеровских соединений XYZ привлекают значительное внимание исследователей, в связи с тем, что они могут обладать хорошими термоэлектрическими свойствами [1]. 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 полугейслеровские соединения находятся в невыгодном положении из-за их изначально большой решеточной теплопроводности k_L . Например, ZrCoBi [2] имеет одну из самых низких зарегистрированных значений $k_L = 10$ Вт/(мК) среди высокоэффективных полугейслеровских соединений ($T = 300$ К), в то время как решеточная теплопроводность современного термоэлектрического материала PbTe равна 2 Вт/(м.К). Поэтому желательно найти новые полупроводники с электронными свойствами полугейслеровских соединений, но с присущим им более низким значением k_L .

В данной работе методом теории функционала плотности исследованы решеточная теплопроводность и термоэлектрические свойства полугейслеровских сплавов KSc(Si, Ge, Sn, Pb). Показано, что решеточная теплопроводность этих сплавов при 300 К составляет около 2.3-0.65 Вт/(мК). Это значение ниже, чем у рассмотренного выше сплава ZrCoBi. На основе полученной решеточной теплопроводности в данной работе с помощью программного пакета BoltzTraP2, использующего транспортное уравнение Больцмана, были также рассчитаны термоэлектрические свойства сплавов. Термоэлектрическая добротность zT для сплавов KSc(Si, Ge, Sn, Pb) при $T=300$ К и оптимальном уровне додирования электронами (n -тип) и дырками (p -тип) приведена в таблице 1.

Таблица 1. Термоэлектрическая добротность сплавов KSc(Si, Ge, Sn, Pb) при $T=300$ К.

Сплав	Концентрация носителей (см^{-3})	zT
KScSi	$n: 2.7 \times 10^{19}$	0.42
	$p: 1.5 \times 10^{20}$	0.69
KScGe	$n: 2.2 \times 10^{19}$	0.78
	$p: 8 \times 10^{20}$	0.93
KScSn	$n: 1.7 \times 10^{29}$	0.6
	$p: 1.2 \times 10^{20}$	0.94
KScPb	$n: 1.7 \times 10^{19}$	0.69
	$p: 8 \times 10^{19}$	0.9

Работа выполнена при поддержке РНФ - Российского научного фонда, проект № 24-12-20016 (вычисления термоэлектрических свойств).

Список литературы:

- [1] W.G. Zeier, et al, Nat. Rev. Mater. 1, 16032 (2016).
- [2] Hangtian Zhu, et al, Nat. Comm. 9, 2497 (2018).
- [3] Yanzhong Pei, et al, Energy Environ. Sci., 4, 2085 (2011).

Технология формирования композитных низкотемпературных термоэлектрических материалов, модифицированных нанодисперсными частицами

¹Волошук И.А., ¹Терехов Д.Ю., ¹Шерченков А.А.

¹ Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград, Россия

volirian@gmail.com

Сегодня особый интерес представляет разработка гибких термоэлектрических генераторов (ТЭГ), поскольку использование таких ТЭГ может стать как серьезным дополнением, так и альтернативой аккумуляторам, используемым сегодня в портативной микроэлектронике. Технология толстопленочных термоэлектрических материалов (а именно композиционных материалов) представляет особый интерес для формирования гибких ТЭГ. При этом, перспективным подходами в создании термоэлектрических материалов является наноструктурирование и создание композитных термоэлектрических материалов. Одним из подходов применения наноструктурирования материалов при формировании термоэлектрических материалов может быть включение нанодисперсных частиц в объемную композитную матрицу термоэлектрического материала. Ключевой ролью таких наночастиц заключается в создании дополнительных центров рассеяния средне- и длинноволновых фононов. При этом внедрение наночастиц различной природы, позволяющее улучшить электрическую проводимость (например, полупроводниковые частицы с узкой запрещенной зоной, углеродные нанотрубки или оксиды металлов с высокой электропроводностью), способно повлиять не только на величину рассеяние фононов, но и на электронный транспорт в материале, тем самым увеличивая электропроводность при снижении теплопроводности. Однако технология формирования таких материалов на сегодняшний день не отработана. Таким образом, целью данной работы была отработка технологии формирования композитных термоэлектрических материалов с добавлением высокопроводящих нанодисперсных частиц и исследование их свойств.

Ветви термоэлементов n- и p-типа были изготовлены из суспензий на основе порошков термоэлектрических низкотемпературных 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. Нанопорошок оксидов меди ($\text{CuO-Cu}_2\text{O}$) в количестве 0,1 мас.% применяли в качестве наноструктурированной добавки. В качестве связующего, которое выполняет роль матрицы в композите, использовался водный щелочной раствор силиката натрия. Контактные слои на вершинах ветвей термоэлементов формировались электрохимическим осаждением пленок Cu и Ni.

Для полученных ветвей термоэлементов в первую очередь было проведено исследование термических свойств с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Далее проводились исследования температурных зависимостей электропроводности, коэффициента термоЭДС и теплопроводности. Были исследованы механические характеристики, эффект Холла, состав и структура получаемых материалов. По результатам исследований была оценена ZT для полученных материалов, которая составила 0,15 для ветвей n- и p-типа соответственно. Полученные результаты показывают перспективность использования разработанной технологии для изготовления гибких ТЭГ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 24-19-00158).

Получение эффективных низкотемпературных термоэлектрических материалов

¹Абрютин В.Н., ¹Давыдова Е.В., ²Штерн М.Ю., ²Штерн Ю.И.

¹АДВ-инжиниринг

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

eco.green@mail.ru

Предложен способ получения низкотемпературных термоэлектрических материалов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,1 масс. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) и $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ (3 масс. % Te и 0,08 масс. % Pb) n- и p- типов проводимости, соответственно. Синтез термоэлектрических материалов (ТЭМ) проводили прямым сплавлением взятых в стехиометрическом соотношении компонентов. В качестве основных исходных компонентов использовали: Bi – 99,99÷99,998 масс %; Sb – 99,995 масс. %; Te – 99,999 масс. %; Se – 99,999 масс. %; свинец Pb – 99,998 масс. % масс. Для всех компонентов осуществлялся входной контроль состава с использованием растровой микроскопии. Подготовленную шихту загружали в кварцевые ампулы с нанесенным внутри них защитным слоем пиролитического углерода. Ампулы с материалом помещали в муфельную резистивную печь, нагретую до температуры 370 К, затем вакуумировали до остаточного давления $1 \cdot 10^{-4}$ Торр, заполняли инертным газом (аргоном) высокой чистоты и проводили отпайку. Подготовленные к синтезу ампулы с ТЭМ помещали в муфельную качающуюся печь. Для гомогенизации расплава проводилось его перемешивание с помощью непрерывного качания печи вместе с ампулами. Синтез проводили при температурах 710 – 730 °С, в течение: 60 минут выход на температуру синтеза, 120 минут выдержка при указанной температуре. После завершения синтеза ампулы с ТЭМ подвергали закаливанию со скоростью охлаждения порядка 500 К/мин. Быстрое охлаждение при кристаллизации расплава необходимо, чтобы предотвратить расслоение жидкой фазы, из которой идет кристаллизация, на разные по составу зоны. Это возможно, в связи с наличием в составе материала исходных компонентов существенно отличающихся по плотности. Затем, синтезированный материал измельчался до размеров частиц, не превышающих 500 мкм. Полученный порошок брикетировали с помощью холодного прессования при удельном давлении 5 т/см³, с выдержкой под давлением 1-2 мин. Полученные брикеты подвергали экструзии в направлении давления перпендикулярном направлению давления при брикетировании. Экструзия брикетов материала n-типа проводили при температуре в очаге деформации 400-420°C, удельном давлении 5-7 т/см³, а материалов p-типа при температуре в очаге деформации 380-400°C и удельном давлении 5-7 т/см³. Полученные после экструзии стержни отжигали в инертной атмосфере при температуре 330°C в течение 20 часов. Полученные ТЭМ имели высокие значения термоэлектрических параметров. Для ТЭМ n - типа: термоЭДС 195 мкВ/°С, электропроводность 1150 Ом⁻¹·см⁻¹, теплопроводность 1,5 Вт/м·К. Для p - типа: термоЭДС 218 мкВ/°С, электропроводность 940 Ом⁻¹·см⁻¹, теплопроводность 1,4 Вт/м·К.

Пленки слоистых термоэлектриков $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$

Бойков Ю.А., Данилов В.А.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Термоэлектрическая эффективность (Z) пленок $(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3$ [1] и многослойных пленочных гетероструктур на их основе [2] может существенно превышать величину Z соответствующих объемных кристаллов. Повышению термоэлектрической эффективности пленок, по сравнению с величиной Z для монокристаллов, способствует снижение их решеточной теплопроводности, вследствие рассеяния фононов на межфазных и межкристаллитных границах. Чтобы величина Z пленок $(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3$ превышала эффективность соответствующих монокристаллов микроструктура и зарядовое состояние указанных границ должны быть оптимизированы таким образом, чтобы последние активно рассеивали фононы, но оказывали минимальное влияние на подвижность носителей заряда.

Формирование стехиометрических пленок $(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3$ нужной ориентации и с заданными размерами кристаллических зерен является сложной технической задачей, поскольку указанные твердые растворы испаряются инконгруэнтно, скорость их роста вдоль плоскостей спайности много выше, чем вдоль оси c , атомы халькогена активно реиспаряются из растущего термоэлектрического слоя при температурах конденсации выше 350°C.

Возможность увеличения термоэлектрической эффективности материалов на основе теллурида висмута

Иванова Л.Д.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

ivanova@imet.ac.ru

Материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы *p*- и *n*- типов проводимости используются для термоэлектрических устройств с температурой горячих спаев ниже 500 К. В настоящее время основной задачей является повышение термоэлектрической эффективности этих материалов. Цель данного исследования рассмотреть некоторые последние разработки по этим материалам и определить наиболее перспективные методы их получения.

Есть несколько направлений, по которым проводятся исследования:

- усложнение состава за счет легирования (добавки Cu_3Te_2 , PbBr_2 , CuI и др.);
- оптимизация способов получения порошков и образцов, в том числе, методы сверхбыстрой кристаллизации расплава, горячее прессование, экструзия, искровое плазменное спекание;
- переход на наноразмерные структуры;
- добавление диспергаторов – частиц, не взаимодействующих с материалом матрицы.

Высокоэффективные материалы получают экструзией или искровым плазменным спеканием из порошков приготовленных спиннингованием расплава или закалкой расплава в охлаждаемую жидкость. Анализ приведенных в литературе данных показал, что для материалов используемых в термоэлектрических устройствах с температурой горячих спаев ниже 500 К для ветрей *p*-типа проводимости, получены наибольшие термоэлектрические добродотности $(ZT)_{\text{мак}} = 1,54$ при 300 К и $(ZT)_{\text{мак}} = 1,37$ при 400 К. Для лучших материалов для ветвей *n*-типа проводимости получены $(ZT)_{\text{мак}} = 0,9$ при 300 К и $(ZT)_{\text{мак}} = 1,07$ при 423 К.

Features in thermoelectric properties of nonstoichiometric Te-deficient and Te-rich thermoelectric $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Te}_{3\pm y}$ compounds

¹Ivanov O.N., ¹Yaprintsev M.N., ²Vasil'ev A.E.

1Belgorod State University, Belgorod 308015, Russian Federation

*2A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Republic of Armenia
olniv@mail.ru*

The purpose of this work is to prepare the nonstoichiometric Te-deficient and Te-rich $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Te}_{3\pm y}$ compounds and characterize features in their elemental composition, crystal structure, microstructure and thermoelectric properties.

The Gd-doped Bi_2Te_3 compounds were prepared by solvothermal synthesis and spark plasma sintering. It was found that for the $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Te}_{3\pm y}$ compounds with $x=0.01; 0.05; 0.1; 0.15$ and 0.2 , the Gd doping results in relevant changing the Te content, y , i.e. x and y are inter-dependent. Governing by the Gd content, the Te-deficient $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Te}_{3-y}$ compositions with $x=0; 0.01; 0.05$ and $y=0.018; 0.011; 0.003$, and the Te-rich $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Te}_{3+y}$ compositions with $x=0.1; 0.15; 0.2$ and $y=0.013; 0.023; 0.04$, were successfully prepared. The Te-vacancies and the anti-site Bi_{Te} defects are specific for the Te-deficient compositions, whereas the interstitial Te atoms and the anti-site Te_{Bi} defects are characteristic for the Te-rich compositions. Deviation from Te-stoichiometry is originated from high-temperature Te evaporation under sintering. The Te-enriched starting $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Te}_3$ powders were applied to tune the Te-stoichiometry in desired manner. A rate of the Te evaporation decreases with increasing x that is related to difference in electronegativities of the Bi and Gd atoms, which, in turn, results in increasing the strength of polar covalent Gd-Te bond as compared to that for polar covalent Bi-Te bond. Crystal lattice parameters, concentration and mobility of electrons, thermoelectric properties, and grain ordering degree are different for the nonstoichiometric Te-deficient and Te-rich compositions. Highest thermoelectric figure-of-merit is found for the Te-deficient $\text{Bi}_{1.99}\text{Gd}_{0.01}\text{Te}_{2.989}$ composition ($ZT \approx 0.7$ at ~ 400 K).

The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FZWG-2025-0008 Development of scientific and technological foundations for the creation of effective thermoelectric nanocomposites).

Использование метода шелкографии и 3d-печати для изготовления микро- и наноструктур

Каблукова Н.С., Холодович О.С.

Маработикс, Эскишехир, Турция

kabukova.natali@yandex.ru

В современном мире производство микро и наноструктур сталкивается с большим числом проблем. Кроме проблем доступности аналитического оборудования и ограниченной доступности оборудования и методов получения, накладывается еще проблемы связанные с моделирование микро и наноструктур. С такой проблемой сталкиваются не только исследователи наноразмерных структур при изучении процессов в фундаментальной физике и создания технически сложных устройств, но и производители печатных плат. Для изготовления простых индивидуальных схем использовалась литография, но при развитии аддитивных технологий появились новые более простые способы создания индивидуальных электронных плат, которые можно разделить на два вида: шелкография и 3d-печать.

Шелкография (трафаретная печать) — метод воспроизведения как текстов и надписей, так и различных изображений при помощи трафаретной печатной формы. В данный момент на рынке существует технологии для микроэлектроники, которые включаются в себя: чернила (медные, серебренные, золотые), инструкция для работы на разных подложках, трафареты. При помощи шелкографии на сегодняшний день можно изготовить: одностороннюю печатную плату [1], микро-батарейку [2]. Из минусов шелкографии можно указать, что:

- для изготовления трафаретов требуются химикаты, но есть специализированная бумага;
- минимальный линейный размер ограничен размером ячейки (200-300 мкм);
- границы элемента могут колебаться;
- нет возможности контроля толщины нанесения.

3d-печать — метод изготовления изделий при послойном наращивании. Принтеров работающих с пластиками очень много, а вот с металлами, керамикой, полупроводниками их не так много, на 2025 год получилось найти всего 3 компаний, и около 10 научных групп.

Какие решения можно сделать на 3d-печати:

- печать с позиционированием 10 мкм и разрешающей способностью 20 мкм (только 1 принтер и только с золотом);
- печать серебряными, золотыми, медными, биосовместимыми чернилами и низкотемпературной керамикой.

В чем ограничение 3d-печати по сравнению с шелкографией:

- ограниченный набор материалов, связанный с тем, что максимальный диаметр крупинки материала должен быть в 10 раз (а в идеале в 100 раз) меньше размера сопла. В шелкографии такой проблемы нет.

- сложный подбор вязкости растворов для послойного выращивание, если требуется не плоское изделие.

- при 3d-печати снимается проблема с составление структур из разных материалов (контактные площадки можно наносить с хорошей точностью). Можно контролировать заполнение областей микроструктуры при ее изготовлении.

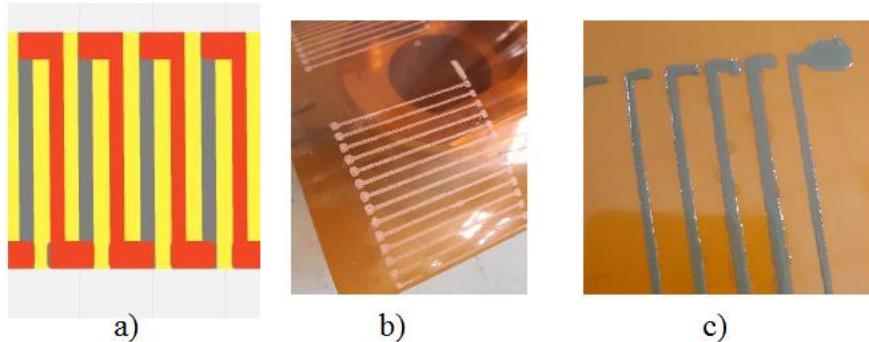


Рис.1. Схема структуры с шириной элемента 1.5 мм (а) и полученные результаты методом шелкографии медными чернилами (б) и на 3d-принтере V-One чернила из теллурида висмута (с).

Список литературы:

- [1] The Ultimate Guide to PCB Silkscreen: Process, Methods & More, <https://www.mktpcb.com/pcb-silkscreen/>
- [2] SaralBattery Inks, <https://www.saralon.com/en/inks/battery-inks/>

Контактные системы для термоэлементов, работающих в широком интервале температур, полученные химическим и электрохимическим осаждением металлов и их сплавов

Корчагин Е.П., Штерн Ю.И., Петухов И.Н., Штерн М.Ю., Рогачев М.С., Лавренова А.М.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

eg.ad2013@yandex.ru

Параметры контактных систем (КС) существенным образом определяют эффективность термоэлементов (ТЭ). КС выполняют функции омического контакта к термоэлектрическим материалам (ТЭМ) и диффузионного барьера, препятствующего взаимному проникновению компонентов соединяемых материалов в структуре ТЭ. КС должны также обеспечивать коммутацию в термоэлементе и адгезионную прочность между контактными слоями и ТЭМ.

Формирование контактных слоев осуществляли химическим и электрохимическим осаждением Ni, Co, W, Mo и их сплавов. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки. Электрохимическое осаждение позволяет получать воспроизводимые пленки высокой чистоты с хорошими электрофизическими параметрами непосредственно на поверхности ТЭМ или металлического подслоя. Процессы химического осаждения менее воспроизводимы и не всегда позволяют проводить осаждение металлов непосредственно на ТЭМ. Однако этот способ более простой в реализации и позволяет получать пленки с высокой адгезионной прочностью. В процессе химического осаждения происходят побочные процессы восстановления Р или В из растворов содержащих эти компоненты. Это имеет позитивное влияние на связывание Ni или Co в устойчивое химическое соединение Ni-P, Co-P и Ni-B, что препятствует диффузии этих металлов в ТЭМ и улучшает барьерные свойства. Данные пленки могут быть сформированы на материале с повышенной шероховатостью, не превышающей толщины пленки, что позволяет добиться высоких значений адгезионной прочности, до 18 МПа. При этом наблюдается низкое контактное сопротивление $1,5 \cdot 10^{-9}$ Ом·м². Данные пленки выполняют барьерные свойства при температурах до 300 °C. Эффективные высокотемпературные КС формировали электрохимическим осаждением сплавов Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo, Co-W. Данные пленки получали с содержанием тугоплавкого компонента до 30 масс. %. Лучшие параметры наблюдали у пленок Ni-Mo и Co-W. Они имели хорошие барьерные и адгезионные свойства (до 12 МПа) при температурах до 600 °C, а также обладали низким контактным сопротивлением $1,0 \cdot 10^{-9}$ Ом·м² для Ni-Mo и $3,5 \cdot 10^{-9}$ Ом·м² для Co-W. Пленки Ni-W содержали в своей структуре значительное количество пор, что снижало их барьерные свойства, а процесс получения пленки Co-Mo имел низкую воспроизводимость. Таким образом, разработаны способы химического и электрохимического осаждения, позволяющие получать эффективные КС для ТЭ с рабочими температурами до 600 °C.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 24-19-00158).

Тонкопленочные контактные системы для термоэлементов с рабочими температурами до 1200 К

Штерн Ю.И., Козлов А.О., Штерн М.Ю., Рогачев М.С., Краснянский И.Я.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

krasn-ignat@yandex.ru

Разработаны физико-технические основы создания эффективных тонкопленочных контактных систем (КС) для термоэлементов, в том числе, многосекционных, работающих при температурах до 1200 К. КС получали на поверхности наноструктурированных термоэлектрических материалов (ТЭМ) на основе: BiTeSe; BiSbTe; PbTe; GeTe и SiGe с повышенным значением термоэлектрической добротности.

Установлено влияние морфологии поверхности ТЭМ на основные параметры КС, разработаны механический, химический и электрохимический способы ее обработки, а также режимы ионной бомбардировки и вакуум – термического отжига в процессе напыления контактных слоев. Установлен критерий механической обработки поверхности ТЭМ. Определены способы и режимы формирования КС – магнетронное ионно-плазменное и электронно-лучевое напыление. Для увеличения толщины коммутационных слоев в некоторых случаях использовали электрохимическое осаждение Ni или Co.

Обоснованы структуры КС, состоящих из нескольких контактных слоев, обеспечивающих выполнение следующих функций: омического контакта, адгезионного, диффузионно-барьерного и коммутационного слоев. Структура КС и материалы контактных слоев определялись в зависимости от рабочей температуры термоэлемента и состава ТЭМ. Используя термодинамический подход, обоснованы критерии выбора материалов контактных слоев в КС, обладающих высокой адгезией и низким удельным контактным сопротивлением. Для этих целей использованы Ti, Mo, W, Co и Ni.

Для генераторных многосекционных термоэлементов с интервалом рабочих температур выше 500 К обоснована необходимость введения в структуру КС диффузионно-барьерных слоев (ДБС), обеспечивающих надежность и неизменность свойств КС. На основании физико-химического анализа установлены термодинамический и кинетический факторы, определяющие стабильность ДБС. Определены материалы для ДБС, использованы W и Mo (до 900 К) и дополнительно аморфный слой Ta-W-N. В этом случае КС стабильна до 1200 К. С помощью ОЖЕ электронной спектроскопии проведен анализ причин термической стабильности и деградации КС. Скорректированы режимы напыления, толщины контактных слоев, получены и исследованы эффективные КС на основе: Ni; Co; Mo/Ni и Mo/(Ta+W+N)/Ni, и др., обладающие адгезионной прочностью от 14 до 27 МПа; удельным контактным сопротивлением, порядка 10^{-9} Ом·м² и термической стабильностью при температурах до 1200 К.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 24-19-00158).

Термоэлектрические свойства теллурида сурьмы, легированного переходными металлами

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

МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, ГСП-1, Москва, Россия

Теллурид сурьмы принадлежит к семейству традиционных термоэлектрических (ТЕ) материалов V_2VI_3 ($V = Bi, Sb, As$ и $VI = S, Se, Te$) [1], обладает запрещенной зоной $\sim 0,2$ эВ и при стехиометрическом синтезе имеет концентрацию дырок $\approx 10^{20}$ см $^{-3}$ из-за наличия заряженных точечных антиструктурных дефектов. Большая часть работ по Sb_2Te_3 сосредоточена на изучении его магнитных и топологических свойств, однако роль легирования, например переходными металлами (ПМ) в ТЕ свойствах Sb_2Te_3 исследована недостаточно [2].

Целью данной работы является изучение термоэлектрических свойств Sb_2Te_3 , легированного ПМ = Fe, Co, Ni с теоретическим моделированием экспериментальных результатов. Экспериментально измеренные температурные зависимости коэффициента Зеебека $S(T)$, сопротивления $\rho(T)$ и холловской концентрации дырок $n_h(T)$ моделировались с помощью уравнения переноса Больцмана. Эффективные массы плотности состояния и относительные положения зон легких и тяжелых дырок [3] варьировались для соответствия экспериментальным данным. Были включены следующие механизмы рассеяния: 1) Рассеяние на фононах. 2) Рассеяние на статических дефектах микроструктуры, предполагающее постоянную длину свободного пробега для этого механизма рассеяния. 3) Рассеяние на заряженных акцепторах в предположении, что концентрация дырок не зависит от температуры и равна концентрации акцепторов N_A . Кроме того, N_A подгоняется во время расчета транспортных данных, а именно, $n_h(T)$, $\rho(T)$ и $S(T)$. Теоретически смоделированные результаты находятся в хорошем количественном согласии с соответствующими экспериментальными данными. Увеличение $n_h(T)$ при легировании ПМ можно объяснить изменением числа заряженных дефектов. Положительное значение S показывает, что все образцы обладают p -типов проводимости. Значения эффективных масс дырок больше в легированном ПМ Sb_2Te_3 по сравнению с чистым Sb_2Te_3 . Значение энергетического расстояния между максимумами тяжелых (hh) и легких (lh) дырок валентной зоны $\Delta E = E_{hh} - E_{lh}$, полученное из двухзонного моделирования, меньше в легированных ПМ материалах, чем в исходном теллуриде сурьмы. Это указывает на значительное увеличение плотности состояний вблизи основного максимума валентной зоны. Фактор мощности $PF = S^2/\rho$ всех образцов монотонно увеличивается с температурой, причем в образце, легированном кобальтом в 1,5 раза по сравнению с нелегированным образцом. Обнаружено, что значение ZT существенно увеличивается в легированном кобальтом образце Sb_2Te_3 по сравнению с нелегированным образцом.

Все образцы обладали ромбодиэдрической решеткой с пространственной группой $\bar{R}\bar{3}m$, точечной группы D_{3d}^5 . Никакой дополнительной фазы не наблюдалось. С уменьшением атомных радиусов (r) легирующих примесей ТМ, где $r_{Fe} > r_{Co} > r_{Ni}$ отношение c/a уменьшается, что приводит к изменению кристаллического поля [4,5] и может изменять эффективные массы и положения зон легких и тяжелых дырок. Наблюдалось снижение теплопроводности решетки k_L при легировании ПМ.

Работа выполнена в рамках госзадания физического факультета МГУ.

Литература:

1. Das S., Singha P., Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., et.al., *J. of Materomics*, 2021 **7**, 545.
2. M. F. Islam, C. M. Canali, A. Pertsova, et. al., *Phys. Rev. B* 2018 **97** 155429.
3. V. A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Nakagawa, et.al. *J. Phys.: Cond. Mat.*, (1999) **11**, 5273.
4. A. Kumar, P. Bhumla, D. Sivaprasadam, et.al., *Phys. Rev. Mater.*, 2023 **7**, 045402.
5. J. Shuai, Y. Sun, X. Tan, and T. Mori, *Small* 16, 1906921 (2020).

Влияние быстрой закалки на термоэлектрические свойства Bi-Te-Se

^{1,2}Ли А.В., ¹ Новиков С.В., ¹Шабалдин А.А.

1Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,

2Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого

nastya.li.02@yandex.ru

Приборы, работа которых основана на термоэлектрических эффектах, широко используются в различных областях науки и техники. Благодаря высокой надежности и долговечности, устройства прямого преобразования тепловой энергии в электрическую особенно востребованы в удаленных, труднодоступных и экстремальных условиях.

Эффективность термоэлектрических генераторов зависит от материалов ветвей термоэлемента, качество которых определяется термоэлектрической эффективностью $ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$, где S – коэффициент термоэдс, σ – электропроводность и κ – теплопроводность. Ключевая задача состоит в повышении значения ZT , что может быть достигнуто созданием нанокристаллической структуры в материалах методом быстрой закалки (спиннингованием). Суть метода состоит в том, что расплав исходного материала выливается на вращающийся холодный барабан и в результате сверхбыстрого охлаждения формируются ленты с нанокристаллической структурой. Далее формируются объемные материалы методом горячего прессования.

Исследование термоэлектрических свойств показало значительное увеличение коэффициента термоэдс и уменьшение теплопроводности, что связано с возникновением дополнительных механизмов рассеяния на границах зерен и нарушенной периодичности кристаллической решетки. Однако, такие свойства наноструктуры приводят к ухудшению электропроводности, что негативно сказывается на термоэлектрической эффективности.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проекта № 24-29-00460).

Влияние условий синтеза на проводимость и электронные свойства тонких пленок ZnO

¹Макагонов В.А., ¹Габриельс К.С., ¹Калинин Ю.Е., ¹Лопатин А.Ю.

¹Воронежский государственный технический университет, Россия, Воронеж

lopatin-ayu@mail.ru

В работе рассмотрено влияние парциального давления кислорода (P_{O_2}) и температуры подложки ($T_{подл.}$) на проводимость и электронные свойства тонкопленочного ZnO, полученного методом ионно-лучевого напыления. Пленки ZnO синтезированы на ситалловых подложках при $P_{O_2} = 1,4\text{--}15\%$ и $T_{подл.} = 200\text{--}500$ °С. Измерены температурные зависимости удельного сопротивления ($R(T)$) в диапазоне 300–500 К, и установлено, что в них реализуется прыжковая проводимость по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми (рис.1), описываемое уравнением [1]:

$$\sigma = e^2 \cdot R^2 \cdot v_{ph} \cdot g(E_f) \cdot \exp\left(-\frac{T_{0M}}{T}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (1)$$

где

$$T_{0M} = \frac{21}{a^3 \cdot k_B \cdot g(E_f)}, \quad (2)$$

e – заряд электрона; R – расстояние прыжка; v_{ph} – фактор спектра фононов взаимодействия; T – абсолютная температура; $g(E_f)$ – плотность состояний на уровне Ферми; a – радиус локализации волновой функции электрона; k_B – постоянная Больцмана.

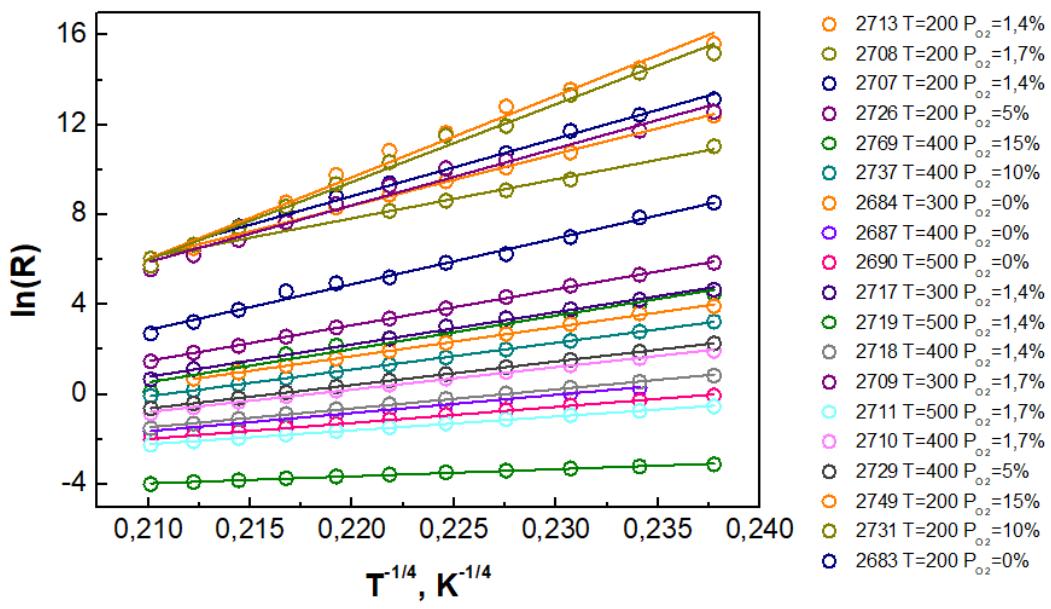


Рис.1. Зависимости $\ln(R)$ от $T^{-1/4}$

По экспериментальным данным рис. 1 по уравнению (2) были определены плотности локализованных состояний на уровне Ферми тонкопленочного оксида цинка и представлены на рис. 2 в виде зависимостей $g(E_f)$ от концентрации O_2 в камере при напылении (а) и температуры подложки (б).

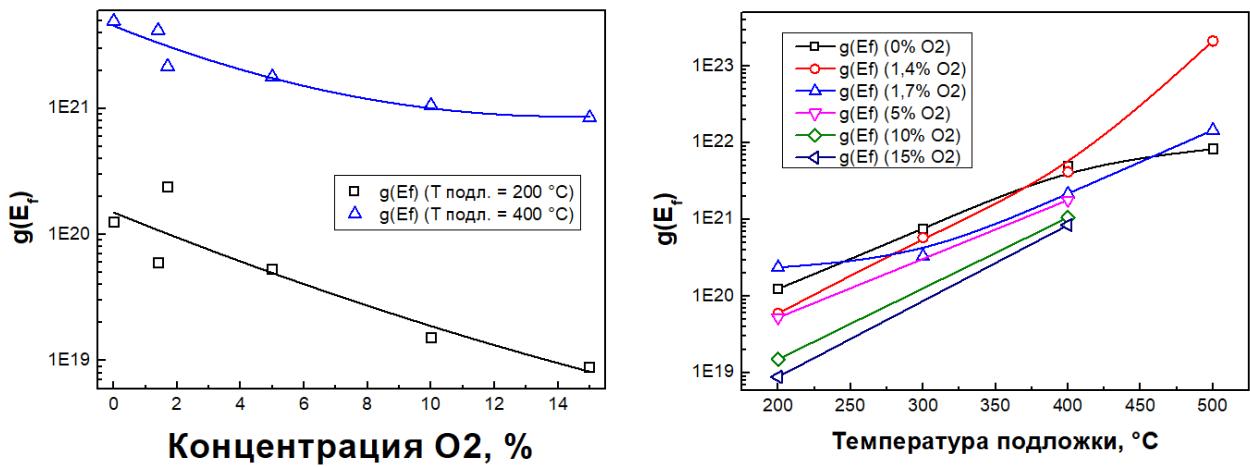


Рис.2. Зависимости $g(E_f)$ от концентрации O_2 в камере при напылении (а) и температуры подложки (б)

Исследование продемонстрировало, что электронные свойства тонких пленок ZnO, синтезированных методом ионно-лучевого напыления, эффективно регулируются за счет изменения парциального давления кислорода и температуры подложки. Полученные результаты указывают на возможность управления проводимостью ZnO-пленок через оптимизацию параметров синтеза, что важно для разработки энергоэффективных устройств. Выявленные закономерности открывают перспективы для создания материалов с заданными электронными характеристиками, обеспечивая баланс между концентрацией дефектов и функциональностью.

Список литературы:

- [1] Guo Y. Spin Filtering and Spin-Polarization Reversal in Multilayered Ferromagnetic Metal/Semiconductor Heterostructures / Y. Guo, X.W. Yu, Y.X. Li // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 98. – P. 053902 – 053907.

Сканирующая туннельная спектроскопия в термоэлектриках n-Bi₂Te_{3-y}Se_y

Лукьянова Л.Н., Макаренко И.В., Новиков С.В., Усов О.А.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Проведены исследования спектров дифференциальной туннельной проводимости dI/dU методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) в твердых растворах n-Bi₂Te_{3-y}Se_y при $y = 0.3$ и 0.45 , которые имели оптимальные термоэлектрические свойства для температур выше 400 К. Образцы для исследований в виде лент были сформированы спиннингованием расплава твердого раствора, а монокристаллические образцах были получены механическим расслоением монокристаллических зерен, вырезанных из слитков, выращенных методом вертикального зонного выравнивания.

Из анализа спектров дифференциальной туннельной проводимости dI/dU от напряжения U были определена энергия точки Дирака E_D и ее флуктуации, энергии краев валентной зоны E_V и зоны проводимости E_C , положение дополнительных подзон E_V и E_C , ширина запрещенной зоны E_g , энергии уровней дефектов E_p , расположенных в запрещенной зоне, и поверхностная концентрация фермионов Дирака n_s . Получено, что энергия точки Дирака по модулю и поверхностная концентрация фермионов выше в монокристаллах по сравнению с лентами, что определяется увеличением вклада поверхностных состояний в транспортные свойства в монокристаллах. Показано, что ширина запрещенной зоны E_g возрастает в твердых растворах, полученных спиннингованием, по сравнению с монокристаллами, что подтверждается сдвигом начала собственной проводимости к более высоким температурам в лентах твердого раствора, при этом E_g увеличивается с ростом скорости спиннингования.

Optimized Design of Heterointerfaces Enhances the Stability of Thermoelectric Devices

Guo F.

Harbin Institute of Technology

fkguo@hit.edu.cn

The heteromaterial interfaces characterized by high bonding strength, low contact resistivity, and superior thermal stability constitute the fundamental basis for the stable operation of thermoelectric devices. Conventional approaches involving direct co-sintering of thermoelectric powders with barrier-layer powders frequently induce severe interfacial diffusion/reactions, resulting in elevated contact resistivity. Furthermore, the high-melting-point barrier layers typically exhibit low sintered density and compromised diffusion barrier capability after sintering. This study proposes a bulk-powder sintering approach that effectively mitigates initial interfacial diffusion/reaction in $Mg_3(Bi,Sb)_2$, skutterudite, and Half-Heusler thermoelectric material systems, while simultaneously alleviating thermal expansion mismatch and reducing contact resistivity. This breakthrough establishes a novel strategy for fabricating stable thermoelectric joints with high mechanical strength and low electrical resistance, providing crucial guidance for enhancing the operational stability of thermoelectric devices.

Thermal Conductivity Regulation Mechanisms and Design Strategies for $Mg_3(Sb,Bi)_2$ Thermoelectric Materials

Shuai J.

School of Materials, Sun Yat-sen University

Shuaij3@mail.sysu.edu.cn

The n-type $Mg_3(Sb,Bi)_2$ system has emerged as a promising thermoelectric material due to its high valley degeneracy and three-dimensional bonding network. This study integrates experimental and computational approaches to elucidate the mechanisms of thermal conductivity reduction and performance optimization. Experimentally, Mg-vapor annealing was employed to introduce porous structures and multiscale defects, achieving an ultralow lattice thermal conductivity (κ_l) of 0.19 W/mK at room temperature while maintaining electrical properties, leading to an average figure of merit (zT) of 1.6 between 300–573 K. Theoretically, machine-learning interatomic potential simulations revealed that alloying-induced low-frequency phonon hardening and Bi/Sb local ordering minimally impact κ_l , whereas grain boundary segregation of Bi (at $x=0.25$) significantly enhances interfacial thermal resistance, explaining the anomalous grain size– κ_l relationship. First-principles calculations further uncovered a dual-channel thermal transport mechanism (particle-like propagation and wave-like scattering) in Mg_3Bi_2 , with high-order phonon scattering contributing to its low κ_l and weak temperature dependence. These findings demonstrate that synergistic defect engineering, atomic-scale structural modulation, and multiscale phonon localization enable electron-phonon decoupling, providing a comprehensive strategy for designing high-performance thermoelectrics.

Keywords: $Mg_3(Sb,Bi)_2$; thermal conductivity regulation; defect engineering; multiscale modeling; thermoelectric performance

References

- [1] Yang, H.L., Jia, B.H., Xie, L., Mao, D.S., Xia, J.C., Yang, J.M., Yuan, M.H., Gan, Q., Liu, X.S., Hu, M.Y., Shuai, J. *, He, J.Q.* Joule 2024, 8, 1-14.
- [2] Huang, X.; Li, C.; Yuan M.; Shuai J.*; Li, X.*; Hou, Y.L. Mater. Today Phys. 2024, 43, 101386.
- [3] Ouyang, P.; Yuan, M.; Tang, P.; Zhang, Q.; Liu, S.; Shuai, J.*; Li, X.* ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023, 15(31), 37554.

Структура и особенности свойств кристаллов PbSb_2Te_4 , выращенных методом Чохральского

^{1,2}Немов С.А., ^{2*}Алябьев А.Ю., ³Повоцкий А.В., ¹Андреева В.Д., ⁴Благих Н.М.

1) Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

2) Санкт-Петербургский электротехнический университет

3) Санкт-Петербургский государственный университет

4) АО «НПО Поиск», Ленинградская область, г. Мурино

* alyabjev_au@mail.ru

Тетрадимитоподобные кристаллы халькогенидов системы Pb-Sb-Te последние десятилетия привлекают интерес благодаря своим необычным физическим свойствам.[1], перспективным для множества практических применений, таких как: устройства памяти с фазовым переходом, фотонные переключатели и термоэлектрические преобразователи. Отдельный интерес представляют предсказанные для данной группы материалов свойства объемных и поверхностных топологических изоляторов [2]. Понимание электронного спектра носителей заряда в материале, фазового состава кристаллов и их структуры и возможность влиять на концентрацию и подвижность носителей заряда – необходимое условие разработки прототипов устройств на основе кристаллов PbSb_2Te_4 .

Первые небольшие образцы исследуемого материала были получены в ИМЕТ РАН им. А.А.Байкова коллективом под руководством Л.Е. Шелимовой в рамках поиска новых материалов для термоэлектрического преобразования энергии на основе хорошо известных средне и низкотемпературных термоэлектриков PbTe и Sb_2Te_3 соответственно. Наличие тяжелых атомов и многослойная структура соединения способствуют снижению теплопроводности за счет фононного рассеяния при незначительном снижении электропроводности.

Синтез осуществлялся методом Чохральского по перитектической реакции, технологически осложненной необходимостью поддержания равновесия в узком диапазоне температур. Полученные кристаллы, по результатам дифрактометрии [3], обладают ромбоэдрической кристаллической решеткой, для описания которой обычно используется гексагональная элементарная ячейка с параметрами $a=0,4350$ нм и $c = 4,1712$ нм. Структура представляет собой семислойные пакеты Te-Sb-Te-Pb-Te-Sb-Te, расположенные вдоль инверсно-поворотной оси третьего порядка (Рисунок 1а). Кристаллы получились неоднородными, преобладают фазы PbSb_2Te_4 (около 70-80 %) и Sb_2Te_3 (до 20-30 %).

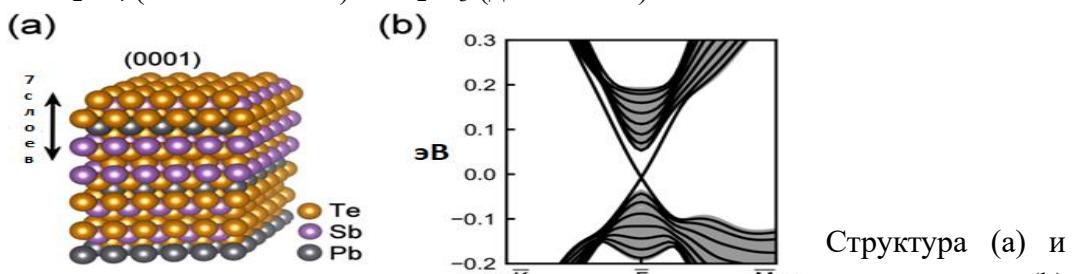


Рисунок 1
электронный
кристалла PbSb_2Te_4

Рентгеноструктурный анализ удовлетворительно коррелирует с результатами электронной микроскопии - образцы состоят из двух фаз: участки, обогащенные свинцом – предположительно PbSb_2Te_4 и обогащенные Sb и Te – Sb_2Te_3 .[3].

Электронный спектр исследуемых кристаллов определен на основе измерений и анализа основных кинетических коэффициентов в двух кристаллографических направлениях: параллельно и перпендикулярно гексагональной оси с [4]. Тензоры кинетических коэффициентов имеют ярко выраженную анизотропию, соответствующую тригональной пространственной симметрии. Полученные температурные зависимости коэффициента Холла свидетельствует в пользу сложного строения валентной зоны исследуемого материала (Рисунок 1 б). Основными носителями заряда являются дырки – компоненты тензора термоЭДС положительны. Полученная концентрация носителей – $3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ неоптимальна с точки зрения термоэлектрической добротности и обусловлена высоким уровнем собственных дефектов и фазовой неоднородностью материала [4].

Интегральный характер кинетических коэффициентов обуславливает их низкую чувствительность при исследовании фазового состава и структуры образцов в сравнении с методами оптической спектроскопии. Снятые в широком частотном диапазоне спектры отражения в области минимума, связанного с плазмонными колебаниями, имеют точку перегиба и второй минимум [5], что не находит объяснения в рамках традиционной модифицированной теории Друде-Лоренца без учета многофазности кристаллов. Исследования спектров КРС подтверждают существование нескольких фаз в слитках.

Таким образом кристаллы PbSb_2Te_4 имеют сложную многофазную структуру с преобладанием (70-80%) основной фазы. Из кинетических коэффициентов определено высокое значение концентрация носителей – дырок. Оптические методы исследования также подтверждают многофазность, материал – узкозонный полупроводник, может быть топологическим изолятором.

Список литературы:

- [1] N.M. Ravindra, B. Jariwala, A. Bañobre, A. Maske, *Thermoelectrics. Fundamentals, Materials Selection, Properties, and Performance*, Springer International Publishing, Cham, 2019.
- [2] И. В. Силкин, Ю. М. Коротеев, С. В. Еремеев, Г. Бильмайер, Е. В. Чулков, Трехмерные и двумерные топологические изоляторы в слоистых соединениях $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ и $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$, Письма в ЖЭТФ, 2011, том 94, выпуск 3, 234–239
- [3] Немов С.А., Поволоцкий А.В., Алябьев А.Ю., Андреева В.Д., Ким А. Структура и свойства сплавов PbSb_2Te_4 и $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$ // Сборник научных трудов «Нанофизика и Наноматериалы». 2023, С. 23 – 28.
- [4] Немов С.А., Благих Н.М., Андреева В.Д. Описание явлений переноса в PbSb_2Te_4 в двухзонной модели при учете межзонного рассеяния // Научные ведомости Белгород-ского государственного университета, серия: Математика. Физика. – 2013. №11 (154), вып. 31, С. 181 – 189.
- [5] Немов С. А., Поволоцкий А. В., Андреева В. Д., Кущенко А. Н., Мухараева И. Ю Оценка степени металлического состояния и перспективных свойств кристаллического PbSb_2Te_4 , полученного методом Чохральского, Цветные металлы, 8(968) 73-79 (2023)

Низкотемпературные термоэлектрические батареи радиально-кольцевой геометрии

Бавыкин В.В.¹, Бочаров А.И.², Гребенников А.А.³, Кобяков И.Ю.⁴, Кочетков А.В.⁵

¹ АО «РИФ», начальник научно-производственного комплекса 305

² БНОЦ «Физика и техника полупроводников», заведующий лабораторией

³ БНОЦ «Физика и техника полупроводников», инженер

⁴ АО «РИФ», начальник конструкторско-технологического бюро 305/1

⁵ ВГТУ, студент

threeroad@mail.ru

В работе рассмотрена технология изготовления низкотемпературной термоэлектрической батареи радиально-кольцевой геометрии. Приведены результаты измерений для различных диапазонов температур.

Characterization and Manipulation of Charge Carriers in Thermoelectric AgSbTe(Se)₂

Lu X.

Chongqing University, China

luxu@cqu.edu.cn

AgSbTe₂ and AgSbSe₂ exhibit promising mid-temperature thermoelectric performance but limited by intrinsic defects and extrinsic scattering factors. In AgSbTe₂, dual alloying with Al and Se increases hole concentration and suppresses minority electron concentration, shifting carrier transport from two-type to one-type and enhancing power factor by 70%. The resulting peak zT of 1.90 and conversion efficiency of 11.2% are achieved. For AgSbSe₂, ultrafast spectroscopy reveals a reduced carrier scattering in Cd-doped crystals, tripling power factor and attaining a zT of 1.7 at 723 K with an 8% conversion efficiency. The enhanced power factor results from removing grain boundary and reducing cation disorder extent. These findings provide strategies to optimize charge carrier behavior in thermoelectric materials.

Using Crystal Graph Convolutional Networks to Optimize the Thermoelectric Effect in Double Heusler Alloys

Baigutlin D.R., Sokolovskiy V.V., Taskaev S.V.

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001, Russian Federation

danilbaigutlin@gmail.com

Double Heusler alloys are gaining attention in thermoelectric research due to their structural flexibility, semiconducting behavior, and ability to tune electrical and thermal conductivity by combining light and heavy elements [1]. However, optimizing $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ is challenging, as its components are interdependent and non-linearly coupled. Traditional DFT-based methods are accurate but too slow for large-scale screening. Crystal graph convolutional networks (CGCNNs) offer a faster alternative by predicting properties directly from crystal structures without manual feature design [2].

In this work, CGCNNs are used to predict the thermoelectric properties of double Heusler alloys, trained on DFT-derived transport data. The model captures atomic interactions and structural context, enabling rapid and accurate prediction of Seebeck coefficient, electrical conductivity, and lattice thermal conductivity. CGCNN encodes both local and global features: local ones include atomic types, bonding, and geometry, while global ones reflect conditions like temperature and doping.

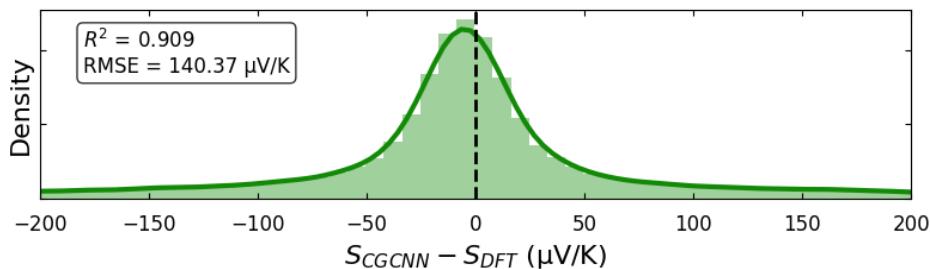


Fig.1 Distribution of absolute errors in Seebeck coefficient predictions on the validation set, $S_{\text{CGCNN}} - S_{\text{DFT}}$.

To assess prediction accuracy, the absolute difference between predicted and DFT-calculated Seebeck coefficients was evaluated on the dataset originally published by Ricci et al. [3], which contains thermoelectric properties for a wide range of inorganic compounds. Figure 1 shows the distribution of absolute errors for the validation subset (25% of the dataset). The model achieves an R^2 score of 0.909 and a root mean square error (RMSE) of $140.37 \mu\text{V/K}$, confirming strong generalization across diverse compositions.

Crystal graph convolutional networks enable accurate and efficient prediction of thermoelectric properties in double Heusler alloys. This approach facilitates rapid screening and accelerates the discovery of high-performance thermoelectric materials.

The research was supported by the RSF - Russian Science Foundation project No. 24-12-20016

References:

- [1] S. Anand, et al. *Joule* **3.5**, 1226-1238 (2019)
- [2] T. Xie, J.C. Grossman, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 145301 (2018).
- [3] F. Ricci, et al. *Sci Data* **4**, 170085 (2017)

Synthesis and Structure-Dependent Thermoelectric Properties of Nanostructured Bulk Composite Based on $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ with Reduced Graphene Oxide

Wang R.*, Pavlov A.A., Ivanov O.N., Yaprintsev M.N.

Belgorod State National Research University, NRU "BelSU", Belgorod, 308015, Russian Federation
a834043600@outlook.com

Composites consisting of the thermoelectric material $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (matrix) and reduced graphene oxide (filler) with varying filler contents (0; 1.0; 2.5; and 5.0 wt.%) were synthesized. The initial powdered $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ material was produced by ball milling of bulk samples synthesized via the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method. Composite mixtures of the specified compositions were obtained by co-milling the initial powder and reduced graphene oxide (rGO) in a ball mill in a hexane medium. The resulting $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ -rGO powder mixtures were compacted using the spark plasma sintering (SPS) technique. The composites exhibited structural inhomogeneity, characterized by a chaotic distribution of rGO at the grain boundaries of the matrix. These inclusions consist of agglomerated rGO particles. Variation in the rGO content affects the microstructure and, consequently, the functional properties of the composites. The introduction of rGO leads to an increase in the electrical resistivity and a decrease in the thermal conductivity. The Seebeck coefficient remains unaffected by the rGO content.

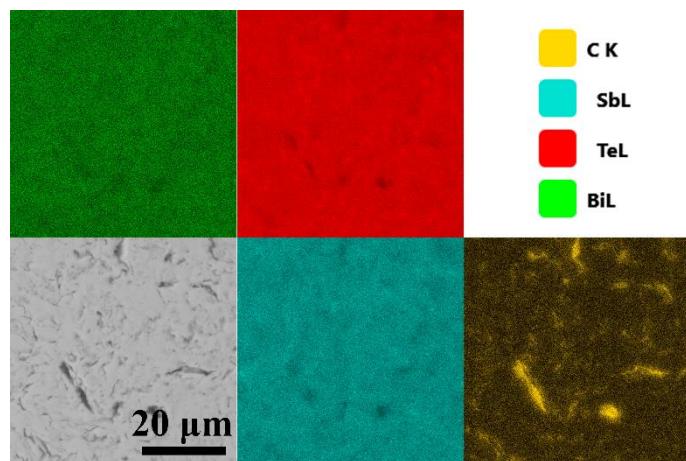


Fig. 1. SEM image and elemental distribution maps of Bi, Sb, Te, and C for the bulk sample of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + 5$ wt.% rGO (the inset shows the correspondence between color and chemical element).

This study was conducted within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FZWG-2025-0008 "Development of scientific and technological foundations for the creation of efficient thermoelectric nanocomposites") using the facilities of the Shared Research Center "Technologies and Materials" of NRU BelSU.

Исследование термоэлектрических свойств Mg_2Si и Mg_2Sn с использованием Meta-GGA функционала плотности

^{1,2}Ващенко М., ^{1,2}Шарнас М.Р., ^{1,2}Пшенай-Северин Д.А., ¹Константинов П.П.,
¹Исаченко Г.Н., ¹Самунин А.Ю., ¹Бурков А.Т.

¹*ФТИ им. А.Ф. Иоффе,*

²*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*

markvasenko@gmail.com

Материалы на основе Mg_2Si , Mg_2Sn и их твердых растворов продолжают привлекать внимание как одни из наиболее экологически безопасных термоэлектриков с $ZT > 1$, однако их сложная многодолинная электронная структура и особенности электрон-фононного взаимодействия требуют особого подхода к моделированию. В работе исследуется электронная структура и фононные спектры с использованием современного мета-GGA функционала r2SCAN, а также анализируются транспортные свойства с учетом электрон-фононного взаимодействия в пакете Perturbo, что позволяет выявить ключевые механизмы, влияющие на термоэлектрическую эффективность.

Формирование металл-оксидного соединения Sb–Bi–Te–O и исследование его свойств

Горох Г.Г., Федосенко В.С., Чаевский В.В., Таратын И.А.

1Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск
gorokh@bsuir.by

Нанокомпозит соединения Sb–Te–Bi–O формировали методом ионного насыщения в мембрану из анодного оксида алюминия (АОА) [1]. В качестве катионных растворов использовали водные растворы 0,05 M SbCl_2 + 30 капель триэтаноламина (TEA); 0,05 M TeO_2 + 0,1 M NaOH; 0,05 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ + 70 капель TEA; в качестве анионного – подогретая до 70 °C дистиллированная вода. Один цикл осаждения включал обработку в катионных и анионных растворах течение 15 с. с промывкой после катионного растворов в дистиллированной воде в течение 15 с для удаления ионов, слабо связанных с поверхностью. Всего было выполнено 60 циклов. В результате в матрице АОА с толщиной 6,9 мкм и порами около 40 нм сформировался композит $\text{Sb}_k\text{Te}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$, который равномерно заполнил поры (рис.1, а). Состав полученных структур изучали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Атомарное соотношение Bi, Te и O с учетом всех элементов, входящих в состав пленок, составило 43,21% Bi, 38,28% Te, 8,85% Sb, 7,51% O (рис.1, б)

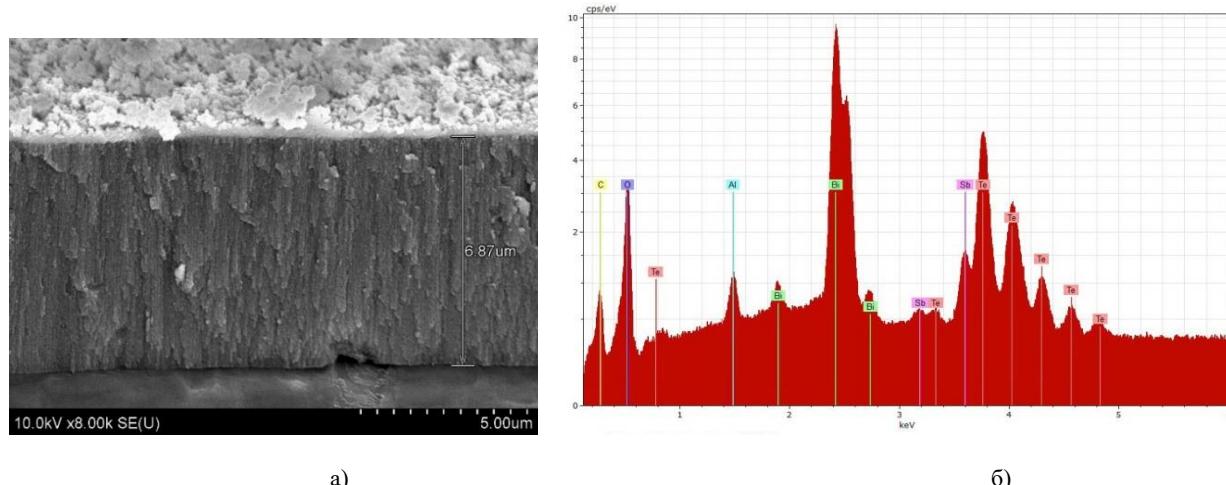


Рис.1. СЭМ изображение скола матрицы АОА с осажденным композитом (а); EDX спектр композита $\text{Sb}_k\text{Te}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ в матрице АОА (б).

Проведенные электрофизические исследования сформированных пленок показали их высокие хемочувствительные, оптоэлектронные и термоэлектрические свойства.

Список литературы:

- [1] Горох Г.Г., Федосенко В.С., Эм М., Янушкевич В.В., Таратын И.А. / Многокомпонентные оксидные системы на основе столбиковыхnanoструктур вентильных металлов // «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета», – 2024 г., – Том XIV, – №3., – С. 5–11.

Моделирование силицидного сегментированного термоэлектрического генератора

Дашина З.А.¹, Асач А.В.¹, Исаченко Г.Н.²

¹ ИТМО

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Силицид магния с электронным типом проводимости и высший силицид марганца с дырочным типом проводимости обладают высокими значениями термоэлектрической добротности среди кремниевых соединений [1]. Такая пара материалов чаще всего рассматривается в качестве ветвей n- и p-типа для силицидного термоэлектрического генератора [2]. Максимальная термоэлектрическая добротность чистого силицида магния около единицы, в то время как твердые растворы силицида и станида магния демонстрируют заметно более высокую эффективность ($ZT_{max}=1.6$ [3]). Присутствие станида магния не только повышает максимальное значение термоэлектрической добротности, но и приводит к росту ZT во всем температурном диапазоне. С другой стороны, наличие олова в этом соединении понижает химическую стойкость и стабильность материала, ограничивая верхний диапазон температуры и снижая КПД устройства. Использование сегментированной ветви позволит добиться высокой эффективности преобразования при максимально возможном температурном градиенте.

В данной работе была построена математическая модель термоэлектрического генератора, в котором n-ветвь вблизи холодного спая состоит из высокоэффективного твердого раствора $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$, а вблизи горячего спая из стабильного соединения Mg_2Si . В качестве ветви p-типа рассматривался высший силицид марганца. Используя численное моделирование, были оценены потенциальные возможности устройства при работе в интервале температуры 300-800 К. Получено тепловое распределение в сегментированной ветви в зависимости от соотношения силицида магния и его твердого раствора. Рассчитаны кпд устройства при различных режимах работы.

1. Kim, Gwansik, et al. "A review on silicide-based materials: thermoelectric and mechanical properties." *Metals and Materials International* 27 (2021): 2205-2219.
2. Skomedal, Gunstein, et al. "Design, assembly and characterization of silicide-based thermoelectric modules." *Energy conversion and management* 110 (2016): 13-21.
3. Wang B. et al. Enhanced thermoelectric performance of Sb-doped $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ via doping, alloying and nanoprecipitation //Journal of Materomics. – 2024. – Т. 10. – №. 2. – С. 285-292.

Синтез сверхпроводящего высокоэнтропийного соединения AgInSnPbBiTe_5

Денисов Д.В., Волков М.П., Шаренкова Н.В., Шахов Ф.М., Новиков С.В., Шабалдин А.А.
ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Политехническая ул., 26, г. Санкт-Петербург, Россия
d.denisov@mail.ioffe.ru

Полиэлементные соединения, содержащие 5-6 компонентов в значительных концентрациях (от 5 до 35%), характеризующиеся высокой энтропией смешения (high-entropy alloys - НЕА) являются перспективными термоэлектриками [1] и сверхпроводниками с T_c в гелиевой области температур [2], а также материалами, обладающими целым рядом свойств, важных для технических применений, такими как высокая твердость и коррозионная стойкость [3].

Группа многоэлементных соединений, в состав которых, помимо нескольких металлов, входит халькоген выгодно выделяется среди НЕА своей мультифункциональностью, т.е. одновременным проявлением термоэлектрических ($zT = 2.3$ при $T = 723$ К в $\text{Ge}_{0.84}\text{Pb}_{0.025}\text{Sn}_{0.025}\text{Sb}_{0.11}\text{Te}$) и сверхпроводящих ($T_c = 4.7$ в $\text{REO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$) свойств. Ранее в нашей группе был подробно исследован халькогенид ($\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{In}_x\text{Te}$ с содержанием трех металлов, в котором была обнаружена существенная зависимость сверхпроводящих свойств от соотношения компонентов, в частности от соотношения Pb/Sn [4].

В данной работе был синтезирован НЕА AgInSnPbBiTe_5 с различным соотношением содержания Pb/Sn . Синтез образцов проводился в две стадии: сначала смесь порошков исходных элементов с выбранной стехиометрией плавилась при 800 °C в откаченной кварцевой ампуле, затем образцы подвергались отжигу при высоком давлении $P \leq 5\text{GPa}$.

Рентгеновское исследование показало, что поликристаллические образцы состоят из двух фаз со структурой NaCl , при этом постоянная решетки основной фазы (содержание которой более 80%) больше, чем параметр второй фазы. Постоянная решетки основной фазы в сверхпроводящих образцах, близка к постоянной решетки для однофазного образца AgInSnPbBiTe_5 из работы [2].

В стехиометрическом образце AgInSnPbBiTe_5 наблюдается резкий сверхпроводящий переход с $T_c = 1.88$ К. Для однофазного образца AgInSnPbBiTe_5 из работы [2] $T_c = 2.55$ К. Более низкая T_c в исследуемом образце может быть связана с образованием второй фазы, что может приводить к отклонению стехиометрии от эквиатомного состава. Из зависимостей $R(H)$ в соединении AgInSnPbBiTe_5 , была определена зависимость второго критического магнитного поля $H_{c2}(T)$; значение, экстраполированное к $T = 0$ К составляет $H_{c2}(0) = 16$ кЭ. В образце $\text{AgInSn}_{1.33}\text{Pb}_{0.67}\text{BiTe}_5$ наблюдается неполный сверхпроводящий переход, сильно размытый по температуре ($\Delta T > 1$ К). Термоэлектрические свойства полученных образцов исследовались в температурном интервале 100 - 500 К.

Таким образом, для стехиометрического состава AgInSnPbBiTe_5 ($\text{Pb:Sn} = 1:1$) был обнаружен сверхпроводящий переход с $T_c = 1.88$ К, при соотношении $\text{Pb:Sn} = 1:2$ происходит размытие сверхпроводящего перехода по температуре; а при соотношении $\text{Pb:Sn} = 2:1$ сверхпроводимость не наблюдалась.

1. R. Moshwan et al., *Nano Today* 58 102475 (2024)
2. Yoshikazu Mizuguchi, *Journal of the Physical Society of Japan* 2019. 88, 124708
3. М. В. Ивченко, В. Г. Пушин и Н. Wanderka, *Журнал технической физики*, 2014. Т. 84, 2
4. Denisov D. V. et al., *Physica C* 2022. 597, 1354067

Работа выполнена при поддержке РНФ (проекта № 25-42-00053).

Легирование термоэлектрического твёрдого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ в процессе синтеза методом электроимпульсного плазменного спекания

¹ Кузнецов Ю.М., ¹ Дорохин М.В., ¹ Здоровейщев А.В., ¹ Ерофеева И.В., ¹ Дёмина П.Б., ¹ Трушин В.Н.

1Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия,

dorokhin@nifti.unn.ru

Твёрдый раствор замещения $Si_{1-x}Ge_x$ занимает особое место среди термоэлектрических материалов как наиболее перспективный для создания высокотемпературных генераторов на основе Si [1]. Его высокая химическая и механическая стабильность при повышенных температурах является важным преимуществом при создании генераторов, использующихся в районах крайнего севера или в космических летательных аппаратах [1]. В последнее время интерес вызывает ультрамелкозернистый SiGe, который формируется различными методами, в том числе, методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) [1]. В наноматериале существенно снижается фононная составляющая коэффициента теплопроводности, что позволяет повысить коэффициент термоэлектрической добротности.

Легирующую примесь при спекании порошков вводят в нужном количестве на этапе размола смеси порошков Si и Ge. В результате спекания происходит не только компактирование материала, но и объёмная диффузия примесей, что обеспечивает, чаще всего, равномерное легирование [2]. В большинстве технологических работ не рассматривается сам процесс легирования, не освещаются вопросы равномерности распределения примеси в материале, а само количество вводимых примесей зачастую превышает предел равновесной растворимости. **Ошибка! Источник ссылки не найден..**

В настоящей работе исследуется легирование твёрдого раствора $Si_{1-x}Ge_x$, донорными (Sb, P) и акцепторной (B) примесями в процессе синтеза методом ЭИПС. Содержание примеси составило 0,5 -2,0 ат.%. Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа показано, что введение примеси в твёрдый раствор подчиняется закономерностям равновесной растворимости, в частности, при превышении предела растворимости в матрице материала формируются преципитаты примесного материала. Данный факт представляется интересным, поскольку электроимпульсное плазменное спекания как метод синтеза считается неравновесным. Исследования термоэлектрических свойств показывают, что подбор условий легирования позволяет сформировать материалы, для которых, несмотря на наличие включений примесной фазы, могут быть получены высокие значения коэффициента термоэлектрической добротности, сопоставимые с мировым уровнем результатов.

Работа выполнена в рамках гос.задания (проект FSWR-2023-0037).

Список литературы:

- [1] A. A. Usenko, et.al. Scripta Materialia. 96, 9 (2015).
- [2] R. Murugasami, et.al. Materials Research Bulletin. 118, 110483 (2019).

Термоэлектрические свойства четвертного сплава Гейслера FeMnVGe

Ерагер К.Р., Соколовский В.В., Бучельников В.Д.

Челябинский государственный университет, Челябинск 454001, Россия

eragerk@rambler.ru

Четвертные сплавы Гейслера занимают важное место в современных научных исследованиях благодаря своим уникальным физическим свойствам, включая низкое энергопотребление, стабильные полуметаллические характеристики и транспортные свойства. Так, в работах [1, 2] предсказываются полуметаллические свойства кристаллических структур FeMnVAl и FeMnVGe с высокой степенью спиновой поляризации – 90.5% для соединения с Al и 81.3% для Ga-содержащего аналога. Другой пример – четвертничный сплав FeMnTiAl, который, согласно исследованиям [3], является полуметаллическим ферромагнетиком с металлической проводимостью и высоким термоэлектрическим параметром $ZT \sim 0.77$ при 500 К. Таким образом, четвертные сплавы Гейслера представляют собой перспективный класс функциональных материалов, что делает их востребованными в современных технологиях.

В данной работе представлены структурные, электронные, магнитные, механические и транспортные свойства различных кристаллических структур четвертного сплава Гейслера FeMnVGe, исследованного в рамках теории функционала плотности. Все расчеты были выполнены в программном пакете VASP [4, 5] в приближении функционала SCAN [6]. Рассмотрены 3 кристаллические структуры, построенные на базе 16-атомной элементарной ячейки со следующими позициями Вайкоффа: $4a (0, 0, 0)$, $4b (0.5, 0.5, 0.5)$, $4c (0.25, 0.25, 0.25)$ и $4d (0.75, 0.75, 0.75)$ в ферро- и ферримагнитном упорядочении магнитных моментов. Геометрическая оптимизация всех структур проводилась в рамках ионной релаксации с изменением позиций атомов, формы и объема ячейки. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на Г-центрированной k -сетке с однородной сеткой k -точек $7 \times 7 \times 7$. Энергия обрезания плоских волн составляла 470 эВ, а параметр сходимости составлял 10^{-7} эВ/атом.

Показано, что основное состояние сплава со структурой, в которой атомы Mn и Fe частично разупорядочены, проявляя целочисленное значение магнитного момента, также имеет энергетическую щель ~ 0.367 эВ на уровне Ферми в канале спин-вверх и 100% спиновую поляризацию, что указывает на полуметаллическую природу. Упорядоченная структура проявляет металлическое поведение, однако при увеличении параметра решетки на $\sim 8.5\%$ сплав с такой структурой становится полупроводником и обладает энергетической щелью на уровне Ферми, равной ~ 0.227 эВ. Для типа $2s$ это приводит к более высокому значению ZT и равному ~ 1.37 при температуре 900 К по сравнению с другими рассмотренными структурами. Расчеты энергии образования демонстрируют устойчивость всех кристаллических структур к сегрегации на составляющие элементы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзаказания № 075-00186-25-00.

Список литературы:

- [1] S. Gupta, et al, Phys. Rev. B. 106, 115148 (2022).
- [2] S. Gupta, et al, Phys. Rev. B. 108, 045137 (2023).
- [3] T.M. Bhat, et al, RSC Adv. 6, 80302-80309 (2016).
- [4] G. Kresse, et al, Phys. Rev. B. 54, 11169 (1996).
- [5] G. Kresse, et al, Phys. Rev. B. 59, 1758 (1999).
- [6] J. Sun, et al, Phys. Rev. B. 115, 036402 (2015).

Исследование устойчивости термоэлектрического модуля производства ООО «ТЕРМОИНТЕХ» в условиях термоциклирования

Иванова А.М., Курков О.В.

ООО «ТЕРМОИНТЕХ»

ivanova.am@thermointech.ru

Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) являются одними из самых перспективных устройств для преобразования тепловой энергии в электричество и охватывают широкий диапазон генерируемых мощностей (от мВт до единиц и сотен Вт). Неоспоримыми преимуществами ТЭГ являются надежность, автономность и отсутствие движущихся частей. Однако существует ряд эксплуатационных факторов, которые могут снижать выходные характеристики ТЭГ, приводить к полному выходу из строя. К примеру, ТЭГ в составе автономных термоэлектрических источников питания (АТИП), расположенных в труднодоступных участках магистральных газопроводов, подвергаются воздействию частого включения и выключения (термоциклированию), связанных с перерывами в подаче природного газа. Целью данной работы является исследование изменения выходных электрофизических параметров термоэлектрического модуля, производимого компанией ТЕРМОИНТЕХ, в условиях многократного термоциклирования с дополнительными отклонениями от заданных эксплуатационных условий (перегрев горячей стороны на 37 °С, распрессовка при комнатной температуре).

В качестве экспериментального образца был использован серийно изготавливаемый среднетемпературный термоэлектрический модуль производства ТЕРМОИНТЕХ, выходной номинальной мощностью 45Вт при $T_{гор}=500^{\circ}\text{C}$, $T_{хол}=80^{\circ}\text{C}$. Исследования проводились при условиях, максимально приближенных к эксплуатационным, при температуре 500°C на горячей стороне, ~80°C на холодной стороне, усилием сжатия до 8 кг/см² (в не нагретом состоянии). За один термоцикл принимался разогрев горячей стороны до заданной температуры, выдержка в течение 6-8 часов и охлаждение до комнатной температуры. Скорости нагрева / охлаждения не превышали 125°C/час. В ходе каждого цикла в режиме максимальной мощности фиксировались выходные электрофизические параметры – рабочее напряжение $U_{раб}$, сила тока $I_{раб}$, выходная номинальная мощность $W_{раб}$, рабочее сопротивление модуля $R_{раб}$.

Результаты экспериментальных исследований показали, что максимальная средняя мощность модуля $W_{раб}$ составила 44,9 Вт на протяжении 100 циклов. Дополнительные отклонения от заданных эксплуатационных условий значительно не повлияли на ВАХ модуля.

Таким образом, проведенные испытания модуля производства ТЕРМОИНТЕХ показали его высокую устойчивость в условиях многократного воздействия термоциклической нагрузки.

Термоэлектрические свойства наноструктурированного твердого раствора $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ легированного Bi

Исаченко Г.Н., Самунин А.Ю., Константинов П.П.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Эффективность термоэлектрического преобразования энергии обуславливаются электронным и фононным транспортом. Использование механизмов и структур способных селективно влиять на процесс теплопереноса и рассеяния электронов позволяет повышать термоэлектрическую добротность материала. Наноструктурирование при изготовлении материала создает возможности для такого селективного воздействия. При исследовании твердых растворов $Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$ [1] было показано, что термоэлектрические свойства образца при наноструктурировании сильно меняются при невысоких температурах из-за дополнительного рассеяния на границах зерен. Исследование влияния наноструктурирования на термоэлектрические свойства в твердых растворах со стороны станнида магния представляет больший интерес из-за более высоких значений термоэлектрической добротности как максимальной, так и усредненной [2,3].

В данной работе были исследованы термоэлектрические свойства наноструктурированных образцов на основе твердого раствора $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ легированного висмутом. Образцы состава $Mg_2(Si_{0.4}Sn_{0.6})_{1-x}Bi_x$ ($X=0,005, 0,01, 0,015, 0,02$) были приготовлены методом горячего прессования из нанопорошка полученного размолом предварительно синтезированного твердого раствора в планетарно-шаровой мельнице. Коэффициенты термоэдс, электропроводности и теплопроводности измерялись в диапазоне температур от 300 до 800 К одновременно на одном образце. Среди исследованных образцов наибольшая безразмерная термоэлектрическая добротность $ZT=1,08$ была получена на составе $Mg_2(Si_{0.4}Sn_{0.6})_{0.99}Bi_{0.01}$ при температуре 730К (рисунок). Средняя термоэлектрическая добротность для этого состава в диапазоне от 300 до 800 К составила 0,8.

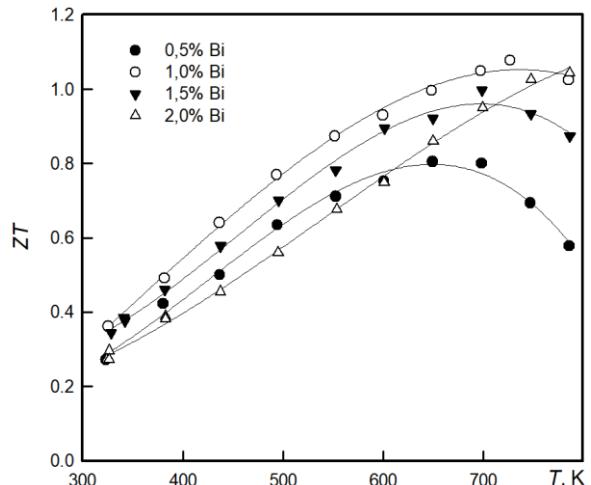


Рисунок. Температурная зависимость термоэлектрической добротности $Mg_2(Si_{0.4}Sn_{0.6})_{1-x}Bi_x$

Литература.

- [1] А.Ю. Самунин и др., Физика твердого тела, 58(8), 1479 (2016)
- [2] Xin Zhang et al., Appl. Phys. Lett. 103, 063901 (2013)
- [3] Goyal, Gagan K., et al., ACS Applied Energy Materials 2(3), 2129 (2019)

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-29-00460).

Значение аналитической просвечивающей электронной микроскопии в определении структуры и свойств материалов. Термоэлектрики

Клечковская В.В., Суворова Е.И.

Отделение «Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники - НИЦ «Курчатовский Институт», 119333, Москва, Ленинский пр., 59

klechvv@crys.ras.ru

Просвечивающая электронная микроскопия является эффективным и многогранным методом локальных структурных исследований материалов, позволяя получить информацию как в прямом (изображения с высоким разрешением), так и в обратном пространстве (электронная дифракция). Современная аналитическая электронная микроскопия предоставляет возможность проведения локального (на нано- и атомном уровне) химического анализа методами рентгеновской энергодисперсионной спектрометрии и спектроскопии энергетических потерь электронов. Однако получение результатов сопряжено с большими стоимостными, временными, приборными затратами, начиная с приготовления тонких образцов (порядка 50 нм) и кончая анализом данных с использованием различных программ и моделирования.

На примере исследования сплава GeTe с примесями Pb и Bi ($Ge_{0.86}Pb_{0.1}Bi_{0.04}Te$ после отжига при 600 и 850 К) в качестве термоэлектрического материала, образцы которого были предоставлены нам сотрудниками лаборатории физики термоэлементов. Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, показаны возможности и трудности в определении химического и фазового состава матрицы и выделений. Одной из трудностей в исследовании локального фазового состава оказалось определение кубической или ромбоэдрической структуры GeTe, что связано с близостью параметров и ошибками измерений. Анализ электронограмм в ПЭМ проводили с помощью моделирования картин электронной дифракции от GeTe с тригональной и кубической решеткой для тонких образцов толщиной в интервале от 10 до 150 нм для многолучевого случая. Основной фазой является ромбоэдрический GeTe. Однако, несколько электронограмм были интерпретированы в рамках кубической структуры. Показано, что в нецентросимметричной структуре $R\bar{3}m$, рефлексы, расположенные симметрично прошедшего центрального пучка, имеют разную интенсивность, в отличие от электронограмм от кубических зерен GeTe. Для уточнения сравнивалась не только геометрия экспериментальных и рассчитанных электронограмм, но и относительная интенсивность соответствующих отражений. Выявлены изменения в доменной структуре GeTe в зависимости от температуры отжига. Показано образование выделений чистого Ge и оксида германия GeO_2 микронных размеров. Установлено вхождение примесей Pb и Bi в решетку GeTe, но не в решетку Ge и GeO_2 , что связано с размерами атомов. Очевидно, что сравнение реальной локальной структуры материалов на основе GeTe может являться стратегическим направлением для получения термоэлектриков с высокой эффективностью. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Структурная диагностика материалов" Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания НИЦ "Курчатовский институт".

GeTe: многофункциональный “простой” материал

Колобов А.В.

РГПУ им. А.И. Герцена

В последние годы большое внимание уделяется многофункциональным материалом. A priori кажется, что такие материалы должны быть многокомпонентными и обладать сложной структурой. Ярким примером противоположного является теллурид германия, структурно и композиционно очень простой материал, обладающий неожиданно большим количеством функционально полезных свойств.

Во первых, это полупроводник. Во вторых, при высоких давлениях он становится сверхпроводником. В третьих, это классический термоэлектрик. В четвертых, это сегнетоэлектрик, в элементарной ячейке которого находятся всего два атома. В пятых, это материал с гигантским эффектом Рашбы. В шестых, это классический фазопеременный материал. В седьмых, ... Впрочем для материала с простой структурой типа поваренной соли этого достаточно. Чем же обусловлена такая многофункциональность GeTe?

Известно, что свойства материала определяются его структурой. В докладе будет подробно рассмотрена структура GeTe и продемонстрировано, что все не так просто, как выглядит на первый взгляд. В частности, будет показано, что при переходе сегнетоэлектрик-параэлектрик *NE* происходит, вопреки существующему консенсусу, перехода от ромбоздрически искаженной структуры к правильной кубической. Вместо этого имеет место переход порядок-беспорядок в пространственном распределении коротких и длинных связей.

Как ни парадоксально, до сих пор не ясна природа химической связи в кристаллическом теллуриде германия. В течение последних лет было принято считать, что атомы теллура и германия образуют шесть связей с ближайшими соседями за счет так называемых резонансных связей. Чуть позже для описания химической связи в GeTe был предложен “термин” *метавалентная связь*, а буквально год назад очень серьезные европейские химики назвали *метавалентность* “мифом” и предложили свое понимание.

Мало того, что структура и природа химических связей в GeTe, несмотря на их кажущуюся простоту, все еще являются предметом научных дискуссий, оказывается, что состав Ge50Te50 получить крайне трудно. Из-за малой энергии образования вакансий, почти всегда состав содержит избыток теллура по сравнению с германием. Наличие вакансий в кристаллической фазе и связанной с ним избыточной электронной плотности и в области вакансий может оказывать существенное влияние на термоэлектрические свойства материала. Перераспределение вакансий в процессе формирования кристаллической фазы путем твердотельной аморфизации может также приводить к плавному изменению оптических свойств и проводимости уже закристаллизованной пленки GeTe, что делает этот процесс интересным с точки зрения применения GeTe в нейроморфных сетях.

Работа выполнена при частичной совместной поддержке Российского научного фонда и Государственного фонда естественных наук (NSFC) Китая в рамках гранта 25-49-00103

Метод расчета концентрации носителей заряда узкозонных термоэлектрических материалов на примере монокристаллов висмута

Грабов В.М.², Парафин А.С.¹, Комаров В.А.²

¹Физико-математическая школа, Тюмень, E-mail: paskgn@mail.ru,

²Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, С.-Петербург, ya-komar@yandex.ru

Как известно, основные термоэлектрические материалы имеют сложную многодолинную зонную структуру, со сложным существенно неквадратичным законом дисперсии носителей заряда [1]. Расчет термоэлектрических параметров с применением простых исходных моделей не обеспечивает требуемую точность, а разработанный анализ с использованием сложных моделей отсутствует. Задачей представленной работы является расчет концентрации носителей заряда в кристаллах висмута с использованием наиболее адекватно описывающего закон дисперсии Мак-Клюра носителей заряда в L-точках зоны Бриллюэна [2,3], легких носителей с малыми эффективными массами.

Как отмечено в [5, 6] законы дисперсии Лэкса и Коэна, а также квадратичный закон, не достаточно точно описывают параметры узкозонных термоэлектрических материалов, в частности, висмута. Так зависимость концентрации носителей заряда в висмуте от температуры не может быть описана с помощью этих законов дисперсии. В связи с этим требуется использовать более сложный закон – закон Мак-Клюра [2, 3]. Однако прежде чем использовать этот закон для описания явлений переноса в висмуте, требуется уточнить его параметры с помощью экспериментов, не связанных с процессами рассеяния носителей заряда. Уточнить необходимо, прежде всего, коэффициенты этого закона, поскольку в литературе имеется несколько наборов этих коэффициентов, весьма отличающихся друг от друга [3, 4]. Кроме того, требуется уточнить и зонную структуру материалов типа висмута (рис.1), в частности, как ведёт себя перекрытие зон тяжёлых дырок и лёгких электронов и как ведёт себя прямой зазор между зонами лёгких электронов и дырок. В качестве экспериментов по уточнению параметров зонной структуры и коэффициентов закона Мак-Клюра были выбраны эксперименты по температурной зависимости концентрации электронов в висмуте от температуры [5, 6].

В результате получаем удовлетворительное согласие расчета с экспериментальными данными по температурной зависимости концентрации носителей заряда в кристаллах висмута. Важным является набор численных значений параметров закона дисперсии носителей заряда. Из всех представленных в литературе параметров закона Мак-Клюра наиболее предпочтительными оказываются параметры, найденные Пономарёвым [4], на основе результатов исследования эффекта Шубникова-де Гааза в кристаллах висмута.

Сравнение результатов расчёта концентрации с положительным и отрицательным знаком параметра закона Мак-Клюра ε_g показывает, что погрешность расчёта концентрации носителей, когда параметр ε_g отрицателен, несколько меньше. Однако это отличие не столь существенно, чтобы уверенно сделать вывод в пользу того или иного знака этого параметра, требуются дополнительные исследования.

Результаты расчета концентрации носителей заряда в узкозонных полупроводниках полуметаллах очень чувствительны к величинам запрещенных зон и перекрытий зон, определение их значений требует высокой точности. Так как современная теория дает возможность определить только тенденции изменения энергетических зазоров и перекрытий зон с температурой, в данной работе значение перекрытия валентной Т-зоны и L-зоны проводимости использовалось как подгоночный параметр.

Литература

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. Киев: Наук. Думка, 1979. 768 с.
2. McClure J.M. The Energy Band Model for Bismuth: Resolution of Theoretical Discrepancy // J. Low Temp. Phys. - 1976. - V.25, № 5/6. - P. 527-540.
3. McClure J.M., Choi K.H. Energy Band Model and Properties of Electrons in Bismuth // Solid State Commun. - 1977. -V.21, № 11. - P. 1015-1018.
4. Пономарев Я.Г. Энергетический спектр носителей заряда в узкощелевых полупроводниках и полуметалах: Дис. ... докт.физ.-мат.наук. - М.: МГУ, 1984. - 605 с.
5. Грабов В.М. Энергетический спектр и механизмы релаксации носителей заряда в легированных кристаллах висмута, сурьмы и сплавов висмут-сурьма. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Санкт-Петербург, ЛПИ. - 1998. - 607 с.
6. Грабов В. М., Комаров В. А., Худякова И. И., Яковлева Т. А. Физика полуметаллов и низкоразмерных структур на их основе: Учебное пособие. — СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2011. — 293 с.

Аномальный термомагнитный эффект Нернста-Эттингсгаузена в тонких многослойных плёнках Co/Pt при комнатных температурах

^{1,2} Кузнецов Ю.М., ^{1,2} Здоровейщев Д.А., ² Здоровейщев А.В., ^{1,2} Дорохин М.В.

1Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия, 2Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия.
y.m.kuznetsov@unn.ru

Эффект Нернста-Эттингсгаузена (ЭНЭ) – возникновение поперечной разности потенциалов при создании в образце градиента температур во внешнем магнитном поле. Существует аномальный ЭНЭ – отклонение от линейной магнитополевой зависимости термомагнитного напряжения, что связывается с особенностями спин-зависимого рассеяния свободных носителей заряда на магнитных центрах. Аномальная часть эффекта может существенно превалировать над обычной составляющей. В литературе есть сообщения о наблюдении большого термомагнитного эффекта в тонкопленочных материалах с сильной магнитной анизотропией [1]: CoFe, MnSb, Li_{0.9}Mo_{0.1}O₁₇, L₁₀-FePt, Fe₃O₄. Ранее авторами тезисов был продемонстрирован эффект НЭ на полупроводниковых и металлических плёнках [2]: GaAs: δ-Mn, MnSi, (In,Fe)Sb и (Ga,Fe)As, CoPt.

В настоящей работе приводятся результаты исследования поперечного термомагнитного ЭНЭ на примере тонких многослойных плёнок [Co(3Å)/Pt(5Å)]₁₀, сформированных на подложках i-GaAs и Si методом электронно-лучевого осаждения в вакууме. На рисунках 1а и 1б показано экспериментальное сравнение магнитополевых зависимостей напряжения НЭ (U_{NE}) и сопротивления Холла (R) (при средней температуре 345 K) плёнки на i-GaAs и Si соответственно.

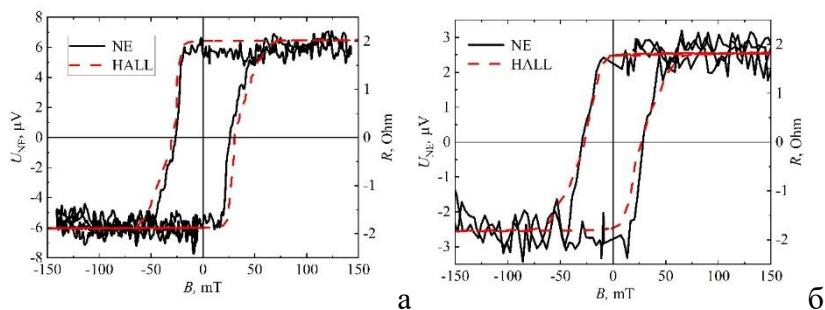


Рис.1. Зависимости $U_{NE}(B)$ и $R(B)$ плёнки на подложках: а – i-GaAs, б – Si.

В работе продемонстрировано подобие магнитополевых зависимостей Холла и НЭ. Предполагается, что подобные структуры перспективны в роли термомагнитных преобразователей энергии, а также могут быть полезны для исследований в области тепловой спинtronики.

Работа поддержана грантом РНФ (проект № 24-79-00065)

Список литературы:

- [1] M. Mizuguchi, S. Nakatsuji. Sci. Technol. Adv. Mater. 20, 1, 262 (2019).
- [2] Yu.M. Kuznetsov et al. Phys. Uspekhi. 66, 3, 312 (2022).

Обеспечение единства измерений теплопроводности в Российской Федерации в диапазоне температур от 2 до 300 К

¹ Петухов А.А., ¹ Потапов Б.Г., ^{1,2} Кытин В.Г.

*1Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, 2Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет
petukhov@vniftri.ru*

Эффективность термоэлектрических материалов обратно пропорциональна их удельной теплопроводности. Поэтому обеспечение единства измерений теплопроводности имеет важное значение для разработки термоэлектрических материалов и устройств на их основе. В диапазоне температур от 2 до 300 К единица удельной теплопроводности в Российской Федерации воспроизводится Государственным первичным специальным эталоном единицы теплопроводности твёрдых тел в диапазоне температуры от 2 до 300 К ГЭТ 141-2020. В докладе представлены устройство и принцип работы эталона. Основные метрологические характеристики ГЭТ 141-2020 представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные метрологические характеристики ГЭТ 141-2020.

Характеристика	Значение
Диапазон воспроизведения теплопроводности, Вт/(м·К)	0,05 – 15
Диапазон температур, К	2,0 – 300
Относительная неисключенная систематическая погрешность, %	± (1,0 – 0,5)
Относительное среднее квадратическое отклонение, %	0,45 – 0,2

Эталон был разработан во Всероссийском научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ). В 2018-2019 гг. эталон был усовершенствован [1]. В результате совершенствования был расширен диапазон воспроизведения единицы теплопроводности, уменьшены СКО и НСП, а также значительно увеличен температурный диапазон эталона. Для автоматизации воспроизведения и передачи единицы теплопроводности в состав эталона включён прецизионный термоконтроллер АК-10.03 разработанный во ВНИИФТРИ, для которого было разработано специальное программное обеспечение. Степень автоматизации измерения теплопроводности значительно повышена. Для обеспечения единства измерений разработана Государственная поверочная схема, представленная в докладе.

Список литературы:

- [1] А.А. Петухов, Б.Г. Потапов, В.Г.Кытин, Л.В.Юров, Э.Г. Асланян, А.Н. Щипунов
Государственный первичный специальный эталон единицы теплопроводности твёрдых тел в диапазоне температур от 2 до 300 К ГЭТ 141-2020 // Измерительная техника. 2022. № 9. С. 3–7.
<https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-9-3-7>

Термоэлектрические свойства сплавов Гейслера Ti_2VP и Ti_2VSb

Раев А. А., Соколовский В.В., Бучельников В.Д.

Челябинский государственный университет 454001, Россия
raiev.a@mail.ru

В последние годы все больший интерес мирового научного сообщества направлен на исследования материалов, применимых в спинтронике – одной из современных областей электроники. Главной особенностью данных полуметаллических ферро-, ферри- и антиферромагнетиков является наличие энергетической щели на уровне Ферми для одного из электронных состояний (“спин вверх” или “спин вниз”) и ее отсутствие в другом электронном состоянии. Яркими представителями материалов, перспективных для применения в устройствах спинтроники, являются полуметаллические ферро- и ферримагнетики и спиновые бесщелевые полупроводники на основе сплавов Гейслера [1].

В работе представлены структурные, магнитные, электронные, механические и термоэлектрические свойства сплавов Гейслера Ti_2VZ ($Z = P, Sb$) с различным атомным упорядочением в кубической структуре, используя теорию функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [2] в приближении обменно-корреляционного функционала SCAN [3]. Исследуемые кристаллические структуры были сгенерированы на базе 16-атомной элементарной ячейки с ферромагнитным (ФМ) упорядочением магнитных моментов. Геометрическая оптимизация всех структур проводилась в рамках ионной релаксации с изменением позиций атомов, формы и объема ячейки. Интегрирование по k -точкам зоны Бриллюэна проводилось на Г-центрированной k -сетке $7 \times 7 \times 7$ с плотностью ~ 5500 точек на атом обратной решетки. Энергия обрезания плоских волн составляла 470 эВ, а параметр сходимости составлял 10^{-7} эВ/атом.

Согласно расчетам для Ti_2VP максимальный пик ZT величиной 0.41 наблюдается при значении химического потенциала ≈ -4.12 эВ, что соответствует концентрации носителей заряда n -типа $\approx -3.8 \times 10^{21}$ 1/см 3 . Напротив, для состава Ti_2VSb эффективный допинг наблюдается при $E - \mu \approx -3.18$ эВ и соответствует концентрации носителей заряда p -типа $\approx -1.6 \times 10^{21}$ 1/см 3 .

Работа выполнена при финансовой поддержки РНФ в рамках проекта № 24-12-20016 (расчеты электронных и транспортных свойств).

Список литературы:

- [1] C. Felser, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 668699 (2007).
- [2] G. Kresse, et al, *Phys. Rev. B.* 54, 11169 (1996).
- [3] J. Sun, et al, *Phys. Rev. B.* 115, 036402 (2015).

Исследование устойчивости термоэлектрического модуля производства ООО «ТЕРМОИНТЕХ» в условиях термоциклирования

Иванова А.М., Курков О.В.

ООО «ТЕРМОИНТЕХ»

ivanova.am@thermointech.ru.

Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) являются одними из самых перспективных устройств для преобразования тепловой энергии в электричество и охватывают широкий диапазон генерируемых мощностей (от мВт до единиц и сотен Вт). Неоспоримыми преимуществами ТЭГ являются надежность, автономность и отсутствие движущихся частей. Однако существует ряд эксплуатационных факторов, которые могут снижать выходные характеристики ТЭГ, приводить к полному выходу из строя. К примеру, ТЭГ в составе автономных термоэлектрических источников питания (АТИП), расположенных в труднодоступных участках магистральных газопроводов, подвергаются воздействию частого включения и выключения (термоциклированию), связанных с перерывами в подаче природного газа. Целью данной работы является исследование изменения выходных электрофизических параметров термоэлектрического модуля, производимого компанией ТЕРМОИНТЕХ, в условиях многократного термоциклирования с дополнительными отклонениями от заданных эксплуатационных условий (перегрев горячей стороны на 37 °С, распрессовка при комнатной температуре).

В качестве экспериментального образца был использован серийно изготавливаемый среднетемпературный термоэлектрический модуль производства ТЕРМОИНТЕХ, выходной номинальной мощностью 45Вт при $T_{гор}=500^{\circ}\text{C}$, $T_{хол}=80^{\circ}\text{C}$. Исследования проводились при условиях, максимально приближенных к эксплуатационным, при температуре 500°C на горячей стороне, ~80°C на холодной стороне, усилием сжатия до 8 кг/см² (в не нагретом состоянии). За один термоцикл принимался разогрев горячей стороны до заданной температуры, выдержка в течение 6-8 часов и охлаждение до комнатной температуры. Скорости нагрева / охлаждения не превышали 125°C/час. В ходе каждого цикла в режиме максимальной мощности фиксировались выходные электрофизические параметры – рабочее напряжение $U_{раб}$, сила тока $I_{раб}$, выходная номинальная мощность $W_{раб}$, рабочее сопротивление модуля $R_{раб}$.

Результаты экспериментальных исследований показали, что максимальная средняя мощность модуля $W_{раб}$ составила 44,9 Вт на протяжении 100 циклов. Дополнительные отклонения от заданных эксплуатационных условий значительно не повлияли на ВАХ модуля.

Таким образом, проведенные испытания модуля производства ТЕРМОИНТЕХ показали его высокую устойчивость в условиях многократного воздействия термоциклической нагрузки.

Селективное травление барьерных слоев в структуре термоэлемента

Петухов И.Н., Штерн Ю.И., Корчагин Е.П., Штерн М.Ю., Рогачев М.С.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

ofh.miet@yandex.ru

Одним из перспективных способов формирования барьерных слоёв является электрохимическое осаждение металла. Для высокотемпературных термоэлементов интерес представляет применение тугоплавких материалов на основе Mo или W. Непосредственное электрохимическое осаждение Mo и W затруднено, однако они хорошо соосаждаются с металлами семейства железа. Для увеличения содержания тугоплавкого компонента в осажденном материале актуальны исследования селективного травления легкоплавкого компонента полученных барьерных слоев.

Селективное травление возможно в случае разных скоростей процесса для различных компонентов материала. Это достигается подбором состава травителя и условиями проведения процесса. Mo и W характеризуются положительными стандартными потенциалами, а металлы семейства железа отрицательными, поэтому кислоты могут использоваться в целях селективного травителя для легкоплавкого компонента барьерных слоев. В ходе травления образуются поры, которые могут оказывать негативное влияние на барьерные свойства. В связи с этим, для формирования барьерных слоев с повышенным содержанием тугоплавкого компонента интерес представляет циклическое электрохимическое осаждение с последующим травлением легкоплавкого компонента.

При соосаждении W и Со на термоэлектрический материал в гальваностатическом режиме с плотностью тока 5 A/dm^2 и температуре 50°C из раствора на основе Na_2WO_4 ; CoCl_2 ; NH_4Cl ; NH_4OH были получены пленки толщиной порядка 4 мкм с содержанием тугоплавкого компонента около 20 вес. %. После осаждения проводились исследования по химическому травлению и анодному растворению покрытий в гальваностатическом режиме с плотностью тока 1 A/dm^2 в 10 % растворах соляной кислоты. Процессы проводились при нормальных условиях в течение 5 и 1 минут для химического травления и анодного окисления соответственно. В ходе химического и электрохимического травления масса образцов снизилась на 27,2 и 23,1 % от осажденного материала.

Спектрофотометрический анализ содержания Со выявил наличие его катионов в растворах после травления, концентрация которых хорошо соотносилась с массой стравленного материала. На основе данных РЭМ-исследования материала установлено, что в результате химического и электрохимического травлений содержание W в пленках увеличилось, что подтвердило возможность применения селективного травления для формирования барьерных слоев с повышенным содержанием тугоплавких металлов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 24-19-00158).

Термоэлектрические свойства композитов ZnO-ZnTe, полученных из расплава под давлением

^{1,2} Кытин В.Г. , ¹ Апрелева А.С., ¹ Кульбачинский В.А., ¹ Баранов А.Н.

¹Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

¹Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений

kytin@mig.phys.msu.ru

В работе представлены результаты исследования теплопроводности и коэффициента Зеебека композитов ZnO-ZnTe, полученных кристаллизацией из расплава оксида и теллурида цинка под давлением до 4 ГПа. Согласно данным РФА и РЭМ композиты состоят из крупнокристаллической вюрцитной фазы оксида цинка и сфалеритной фазы теллурида цинка. Теплопроводность композита с 50 % ZnTe слабо уменьшается при понижении температуры (рис. 1а) и при температуре 300 К в 4 раза меньше теплопроводности кристаллического ZnTe и более чем на порядок кристаллического ZnO [1,2], что связано с увеличением рассеяния фононов в композите из двух разнородных материалов.

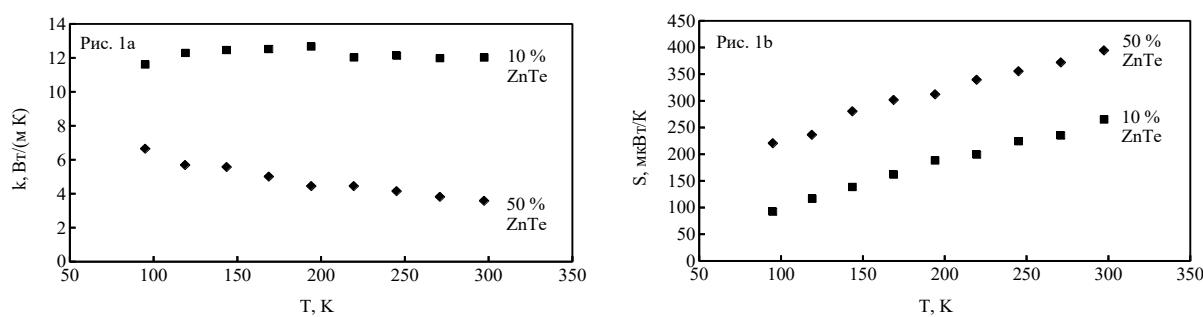


Рис.1. Температурные зависимости теплопроводности (а) и коэффициента Зеебека (б) композитов ZnO-ZnTe

Коэффициент Зеебека композитов, положителен (рис. 1б), т. е. преобладает дырочная проводимость. Его значение для композита с 50 % теллурида цинка значительно больше чем у композита с 10 % ZnTe. Электропроводность композита с 50 % ZnTe в 17-20 раз больше чем у композита с 10-ю процентами теллурида цинка. Таким образом термоэлектрические свойства композитов ZnO-ZnTe существенно отличаются от свойств каждого из компонентов. Они обладают р-типов проводимости с высоким коэффициентом Зеебека и многократно меньшей, по сравнению с исходными компонентами, теплопроводностью, что делает их кандидатами на использование как термоэлектриков.

Список литературы:

[1] Xufei Wu, Jonghoon Lee, Vikas Varshney, Jennifer L. Wohlwend, Ajit K. Roy, Tengfei Luo, *Scientific Reports* 6, 22504 (2016) doi: 10.1038/srep22504

[2] Hanfu Wang, Weiguo Chu, *Journal of Alloys and Compounds* 485 488–492 (2009) doi:10.1016/j.jallcom.2009.05.146

Enhancement of Thermoelectric Properties of n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1.5$) produced from Asymmetric Colloidal Nanocrystals by optimizing selenium content

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

Belgorod State University, Belgorod 308015, Russian Federation

popkov.danil151@yahoo.com

We present improved thermoelectric properties of selenium (Se)-doped bismuth telluride (Bi_2Te_3) nanoplates (NPs) synthesized via the polyol method. Powder samples of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (where $x = 0, 0.3, 0.6, 0.75, 0.9, 1.05, 1.2$, and 1.5) were obtained. The variation in Se content within the NPs was confirmed by X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and Raman spectroscopy for both the initial powders and compacted materials. While the calculated lattice parameters closely follow Vegard's law, the splitting in the shift of high-frequency phonon modes (E_g^2 and A_{g2}^1) indicates bimodal behavior in the $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ solid solutions. The electrical resistivity (ρ) of spark plasma sintered (SPS) materials demonstrates metallic conductivity for both pure Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ solid solutions. Investigation of the temperature-dependent thermoelectric properties revealed that the maximum ZT value is achieved for the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ sample ($ZT = 0.85$ at 475 K). The ZT improvement ($\approx 40\%$) is attributed to a reduction in thermal conductivity ($\approx 35\%$), an increase in the Seebeck coefficient magnitude ($\approx 10\%$), and a relatively small increase in electrical resistivity ($\approx 15\%$) compared to undoped bismuth telluride. The enhancement in thermoelectric performance is presumably due to energy filtering of low-energy electrons at abundant grain boundaries, phonon scattering at intergranular boundaries, and bandgap modification.

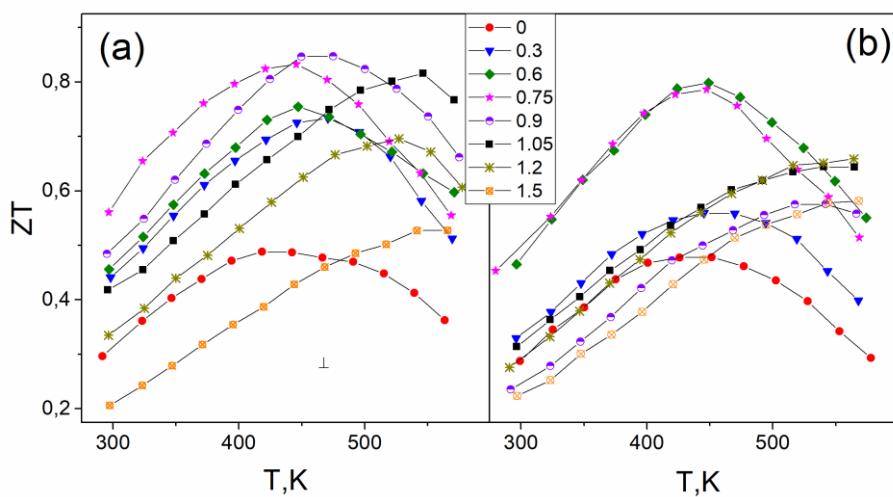


Fig. 1. The ZT vs. T dependences measured for the perpendicular (a) and parallel (b) orientations

The research was carried out within the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FZWG-2025-0008 Development of scientific and technological foundations for the creation of effective thermoelectric nanocomposites)

Сканирующая туннельная спектроскопия в термоэлектриках n-Bi₂Te_{3-y}Se_y

Лукьянова Л.Н., Макаренко И.В., Новиков С.В., Усов О.А.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Проведены исследования спектров дифференциальной туннельной проводимости dI/dU методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) в твердых растворах n-Bi₂Te_{3-y}Se_y при $y = 0.3$ и 0.45 , которые имели оптимальные термоэлектрические свойства для температур выше 400 К. Образцы для исследований в виде лент были сформированы спиннингованием расплава твердого раствора, а монокристаллические образцах были получены механическим расслоением монокристаллических зерен, вырезанных из слитков, выращенных методом вертикального зонного выравнивания.

Из анализа спектров дифференциальной туннельной проводимости dI/dU от напряжения U были определена энергия точки Дирака E_D и ее флуктуации, энергии краев валентной зоны E_V и зоны проводимости E_C , положение дополнительных подзон E_V и E_C , ширина запрещенной зоны E_g , энергии уровней дефектов E_p , расположенных в запрещенной зоне, и поверхностная концентрация фермионов Дирака n_s . Получено, что энергия точки Дирака по модулю и поверхностная концентрация фермионов выше в монокристаллах по сравнению с лентами, что определяется увеличением вклада поверхностных состояний в транспортные свойства в монокристаллах. Показано, что ширина запрещенной зоны E_g возрастает в твердых растворах, полученных спиннингованием, по сравнению с монокристаллами, что подтверждается сдвигом начала собственной проводимости к более высоким температурам в лентах твердого раствора, при этом E_g увеличивается с ростом скорости спиннингования.

Термоэлектрические свойства и эффект переключения сопротивления в субмикронных пленках Bi_2Te_3

Лукьянова Л.Н., Усов О.А., Анкудинов А.В., Волков М.П.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе

В пленках топологических изоляторов на основе Bi_2Te_3 , полученных механическим расслоением объемных монокристаллических зерен, оптимизированы термоэлектрические свойства для области температур ниже и вблизи комнатной температуры. Максимальные значения термоэлектрической эффективности, полученные при 240 К, составляют около $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и значительно превышают аналогичные величины для объемных термоэлектриков.

Из анализа температурных зависимостей сопротивления в пленках проведены оценки вклада поверхностного сопротивления G_s в полное сопротивление G_{tot} в интервале температур 20 - 300 К при изменении толщины пленок от 0.8 до 1.5 μm . Получено, что отношения G_s/G_{tot} достигают 30 - 40% при температурах вблизи максимальных значений термоэлектрической эффективности.

При исследовании вольт-амперных характеристик и морфологии межслоевой поверхности ван дер Ваальса (0001) методом проводящей атомно-силовой микроскопии в контактной моде на поверхности были обнаружены террасы микронных размеров, разделенные провалами. Сопротивления в точках, расположенных в "провалах" на террасе, приблизительно на порядок меньше, чем в точках на террасах. При напряжении около 1 В в пленках наблюдался эффект переключения сопротивления, который сопровождался уменьшением сопротивления на три порядка и, следовательно, соответствующим увеличением подвижности.

Морфология поверхности твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$, полученного спиннингованием расплава

Лукьянова Л.Н., Макаренко И.В., Новиков С.В., Усов О.А.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе

В твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ при $y=0.45$ с оптимальными свойствами при температурах выше комнатной рассматриваются результаты исследования морфологии поверхности, выполненные методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Образцы для исследований в виде лент были покрыты тонким слоем окислов теллура, сформированных при расплавлении твердого раствора в процессе спиннингования. Поверхность лент очищали от окислов ионной бомбардировкой Ar^+ для получения проводящей поверхности, необходимой для исследования морфологии.

Из статистической обработки морфологии лент следует, что поверхность не является однородной и величины средних S_a и среднеквадратичных S_q высот отдельных фрагментов могут значительно отличаться на различных участках поверхности, однако максимальные значения S_a и S_q возрастают с увеличением скорости вращения барабана при спиннинговании. Рост количества и площадей зерен, которые образуются при срастании отдельных фрагментов на поверхности лент, и рост количества фрагментов, имеющих наибольшие высоты, наблюдаются при высокой скорости вращения барабана.

Величины поверхностных параметров S_a и S_q и образование оксидного слоя на поверхности лент оказывают влияние на транспортные свойства твердых растворов, особенно при увеличении скорости спиннингования. При этом анализ морфологии поверхности лент, выполненный методом быстрого преобразования Фурье (БПФ), подтверждает сохранение гексагональной кристаллической структуры, характерной для твердых растворов на основе теллурида висмута.

Термоэлектрические свойства диодов на основе гетероструктуры Me/p-InAsSb/n-InAs_{0.78}Sb_{0.22}

¹Лухмырина Т.С., ¹ Карадашев С. А., ¹Климов А. А., ¹Кунков Р. Э., ¹Матвеев Б. А., ¹Ременный М. А., ²Черняков А. Е.

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, ²НТЦ микроэлектроники РАН, Санкт-Петербург
h7k9g00@gmail.com

Проведение точных измерений с помощью полупроводниковых лазеров, свето- и фотодиодов и приборов отрицательной люминесценции (ОЛ) требует измерения/контроля температуры их активных областей, особенно в датчиках на основе микрооптопар, для которых характерно перетекание тепла от одного элемента пары к другому [1]. Теоретические описания пространственного распределения температуры в активированном диоде обычно учитывают теплопроводность, эффекты Пельтье и Джоулева разогрева в объёме, на границах раздела (ГР) полупроводников и на омических контактах (ГР Me/полупроводник) [2–4], однако для новых полупроводников многие параметры, необходимые для расчета, не определены. В связи с этим актуальными являются экспериментальные исследования распределения температуры по толщине и на поверхности полупроводниковых диодов и микрооптопар, в частности, работающих в средней ИК области спектра (2.5–6 мкм).

Образцы диодов с круглыми мезами $\varnothing_{\text{mesa}} = 200$ мкм изготавливались из структуры p-InAsSb (3 мкм)/n-InAs_{0.78}Sb_{0.22} (3 мкм)/n-InAs(100) и имели анод и катод, пространственно разнесенные на эпитаксиальной стороне диода аналогично [1].

Для исследования были выбраны одиночный диод, смонтированный на поверхности иммерсионной линзы, как описано в [5], и монолитная диодная тройка (1x3), смонтированная на монтажную плату, как в [1]. При непрерывном питании диодной тройки изучалось распределение локальной радиационной температуры поверхности чипа, а для питания иммерсионного диода использовались одиночные импульсы тока длительностью 500 мкс. В последнем случае анализировались зависимости от времени напряжения смещения и величины оптических сигналов, полученных в широком диапазоне ИК спектра от 2 до 14 мкм, а также в средневолновом (2–8 мкм) и длинноволновом (8–14 мкм) диапазонах спектра.

При импульсном воздействии обратного смещения, создающего ток меньше тока насыщения, возникновение ОЛ при температурах близких к комнатной сопровождается охлаждением ГР p-InAsSb/Me вследствие переноса тепловой энергии неосновными носителями в соответствии с теорией Стafeева В.И. [4]; при этом температура p-n перехода меняется незначительно. Согласно расчетам при подаче постоянного отрицательного смещения температура поверхности подложки n-InAs над p-n переходом определялась совместными вкладами эффекта Томпсона в n-InAs, охлаждения на ГР p-InAsSb/Me и разогревом p-n перехода. Вклад последнего был незначительным. При некоторых значениях обратного тока температура подложки была ниже температуры фона.

Список литературы:

- [1] Karandashev S A, Lavrov A A, Lukhmyrina T S, Matveev B A and Remennyi M A 2024 Self-cooling in reverse biased p-InAsSbP/n-InAs_{0.9}Sb_{0.1} heterostructures *J. Appl. Phys.* **136** 195103

- [2] Piprek J and Li Z-M 2016 Electroluminescent cooling mechanism in InGaN/GaN light-emitting diodes *Opt. Quantum Electron.* **48** 472
- [3] Shang A and Li X 2017 Photovoltaic devices: opto-electro-thermal physics and modeling *Adv. Mater.* **29** 1603492
- [4] Стafeев B 2009 Термоэлектрические и другие явления в структурах с неравновесными носителями заряда и наночастицами *Физика И Техника Полупроводников* **43** 1321–8
- [5] Dyakonova N D, Karandashev S A, Levinstein M E, Matveev B A, Remennyi M A and Usikova A A 2021 Low frequency noise in P-InAsSbP/n-InAs infrared light emitting diode-photodiode pairs *Infrared Phys. Technol.* **117** 103867

Влияние наноразмерных добавок на свойства твердого раствора теллурида висмута и сурьмы

Мальчев А.Г., Иванова Л.Д., Нихезина И.Ю., Лысенков А.С., Никулин Д.С., Шевцов С.В., Михайлова А.А.*¹, Щербакова К.А.*²

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

**Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» (АО «Гиредмет»)*

malchev@imet.ac.ru

Получены образцы твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, легированного свинцом, горячим прессованием порошков, приготовленных сплавлением расплава с добавками графена, окиси алюминия и карбида кремния. Графен в виде графеновых пластин добавляли в порошок в количестве 0,1; 0,15 и 0,2 масс. %, наноразмерные частицы Al_2O_3 и SiC в количествах 0,05 масс. %.

Исследована микроструктура и фрактограммы сколов образцов на оптическом и растровом электронном микроскопах. Проведен микрорентгеноспектральный анализ состава образцов. Зерна образцов пластинчатые, порядка нескольких десятков микрон. Установлено наличие небольшого количества эвтектики на основе теллура во всех исследованных образцах.

Измерены термоэлектрические параметры: коэффициент Зеебека, удельная электропроводность, теплопроводность и рассчитаны решеточная составляющая теплопроводности и коэффициент термоэлектрической добротности при комнатной температуре (табл. 1).

Таблица 1. Термоэлектрические свойства (α , σ , κ , Z), при 300 К твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, с добавками пластин графена (С), наночастиц Al_2O_3 и SiC

№ образца	Добавки, масс. %	α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa \times 10^3$, Вт/см \times К	$\kappa_p \times 10^3$, Вт/см \times К	$Z \times 10^3$, К $^{-1}$
1	0	156	1282	15,0	8,4	2,08
2	0,1 С	160	994	15,0	10,0	1,70
3	0,15 С	171	1141	15,1	9,4	2,21
4	0,2 С	170	1144	14,6	8,9	2,26
5	0,05 Al_2O_3	160	1150	15,1	9,3	1,95
6	0,07 Al_2O_3	157	1250	15,5	9,1	1,99
7	0,1 Al_2O_3	164	1080	15,7	10,2	1,85
8	0,05 SiC	166	1250	17,2	10,9	2,00

Все исследованные материалы имели значения коэффициента Зеебека в пределах (156 – 171) мкВ/К, удельную электропроводность (994 – 1560) См/см, общую теплопроводность (14,6 – 17,2) $\times 10^{-3}$ Вт/см \times К и решеточную (8,4 – 10,9) $\times 10^{-3}$ Вт/см \times К. Оценка коэффициента термоэлектрической эффективности Z при комнатной температуре показала, что более высокий $Z = 2,26 \times 10^{-3}$ К $^{-1}$ имел материал, в который добавили 0,2 масс. % графеновых пластин.

Исследование электронной структуры половинных сплавов Гейслера XScZ (X – щелочные и щелочноземельные элементы, Z – sp -элементы)

Матюнина М.В., Соколовский В.В., Бучельников В.Д.

Челябинский государственный университет, Челябинск 454001, Россия
email@matunins.fam@mail.ru

Исследование электронной структуры сплавов KYZ ($Y = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Z} = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te}$) [1] показало, что композиции $\text{KSc}(\text{Pb, Sn, Si, Ge})$ демонстрируют полупроводниковое немагнитное поведение с шириной запрещенной зоны $E_{\text{gap}} \approx 0,63$ эВ. Расчетное значение решеточной теплопроводности в указанных сплавах не превышает 0,86 В/м·К, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных термоэлектрических материалов. В настоящей работе была исследована электронная структура сплавов $X\text{ScZ}$ ($X = \text{Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba}; Z = \text{Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Sb, Te, Pb, Bi}$) в рамках теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [2] в приближении обобщенного градиента.

На рисунке 1 представлены значения ширины запрещенной зоны $E_{\text{gap}}^{\text{DFT}} = \varepsilon^{\text{CBM}} - \varepsilon^{\text{VBM}}$ (ε^{CBM} , ε^{VBM} минимальная и максимальная энергии зоны проводимости и валентной зоны) исследуемых композиций. Полупроводниковое поведение найдено для β - и γ -типов структуры $C1_b$ (sp - и $3d$ в позиции Уайкоффа ($1/4, 1/4, 1/4$)) в сплавах с содержанием Pb, Sn, Ge, Si и щелочных металлов.

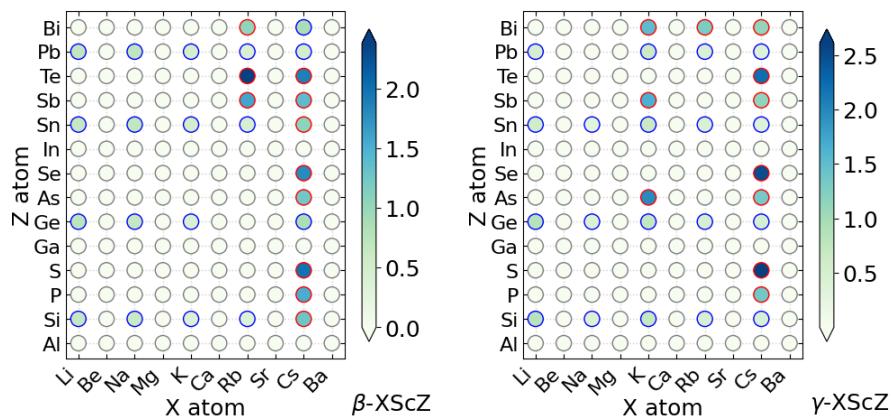


Рис.1. Расчетное значение ширины запрещенной зоны E_{gap} половинных сплавов Гейслера $X\text{ScZ}$ для а) β - и б) γ -типов структуры $C1_b$. Синим контуром выделены значения ширины запрещенной зоны в диапазоне $0,3 \text{ eV} < E_{\text{gap}} \leq 0,8 \text{ эВ}$, красным для значений $E_{\text{gap}} > 0,8 \text{ эВ}$.

Работа выполнена Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания РФ по контракту №075-00186-25-00.

Список литературы:

- [1] M. Matyunina et al. Physica B: Condensed Matter. 697, 416701 (2025).
- [2] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B. 59, 1758 (1999).

Оптимизация методики синтеза и исследование термоэлектрических свойств твердого раствора MgSb - MgBi n-типа, как перспективного среднетемпературного термоэлектрического материала

^{1,2}Михайлова А.А., ¹Маркин А.А., ¹Дыбов В.А., ²Табачкова Н.Ю.

¹Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина, ²Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

aluona_mikhailova_stylel@mail.ru

В работе исследован термоэлектрический (ТЭ) материал на основе Mg₃Sb₂ n-типа. Антимонид магния является экологически безопасной альтернативой традиционным материалам, таким как теллурид свинца (PbTe), и демонстрирует сопоставимые ТЭ характеристики.

Исходя из известных литературных данных экспериментально подтверждено, что наибольшая эффективность $zT = 1,8$ достигается в твердом растворе Mg₃Sb₂–Mg₃Bi₂, легированном теллуром [1]. Однако ТЭ свойства Mg₃Sb₂ могут значительно варьироваться в зависимости от методов синтеза и обработки [2-4].

Цель исследования – оптимизация технологии получения среднетемпературного ТЭ материала на основе Mg₃Sb₂ для применения в ТЭ генераторах с рабочим диапазоном 400–800 К с использованием методик анализа изображений компьютерным зрением.

Для решения поставленных задач, использовались методы механо-химического синтеза (МХС) и искрового плазменного спекания (ИПС). МХС проводился в планетарной шаровой мельнице PM 400MA, Retsch. Установлено, что после 5 часов обработки порошок имеет однофазную структуру с нормальным распределением частиц – средний размер 3,4 мкм. Дальнейшее увеличение времени обработки не приводит к значительному изменению гранулометрического состава порошков, что указывает на оптимизацию процесса. ИПС проводилось на установке SPS-511 S DR. Sinter LAB при температуре 873–973 К, давлении 45–55 МПа и времени выдержки 4–10 минут.

Фазовый состав изучался методом рентгеноструктурного фазового анализа. Микроструктуру исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Распределение частиц по размерам анализировался с применением библиотек компьютерного зрения и альтернативного метода – лазерного анализатора Fritsch Analysette 22. Плотность образцов определялась методом Архимеда. Измерения электрического сопротивления и коэффициента Зеебека проводились на установке ZEM-3 (ULVAC, Japan). Теплопроводность измерялась методом стационарного теплового потока.

Результаты проведенной работы: 1. Сокращено время МХС с 10 часов до 5 часов за счет анализа гранулометрического состава получаемых характеристик методом компьютерного зрения; 2. Оптимизирован режим ИПС без потерь ТЭ характеристик.

Список литературы:

- [1] Tani J., Ishikawa H. One-step rapid synthesis of n-type Y-doped Mg₃Sb₂ by pulsed electric current sintering and investigation of its thermoelectric properties // Materials Letters. 2020. Vol. 262. P. 127056.
- [2] Tamaki H., Sato H.K., Kanno T. Isotropic conduction network and defect chemistry in Mg₃+δSb₂-based layered Zintl compounds with high thermoelectric performance // Adv. Mater. 2016. Vol. 28. № 46. P. 10182–10187.
- [3] Ohno S., Imasato K., Anand S., Tamaki H., Kang S.D., Gorai P. et al. Phase boundary mapping to obtain n-type Mg₃Sb₂-based thermoelectrics // Joule. 2018. Vol. 2. № 1. P. 141–155.
- [4] Hu L., Zhang Q., Shan Z., Wang L., Zheng Y., Fan J. Synergy of grain size and texture effect for high-performance Mg₃Sb₂-based thermoelectric materials // JScripta Materialia. 2023. Vol. 235. P. 115629.

Синтез моносульфида самария для термовольтаического применения

¹Михайлов А.В., ²Михайлова М.В.

IAO «РИФ», 2ВГТУ

otd040@rifcorp.ru

Ранее обнаружено физическое явление, заключающееся в появлении электрического напряжения в моносульфиде самария при его нагреве, названное термовольтаическим эффектом [1]. О режиме синтеза материала и его фазовом составе не сообщалось. Режим синтеза моносульфида самария описан в [2]. Фазовый состав материала после спекания состоял из 70-95 % SmS, 10-30 % Sm₃S₄, следов Sm₂S₃ и оставшихся частиц самария.

В настоящей работе проведен ампульный синтез моносульфида самария по следующему режиму: нагрев со скоростью 2 °C/мин до 60 °C, выдержка 3 ч, нагрев 2 °C/мин до 90 °C, выдержка 3 ч, нагрев 2 °C/мин до 120 °C, выдержка 1,5 ч, нагрев 1 °C/мин до 197 °C, выдержка 1 ч, нагрев 0,035 °C/мин до 727 °C, выдержка 3,5 суток, нагрев 0,035 °C/мин до 900 °C, выдержка 5 суток. Использовали самарий СмМ-1 в количестве 50,1 г и серу осч 16-5 в количестве 10,7 г. Стружку самария получали высверливанием массивного образца. Измельчение материала после синтеза проводили в фарфоровой ступке с последующим просеиванием. Прессование брикетов осуществляли при нагрузке 4 т/см². Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Discover, используя K_α-излучение (рис. 1). Идентификацию рентгенограмм проводили по стандартным методикам, используя программные комплексы.

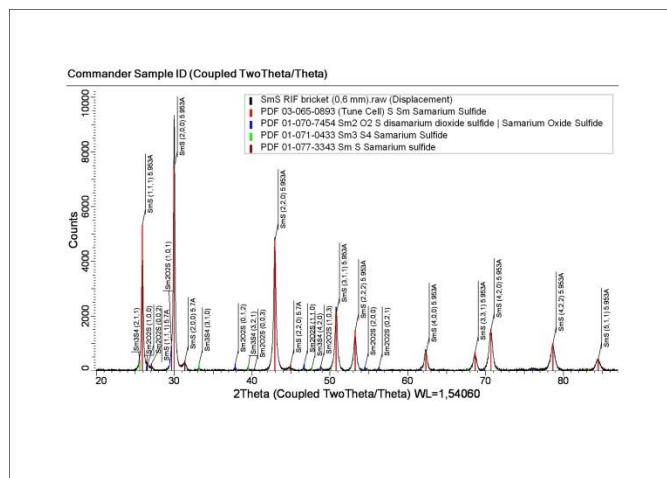


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированного порошка.

Фазовый состав синтезированного порошка состоял из 93 % SmS, 6 % Sm₂O₂S и 1 % Sm₃S₄. Измерения напряжения между противоположными сторонами брикета не выявили наличие генерируемого сигнала при нагреве до 300 °C (термовольтаического эффекта).

Список литературы:

- [1] Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьев С.М.//ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 5. С. 136-138.
- [2] Высоких А.С., Миодушевский П.В., Андреев П.О.//Вест. ТюмГУ. 2001. № 5. С.179-185.

Материалы твердых растворов на основе теллурида висмута с добавками графена

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

zaxpuri@gmail.com

Исследованы микроструктура, механические и термоэлектрические свойства материалов на основе твердых растворов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ *p*-типа проводимости и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ *n*-типа проводимости с добавками графеновых пластин. Рассчитаны эксплуатационные характеристики термоэлектрического модуля с ветвями из разработанных нанокомпозитных материалов.

Образцы получали искровым плазменным спеканием порошков, приготовленных спиннингованием расплава. Сколы образцов изучали на оптическом и растровом электронном микроскопах. У материалов *p*-типа проводимости при легировании графеном сохранялась слоистая субмикронная структура, а в нанокомпозитах *n*-типа проводимости с добавлением графена возрастила доля зерен, потерявших огранку.

Коэффициент Зеебека, удельная электропроводность, теплопроводность и коэффициент термоэлектрической добротности *ZT* измерены при комнатной температуре и в интервале температур 100–700 К (табл. 1, 2 и рис. 1, 2). При температуре ~ 420 К для материалов *p*-типа проводимости при добавлении 0,15 масс. % пластин графена отмечался рост термоэлектрической эффективности *ZT* на ~ 10 % по сравнению с нелегированным образцом, а для материалов *n*-типа проводимости при введении 0,10 масс. % графеновых пластин – на ~ 15 %.

Рассчитаны пределы прочности при деформации сжатием образцов с разным содержанием графеновых пластин. Предел прочности при одноосном сжатии нанокомпозита на основе твердого раствора *p*-типа проводимости, легированного 0,15 масс. % графеновых пластин, составил 208 ± 10 МПа (табл. 1). Предел прочности нанокомпозитов на основе твердого раствора *n*-типа проводимости $\sigma_b = 167$ МПа для нелегированного образца и $\sigma_b = 225 \pm 10$ МПа для образцов, легированных пластинами графена (табл. 2). Эти величины значительно превышают прочность обычно используемых материалов (менее 100 МПа для лучших образцов).

Таблица 1. Термоэлектрические свойства (α , σ , κ , Z), предел прочности (σ_b) и относительная деформация (ε_b) при 300 К твердых растворов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ *p*-типа проводимости, легированных графеновыми пластинами

№ образцов	Содержание графена, масс. %	Способ получения	α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa \times 10^3$, Вт/см \times К	$Z \times 10^3$, К $^{-1}$	σ_b , МПа	ε_b , %
1	0	ИПС	190	1107	12,4	3,22	198	0,91
2	0,05	ИПС	186	980	11,5	2,95	209	0,94
3	0,1	ИПС	190	983	11,9	2,98	215	1,35
4	0,15	ИПС	181	1001	11,0	2,98	206	0,84

Таблица 2. Термоэлектрические свойства (α , σ , κ , Z), предел прочности (σ_b) и относительная деформация (ε_b) при 300 К образцов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ n -типа проводимости, легированных графеновыми пластинами

№ образцов	Содержание графена, масс. %	Способ получения	α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa \times 10^3$, Вт/см \times К	$Z \times 10^3$, К $^{-1}$	σ_b , МПа	ε_b , %
1	0	ИПС	-182	553	13,6	1,35	167	1,43
2	0,05	ИПС	-198	392	8,5	1,81	234	1,66
3	0,1	ИПС	-182	489	9,2	1,76	212	1,05
4	0,15	ИПС	-203	318	9,6	1,36	220	1,08

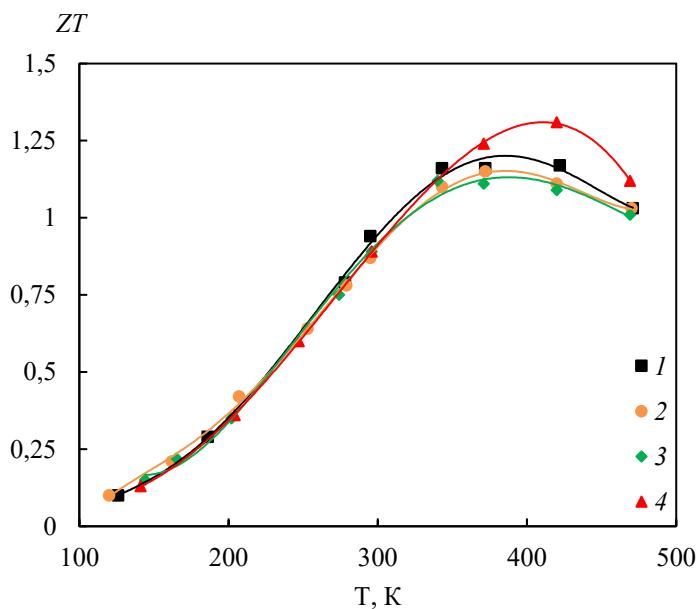


Рис. 1. Температурные зависимости термоэлектрической добротности ZT материалов p -типа проводимости, легированных графеновыми пластинами (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1)

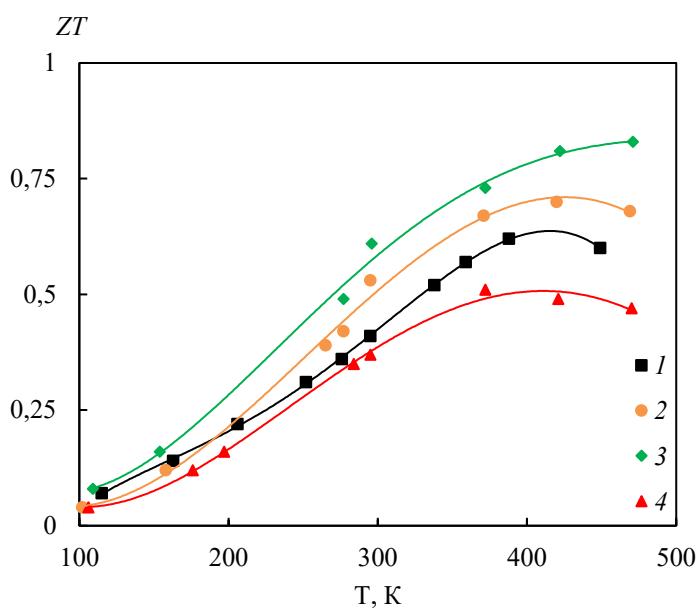


Рис. 2. Температурные зависимости термоэлектрической добротности ZT материалов n -типа проводимости, легированных графеновыми пластинами (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2)

Рассчитаны эксплуатационные характеристики термоэлектрического генераторного модуля исходя из параметров разработанных материалов. Установлено, что использование этих нанокомпозитов дает возможность получить КПД преобразования тепловой энергии в электрическую до 9 %, а при оптимизации электрофизических свойств материалов ветвей – до 10,5 %.

Список литературы:

- [1] Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Нихезина И.Ю., Мальчев А.Г., Никулин Д.С., Штерн М.Ю., Ерофеева А.Р. Твердые растворы на основе теллурида висмута, легированные графеном // Перспективные материалы, 2024, № 5, с. 5 – 16. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2024-5-5-16>.
- [2] Иванова Л.Д., Нихезина И.Ю., Мальчев А.Г., Баикин А.С., Шевцов С.В. Механические свойства твердых растворов на основе теллуридов висмута и сурьмы p - и n -типов проводимости, легированных графеном // Деформация и разрушение материалов, 2023, № 5, с. 8 – 13. <https://doi.org/10.31044/1814-4632-2023-5-8-13>.

Влияние режимов прессования на термоэлектрические свойства спиннингованного $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.45}\text{Te}_{2.55}$

¹ Новиков С.В., ^{1,2}Ли А.В., ¹Шабалдин А.А.

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, ²Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого

S.Novikov@mail.ioffe.ru

Процесс синтеза материала - это лишь первый шаг на пути создания термоэлектрической ветви. Следующим важнейшим этапом является компактирование материала в объемные образцы нужного геометрического размера. Как правило, полученные спиннингованные ленты компактируют в брикеты для измерений термоэлектрических свойств. Однако, в ходе компактирования на свойства материала оказывают влияния внешние условия: окисления, загрязнения, спекание нанозерен в микропорошок. Поэтому свойства конечного материала не в полной мере отражают свойства того исходного вещества, которое закладывается в прессформу. Исследование термоэлектрических свойств исходных тонких спиннингованных лент дает представление о степени влияния процесса спиннингования расплава и процесса компактирования на конечные параметры термоэлектрических ветвей. В данной работе уделяется внимание свойствам исходного спиннингованного вещества.

Исследование термоэлектрических свойств показало значительное увеличение коэффициента термоэдс и электропроводности в ходе термического отжига спиннингованных лент. При этом наблюдается характерная температура 655 К при которой происходят структурные изменения в материале выражющиеся в изменении характера температурных зависимостей термоэдс и удельного сопротивления.

Была обнаружена корреляция между скоростью вращения охлаждаемого барабана и термоэлектрическими свойствами получаемого материала. С увеличением скорости наблюдается уменьшение термоэдс и увеличение проводимости.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проекта № 24-29-00460).

Моделирование свойств MgAgSb – перспективного термоэлектрического материала для использования в области температур 300-700 К

¹Орлов В.Г., ¹Сергеев Г.С., ¹Иванов А.А.

1Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

123182, Москва, Россия

Orlov_VG@nrcki.ru

Соединение MgAgSb активно исследуется как перспективный термоэлектрический материал, с помощью которого возможно создание термоэлектрических генераторов с КПД до 12% в диапазоне температур от 300 до 700 К [1,2]. Высокая эффективность преобразования обеспечивается большими значениями безразмерной термоэлектрической добротности ZT, которые достигаются, главным образом, за счет низкой теплопроводности материала. В рамках настоящей работы методом функционала плотности с помощью комплексов программ WIEN2k и phonopy рассчитаны электронная структура тетрагональных α и β кристаллических фаз и двух вариантов кубических γ -фаз [3,4] MgAgSb, а также фононные спектры и решеточная теплопроводность γ -фазы. Вычисления проводились с использованием обменно-корреляционного функционала, представлявшего собой сумму модифицированного Траном и Блахой обменного потенциала Беке и Джонсона, и корреляций в локальном приближении. Расчеты показали наличие у α -фазы полупроводниковой щели величиной 0,4 эВ, и отсутствие щели у β -фазы при низкой плотности состояний на поверхности Ферми. γ -фаза для первого варианта расположения атомов в элементарной ячейке MgAgSb [3] оказалась металлом, а для второго варианта [4] у γ -фазы появляется щель величиной 0,8 эВ. Параметры критических точек типа bond (связь) в распределении зарядовой плотности показали отсутствие ковалентной связи у MgAgSb, что может объяснить наличие нескольких структурных переходов на небольшом температурном интервале. У всех фаз MgAgSb выявлен тип химической связи характерный для материалов с изменяемым фазовым состоянием, высокотемпературных сверхпроводников и исходных для их получения соединений, который может быть причиной низкой решеточной теплопроводности материала. Рассчитаны фононные спектры γ -фазы MgAgSb, а также ее решеточная теплопроводность в интервале температур от 300 до 700 К. Значения вычисленных упругих констант C_{ij} для всех фаз MgAgSb отвечают условиям устойчивости тетрагональных и кубических кристаллов.

Список литературы:

- [1] X. Zhang, H. Zhu, X. Dong et al. Joule, **8**, 3324 (2024).
- [2] A. Wieder, J. Camut, A. Duparchy et al. Materials Today Energy, **38**, 101420 (2023).
- [3] M.J. Kirkham, A.M. dos Santos, C.J. Rawn et al. Phys. Rev. B **85**, 144120 (2012).
- [4] J.-L. Mi, P.-J. Ying, M. Sist et al. Chem. Mater. **29**, 6378 (2017).

Термоэлектрический композиционный материал на основе $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с двумерными включениями дителлурида никеля с улучшенными термоэлектрическими характеристиками

Павлов А.А*, Ван Жуй, Иванов О.Н., Япрынцев М.Н.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, НИУ «БелГУ»,
Белгород, 308015, Российская Федерация

1042597@bsuedu.ru

Получены композиты, состоящие из термоэлектрического материала $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (матрица) и дителлурида никеля (наполнителя) с различным содержанием наполнителя (0; 1,0; 2,5 и 5,0 масс. %) методом совместного помола исходных порошкообразных материалов в шаровой мельнице в среде гексана с последующим компактированием методом искрового плазменного спекания (ИПС). В композитах формируется структурная неоднородность, которая проявляется в хаотичном распределении NiTe_2 на границах зерен матрицы (рис. 1). Изучены термоэлектрические характеристики полученных композиционных материалов в двух взаимно перпендикулярах направлениях, относительно оси приложения нагрузки в процессе ИПС. Композиционные материалы демонстрируют проводимость р-типа. Для образца с содержанием дителлурида никеля равным 1 масс. % достигается значение термоэлектрической добротности 1,1 при 425 К. Увеличение термоэлектрической добротности достигается прежде всего за счет снижения теплопроводности.

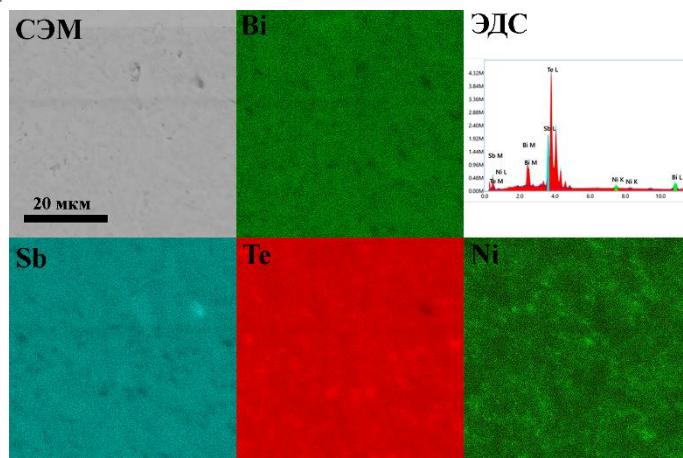


Рис.1. СЭМ изображение и карты распределения Bi, Sb, Te и Ni для объемного образца $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + 5$ масс. % NiTe_2

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FZWG-2025-0008 «Разработка научных и технологических основ создания эффективных термоэлектрических нанокомпозитов»), с использованием оборудования центра коллективного пользования "Технологии и Материалы" НИУ БелГУ".

Влияние вакансий германия на решеточные свойства GeTe

Пшенай-Северин Д.А.¹, Иванов Ю.В.¹, Бурков А.Т.¹

¹*ФТИ им. А.Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург, Россия)*

GeTe является одним из наиболее эффективных термоэлектрических материалов в среднетемпературном диапазоне. Одной из его особенностей является присутствие большой концентрации вакансий германия, которые влияют на электронные и решеточные свойства. Вакансики германия могут занимать случайные позиции в решетке, а при большой концентрации – формировать целые плоскости вакансий. Это влияет как на электронные (дырочные), так и на решеточные свойства материала. В данной работе с использованием первопринципных расчетов по методу функционала плотности и классического межатомного потенциала исследуется влияние случайных вакансий и плоскостей вакансий на фононный спектр, теплоемкость и теплопроводность материала.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-42-00053.

Термоэлектрические вихревые токи в конвективных потоках электропроводящих жидкостей

¹Сидоров А.В., ² Грабов В.М., Зайцев А.А., Кузнецов Д.В.

1ЕГУ им. И.А. Бунина 2РГПУ им. А.И. Герцена

dirnusir@mail.ru

Термоэлектрический эффект может иметь место не только в твердых средах, но и в вязких, электропроводящих жидкостях. В работе [1] исследуется термоэлектрический эффект на границе между двумя жидкими металлами — ртутью и галлием. Авторы демонстрируют, что даже небольшая температурная разница может вызывать значительные термоэлектрические токи с нестандартным пространственным распределением. Воздействие магнитного поля приводит к возникновению азимутального течения жидкости, что указывает на значительную роль магнитогидродинамики в таких процессах, в жидких металлах. В термоэлектрических процессах в жидких электропроводящих средах важную роль играет естественная конвекция. Это сложное физическое явление, возникающее при наличии вертикального температурного градиента в жидкости, находящейся в поле тяжести. При определённых условиях конвекция приводит к самоорганизации потока, что проявляется в формировании ячеек Рэлея–Бенара — упорядоченных вихревых конвективных структур. В работе [2] выдвинуто предположение, что в вязких электропроводящих жидкостях такие процессы могут порождать вихревые термоэлектрические токи. В средах с высокой электропроводностью эти токи могут достигать значительной величины и способны генерировать заметные магнитные поля, как например, в конвективной зоне плазмы Солнца.

Простейшей моделью такой самоорганизованной конвективной структуры является двумерное кольцо, заключенное между двумя концентрическими окружностями. В нашей работе на основе численного моделирования методом конечных элементов рассчитывается поле скоростей, температур и давлений воды, находящейся в таком кольце. Математической моделью является нестационарная система уравнений гидродинамики (Навье–Стокса, теплопроводности, неразрывности) в приближении Обербека–Буссинеска [3].

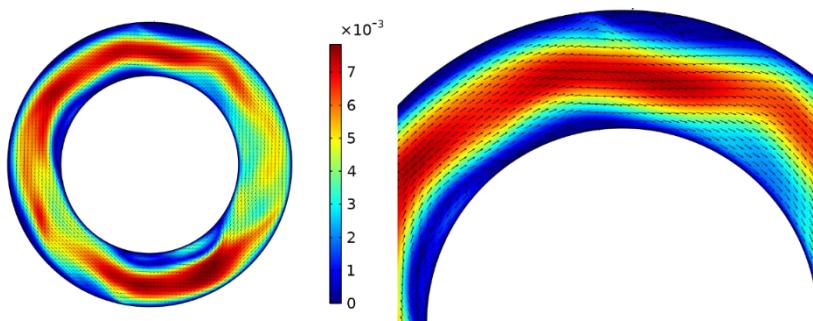


Рис.1. Упорядоченно движение жидкости, обусловленное естественной конвекцией.

На рис. 1 приведены результаты расчета поля скоростей для дистиллированной воды, находящейся в кольце с внешним радиусом 8 см и внутренним 5 см. Нижние границы в пределах центрального угла в 10° поддерживается при температуре 303 К, а верхние при температуре 293 К. Число Рэлея $Ra = \frac{g \beta \Delta T L^3}{\nu a}$, определяющее режим естественной конвекции для данных условий

составляет порядка 10^7 , что значительно выше критического значения [3]. Указанные значения геометрических параметров близки к параметрам экспериментальной установки, которая использовалась для экспериментального исследования термоэлектроинетического эффекта в

открытой системе в виде U-образной трубы в водных растворах электролитов и коллоидных растворах [4]. В данном соотношении g – ускорение свободного падения β – температурный коэффициент объемного расширения ΔT – температурный перепад, L – характерный размер (толщина кольца), ν – кинематическая вязкость, a – коэффициент температуропроводности воды. Как видно из рисунка, в кольце формируется замкнутый, преимущественно упорядоченный конвективный поток жидкости, характеризующийся минимумом возмущений. Максимальная скорость движения жидкости составляет около 7 мм/с. Очевидно, при протекании данного явления в электропроводящей среде, с таким движением жидкости будет связан термоэлектрический вихревой ток, который при его значительной величине, может быть обнаружен по магнитному полю.

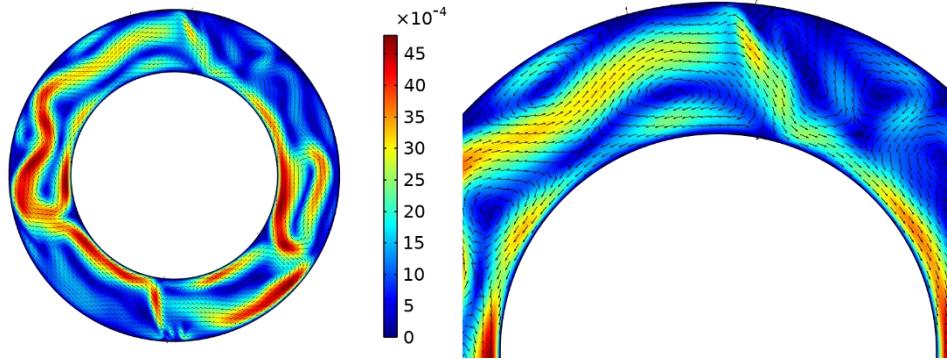


Рис. 2. Поле скорости жидкой среды для режима близкого к хаотическому.

Следует отметить, что указанное движение не является стационарным и устойчивым, оно носит осциллирующий характер. Промежутки времени, в течение которых поток упорядочен, сменяются периодически хаотическим режимом, характеризующимся наличием большого количества вихревых структур рис. 2. Величина скорости движения жидкости существенно зависит от перепада температуры. В результате серии расчетов было показано, что с увеличением перепада температуры от 1 К до 50 К увеличивается максимальная скорость потока от 1.8 мм/с до 18 мм/с.

Таким образом, подобное движение в средах с высокой проводимостью, состоящих из заряженных частиц существенно различающихся подвижностями, должно приводить к формированию значительных термоэлектрических токов, обусловленных наличием градиента температуры и переноса массы. Для описания таких процессов необходимо дополнить уравнения гидродинамики соответствующими слагаемыми, учитывающими перенос заряда и уравнением, позволяющим рассчитать распределение электрических зарядов и потенциалов.

Список литературы:

- [1] Behnia, Kamran. Thermoelectricity, metallic liquidity, and magnetohydrodynamics. // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America vol. 121,27 (2024).
- [2] Грабов В. М. Термоэлектрические явления в существенно неравновесных термодинамических условиях // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. 2003. № 6(9). С. 104–113.
- [3] Кудинов В. А., Еремин А. В., Кудинов И. В. Математическое моделирование гидродинамики и теплообмена в движущихся жидкостях. — М.: Либроком, 2013. — 248 с.
- [4] Грабов, В. М. Термоэлектрические и термоэлектрокинетические явления в водных растворах ионных соединений / В. М. Грабов, А. А. Зайцев, Д. В. Кузнецов // Термоэлектричество. – 2010. – № 1. – С. 43-52.

Термодиффузия меди в дисилицид хрома

¹Соломкин Ф.Ю., ¹Шаренкова Н.В., ¹Самунин А.Ю., ¹Новиков С.В., ¹Исаченко Г.Н., ¹Данилов В.А., ²Клечковская В.В., ²Лукасов М.С.

¹*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, 194021, С-Петербург, Политехническая ул., д.26, С-Петербург, Россия*

²*Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова Курчатовского комплекса «Кристаллография и фотоника» НИЦ Курчатовский Институт, 119333, Москва, Ленинский пр. 59, Россия*

Актуальным вопросом электротехнической промышленности является вопрос коммутации. В настоящей работе исследовалась возможность практического использования меди, как коммутационного материала для дисилицида хрома, который является среднетемпературным термоэлектриком. Исследованы структура, микроструктура, фазовый состав зоны коммутации между слоем меди и дисилицидом хрома сформированной при различных температурах отжига. Показана принципиальная возможность использования меди в качестве коммутационного материала для среднетемпературного термоэлектрика (CrSi_2).

Зона интерфейса Cu/CrSi_2 исследовалась на моно- и поликристаллических образцах CrSi_2 вплавленных в медь при температурах 1350С и 1400С соответственно, и образцах, на которые слой меди наносился химически при комнатной температуре.

Экспериментально показано, что при химической металлизации в интервале температур, соответствующих максимальному фактору мощности CrSi_2 (45 мкВт/(К²·см)), отслоений пленок меди в зоне коммутации и объемной деградации материала термоэлектрика не наблюдается.

Термодиффузия кобальта в дисилицид железа

Клечковская В.В. 1, Соломкин Ф.Ю.2, Лукасов М.С. 1, Шаренкова Н.В.2, Исаченко Г.Н.2, Самуин А.Ю.2, Шабалдин А.А.²

1 *Отделение Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса «Кристаллография и фотоника» НИЦ Курчатовский Институт, 119333, Москва, Ленинский пр. 59, Россия*

2 *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д.26, Россия*
klechvv@crys.ras.ru

Особый интерес в качестве термоэлектрических материалов представляют полупроводниковые и полуметаллические силициды. Важной для применения чертой которых является доступность составляющих элементов и высокая температурная стабильность. Для создания преобразователей тепла в электрический ток актуальными вопросами являются не только легирование полупроводника, но и возможная диффузия материала между токоподводами и объемом термоэлектрика при высоких температурах. При этом межфазные границы, являясь переходным состоянием от одной кристаллической структуры к другой, могут формировать третью фазу со своими физическими и кристаллографическими параметрами.

Образцы β -FeSi₂/Co получали методом горячего прессования мелкодисперсных порошков FeSi₂ и электролитического кобальта с последующим отжигом на воздухе при 973К. Микроструктуру, фазовый и элементный состав в области границы двух материалов исходных образцов, полученных прессованием, и после их последующего отжига, изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием автоэмиссионного растрового двухлучевого электронно-ионного микроскопа FEI Scios. Показано, что в процессе горячего прессования порошков кобальта и дисилицида железа на границе материалов возникают области, состоящие из нескольких диффузионных слоев различного состава. В том числе наблюдается образование CoSi (n-тип проводимости) как до, так и после отжига.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Структурная диагностика материалов" Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания НИЦ "Курчатовский институт".

Исследование свойств защитных покрытий для средне- и высокотемпературных термоэлектрических материалов

¹Ступин А.А., ¹Шерченков А.А., ¹Штерн Ю.И., ¹Штерн М.Ю.

1Национальный исследовательский университет „Московский институт электронной техники“

vilibazmio@gmail.com

Одной из ключевых проблем средне- и высокотемпературных термоэлектрических материалов (ТЭМ) является их деградация свойств под воздействием высоких температур, вызванная процессами сублимации или окисления. Сублимация приводит к изменению состава и структуры ТЭМ, что негативно отражается на их термоэлектрических характеристиках, нарушает работу и снижает эффективность термоэлектрических генераторов (ТЭГ) [1]. Одним из возможных решений данной проблемы является создание защитных покрытий на поверхности рабочего материала, способных минимизировать сублимацию. Параметрами, определяющими качество и эффективность таких покрытий, являются адгезионная прочность, термостойкость и сплошность. В связи с этим целью данной работы было исследование адгезионных свойств и сплошности защитных покрытий на основе SiO_2 , а также влияния высокотемпературного отжига на эти покрытия.

Защитные покрытия на основе SiO_2 толщиной 1 мкм были нанесены методом плазмохимического осаждения. Адгезионная прочность покрытий была измерена методом прямого отрыва и составила не менее 1103 г/мм², что свидетельствует о высоком качестве сцепления с поверхностью ТЭМ и удовлетворяет требованиям для практического применения. Образцы с нанесёнными покрытиями подвергались термообработке при 800°C в течение 3 часов. Полученные результаты подтвердили, что защитные покрытия существенно снижают интенсивность сублимации термоэлектрических материалов.

Таким образом, проведённые исследования демонстрируют, что защитные покрытия на основе SiO_2 обладают адгезионной прочностью, удовлетворительной для практического применения, и эффективно защищают термоэлектрические материалы от деградации при высоких температурах. Полученные результаты имеют важное значение для повышения долговечности и эффективности термоэлектрических генераторов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 24-19-00158).

Список литературы:

[1] М. Ю. Штерн, “Многосекционные термоэлементы, преимущества и проблемы их создания”, *Физика и техника полупроводников*, 55:12 (2021), 1105–1114

Термоэлектрические свойства гибких магний-содержащих плёнок

Субботин Е.Ю.^{1✉}, Хорошилов Д.А.¹, Горошко Д.Л.¹, Прокопьева Г.А.¹, Козлов А.Г.², Приходченко А.В.², Лембиков А.О.², Горошко О.А.¹, Чернев И.М.¹, Лисенков О.Е.¹, Синотова С.А.¹, Галкин Н.Г.¹

1 Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация

2 Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Российская Федерация
subbotineu@iacp.dvo.ru, jons712@mail.ru

В данной работе были исследованы термоэлектрические свойства тонких плёнок висмутида магния (Mg_3Bi_2). Материал относится к узкозонным полупроводникам со структурой т.н. фазы Цинтля и привлекает значительный интерес исследователей по нескольким причинам. Во-первых, материал демонстрирует перспективные термоэлектрические свойства вблизи комнатной температуры вплоть до 800К за счёт низкой теплопроводности и высоких проводящих качеств [1]. Так, в тройном стехиометрическом сплаве с сурьмой достигаются значения термоэлектрической добротности вплоть до 2 при 800К [2]. Во-вторых, состоит из нетоксичных и сравнительно бюджетных химических элементов. В-третьих, обладает пластичностью, обусловленной внутренним строением и дефектностью [3].

Нами были исследованы тонкие плёнки Mg_3Bi_2 с эффективной толщиной 300 – 400 нм, сформированные твердофазной и молекулярно-лучевой эпитаксией в условиях высокого вакуума (10^{-6} мбар). Наивысшее значение термо-ЭДС при комнатной температуре составило 97 мкВ/К, удельная проводимость порядка 5 кС/см, фактор мощности составляет порядка 47 мкВт/(см \times К 2). С помощью эффекта Холла при комнатной температуре была установлена концентрация носителей заряда, лежащая в пределах 8×10^{20} см $^{-3}$, подвижность 32 см 2 /(В \times с), подвижность имеет температурный фактор рассеяния $\sim 0.7 - 1$, что коррелирует с литературными данными для объёмных образцов [1]. Положительный знак термо-ЭДС связан, по всей видимости, с лёгким дефицитом магния.

Список литературы

- [1] Feng Q. et al. Low Thermal Conductivity in Single Crystalline Mg_3Bi_2 and Its Thermopower Enhanced by Electron-Phonon Interaction //Advanced Science. – С. 2416518.
- [2] Li J. W. et al. Wide-temperature-range thermoelectric n-type Mg_3 (Sb, Bi) 2 with high average and peak zT values //Nature Communications. – 2023. – Т. 14. – №. 1. – С. 7428.
- [3] Zhao P. et al. Plasticity in single-crystalline Mg_3Bi_2 thermoelectric material //Nature. – 2024. – Т. 631. – №. 8022. – С. 777-782.

Нанопроволоки со структурой типа «ядро-оболочка» на основе кремния и силицида магния как основа для микро-ТЭП

Субботин Е.Ю.^{1✉}, Козлов А.Г.2, Павлов Д.В.1, Лисенков О.Е.1, Поляков М.В.3, Волкова Л.С.3
Удилов А.Д.1, Прокопьева Г.А.1, Горошко Д.Л.1, Чернев И.М.1, Хорошилов Д.А.1, Синотова
С.А.1, Галкин Н.Г.1

¹ Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация

² Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Российская Федерация

³ Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, Российская Федерация

subbotineu@iacp.dvo.ru, jons712@mail.ru

В данной работе была продемонстрирована возможность формирования нанопроволок со структурой типа «ядро-оболочка» на основе кремния и силицида магния (Mg_2Si). Известно, что рассеяние на границе раздела является эффективным фактором снижения теплопроводности. В этом ключе снижение размерности проводника до одномерного объекта является многообещающей, но сложно реализуемой стратегией. Ранее, в литературе был показан такой подход для нанопроволок кремния. Фононное увлечение носителей заряда и существенное снижение теплопроводности увеличили термоэлектрическую добротность на один порядок величины [1].

В качестве исследуемого объекта нами был выбран силицид магния, который обладает более перспективными термоэлектрическими свойствами по сравнению с кремнием [2]. Первой задачей, поставленной для разработки 1D- Mg_2Si стал метод формирования нанопроволок с контролируемыми размерами. В качестве субстрата для формирования Mg_2Si использовались кремниевые нанопроволоки, полученные металл-стимулированным химическим травлением с высотой порядка 10 мкм, диаметров порядка 1.5 мкм. Слой Mg_2Si формировался с помощью твердофазной эпитаксии в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-9} Торр). Толщина слоя составила 400-600 нм на боковых гранях кремниевого кристалла. «Оболочка» Mg_2Si получилась равномерной по всей протяжённости. Согласно данным просвечивающей микроскопии, выполняется сопряжение с кремниевым ядром вида $Mg_2Si(111)\parallel Si(111)$. Структура поликристаллическая, плёнка деформирована вдоль [111] на 2.7%, вдоль [220] на 7.6%.

Данная работа была поддержана Российским научным фондом, грант №23-72-01128. Исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии были выполнены при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации, Государственное задание №FZNS-2023-0012.

Список литературы

- [1] Boukai A. I. et al. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials //nature. – 2008. – Т. 451. – №. 7175. – С. 168-171.
- [2] Cheng X., Farahi N., Kleinke H. Mg 2 Si-based materials for the thermoelectric energy conversion //Jom. – 2016. – Т. 68. – С. 2680-2687.

Причины пластичности термоэлектрических материалов на основе халькогенидов серебра

Тверьянович Ю.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
email@mail.ru

Халькогениды серебра являются перспективными термоэлектрическими материалами [1]. Они обладают необычной для ковалентных кристаллов высокой пластичностью, позволяющей подвергать их прокатке при комнатной температуре (рис. 1).



Рис.1. Фольга и проволока, полученные холодной прокаткой сплавов системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$ [2].

В докладе анализируется роль различных факторов, приводящих к столь высокой пластичности. Основными являются особенности кристаллической структуры и химической связи. Квантовохимические расчеты [3], выполненные для Ag_2S , Ag_2Se в виде кристаллов и молекулярных кластеров, моделирующих стеклообразное состояние, показали формирование, помимо ковалентных связей Ag-Ch, металлофильных связей Ag-Ag. Эти взаимодействия обладают более мягким межатомным потенциалом в сравнении с ковалентными и, в отличие от последних, не являются направленными. С целью исключения влияния фактора кристаллической решетки на пластичность материалов на основе халькогенидов серебра проведено их изучение в стеклообразном состоянии. Показано, что пластичность Ag_2Se в стеклообразном состоянии выше, чем в кристаллическом. Определена энергия металлофильных взаимодействий для Ag_2Se . Рост содержания Ag_2Se в стеклообразных полупроводниках кратно увеличивает их пластичность [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-23-00140.

Список литературы:

- [1] Liu, M., Zhang, X., Zhang, S. *et al. Nat Commun* **15**, 6580 (2024).
- [2] Tveryanovich Y.S., Smirnov E.V., Tveryanovich A.S., et al. *Glass Phys Chem* **50**, 496–503 (2024)
- [3] Evarestov R.A., Panin A.I., Tverjanovich Y.S., *Journal of Computational Chemistry*, 42, 4, 242-247 (2021).
- [4] Tveryanovich Y. S., Fazletdinov T. R., Tverjanovich A. S., et al., *Chem. Mater.*, 34, 6, 2743–2751, (2022).

Исследование свойств слоев $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, предназначенных для тонкопленочных термоэлектрических генераторов

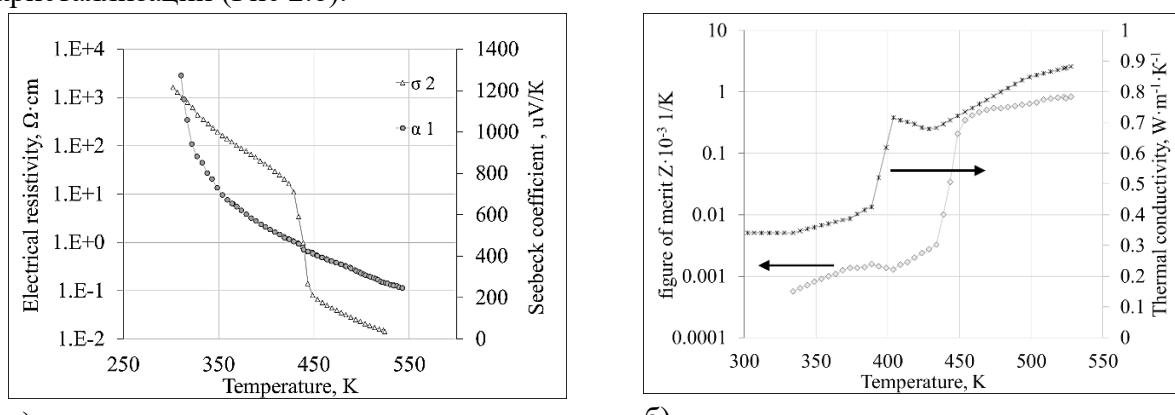
Терехов Д.Ю., Эль-Хадж Л.А., Волощук И.А., Шерченков А.А.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

gsm.ads@yandex.ru

В последнее время активно разрабатываются тонкопленочные термоэлектрические генераторы на гибкой основе для носимых электронных устройств.

В данной работе исследуются термоэлектрические свойства тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) для применения в маломощных тонкопленочных термоэлектрических генераторах (TEG). Пленки были осаждены методом магнетронного распыления на стеклокерамические полированные подложки СТ50 с W/TiN электродами. Измерение температурных зависимостей коэффициента термоЭДС и удельного сопротивления проводились от комнатной температуры до 543 К. Резкое падение удельного сопротивления на два порядка наблюдалось между 427 К и 457 К, что соответствует фазовому переходу из аморфного состояния в кристаллическое. Фазовый переход аморфной пленки в кристаллическую приводит к увеличению фактора мощности на три порядка, до значений $0.4\text{--}0.7 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-2}\cdot\text{см}^{-1}$, что сопоставимо с показателем для объемных термоэлектрических материалов (Рис 1.а.). Показатель термоэлектрической добротности ZТ был оценен по данным теплопроводности из [1] и показал, что он увеличивается на два порядка при кристаллизации (Рис 2.б).



а)

б)

Рис.1 – Температурные зависимости: а) коэффициента термоЭДС и электропроводности; б) - теплопроводности и термоэлектрической добротности Z

В ходе работы было исследовано влияние легирования Ti и Bi (0,5 мас.%) на свойства тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Показано, что Bi улучшает термоэлектрические характеристики, в то время как Ti оказывает отрицательное воздействие.

Материал	Коэффициент термоЭДС, мкВ/К	Сопротивление, М Ω
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	591	6,4
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 + 0.5$ масс. %Bi	826	1.0
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 + 0.5$ масс. %Ti	896	12.8

Полученные результаты демонстрируют потенциал тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ для тонкопленочных ТЭГ.

[1] Lyeo H. K. et al. Thermal conductivity of phase-change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ // Applied Physics Letters. – 2006. – Т. 89. – №. 15. – С. 151904.

Влияние легирования на термоэлектрические свойства ZnO, полученного методом горения реакционных аэрозолей

Тихонов Д.А., Чернышова Е.В., Ермекова Ж.С., Юдин С.Н., Ховайло В.В.

Университет МИСИС, г. Москва, Россия

DmALTikhonov@gmail.com

В данной работе были исследованы термоэлектрические свойства ZnO и легированного оксида цинка с номинальными составами $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$ и $Zn_{0,995}In_{0,005}O$, соответственно. Для синтеза использовался метод горения реакционных аэрозолей с использованием глицина в качестве топлива с последующим искровым плазменным спеканием.

Изучение морфологии порошковых образцов показало, что были синтезированы полые сферы с размерами от 100 до 2000 нм, сферы при этом являлись агломератами из ещё более дисперсных частиц. Рентгенофазовый анализ порошков показал, что все образцы состоят из ZnO со структурой вюрцита. Однако в $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$ отмечается наличие вторичной фазы цинковой шпинели $ZnAl_2O_4$.

После спекания микроструктура ZnO и $Zn_{0,995}In_{0,005}O$ представляет собой равноосные зё尔на с размерами менее 3 и 1 мкм, соответственно. В $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$ наблюдаются вытянутые текстурированные зёрна. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие текстуры в плоскости $\{001\}$ в $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$.

Согласно анализу элементного состава, ZnO является стехиометрически точным, в то время как в $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$ наблюдается небольшой избыток кислорода, а в $Zn_{0,995}In_{0,005}O$ – недостаток. На основе полученных температурных зависимостей электро- и теплофизических свойств были рассчитаны значения термоэлектрической добротности zT (рисунок 1).

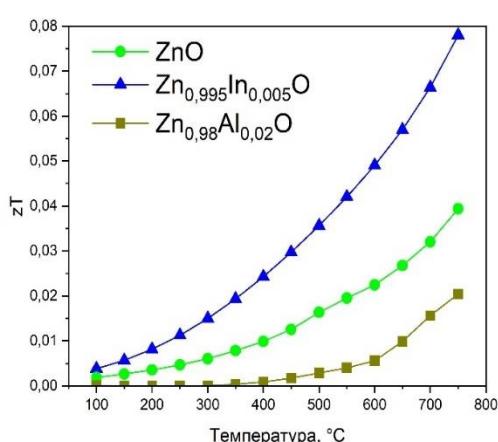


Рисунок 1 – Зависимость термоэлектрической добротности от температуры ZnO, $Zn_{0,995}In_{0,005}O$ и $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$

Наибольшую термоэлектрическую добротность $zT = 0,08$ при 750 °C показывает $Zn_{0,995}In_{0,005}O$, что выше, чем представлено в некоторых ранее опубликованных работах [1, 2] для подобных составов, полученных более трудоемкими методами синтеза. Увеличение zT относительно нелегированного ZnO достигнуто за счёт повышения электропроводности с замещением ионов Zn^{2+} на ионы In^{3+} .

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

Список использованных источников:

1. Jantrasee S., Moontragoon P., Pinitsoontorn S. Thermoelectric properties of Al-doped ZnO: experiment and simulation // Journal of Semiconductors. – 2016. – V. 37. – №. 9. – P. 092002.
2. Ohta H., Seo W. S., Koumoto K. Thermoelectric properties of homologous compounds in the ZnO–In2O3 system // Journal of the American Ceramic Society. – 1996. – V. 79. – №. 8. – P. 2193.

Термоэлектрический модуль для охлаждения малых газовых потоков

Урюпин О.Н., Иванов Ю.В.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Ключевые слова: *термоэлектрический охладитель, расчёт конструкции, термоэлектрический материал, охлаждение газовых потоков*

Проведено экспериментальное исследование термоэлектрических свойств материалов, полученных разными методами. Для получения ветвей термоэлементов с высокой степенью однородности использовалась экструзия. Полученные экспериментальные данные о температурной зависимости термоэлектрических параметров веществ и степени их однородности использовались при расчёте конструкции термоэлектрического охладителя малых газовых потоков. В расчётах учтены температурные зависимости параметров электрических веществ. В соответствии с результатами расчётов изготовлены макеты термоэлектрических модулей, которые обеспечивают эффективное охлаждение малых газовых потоков.

Термоэлектрические свойства удвоенных полу-Гейслеровых сплавов **MgXPd₂Z₂ (X=Zr/Hf, Y=Pd, Z=Bi/Sb)**

Филанович А.Н.^{1,2}, Лукоянов А.В.^{1,2}, Повзнер А.А.¹

1Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

2Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрОРАН, г. Екатеринбург

a.n.filanovich@urfu.ru

Сплавы Гейслера обладают широким спектром практического применения – от термоэлектрических преобразователей энергии до устройств с магнитной памятью формы и магнетокалориков [1]. Полные сплавы Гейслера представляют собой соединения с химической формулой X_2YZ , в то время как половинные сплавы Гейслера обладают формулой XYZ , где X и Y – переходные металлы, а Z – р-элемент XIII-XV группы. В последнее время внимание исследователей привлекли удвоенные полу-Гейслеровы сплавы (DHN), содержащие в своем составе четыре различных элемента. Соединения этого класса имеют химическую формулу $X'X''Y_2Z_2$, $X_2Y'Y''Z_2$ и $X_2Y_2Z'Z''$, причем элементы, обозначенные одним и двумя штрихами, обладают различной валентностью.

Ранее с помощью скрининга на основе машинного обучения была предсказана решеточная теплопроводность 118 таких сплавов [2], в частности были идентифицированы составы с наименьшей решеточной теплопроводностью. В настоящей работе для топ-4 составов с наименьшей предсказанной теплопроводностью ($MgZrPd_2Bi_2$, $MgHfPd_2Bi_2$, $MgHfPd_2Sb_2$ и $MgTiPd_2Sb_2$) представлены результаты исследования электронной структуры, электронных термоэлектрических свойств [3], а также упругих свойств, фононных спектров и решеточной теплопроводности с использованием *ab initio* методов и машинного обучения.

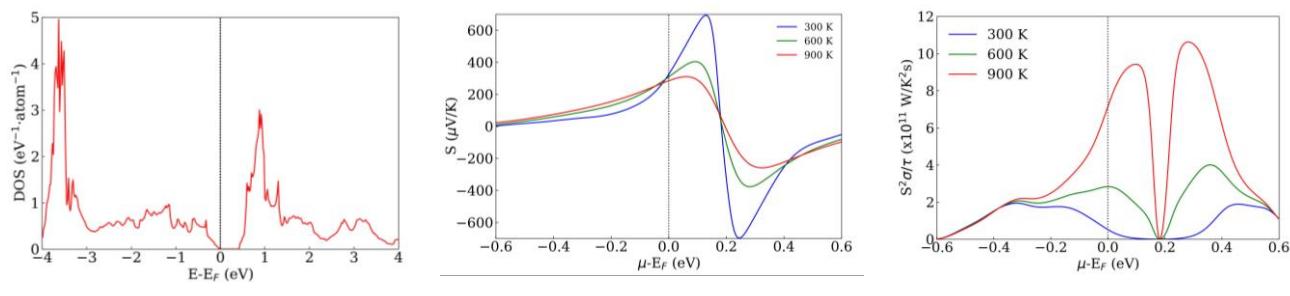


Рис. 1. Плотность электронных состояний (а), коэффициент Зеебека (б) и фактор мощности $S^2\sigma/\tau$ (в) для сплава $MgTiPd_2Sb_2$

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FEUZ-2023-0015 и задание ИФМ УрО РАН).

Список литературы:

- [1] A. Ojha, R. K. Sabat, S. Bathula, Mat. Sci. in Semicond. Proc., V. 171, 107996 (2024).
- [2] A.N. Filanovich, A.A. Povzner, A.V. Lukoyanov, Mater. Chem. Phys., V. 306, 128030 (2023).
- [3] A.N. Filanovich, A.V. Lukoyanov, A.A. Povzner, JETP Letters, 121, V. 4, 301-305 (2025).

Преобразование теплоты в электрическую энергию пленкой полупроводника с встроенным электрическим полем

Сергеев В.О., Соколов А.А., Харламов В. Ф.

Орловский государственный университет

vladkharl@rambler.ru

Электрическое поле в пленке E_p , созданное ее встроенными поверхностными зарядами $+\sigma_p$ и $-\sigma_p$, - это аналог электрического поля E_T , созданного зарядами $+\sigma_T$ и $-\sigma_T$ в источнике термо-ЭДС. Выполняются одинаковые условия: $(j, E_p) < 0$, $(j, E_T) < 0$.

В явлениях, сопровождающихся преобразованием электрической энергии в теплоту, внешнее электрическое поле с напряженностью E вызывает появление в веществе поляризационных зарядов $+\sigma$ и $-\sigma$ или электрического тока с плотностью j . Внешние силы совершают работу A , внутренняя энергия U и свободная энергия F поляризованного вещества увеличиваются, внешней среде передается теплота Q . Выполняются условия:

$$E \rightarrow +\sigma, -\sigma, j; -Q = +\Delta U - A; F > 0; \varepsilon > 1; (j, E) > 0; J_j[f] < 0, w(p) < w(p'), \quad (1)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость, $J_j[f]$ - интеграл столкновений, $w(p')$ и $w(p)$ - энергии электрона до и после акта его рассеяния кристаллической решеткой или частицей среды.

В самопроизвольных явлениях ($F < 0$), сопровождающихся преобразованием теплоты в электрическую энергию, ионы вещества образуют заряды $+\sigma_p$ и $-\sigma_p$, которые создают в веществе встроенное поле с напряженностью E_p . Выполняются условия [1-3]:

$$+\sigma_p, -\sigma_p \rightarrow E_p \rightarrow j; +Q = -\Delta U + A; F < 0; \varepsilon < 0; (j, E_p) < 0; J_j[f] > 0, w(p) > w(p'). \quad (2)$$

Например, из-за градиента температуры источник термо-ЭДС преобразует в электрическую энергию поток теплоты $q_T = q_1 - q_2$, где q_1 и q_2 потоки теплоты, поглощаемой и отводимой от полупроводника, соответственно. Выполнением условий (2) можно объяснить возникновение молний в атмосфере планет, тучах пепла вулканических извержений и пылевых буря, а также возникновение электрических полей в митохондриях и клетках организмов.

Используя уравнения термодинамики, исследованы свойства пленки собственного полупроводника, содержащей поверхностные встроенные электрические заряды в слоях, толщиной ~ 1 - 10 нм. Одна ее поверхность легирована донором, а другая - акцептором. Поверхностные заряды $+\sigma_p$ и $-\sigma_p$ создают в пленке электрическое поле E_p , подобное полю $p-n$ - перехода. Разность $\Delta\varphi$ электрических потенциалов противоположных поверхностей пленки - это аналог термо-ЭДС. Выполняются условия:

$$q_2 = 0, q = j\Delta\varphi, (j, E_p) < 0, dS/dt > 0, \quad (3)$$

где q - плотность потока теплоты, поступающего в пленку из внешней среды, j - плотность тока сквозь пленку, включенную в электрическую цепь, S - энтропия системы. Условия (3) соответствуют экспериментальным данным [1]. Из кинетического уравнения следует, что отрицательные омические потери $(j, E_p) < 0$ обусловлены поглощением теплоты вследствие электрического тока в пленке, поскольку $w(p) > w(p')$. Мощность источника электрического тока в форме трехслойной пленки «металл-полупроводник-металл» зависит от потока получаемой теплоты q и может составлять $10 - 10^5$ Вт/м². Согласно условиям (3) коэффициент полезного действия (КПД) преобразования источником тока поглощаемой теплоты в электрическую энергию равен 100%. КПД преобразования пленкой получаемой от Солнца теплоты в электрическую энергию в 4 раза больше, чем КПД солнечной батареи.

Показано, что условия $(j, E_p) < 0$ и $(j, E_p) = 0$ соответствуют нулевым потерям энергии в пленке при $T = 290-550$ К в случае электрического тока, созданного внешней ЭДС [3].

[1] V.F. Kharlamov. Electromotive force in a layer of spontaneously polarized semiconductor.

J. Surf. Investig.: X-ray, Synchrotron, Neutr. Techniq. 2018, **12**, 1222.

[2] V.F. Kharlamov. Substances with zero static permittivity. Scientific Reports 2022, **12**, 7424.

[3] V.F. Kharlamov. Powders with zero Ohmic resistance. Scientific Reports 2022, **12**, 17444.

Структурные и термоэлектрические свойства сплавов Гейслера $\text{Fe}_{2-x}\text{VAl}$, $\text{Fe}_2\text{V}_{1-y}\text{Al}$ и $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-z}$

Ховайло А.В., Карпенков Д.Ю., Горшенков М.В., Ховайло В.В.
НИТУ МИСИС

Сплавы Гейслера являются одними из самых перспективных термоэлектрических материалов. Эти тройные интерметаллические соединения принято разделять на полные сплавы Гейслера со стехиометрией X_2YZ и сплавы полу-Гейслера, стехиометрический состав которых определяется как XYZ . Как правило, X и Y являются переходными металлами, а Z – химическим элементом основной группы. Подавляющее большинство сплавов Гейслера, демонстрирующих полупроводниковые свойства, имеют 24 (для полных сплавов Гейслера) и 18 (для сплавов полу-Гейслера) валентных электрона.

Несмотря на то, что по сравнению с половинными сплавами Гейслера, zT которых достигает значений $zT > 1$ [1], полные сплавы Гейслера обладают меньшими значениями термоэлектрической добротности zT , исследование сплавов X_2YZ с $\text{X} = \text{Fe}$ привлекает существенное внимание. Так, недавние исследования тройной системы $\text{Fe}-\text{V}-\text{Al}$ показали, что отклонение от стехиометрии за счет увеличения содержания алюминия могут приводить к улучшению некоторых термоэлектрических свойств [2]. Кроме этого, ряд работ [3,4] указывают на то, что замещения в пределах тройной системы $\text{Fe}-\text{V}-\text{Al}$ также могут приводить с существенному улучшению термоэлектрических свойств, в частности коэффициента Зеебека [4].

В последние годы значительное внимание уделяется влиянию дефектов на термоэлектрические свойства сплавов и соединений [5]. Принимая во внимание значительный интерес к термоэлектрическим соединениям на основе Fe_2VAl , в этой работе были изучены нестехиометрические сплавы на основе Fe_2VAl , обладающие небольшим недостатком элементов и проанализировано влияние уменьшения содержания каждого из компонентов на структурные и термоэлектрические свойства сплава.

Список литературы:

- [1] R. Chen, H. Kang, R. Min, *et al.* Thermoelectric properties of half-Heusler alloys. *Int. Mater. Rev.* **69**, 83 (2024).
- [2] M. Parzer, F. Garmroudi, A. Riss, *et al.* High solubility of Al and enhanced thermoelectric performance due to resonant states in Fe_2VAl_x . *Appl. Phys. Lett.* **120**, 071901 (2022).
- [3] E. Alleno, A. Diack-Rasselio, M.S. Talla Noutack, and P. Jund. Optimization of the thermoelectric properties in self-substituted Fe_2VAl . *Phys. Rev. Mater.* **7**, 075403 (2023).
- [4] M. Parzer, F. Garmroudi, A. Riss, *et al.* Semiconducting Heusler compounds beyond the Slater-Pauling rule. *PRX Energy* **3**, 033006 (2024).
- [5] C. Wu, X.-L. Shi, L. Wang, *et al.* Defect engineering advances thermoelectric materials. *ACS Nano* **18** (2024) 31660.

Electronic structure and thermoelectric properties of $\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Al, Ga}$) Heusler alloys

¹Khovaylo V.V., ²Inerbaev T.M., ³Bogach A.V., ²Abuova A., ¹Seredina M.A., ⁴Chatterjee R.

1 National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

2 L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

3 Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

4 Indian Institute of Technology Delhi, New-Delhi, India

khovaylo@misis.ru

Theoretical calculations suggest that it is possible to obtain the half-metallic materials based on X_2YZ Heusler alloys which obey the Slater-Pauling rule; - namely, when the total magnetic moment M_t is related to the number of valence electrons N_v as $M_t = N_v - 24$. This approach implies that the Heusler compounds with $N_v = 24$ should have zero magnetic moment. Considering Fe_2 -based Heusler alloys, this rule is valid for Fe_2VAl , which is a well-known thermoelectric materials [1]. In order to extend this approach for another representatives of the Fe_2 -based Heusler alloys, we performed theoretical and experimental study of $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Al, Ga}$) alloys, which satisfy the $N_v = 24$ condition.

Results of the first-principles calculations have shown that, indeed, the electronic structure of the $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Al, Ga}$) Heusler alloys resembles the electronic structure of a gapless semiconductor with zero magnetic moment. Experimentally studied magnetic properties of these alloys confirmed the absence of a long-range magnetic ordering down to 4.2 K, which is in a sharp contrast with the well-defined ferromagnetism of the parent Fe_2CrX compounds, whose Curie temperature T_C exceeds 300 K [2]. However, a deviation of the inverse magnetic susceptibility curve of the studied $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{X}$ alloys from the Curie-Weiss law suggests that short-range magnetic correlations make a significant contribution to magnetic properties of these compounds. Hence, it can be concluded that the degree of the $\text{L}2_1$ superstructural ordering can strongly modify magnetic properties of the $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{X}$ Heusler alloys. Electrical resistivity of both $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Al}$ and $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ga}$ demonstrates a crossover from metallic to semiconducting behavior at ~ 310 K. Judging by positive value of the Seebeck coefficient S , the main carriers are holes in both compounds. Absolute value of S does not exceed 10 and 50 $\mu\text{V/K}$ in $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ga}$ and $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Al}$, respectively.

Support by Russian Science Foundation (grant No. 25-42-01024) is acknowledged.

[1] I. Galanakis, *Theory of Heusler and Full-Heusler Compounds*. In: C. Felser, A. Hirohata (Eds.) Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications (Springer, 2016), p. 3

[2] R.Y. Umetsu, N. Morimoto, M. Nagasako, R. Kainuma, T. Kanomata, *J. Alloys Comp.*, **528** (2012) 34-39.

Настройка механических свойств PbTe под действием внутренних дефектов

Чепкасов И.В.¹, Радина А.Д.¹, Байдышев В.С.¹, Дащевский З.М.², Квашнин Д.Г.³, Квашнин А. Г.¹

¹Сколковский институт науки и технологий, Большой бул., 30, стр 1, Москва, 121205, Россия, e-mail: I.Chepkasov@skoltech.ru

²Department of Materials Engineering, Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva, Israel

³Институт биохимической физики им. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334, Россия

Одним из основных факторов, существенно ограничивающих срок службы термоэлектрических устройств на основе PbTe, является высокая хрупкость, наблюдаемая в легированном PbTe. Существует несколько типов дефектов, которые обычно наблюдаются в PbTe и могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на механические свойства. Экспериментально определить влияние каждого дефекта на механические свойства на атомном уровне достаточно сложно. В центре внимания данного исследования - химическая связь в кристалле PbTe с заменой Pb на Bi (*n*-тип) и Na (*p*-тип), а также легирование Ag/Cu в междуузлие. Также рассмотрены внутренние дефекты, включающие замещения Pb на Te и наоборот, а также вакансии Pb или Te. Для этого проведены расчеты тензора упругости, а также анализ гамильтоновых популяций кристаллических орбиталей (СОНР) в сочетании с крупномасштабным моделированием деформации при растяжении с использованием межатомных потенциалов глубокой нейронной сети (DNN). Результаты данного исследования дают представление о том, как можно точно изменить механические свойства путем образования дефектов. Информация, полученная в результате расширенного комплексного исследования, призвана способствовать разработке высокоэффективных термоэлектрических генераторов на основе PbTe.

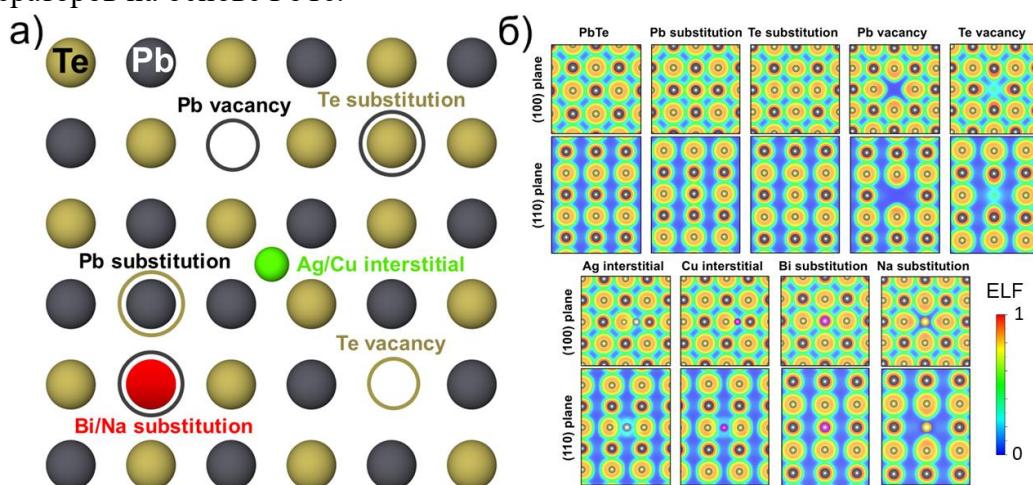


Рисунок 1. а) Кристаллическая структура PbTe с выделенными дефектами. б) ELF рассчитанная для PbTe с различными типами дефектов.

Влияние замещения Zn^{2+} на V^{3+} в решетке ZnO на электронную структуру и термоэлектрические свойства

Чернышова Е.В.¹, Аргунов Е.В.¹, Кузнецов Ю.М.², Юрлов С.С.¹, Юдин С.Н.¹, Московских Д.О.¹, Дорохин М.В.², Ховайло В.В.¹

¹ Университет МИСИС, г. Москва, Россия

² Университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

m152292@edu.misis.ru

ZnO является одним из перспективных термоэлектрических оксидных материалов *n*-типа, т.к. имеет высокий коэффициент Зеебека, а также высокую подвижность носителей заряда из-за низкой эффективной массы плотности состояний, поскольку невырожденные зоны проводимости в основном образованы зоной $Zn 4s$, в то время как вырожденные валентные зоны в основном состоят из зоны $O 2p$. ZnO характеризуется низкой концентрацией носителей заряда, легирование позволяет существенно увеличить этот параметр. Влияние замещения Zn^{2+} на V^{3+} на электрофизические параметры ZnO до сих пор не изучено, что подчеркивает актуальность настоящей работы.

Для модельного описания влияния легирования на электрофизические параметры, использованы ячейки с вакансией по кислороду, а также замещения позиций Zn на V . Также стоит отметить, что добавление ванадия, вероятно, может привести к появлению магнитных эффектов, поэтому в данной работе был проведен учет спиновой поляризации. В данном исследовании для ZnO и $Zn_{53}V_1O_{53}$ была использована поправка Хаббарда (GGA+U) для учета сильных корреляционных эффектов и уточнения электронной структуры. Расчет электронно-транспортных свойств был проведен в программе boltztrap2 путем решения кинетического уравнения Больцмана в приближении постоянного времени релаксации. Расчеты показали, что ZnO – изолятор с $E_g = 3,1$ эВ, что согласуется с ранним исследованиями [1]. Валентная зона формируется орбиталами $O 2p$, проводимости – $Zn 4s/4p$. При замещении V_{Zn} в запрещенной зоне появляются локализованные $3d$ -орбитали V , что предполагает прыжковый механизм проводимости [2]. Перераспределение электронной плотности вызывает расщепление $3d$ -орбиталей на спиновые подзоны с магнитным моментом $2,17 \mu\text{B}/\text{ячейку}$. Дефекты создают локализованные состояния, влияющие на электропроводность. Значение средней эффективной массы электронов возрастает с $0,14$ до $0,4m_0$ в ряду $ZnO-Zn_{0,98}V_{0,02}O$ что теоретически должно повысить коэффициент Зеебека.

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

[1] K. Harun, N.A. Salleh, B. Deghfel, M.K. Yaakob, A.A. Mohamad, DFT + U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure: A review, *Results Phys.* 16 (2020) 102829. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102829>.

[2] J. Han, M. Shen, W. Cao, A.M.R. Senos, P.Q. Mantas, Hopping conduction in Mn-doped ZnO , *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 67–69. <https://doi.org/10.1063/1.1535262>.

Исследование термоэлектрических свойств моногерманида кобальта и материалов на его основе

Шарнас М.Р.¹, Пшений-Северин Д.А.¹, Бурков А.Т.¹

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург, Россия)

В работе исследуется моногерманид кобальта (CoGe) — соединение родственное с CoSi с перспективными термоэлектрическими свойствами. CoGe в кубической фазе (структуре B20 типа FeSi) характеризуется отсутствием центра инверсии и электронной зонной структурой, включающей многократное линейное пересечение ветвей спектра и плоские зоны вблизи уровня Ферми. Такие особенности приводят к достаточно большому для полуметалла отрицательному значению коэффициента Зеебека и делают материал интересным для термоэлектрических применений. Ранее расчёты термоэлектрических свойств CoGe выполнялись в приближении постоянного времени релаксации с использованием пакета BoltzTraP, что накладывало ограничения на точность моделирования механизмов переноса заряда.

В настоящей работе для расчета транспортных свойств CoGe впервые был применен программный пакет Perturbo, основанный на *ab initio* расчётах электрон-фононного взаимодействия в Quantum ESPRESSO. Такой подход позволяет напрямую учесть зависимость времени релаксации от энергии, что значительно повышает достоверность моделирования коэффициента Зеебека и электропроводности. Было показано, что зависимость обратного времени релаксации от энергии повторяет энергетическую зависимость плотности состояний. Полученные значения коэффициента Зеебека (-65.2 мкВ/К при 300 К) хорошо согласуются с экспериментальными данными (-82 мкВ/К) [1] и превосходят по точности оценки, выполненные в приближении постоянного времени релаксации, которые дают неверный знак термоэдс (70 мкВ/К). Расчёчная электропроводность составила 4100 См/см , что близко к экспериментальному значению 5000 См/см .

Моделирование твердых растворов $\text{CoGe}_{1-x}\text{Me}_x$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}$) в приближении жестких зон с учетом времени релаксации, обратно пропорционального плотности состояний, позволило объяснить зависимость термоэдс от уровня легирования и резкую асимметрию электропроводности при небольшом замещении Co на Fe или Ni.

Решётная теплопроводность была вычислена в пакете Phono3Py и составила $4.72 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 300 К , что также согласуется с экспериментом ($5.3 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ [1]). Расчетное значение термоэлектрической добротности в чистом CoGe составило $ZT = 0.065$ при 300 К . Основное отличие от эксперимента $ZT = 0.112$ [1] связано с погрешностью расчета термоэдс. Небольшая величина добротности связана с относительно высокой теплопроводностью решетки, которая может быть снижена в твердых растворах CoSi-CoGe.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-42-00053.

[1]. Kanazawa N., Onose Y., Shiomi Y. Et al. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 093902 (2012).

Influence of the non-stoichiometric amount of antimony on thermoelectric properties of *p*-type $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12+x}$ skutterudite

¹Shcherbakova K.A., ¹Bochkanov F. Y., ¹Argunov E.V., ²Kuznetsov Yu.M., ¹Khovailo A.V., ²Dorokhin M.V., ¹Khovaylo V.V.

¹ University MISIS, Moscow, Russia, ² Lobachevsky University, Nizhnij Novgorod, Russia

m1804497@edu.misis.ru

Skutterudites are among the most promising classes of thermoelectric materials within the temperature range from 500 to 900 K [1]. In accordance with the “phonon glass – electron crystal” concept [2], these compounds allow for the independent optimisation of electro- and thermophysical properties, resulting in a high thermoelectric figure of merit zT [3].

However, conventional skutterudite synthesis methods, such as the melting-quenching-annealing technique are usually very time-consuming and energy-intensive [4, 5]. In the present study, an alternative approach involving mechanochemical synthesis followed by spark plasma sintering was employed. This method significantly reduces processing time and enhances control over the microstructure of the samples.

This study investigates the influence of the non-stoichiometric amount of antimony on the thermoelectric properties of a *p*-type skutterudite compound with the chemical composition $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$. The primary objective is to identify the optimal amount of antimony in the material, which has a direct impact on the phase composition. The aim is to minimise or entirely avoid the formation of secondary phases such as FeSb_2 and elemental Sb, which are known to arise due to the instability of the primary FeSb_3 phase and can significantly degrade the thermoelectric performance of the material.

A series of $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12+x}$ skutterudite samples with varying antimony content (x ranging from – 0.2 to 0.2) were produced. Analyses of phase composition and thermoelectric property analyses revealed that varying x notably impacts on phase equilibria and enables control over undesirable inclusions. Consequently, this opens the possibility of tailoring the chemical composition to achieve optimal thermoelectric performance. The report will present the detailed results of the study.

References:

- [1] C. Uher (ed.). *Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics* (Boca Raton, CRC Press, 2012).
- [2] G.A. Slack (ed.). *Handbook of Thermoelectricity* (Boca Raton, CRC Press, 1995) p. 407.
- [3] А.Ф. Иоффе. *Полупроводниковые элементы* (М.-Л., Издво АН СССР, 1956).
- [4] G.J. Tan *et al.* *J. Electron. Mater.* **41**, 1147 – 1152 (2012).
- [5] J. Kim *et al.* *AIP Advances*. **8**(10), 105104 (2018).

Влияние параметров метода горения реакционных аэрозолей на термоэлектрическую эффективность $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

¹Юрлов С.С., ¹Чернышова Е.В., ¹Юдин С.Н., ¹Московских Д.О., ¹Росляков С.И., ²Кузнецов Ю.М., ¹Ховайло В.В.

1 Университет МИСИС, г. Москва, Россия

2 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

stasyurllov0960@mail.ru

Метод горения реакционных аэрозолей (ГРА) является модификацией метода горения растворов, разработанный с целью синтеза полых сферических наноразмерных порошков различного состава. Сущность метода ГРА заключается в возникновении самоподдерживающейся экзотермической реакции горения между компонентами раствора.

С учетом положительного влияния наноструктурирования на уменьшение теплопроводности термоэлектрических материалов, было предложено исследовать влияние параметров метода ГРА на термоэлектрические свойства высокотемпературного материала на основе оксида кобальта ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$). В работе были изучены следующие параметры: тип и концентрация органического топлива, температура реактора, концентрация легирующего компонента Tb .

В результате исследования установлено, что оптимальными условиями синтеза являются: температура реактора $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, органическое топливо - уротропин с концентрацией в интервале $0 < \varphi \leq 0,6$ (где φ – доля от стехиометрического содержания органического топлива). Продуктом синтеза является мелкодисперсный порошок с одной целевой фазой $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, состоящий из полых сферических частиц с наноразмерными стенками толщиной от 38 нм до 95 нм.

Консолидация порошка осуществлялась методом искрового плазменного спекания при 50 MPa , $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорости нагрева $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и выдержке 10 мин. В результате были получены однофазные текстурированные образцы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ($LF = 0,35$ для плоскости (004)) с высоким показателем термоэлектрической эффективности ($zT = 0,35$ при $780\text{ }^{\circ}\text{C}$).

При использовании описанной технологии для получения легированных составов $\text{Ca}_{3-x}\text{Tb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ было обнаружено формирование вторичных фаз, увеличивающих относительную плотность материала со снижением степени текстурирования. Наибольшую термоэлектрическую эффективность показал $\text{Ca}_{2,9}\text{Tb}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($zT = 0,13$ при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Таким образом, по результатам исследования сделан вывод о перспективности метода ГРА для получения высокотемпературных оксидных термоэлектриков, который требует тщательного подбора параметров синтеза для каждого отдельного состава материала.

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

Влияние отжига на механические свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы

¹ Юрьев В. А., ¹ Чуйко А. Г., ^{1,2} Гребенников А. А., ² Калинин Ю. Е.

IAO «РИФ», Воронеж, Россия

2ФГБОУ ВО «Воронежский Государственный Технический Университет», Воронеж, Россия
vlad.yriev@yandex.ru

Основные механические свойства (пластичность и прочность) металлов и полупроводников определяются взаимодействием точечных дефектов и прежде всего примесных атомов с дислокациями и границами зерен. В металлических поликристаллических материалах доминирующим механизмом взаимодействия дислокаций с точечными дефектами является упругое взаимодействие. В полупроводниках помимо упругого взаимодействия добавляется электрическое (кулоновское) [1]. Поскольку термическая обработка дислокационных металлов с примесями, как правило, сопровождается снижением предела прочности, исследование влияния термообработки на механические свойства экструдированных полупроводников n- и p-типа проводимости, при которой концентрация носителей заряда изменяется в противоположные стороны [2-3], позволит определить доминирующий вклад взаимодействия дислокаций с точечными дефектами.

Твердые растворы $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$, легированные свинцом и хлором соответственно, получали методом сплавления исходных компонентов в кварцевых ампулах. Полученные т/э слитки подвергали дроблению, просеиванию, брикетированию и последующей горячей экструзии. Отжиг проводился в вакуумном резистивном термостате. Испытания на сжатие проводились на установке Instron 5982 и представлены в виде графиков зависимости прикладываемой нагрузки от деформации образцов p-типа на рис. а и для полупроводника n-типа на рис. б.

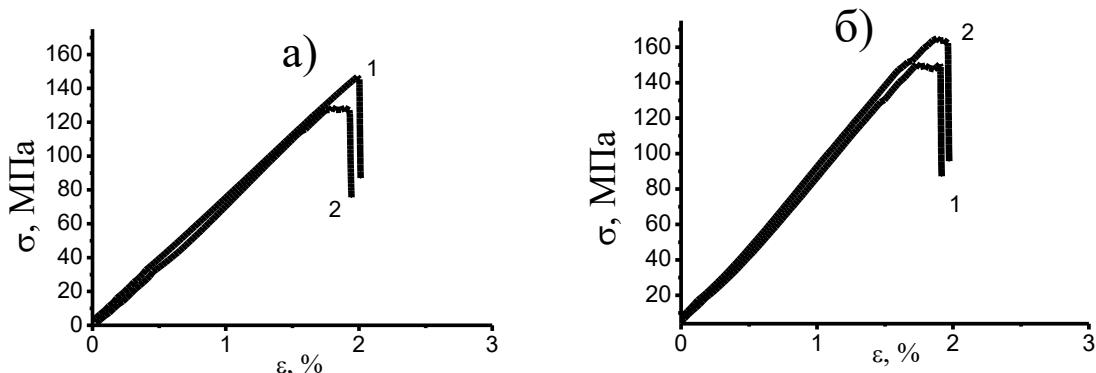


Рисунок – Кривые σ-ε для экструдированных образцов: $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (а) и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ (б) до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573Кв течение 24 ч. (кривая 2)

Поскольку отжиг в сплавах разной проводимости по-разному влияет на механические свойства, можно предположить, что доминирующим типом взаимодействия дислокаций с точечными дефектами в исследуемых термоэлектриках является именно электрическое. Оборванные связи дислокаций при этом действуют как ловушки для носителей заряда. В исследуемых сплавах эти связи захватывают основные носители заряда и тем самым создают кулоновское взаимодействие между дислокацией и заряженными ионами примеси. Термическая обработка приводит к изменению концентрации носителей заряда, и, следовательно, к изменению концентрации заряженных ионов примеси. Подвижность дислокаций при этом снижается для п/п n-типа, что и приводит к росту предела прочности (кривая 2 на рис. б). Для п/п p-типа подвижность дислокаций возрастает, что наоборот приводит к снижению предела прочности и появлению площадки текучести (кривая 2 на рис. а).

Список литературы:

- [1] Павлык Б.В., Лыс Р.М., Дидақ Р.И., Шикоряк И.А. // Физика и техника полупроводников, 2015, том 49, вып. 5. С.638-643.
- [2] Юрьев В. А., Чуйко А.Г., Калинин Ю.Е., Гребенников А.А., Каширин М.А. // Физика и техника полупроводников, 2024, том 58, вып. 2. С. 63-67.
- [3] Юрьев В. А., Чуйко А. Г., Калинин Ю. Е., Гребенников А. А., Каширин М. А. // Неорганические материалы, 2024, том 60, № 8, с. 909–919.

Features in low-temperature electrical resistivity due to topological insulator state forming in medium-entropy grained BiSbTe_{1.5}Se_{1.5} alloy

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

Belgorod State University, Belgorod 308015, Russian Federation

olniv@mail.ru

Medium-entropy alloys consist of 3 or 4 principal elements taken in equimolar or near-equimolar ratios, which compete for the same position in crystal lattice. Medium-entropy alloys show unique properties, useful for variety of applications. Owing to effective scattering of phonons, these alloys possess intrinsically low lattice thermal conductivity. This feature is important to enhance thermoelectric efficiency of materials. Medium-entropy BiSbTe_{1.5}Se_{1.5} alloy is considered as a derivative from parent Bi₂Te₃ compound, which is applied to prepare *n*- and *p*-alloys for thermoelectric devices. Moreover, Bi₂Te₃ compound is well-known topological insulator (TI). TIs are attractive solids in which specific quantum state is formed. Key features in properties of TIs are originated from combination and interaction of bulk insulating band gap states and surface conducting gapless states with a linear Dirac dispersion. Aim of this work is to find features in electrical resistivity, ρ , of medium-entropy BiSbTe_{1.5}Se_{1.5} alloy, which can be attributed to specific properties of TIs. Temperature behavior of ρ measured within 3÷80 K and under transverse magnetic field up to 5 T was examined. Under cooling, a crossover from combined quadratic-linear to dip-shaped magnetoresistance was found. Dip-shaped magnetoresistance is due to weak antilocalization phenomenon, characteristic for TIs. This magnetoresistance was analyzed by in frames of Hikami-Larkin-Nagaoka model (Fig.1).

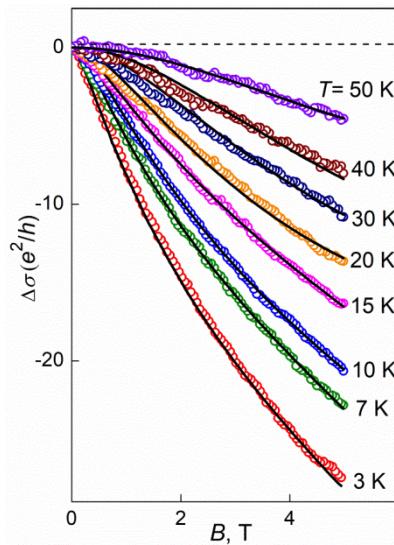


Fig.1. Magnetic field induced quantum corrections to the magnetoconductivity taken for different temperatures. Solid black lines are fitting curves, plotted by using Hikami-Larkin-Nagaoka model

The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FZWG-2025-0008 Development of scientific and technological foundations for the creation of effective thermoelectric nanocomposites).

Microstructural engineering via grain size tuning for enhanced thermoelectrics in Lanthanide-Doped Bismuth Telluride

Yaprintsev M.N.*, Pavlov A.A., Ivanov O.N., Popkov D.A.

Belgorod State University, Belgorod 308015, Russian Federation

yaprintsev@bsuedu.ru

Solid solutions $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ represent well-studied n-type thermoelectric materials widely used in low-temperature applications. In the present work, we investigated the possibility of improving their thermoelectric characteristics through doping with lanthanides (R). For the synthesis of single-phase $\text{Bi}_{2-y}\text{R}_y\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ materials with controlled lanthanide content, the polyol solvothermal method was employed. The chemical composition of the obtained compounds was verified by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). X-ray diffraction analysis confirmed changes in crystal lattice parameters, indicating successful incorporation of lanthanides into the $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ matrix. A comprehensive study was conducted on the influence of doping on morphology and grain structure of initial powders, crystallographic texture of bulk materials and anisotropy of thermoelectric properties. It was established that increasing lanthanide concentration leads to decrease in average transverse grain size while maintaining the thickness of two-dimensional particles, correlation between the size of initial particles and final grain size in bulk materials and enhancement of crystallographic texture degree with increasing R content. These microstructural changes may be attributed to modification of Me-Ch (metal-chalcogen) bond polarity upon lanthanide introduction. Lanthanide doping exerts multifactorial influence on the system through conventional mechanisms (formation of point defects (acting as scattering centers for electrons and phonons), creation of impurity resonant levels in the band gap) and unique doping effects (reduction of grain size, enhanced texturing of bulk samples). Such combined effects lead to complex non-monotonic changes in thermoelectric properties and create opportunities for realizing additional size effects in transport characteristics of the material.

The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FZWG-2025-0008 Development of scientific and technological foundations for the creation of effective thermoelectric nanocomposites)

Авторский указатель

- Abuova A., 83
Argunov E.V., 87
Baigutlin D.R., 32
Bochkanov F. Y., 87
Bogach A.V., 83
Chatterjee R., 83
Dorokhin M.V., 87
Guo F., 26
Inerbaev T.M., 83
Ivanov O.N., 16, 33, 52, 91, 92
Khovailo A.V., 87
Khovaylo V.V., 83, 87
Kuznetsov Yu.M., 87
Lu X., 31
Pavlov A.A., 33, 92
Popkov D.A., 52, 92
Seredina M.A., 83
Shcherbakova K.A., 87
Shuai J., 27
Sokolovskiy V.V., 32
Taskaev S.V., 32
Vasil'ev A.E., 16
Wang R., 33
Yaprintsev M.N., 16, 33, 52, 91, 92
Yaprintseva E.N., 91
Абрютин В.Н., 13
Алябьев А.Ю., 28
Андреева В.Д., 28
Анкудинов А.В., 54
Апрелева А.С., 21, 51
Аргунов Е.В., 9, 85
Асач А.В., 36
Бавыкин В.В., 30
Байдышев В.С., 84
Банержи А., 21
Баранов А.Н., 51
Батдалов А.Б., 10
Белавин А.И., 6
Благих Н.М., 28
Бойков Ю.А., 14
Бочаров А.И., 30
Бурков А.Т., 34, 68, 86
Бучельников В.Д., 11, 39, 48, 59
Ван Жуй, 67
Вашенко М., 34
Волков М.П., 7, 37, 54
Волкова Л.С., 75
Волошук И.А., 12, 77
Воробьев Д.В., 7
Габриельс К.С., 23
Галкин Н.Г., 74, 75
Горох Г.Г., 35
Горошко Д.Л., 74, 75
Горошко О.А., 74
Горшенков М.В., 82
Грабов В.М., 44, 69
Гребенников А.А., 30, 89
Давыдова Е.В., 13
Данилов В.А., 14, 71
Дашевский З.М., 84
Дашина З.А., 36
Дёмина П.Б., 38
Денисов Д.В., 37
Дорохин М.В., 38, 46, 85
Драбкин И.А., 7
Дыбов В.А., 60
Ерагер К.Р., 39
Ермекова Ж.С., 78
Ерофеева И.В., 38
Ершова Л.Б., 7
Железный М.В., 9
Зайцев А.А., 69
Здоровейщев А.В., 38, 46
Здоровейщев Д.А., 46
Иванов А.А., 66
Иванов М.С., 8
Иванов О.Н., 67
Иванов Ю.В., 68, 79
Иванова А.М., 40, 49
Иванова Л.Д., 15, 58, 62
Исаченко Г.Н., 34, 36, 41, 71, 72
Каблукова Н.С., 17
Калинин Ю.Е., 23, 89
Карандашев С. А., 56
Карпенков Д.Ю., 9, 82
Квашнин А. Г., 84
Квашнин Д.Г., 84
Клечковская В.В., 42, 71, 72
Климов А. А., 56
Кобяков И.Ю., 30
Козлов А.Г., 74, 75
Козлов А.О., 20
Колобов А.В., 43
Комаров В.А., 44
Константинов П.П., 34, 41
Корчагин Е.П., 19, 50

- Кочетков А.В., 30
 Краснянский И.Я., 20
 Кузнецов Д.В., 69
 Кузнецов Ю.М., 38, 46, 85, 88
 Кульбачинский В.А., 21, 51
 Кунков Р. Э., 56
 Курков О.В., 40, 49
 Кытин В.Г., 21, 47, 51
 Лавренова А.М., 19
 Лаврентьев М.Г., 7
 Лембиков А.О., 74
 Ли А.В., 22, 65
 Лисенков О.Е., 74, 75
 Лопатин А.Ю., 23
 Лукасов М.С., 71, 72
 Лукоянов А.В., 80
 Лукьянова Л.Н., 25, 53, 54, 55
 Лухмырина Т.С., 56
 Лысенков А.С., 58, 62
 Макагонов В.А., 23
 Макаренко И.В., 25, 53, 55
 Мальчев А.Г., 58, 62
 Маркин А.А., 60
 Матвеев Б. А., 56
 Матюнина М.В., 11, 59
 Михайлов А.В., 61
 Михайлова А.А., 58, 60
 Михайлова М.В., 61
 Московских Д.О., 85, 88
 Мухучев А.А., 10
 Немов С.А., 28
 Никиulin Д.С., 58, 62
 Нихезина И.Ю., 58, 62
 Новиков С.В., 22, 25, 37, 53, 55, 65, 71
 Орлов В.Г., 66
 Павлов А.А., 67
 Павлов Д.В., 75
 Парахин А.С., 44
 Петухов А.А., 47
 Петухов И.Н., 19, 50
 Повзнер А.А., 80
 Поволоцкий А.В., 28
 Поляков М.В., 75
 Потапов Б.Г., 47
 Приходченко А.В., 74
 Прокопьева Г.А., 74, 75
 Пшений-Северин Д.А., 34, 68, 86
 Радина А.Д., 84
 Раев А. А., 48
 Ременный М. А., 56
 Рогачев М.С., 6, 19, 20, 50
 Росляков С.И., 88
 Самунин А.Ю., 34, 41, 71, 72
 Сергеев В.О., 81
 Сергеев Г.С., 66
 Сидоров А.В., 69
 Синотова С.А., 74, 75
 Соколов А.А., 81
 Соколовский В.В., 11, 39, 48, 59
 Соломкин Ф.Ю., 71, 72
 Степанов Н.П., 8
 Ступин А.А., 73
 Субботин Е.Ю., 74, 75
 Суворова Е.И., 42
 Табачкова Н.Ю., 60
 Таратын И.А., 35
 Тверьянович Ю.С., 76
 Терехов Д.Ю., 12, 77
 Тихонов Д.А., 78
 Трушин В.Н., 38
 Удилов А.Д., 75
 Урюпин О.Н., 79
 Усов О.А., 25, 53, 54, 55
 Федосенко В.С., 35
 Филанович А.Н., 80
 Харламов В. Ф., 81
 Ховайло А.В., 10, 82
 Ховайло В.В., 78, 82, 85, 88
 Холодович О.С., 17
 Хорошилов Д.А., 74, 75
 Чаевский В.В., 35
 Чепкасов И.В., 84
 Чернев И.М., 74, 75
 Чернышова Е.В., 78, 85, 88
 Черняков А. Е., 56
 Чуйко А. Г., 89
 Шабалдин А.А., 22, 37, 65, 72
 Шаренкова Н.В., 37, 71, 72
 Шарнас М.Р., 34, 86
 Шахов Ф.М., 37
 Шевцов С.В., 58
 Шерченков А.А., 6, 12, 73, 77
 Штерн М.Ю., 6, 13, 19, 20, 50, 73
 Штерн Ю.И., 6, 13, 19, 20, 50, 73
 Щербакова К.А., 58
 Эль-Хадж Л.А., 77
 Юдин С.Н., 78, 85, 88
 Юрлов С.С., 85, 88
 Юрьев В. А., 89
 Япринцев М.Н., 67