

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Аргунов Ефим Владимирович

Влияние легирования и внешнего магнитного поля на термоэлектрические свойства
 PbSnS_2 и CuCrTiS_4

Шифр и наименование научной специальности

1.3.11 Физика полупроводников

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

Карпенков Дмитрий Юрьевич

Москва – 2025

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Растущая потребность в использовании возобновляемых источников энергии привела к развитию инновационных технологий, способных преобразовывать бросовое тепло в электроэнергию. Одним из таких технологий являются термоэлектрические (ТЭ) преобразователи энергии [1], которые нашли применение в термоэлектрических генераторах (ТЭГ) и модулях (ТЭМ). Коэффициент полезного действия (КПД) ТЭГ на сегодняшний день составляет около 10 – 12 %, что является довольно низким показателем для эффективных энергетических систем. Основу ТЭГ составляют полупроводниковые пары материалов *n* и *p*-типа проводимости. Эффективность таких материалов определяется ТЭ добротностью, обозначаемой как zT [2]. Для достижения максимальной ТЭ добротности необходимо увеличить коэффициент мощности и одновременно минимизировать теплопроводность материала. Это означает, что чем выше среднее значение zT , тем лучше характеристики материала и эффективность ТЭГ. Таким образом, основное внимание ученых в настоящее время направлено на поиск новых материалов и подходов для повышения эффективности термоэлектрического преобразования [3].

Соединения на основе халькогенидов рассматриваются как одни из самых перспективных кандидатов для создания эффективных термоэлектрических материалов. Одним из соединений в классе тройных халькогенидов является материал с химическим составом $PbSnS_2$ [4–6]. Этот материал привлекает внимание исследователей благодаря своим уникальным ТЭ свойствам: низкой теплопроводностью и высоким коэффициентом Зеебека. Однако, $PbSnS_2$ имеет крайне низкую электропроводность, что ограничивает его общую эффективность. Недавние исследования показали [4], что в монокристаллических образцах $PbSnS_2$ можно достичь ТЭ добротности $zT > 1.2$ при $T = 800$ К. Это свидетельствует о потенциале материала для применения в высокоэффективных термоэлектрических устройствах. Тем не менее, для достижения максимальной эффективности необходимо решить проблему низкой электропроводности. Правильно подобранные легирующие элементы могут увеличить концентрацию носителей заряда, что в свою очередь повысит электропроводность без значительного ухудшения других ТЭ свойств.

Оптимизация термоэлектрических характеристик осложняется обратной зависимостью между коэффициентом Зеебека и электропроводностью, ограничивающей возможности повышения добротности. Альтернативным подходом является использование спиновых степеней свободы. Он включает в себя применение спин-калоритронных

эффектов и поперечного ТЭ эффекта, которые позволяют использовать спиновые состояния электронов для повышения эффективности ТЭ преобразований [7]. Ранее были продемонстрированы эффекты магннного увлечения в различных материалах, от типичных ферромагнетиков, таких как Fe, Co, Ni [8], до слабого коллективизированного ферромагнетика Fe_2VAl [9], и даже для антиферромагнетика MnTe в парамагнитном состоянии [10]. Помимо эффекта магннного увлечения, использование спиновой энтропии, связанной с вырождением спиновых состояний, предлагает дополнительный механизм увеличения термоЭДС, что подтверждается исследованиями материалов $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ [11] и BiCuSeO [12].

Таким образом, исследования показывают, что материалы, в которых присутствует вклад от спин-зависимого транспорта, могут значительно расширить спектр доступных термоэлектриков и повысить их эффективность.

Среди систем, обладающих низкой решеточной теплопроводностью, наиболее перспективными являются соединения магнитно-активных переходных металлов, содержащие анионы таких элементов как S, Se и Te, которые демонстрируют высокие ТЭ характеристики благодаря дополнительному вкладу от спин-зависимого ТЭ преобразования. Одним из представителей данного класса халькогенидов является материал со структурой шпинели CuCrTiS_4 , в котором было обнаружены гигантское отрицательно магнитосопротивление $\text{MR} = -95\%$ при температуре 5 К и магнитном поле 9 Тл [13]. При температурах ниже ≈ 8 К CuCrTiS_4 переходит в состояние спинового стекла, что сопровождается немонотонной динамикой спиновой релаксации. Эти свойства создают предпосылки для управления ТЭ откликом посредством внешнего магнитного поля, что актуально для разработки гибридных спин-ТЭ устройств.

ТЭ материалы со спин-зависимым транспортом представляют собой новую область исследований. Исследования в этой области могут привести к созданию новых функциональных материалов с уникальными свойствами, что позволит развивать новые технологии в таких областях, как квантовые вычисления, магнитные сенсоры и термоэлектрические устройства. Дальнейшие исследования могут быть сосредоточены на создании композитных систем с контролируемым спиновым транспортом, включая гетероструктуры, где эффекты спинового и магннного увлечения могут синергетически усиливать термоэлектрический отклик. Учитывая растущий интерес к устойчивым источникам энергии и энергоэффективным технологиям, актуальность данной темы будет только возрастать.

Актуальность работы также подтверждается ее выполнением при поддержке Минобрнауки России в рамках гранта РНФ (код проекта 25-79-20036) «Проведение

исследований на базе существующей научной инфраструктуры мирового уровня» по теме «Разработка термоэлектрических материалов на основе халькогенидов со спин-зависимым транспортом».

Цели работы и задачи диссертационного исследования

Целью работы стало исследование влияния легирования и внешнего магнитного поля на термоэлектрические свойства халькогенидов PbSnS_2 и CuCrTiS_4 . Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- Экспериментально и теоретически исследовать влияние легирования на электро- и теплофизические свойства поликристаллических образцов $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ и $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Cl}_x$ с электронным типом проводимости;
- В рамках теории функционала плотности исследовать влияние легирования на электронную структуру и электрофизические свойства $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{M}_x$, где $\text{M}=\text{Br}, \text{P}, \text{F}$;
- Экспериментально и теоретически исследовать коэффициент Зеебека в продольном и поперечном магнитных полях для образцов CuCrTiS_4 и PbSnS_2 ;
- Разработать модель на основе методов машинного обучения для оценки средней величины эффективной массы полупроводниковых материалов.

Научная новизна

- Впервые проведено комплексное теоретико-экспериментальное исследование с использованием расчетов в рамках теории функционала плотности влияния легирования висмутом на электрофизические и тепловые свойства поликристаллических образцов состава $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$, а также проведены первопринципные расчеты электротранспортных свойств легированных образцов $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{M}_x$, где $\text{M}=\text{Br}, \text{P}, \text{F}$;
- Уточнена модель на основе кинетического уравнения Больцмана для расчета магнитотермоэлектрических свойств как анизотропных, так и изотропных невырожденных полупроводников в приближении не квантующих магнитных полей;
- Для PbSnS_2 проведены теоретические оценки изотермического магнито-термоЭДС в рамках формализма кинетического уравнения Больцмана и адиабатического магнито-термоЭДС на основе теории Онсагера с использованием первопринципных расчетов и функций Ванье.

Практическая значимость

Результаты, полученные в рамках данной диссертации, обладают значительной практической ценностью как для фундаментальной науки, так и для прикладных технологий. Проведенные исследования поликристаллических образцов на основе халькогенидов металлов открывают новые возможности их применения в области термоэлектричества, включая использование в условиях внешнего магнитного поля. Эти

исследования создают основу для разработки новых термоэлектрических генераторов и модулей, которые могут быть использованы в качестве инновационных преобразователей энергии.

Фундаментальный вклад заключается в углубленном понимании спин-зависимого транспорта, что имеет важное значение для создания материалов с уникальными магнитными и электронными свойствами. Разработанная модель на основе методов машинного обучения для оценки эффективной массы полупроводниковых материалов также может быть использована для оптимизации существующих технологий и создания новых материалов.

Положения, выносимые на защиту

– Легирование висмутом поликристаллических образцов $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ значительно увеличивает электропроводность с 83.5 См/м до 1588 См/м. Как результат было достигнуто максимальное значение коэффициента мощности 0.35 мВт/(м·К²) при $T = 750$ К для образца $x = 0.05$. При этом максимальная термоэлектрическая добротность составила $zT_{\text{макс}} = 0.55$ при 750 К. Проведенные первопринципные расчеты подтвердили, что увеличение электропроводности в первую очередь связано с изменениями в электронной структуре.

– Легирование хлором поликристаллических образцов $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Cl}_x$ значительно увеличивает подвижность носителей заряда с 9.54 до 931.12 см²/(В·с) при 415 К. Установлено, что увеличение электропроводности с 116 до 1646 См/м при температуре 550 – 750 К связано с термической активацией локализованных состояний. Коэффициент мощности при 750 К составил 0.25 мВт/(м·К²) для $\text{PbSnS}_{1.94}\text{Cl}_{0.06}$.

– Величина магнито-термоЭДС в поликристаллических образцах халькогенидов PbSnS_2 и CuCrTiS_4 зависит от взаимной ориентации градиента температур и направления внешнего магнитного поля. В случае приложения поперечного магнитного поля $\mu_0 H = 9$ Тл величина магнито-термоЭДС для CuCrTiS_4 в области криогенных температур составила около 10 %.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит: в анализе литературных данных по теме исследования; проведении экспериментальной работы, включающей синтез образцов, исследования образцов методом рентгеновской дифракции; измерении электронно-транспортных свойств; проведении теоретических расчетов; обработке данных измерений, а также написании публикаций по результатам работы.

Достоверность полученных результатов

Достоверность экспериментальных результатов подтверждается использованием коммерческого, сертифицированного научного оборудования, в том числе качественным и количественным согласием результатов расчетов с экспериментом.

Апробация результатов

Степень достоверности результатов подтверждается выступлением на различных научных конференциях:

- XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Россия, г. Москва), 10 – 21 апреля 2023;
- XVIII Межгосударственная Конференция ТЕРМОЭЛЕКТРИКИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ ISCTA, (Россия, г. Санкт-Петербург), 11 – 14 сентября 2023;
- XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, (Россия г. Тверь), 3 – 6 октября 2023;
- IEEE Around the-Clock Around-the-Globe Magnetism Conference 27th September 2023;
- XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Россия, г. Москва), 12 – 26 апреля 2024;
- XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) Нижний Новгород, 15 – 17 апреля 2025.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, включая 3 статьи в журналах, проиндексированных в базах Web of Science/Scopus, 6 тезисов докладов в сборниках трудов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, включающего 179 наименований. Работа иллюстрирована 8 таблицами и 69 рисунками.

Основное содержание работы

Во **введении** приводится обоснование актуальности проведения данной диссертационной работы. Сформулированы цели и задачи диссертационного исследования. Показана научная новизна и практическая значимость работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведено краткое введение в теорию термоэлектричество, в частности, описаны основные характеристики, показаны классические и альтернативные подходы повышения эффективности термоэлектрического преобразования, которые будут использоваться в работе. Проведен литературный обзор по тематике работы, а именно, получению материалов.

Вторая глава посвящена методике проведения эксперимента и методам исследования образцов. В данном разделе также описана методика расчетов электронной структуры и термоэлектрических свойств и описаны основные алгоритмы машинного обучения, использованные в настоящей работе.

Исследования фазового состава проводились методом рентгеновской дифракции на приборах: Дифрей-401, излучение $\text{Cr-}k_\alpha$ ($\lambda = 2.29106 \text{ \AA}$); Дрон-4, излучение $\text{Co-}k_\alpha$ ($\lambda = 1.7903 \text{ \AA}$) и Tongda TDM-20, излучение $\text{Cu-}k_\alpha$ ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$). Анализ фазового состава был выполнен с использованием программ Match! 3 и Profex. В качестве баз данных были использованы COD-inorg rev 2020.03.03 и PDF2-2004. Для расчета параметров решетки, было проведено уточнение рентгеновских спектров с помощью метода Ритвельда в программном пакете FullProf Suite. Элементный состав и морфология поверхности были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии с опцией энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на приборе Tescan-Vega 3.

Измерения температурных зависимостей электропроводности проводилось с помощью четырех-зондового метода, а коэффициент Зеебека с помощью дифференциального метода. Данные способы реализованы в следующих приборах: лабораторная установка ЗЭМ (ООО «КРИОТЭЛ») и ZEM-3 (Ulvac-Япония) в диапазоне температур 400 – 775 К. Расчет концентрации носителей заряда в образцах проводился с помощью измерений эффекта Холла. Измерения температуропроводности и расчет теплопроводности образцов в интервале температур 300 – 500 К выполнялся методом лазерной вспышки на установке Netzsch LFA 447. Также теплопроводность была исследована с помощью метода стационарного теплового потока (ННГУ им Н.И. Лобачевского, Нижний-Новгород) в диапазоне температур 300 – 750 К.

Методика получения образцов включала следующие этапы. На первом этапе был проведен ампульный жидкофазный синтез целевых компонентов. Затем осуществлялся помол порошков ТЭ материалов в планетарной шаровой мельнице. Основной стадией являлось искровое плазменное спекание (ИПС). Материал помещался в графитовую пресс-форму, где подвергали одновременному воздействию высокого давления и импульсного тока, что приводило к быстрому нагреву и спеканию. На завершающем этапе проводился отжиг образцов для релаксации внутренних напряжений и оптимизации кристаллической структуры.

Расчеты электронной структуры исследуемых материалов проводились в программах Quantum Espresso и VASP. Расчет Электронно-транспортных свойств проводился в программах Boltztrap2 и amset.

Создание моделей машинного обучения проводилось с использованием высокоуровневого языка программирования Python, используя ряд библиотек:

- sklearn – использование моделей машинного обучения;
- pandas – обработка и анализ данных;
- numpy – работа с многомерными массивами и математическими операциями;
- matplotlib и seaborn – визуализация результатов.

Третья глава содержит семь разделов и посвящена теоретическому и экспериментальному изучению влияния легирования Bi (на позиции Pb) и Cl (на позиции S) на электронные и тепловые свойства соединений $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ и $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Cl}_x$. Также выполнены расчеты электронного транспорта в системах $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Br}, \text{P}, \text{F}$).

В первых трех разделах третьей главы рассмотрены синтез, исследования структуры, элементного и фазового состава, а также электро- и теплофизические свойства образцов $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$.

В данной работе был применен классический подход на основе создания твердых растворов $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$. Предварительные исследования показали, что контроль стехиометрического состава серы является важной задачей. Так при избытке серы образуется дополнительная вторичная фаза PbSnS_3 . Проведение рентгенофазового анализа (РФА) показало, что все основные брэгговские пики соответствуют основной фазе PbSnS_2 пространственной группы $\text{Pmc}21$, что согласуется с [4] (рисунок 1). В образце $x = 0.02$ и $x = 0.05$ было установлено незначительное количество вторичной фазы свинца, что по данным энергодисперсионного анализа может быть связано с недостатком серы (Таблица 1), а также с неравновесным методом консолидации порошков. Стабилизация фазы Pb_7Bi_3 в образце, вероятно, связано с ограниченной областью растворимости Bi.

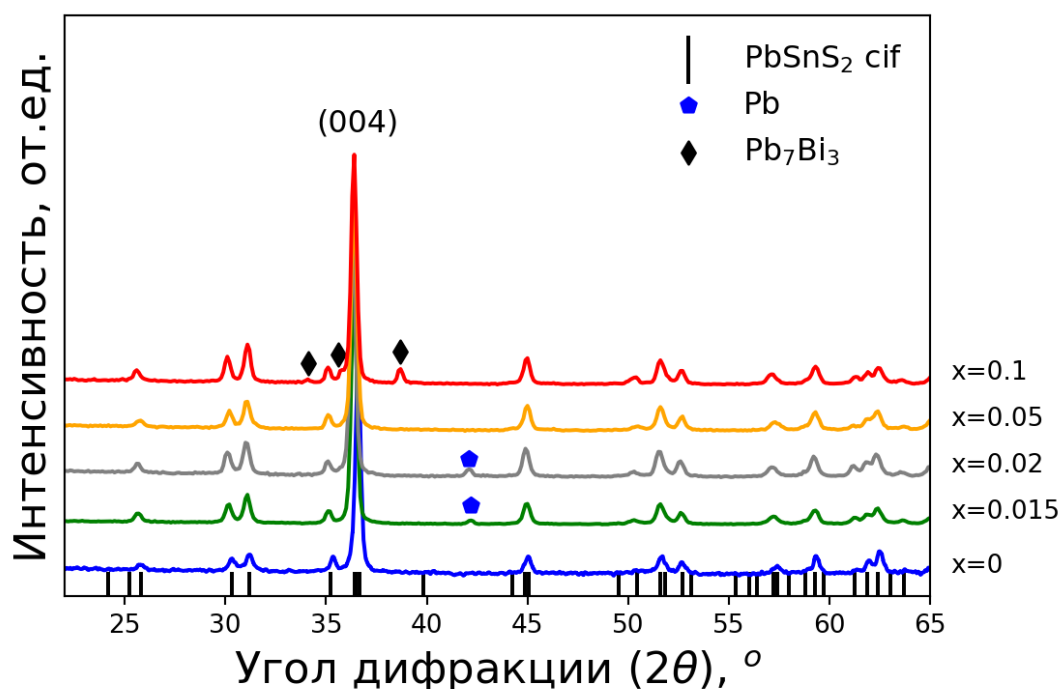


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов при разном уровне легирования висмута (Co-K α)

Смещение рефлексов в область малых углов косвенно указывает на замещение позиций Pb на Bi, так как ионный радиус Pb⁺² $r = 0.129$ нм больше, чем Bi⁺³ $r = 0.117$ нм. Пористость образцов не превышает 6 %. Значения области когерентного рассеяния (ОКР) были оценены на основе формулы Селякова-Шеррера и не превышают 150 нм.

Таблица 1 – Структурные свойства образцов: химический состав, параметры решетки, плотность, ОКР

Номинальный состав	Актуальный состав	a , Å	b , Å	c , Å	d , г/см ³	ОКР, нм
PbSnS ₂	Pb _{1.05} Sn _{1.03} S _{1.95}	4.099	4.281	11.423	6.28	113
Pb _{0.985} Bi _{0.015} SnS ₂	Pb _{0.989} Bi _{0.010} Sn _{1.05} S _{1.91}	4.080	4.266	11.402	6.26	150
Pb _{0.98} Bi _{0.02} SnS ₂	Pb _{0.98} Bi _{0.03} Sn _{1.03} S _{1.93}	4.081	4.268	11.398	6.01	114
Pb _{0.95} Bi _{0.05} SnS ₂	Pb _{0.95} Bi _{0.04} Sn _{1.04} S _{1.97}	4.085	4.257	11.403	6.10	108
Pb _{0.9} Bi _{0.1} SnS ₂	Pb _{0.83} Bi _{0.09} Sn _{1.03} S _{1.99}	4.070	4.269	11.381	6.13	147

Исследования электрофизических параметров представлены на рисунке 2. Температурная зависимость коэффициента Зеебека для образца $x = 0$ показывает снижение после 600 К. При этом наблюдается увеличение абсолютных значений коэффициента Зеебека с ростом уровня легирования, хотя характер кривых не проявляет резких изменений. Более того, в области высоких температур кривые демонстрируют незначительные изменения, оставаясь в пределах погрешности. Это связано в первую очередь с изменениями в зонной структуре и механизмами рассеяния носителей заряда.

Максимальное значение $\alpha = -579$ мкВ/К при $T = 475$ К было достигнуто для образца $x = 0.015$ (рисунок 2а). Низкая электропроводность поликристаллического PbSnS_2 обусловлена малой концентрацией носителей заряда $n_h = 1.07 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и холловской подвижностью $\mu_h = 9.55 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $T = 415$ К. Предполагается, что замена Pb^{2+} на Bi^{3+} будет способствовать повышению электропроводности материала, что подтверждается данными, представленными на рисунке 2б. Таким образом, удалось существенно повысить удельную электропроводность образцов с 83.5 См/м до 1588 См/м при $T = 750$ К. Как результат был увеличен и коэффициент мощности PF материала, максимальное значение которого составило $0.35 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$ при $T = 750$ К для образца $x = 0.05$ (рисунок 2в).

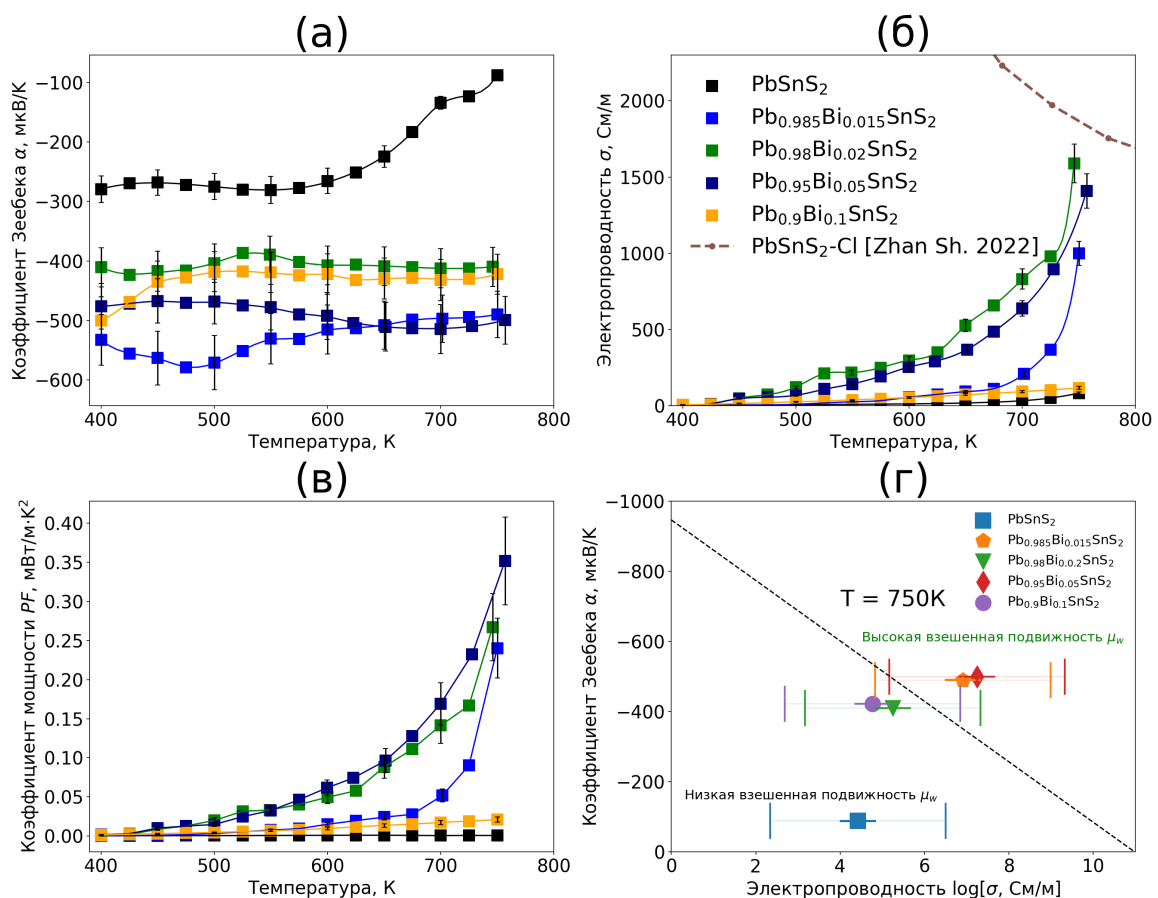


Рисунок 2 – Температурные зависимости электрофизических свойств: (а) Коэффициент Зеебека; (б) Электропроводность; (в) коэффициент мощности, (г) анализ Джонкера, литературные данные адаптированы из [4]

Для объяснения выявленных особенностей электронного транспорта был применен анализ Джонкера (рисунок 2г), который заключается в построении кривых в координатах $\alpha - \log(\sigma)$. По результатам проведенного построения можно констатировать различную взвешенную подвижность носителей заряда (μ_w) в материале при фиксированной температуре. Этот качественный анализ, позволяет провести оценку свойств, однако он не дает количественного результата.

Первопринципные расчеты электронной структуры показывают, что материал является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 1$ эВ, что согласуется с литературными данными [4] и [14]. При этом установлено, что замещение свинца в диапазоне малых концентраций ($x = 0.02; 0.05; 0.1$) уменьшает величину запрещенной зоны. Большее количество доступных энергетических состояний облегчает переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. В данном случае p -орбитали Pb-Bi и Sn создают дополнительные состояния, что снижает энергетический барьер для электронов. Уменьшение ширины запрещенной зоны E_g приводит к увеличению электропроводности материала.

Проведенные расчеты на основе теории функционала плотности (ТФП) так же показали увеличение эффективной массы m_b^* носителей заряда, что привело к увеличению абсолютных значений коэффициента Зеебека. Эти изменения в электронной структуре материала способствовали возникновению синергетического эффекта в общем электронном транспорте, что в итоге дало свой вклад в оптимизацию ТЭ свойств.

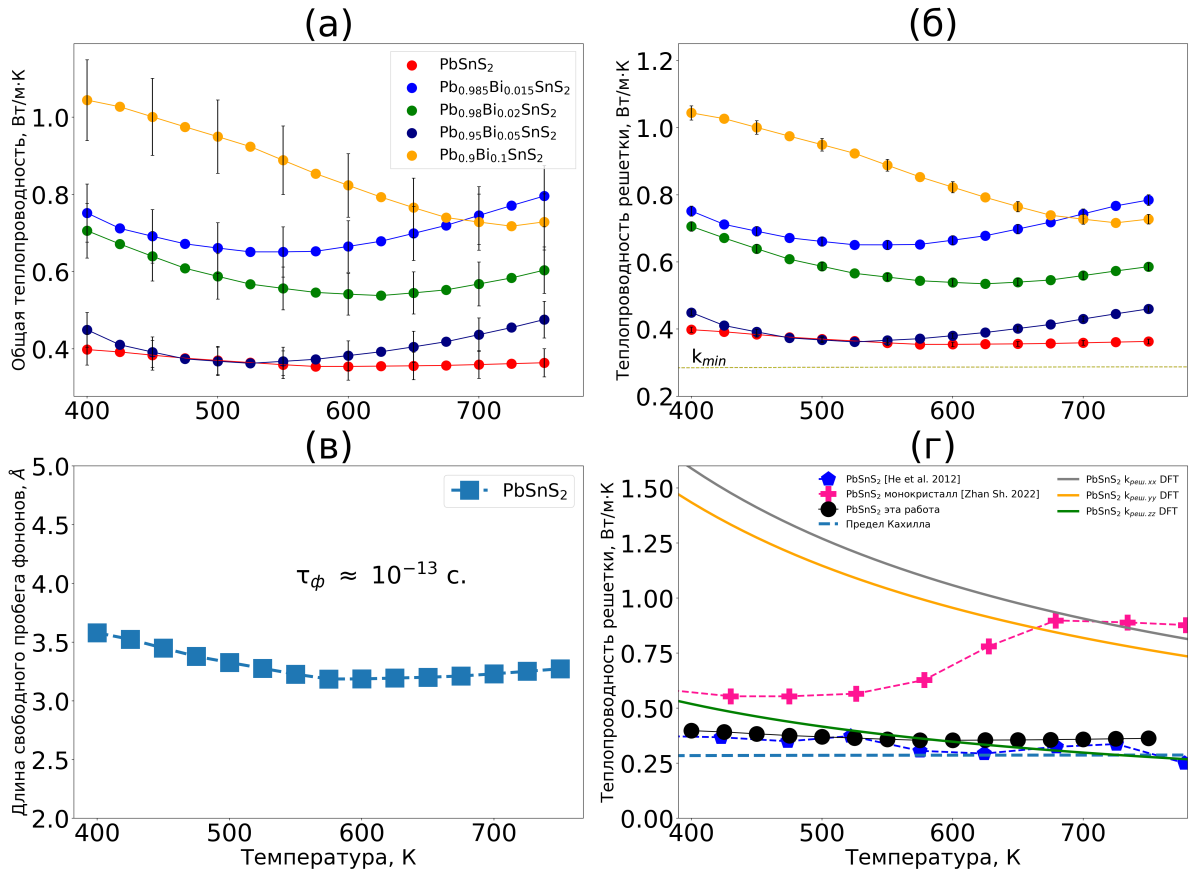


Рисунок 3 – Тепловой транспорт: (а, б) общая и решеточная теплопроводность образцов (а, б); (в) оценка длины свободного пробега фононов для PbSnS₂; (г) сравнение расчетной теплопроводности решетки PbSnS₂ (ТФП) с экспериментальными и литературными данными [4, 15]

Общая и решеточная теплопроводность представлены на рисунке 3а и 3б, соответственно. Температурная зависимость решеточной теплопроводности для PbSnS_2 и $\text{Pb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{SnS}_2$ в диапазоне от 400 до 600 К близка к закону $\sim T^{-0.5}$, т.е. преобладающим механизмом рассеяния фононов в материале является рассеяние на точечных дефектах.

При $T = 560$ К материал PbSnS_2 обладает крайне низкой решеточной теплопроводностью $0.35 \text{ В}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Низкая решеточная теплопроводность материала связана с несколькими факторами: наличие мягких мод фононных спектров, что приводит к низкой температуре Дебая и групповой скорости фононов, а также сильный ангармонизм решетки, который появляется в результате слабого взаимодействия слоев и электронов одиноких пар Sn^{2+} или Pb^{2+} . Оценка длины свободного пробега фононов (рисунок 3в) для PbSnS_2 подтверждает описанные выше тезисы о низкой решеточной теплопроводности. Такое динамическое смягчение фононов, характерно для слоистых структур.

Для легированных образцов наличие смешанных механизмов рассеяния усложняет интерпретацию поведения решеточной теплопроводности через расчеты числа Лоренца. Теплопроводность образцов показывает увеличение после 550 К, что можно объяснить комбинацией факторов: фазовый переход, смешанные механизмы проводимости и рекомбинация носителей заряда. Кроме того, образцы содержат вторичные фазы, которые, вероятно, способствуют наблюдаемому повышению теплопроводности, изменяя динамику рассеяния фононов и вводя дополнительные пути для теплопроводности.

Расчеты тензора решеточной теплопроводности, выполненные рамках ТФП, демонстрируют высокую степень согласия с экспериментальными данными вдоль направления кристалла k_{zz} (рисунок 3г).

Температурная зависимость ТЭ добротности zT представлена на рисунке 4. Как результат, максимальная величина $zT = 0.55$ при $T = 750$ К достигается для поликристаллического состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{SnS}_2$ [А.1].

Четвертый, пятый и шестой разделы третье главы посвящены описанию режимам синтеза, исследованию микроструктуры и электронно-транспортных свойств объемных образцов $\text{PbSnS}_{2-x}\text{Cl}_x$.

Поликристаллические образцы состава PbSnS_2 и $\text{PbSnS}_{1.94}\text{Cl}_{0.06}$ были получены методом жидкофазного синтеза с последующим механическим помолом в планетарной шаровой мельнице и консолидацией методом ИПС. РФА анализ объемных образцов показал наличие только основной фазы. Особенность кристаллической решетки и наличие межслоевых сил Ван-Дер-Ваальса приводит к образования текстуры во время консолидации. Анализ экспериментальных рентгеновских спектрах (рисунок 5а, б) показал преимущественную ориентации зерен вдоль плоскости (004), совпадающей с осью прессования. На рисунке 5в,г

представлены микрофотографии сколов образцов PbSnS_2 и $\text{PbSnS}_{1.94}\text{Cl}_{0.06}$ соответственно, на которых видны четко выраженные слои различной толщины.

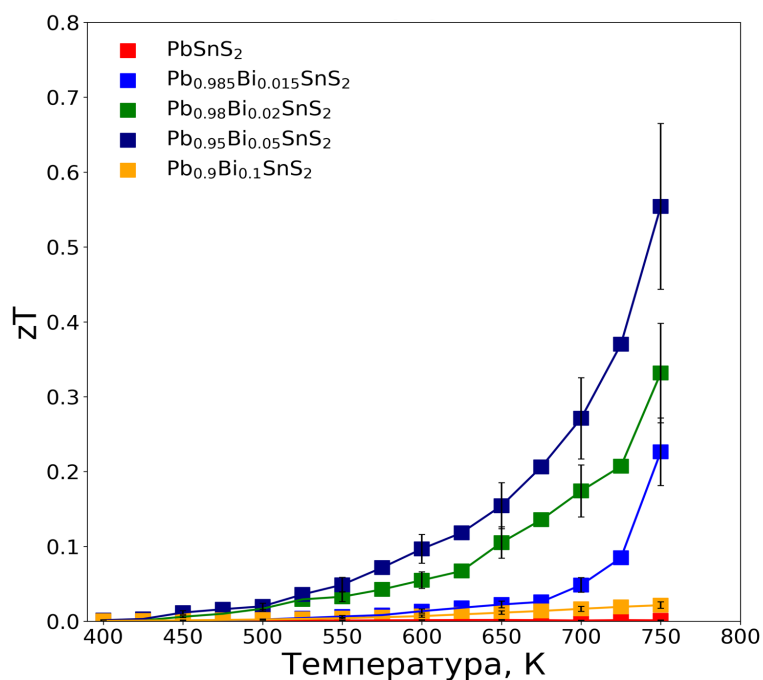


Рисунок 4 – ТЭ добротность zT образцов $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$

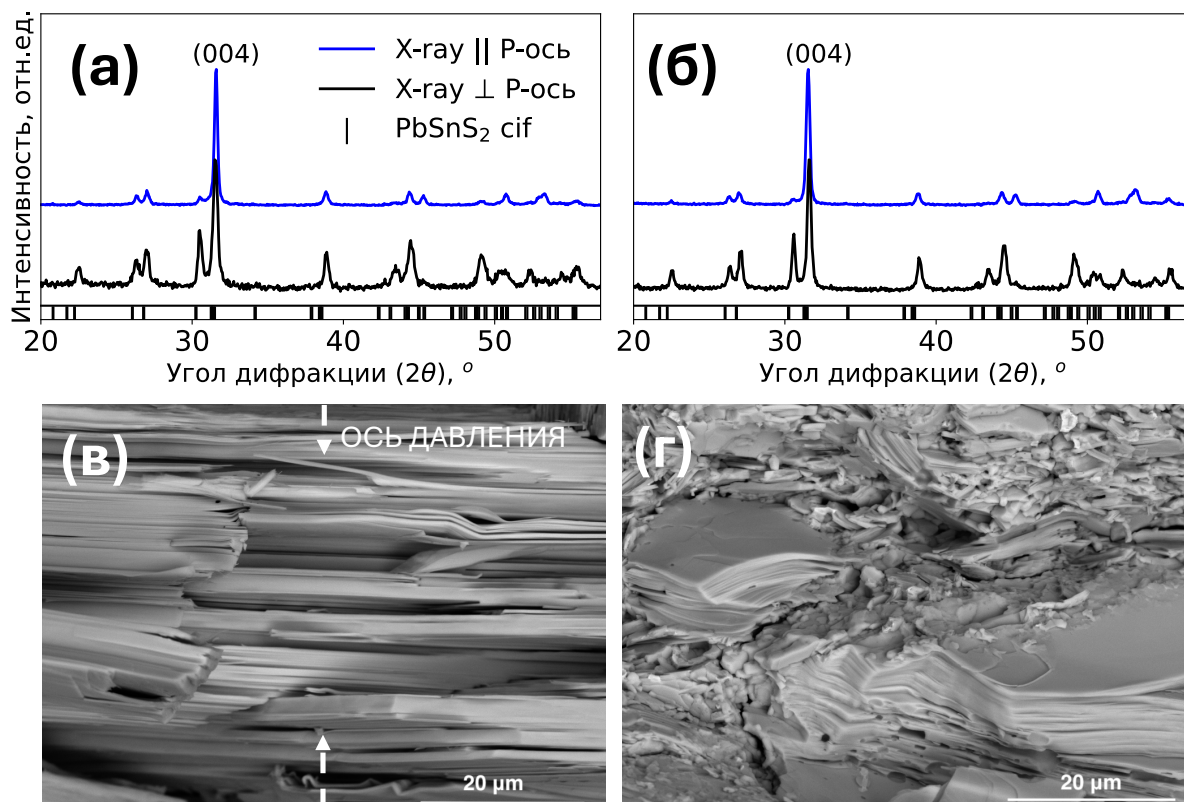


Рисунок 5 – Дифрактограммы и микрофотографии СЭМ объемных образцов для PbSnS_2 (а, б) и $\text{PbSnS}_{1.94}\text{Cl}_{0.06}$ (в, г) соответственно, излучение $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda=1.5418$ нм

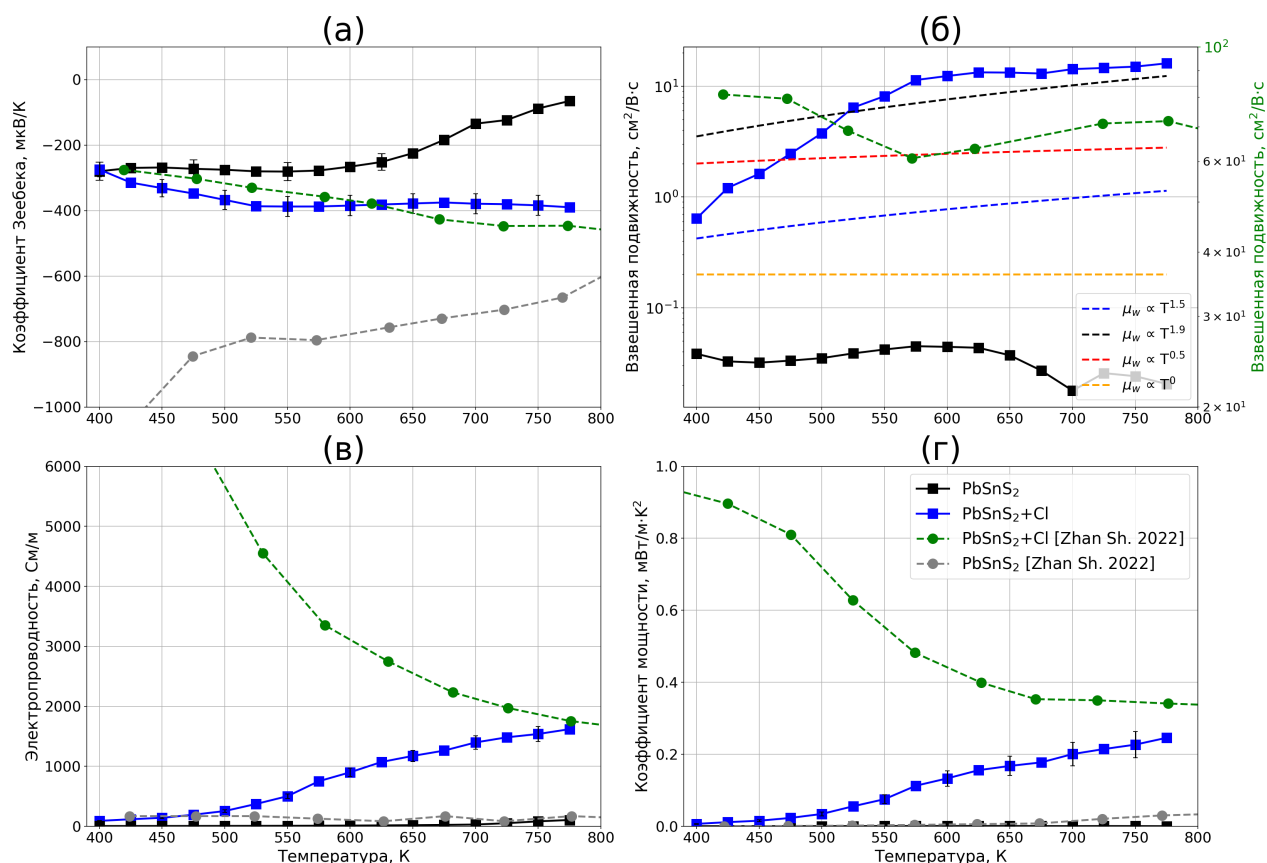


Рисунок 6 – Транспортные свойства: коэффициент Зеебека (а); взвешенная подвижность (б), литературные данные с дополнительной осью (зеленый цвет) были адаптированы из [4]; электропроводность (в) фактор мощности

Электронно-транспортные свойства поликристаллических образцов, представленные на рисунке 6а–е показывают различный характер температурных зависимостей коэффициента Зеебека (α), электропроводности (σ) и подвижности (μ) относительно монокристалла [4]. В поликристаллических материалах подвижность носителей заряда и электропроводность уменьшается за счет увеличения рассеяния на границах зерен. Такие дефекты могут быть заряжены и приводить к локальной деформации зонной структуры, за счет чего появляются дополнительные полосы в запрещенной зоне, что было показано в ряде теоретических работ [16, 17]. Наличие подобных электростатических барьеров (E_b) приводит к тому, что электронам или дыркам все сложнее перемещаться между зернами [18], так как происходит захват носителей заряда на границе, который провоцирует обеднение зарядов противоположного знака вблизи границ. Разницу температурных зависимостей коэффициента Зеебека (рисунок 6а) для поликристаллических образцов при допировании можно объяснить в первую очередь изменениями холловской и взвешенной подвижностью (μ_h , μ_w) носителей заряда в образца, поскольку концентрации носителей заряда практически не изменились: $n_h = 1.07 \cdot 10^{15}$ и $2.06 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для $x = 0$ и 0.06 , соответственно. При добавлении хлора, значение подвижности увеличивается

относительно исходного состава с $\mu_h = 9.55 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ до $\mu_h = 931.12 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при температуре 415 К. Рассчитанная температурная зависимость взвешенной подвижности μ_w , представленная на (рисунок 6б), показала, что в допированном образце преобладает механизм рассеяния на ионизирующих примесях, так как характер температурной зависимости взвешенной подвижности близок к $\mu_w \propto T^{3/2}$.

Стоит отметить, что некорректно пренебрегать и остальными вкладами, поэтому целесообразно рассматривать смешанном механизме рассеяния. Как итог, высокая подвижность в допированном образце связана, как с релаксационными процессами, так и с изменением эффективной массы основных носителей заряда ($\mu \propto 1/m^*$).

В отличие от монокристалла, демонстрирующего ярко выраженное вырожденное полупроводниковое поведение на температурной зависимости электропроводности, поликристаллический образец проявляет лишь частичное вырождение (рисунок 6в). Рост электропроводности поликристаллического объемного образца с 116 до 1646 См/м в интервале температур от 550 до 750 К может быть связан с появлением дополнительных локализованных состояний вблизи уровня Ферми, обусловленных донорными уровнями, которые термически активируются с повышением температуры. Отсюда можно сделать вывод, что на величину σ существенно влияет подвижность носителей заряда, так как концентрация носителей практически не изменилась. Коэффициент мощности (рисунок 6г) выражается как $PF = \alpha^2 \sigma$ и при температуре 750 К составил $PF = 0.25 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$ для $x = 0.06$ [А.2], в свою очередь для монокристаллического образца $x = 0.06$ значение $PF = 0.33 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$.

В седьмом разделе представлены результаты первопринципных расчетов электронной структуры и электронно-транспортных свойств для $\text{PbSnS}_{2-x}\text{Br}_x$, $\text{PbSnS}_{2-x}\text{F}_x$, $\text{PbSnS}_{2-x}\text{P}_x$. Результаты моделирования демонстрируют возможность тонкого управления электронными свойствами материала через контролируемое замещение серы (рисунок 7).

Комплексный анализ электронной структуры показал, что замещение серы фосфором приводит к качественному изменению зонной диаграммы при критической концентрации $x \approx 0.25$. Превышение этого порогового значения вызывает сильное вырождение энергетических зон, радикальную перестройку электронного спектра и полное исчезновение запрещенной зоны. При меньших концентрациях ($x < 0.25$) система сохраняет узкую запрещенную зону, что характерно для сильно легированного полупроводника.

Изовалентное замещение серы галогенами (Br, F) при аналогичных концентрациях формирует сложную многодолинную структуру и сохраняет узкозонный полупроводниковый характер.

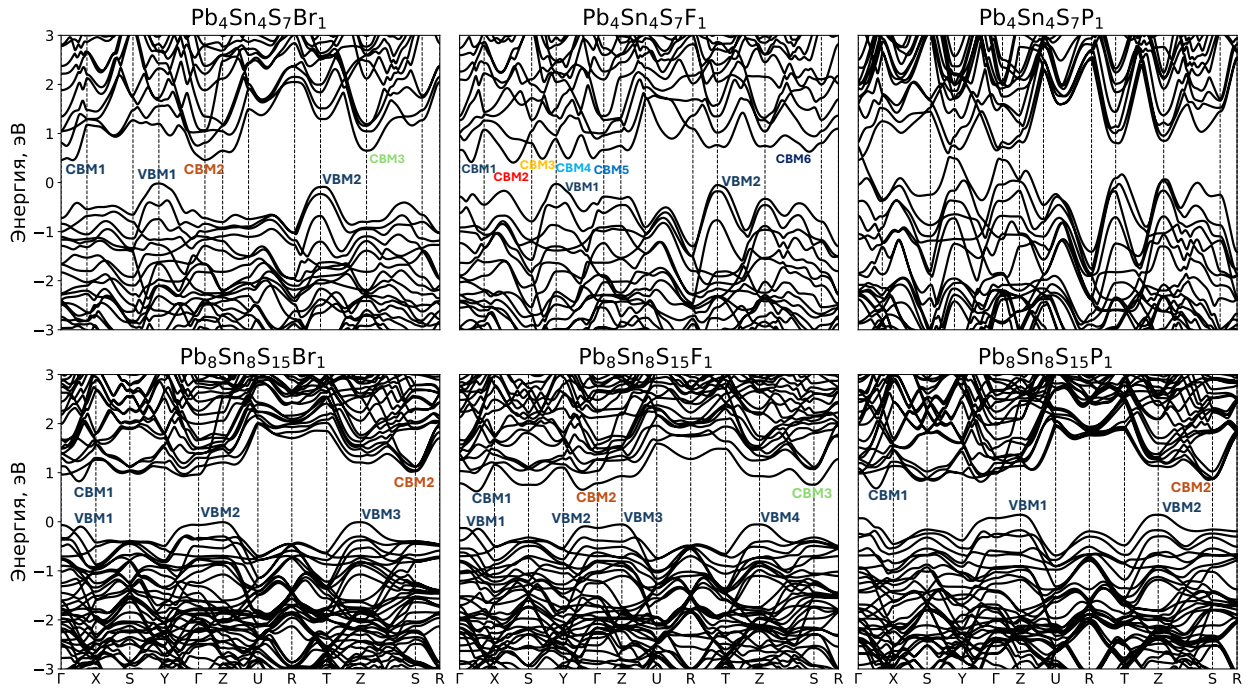


Рисунок 7 – Зонная структура для составов $\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{Br}_1$, $\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{F}_1$, $\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{P}_1$, $\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{Br}_1$, $\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{F}_1$, $\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{P}_1$, уровень Ферми нормирован на 0 эВ (потолок валентной зоны)

В четвертой главе были рассмотрены альтернативные подходы для повышения эффективности ТЭ материалов, основанные на спиновых степенях свободы. В первом разделе главы было уточнено аналитическое выражение для расчета изотермического магнито-термоЭДС путем решения кинетического уравнения Больцмана:

$$\alpha(B) = \frac{\Delta_1}{\Delta_0} - \frac{k_B}{e} \log(A_0), \quad (1)$$

где Δ_1 и Δ_0 – кинетические коэффициенты;

$$A_0 = \frac{h^3 n_H}{2\pi m_{ij}^* k_B T},$$

h – постоянная Планка, $6.62607 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

n_H – холловская концентрация носителей заряда, см^{-3} ;

m_{ij}^* – тензор эффективной массы;

k_B – постоянная Больцмана, $1.380649 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

e – элементарный заряд, $1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл;

T – абсолютная температура, К.

Адиабатический магнито-термоЭДС был рассчитан на основе теории Онсагера с использованием первопринципных расчетов и функций Ванье:

$$\alpha(\perp B) = \alpha_0 + NB^2\Lambda, \quad (2)$$

где N – коэффициент Нернста, $B/(K \cdot Tл)$;

Λ – коэффициент Риги-Ледюка, в первом приближении $\Lambda \approx R_H \sigma$, $m^2/(B \cdot c)$.

Сравнительный анализ рассчитанных и экспериментальных температурные зависимости продольного коэффициента Зеебека и магнито-термоЭДС с учетом внешнего магнитного поля для $PbSnS_2$ представлены на рисунке 8. Резкое снижение коэффициента Зеебека при температуре 300 К (рисунок 8а) обусловлено комплексом факторов. В низкотемпературной области наблюдается эффект "вымораживания" носителей заряда: термически активированные электроны и дырки теряют подвижность, а концентрация носителей определяется остаточной ионизацией примесных центров и структурных дефектов.

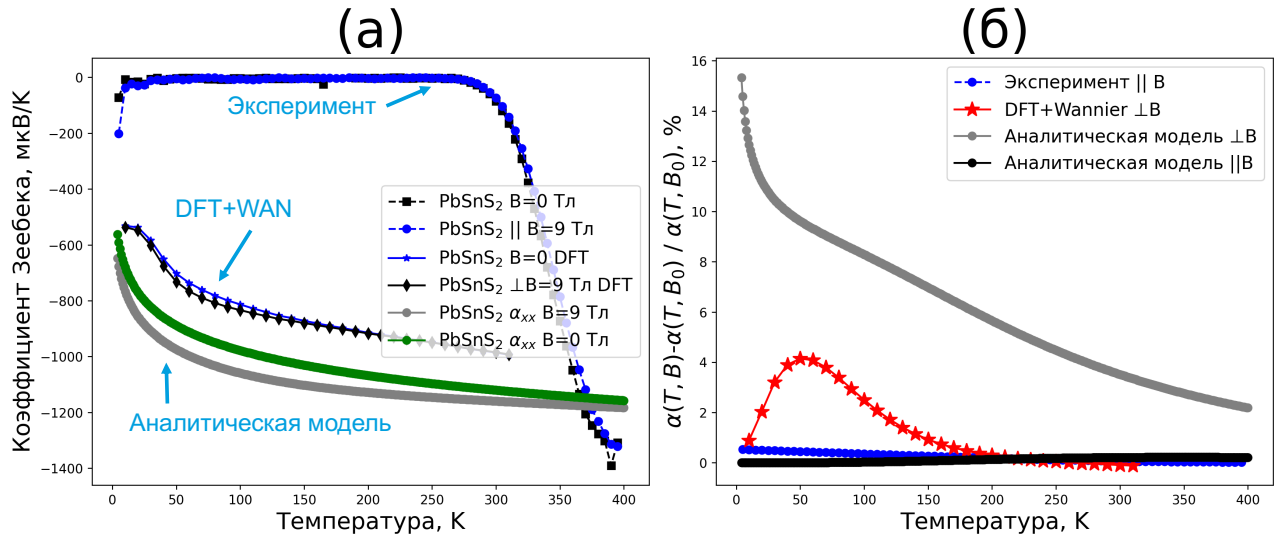


Рисунок 8 – Экспериментальные и теоретические данные коэффициента Зеебека (а) и коэффициент магнито-термоЭДС (б) в продольном и поперечном магнитном поле

Теоретико-экспериментальные исследования показали, что магнито-термоЭДС в поликристаллическом образце $PbSnS_2$ существенно зависит от взаимного направления градиента температуры и приложенного магнитного поля. В частности, при поперечной конфигурации измерений в магнитном поле $\mu H = 9$ Тл теоретические оценки по двум предложенным моделям предсказывают величину магнито-термоЭДС в интервале криогенных температур от 4 до 12 % (рисунок 8б).

При этом вклад от магнитного поля в продольный магнито-термоЭДС в случае изотропного поликристаллического образца отсутствует.

Второй, третий и четвертый раздел данной главы посвящены синтезу, исследованию электронной структуры и магнитных свойств CuCrTiS_4 . В отличие от тиллита данный состав характеризуется магнитным поведением, характерным для спинового стекла. Поэтому для теоретической оценки электронного транспорта необходимо, во-первых, учитывать наличие двух зон с различной ориентацией спина, а во-вторых, рассмотреть как ферромагнитную, так и антиферромагнитную спиновую конфигурацию.

Количественная оценка спин-зависимого транспорта для CuCrTiS_4 была проведена с использованием двух-токовой модели, где электронно-транспортные свойства для двух каналов можно представить в виде:

$$\sigma = \sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow), \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{\sum_{i=\uparrow,\downarrow} (\alpha_i \cdot \sigma_i)}{\sum_{i=\uparrow,\downarrow} (\sigma_i)} = \frac{\alpha(\uparrow) \cdot \sigma(\uparrow) + \alpha(\downarrow) \cdot \sigma(\downarrow)}{\sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow)}, \quad (4)$$

где $\sigma_{\uparrow}, \sigma_{\downarrow}$ – электропроводность для каналов со спином вверх и вниз соответственно, $1/(\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{с})$;

$\alpha_{\uparrow}, \alpha_{\downarrow}$ – коэффициент Зеебека для каналов со спином вверх и вниз соответственно, мВ/К .

Проведенные расчеты (рисунок 9) свойств электронного транспорта показали качественное согласие с экспериментальными данными [А.3] в диапазоне температур от 5 до 160 К для концентрации основных носителей заряда $n = 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для ферромагнитного упорядочения.

Расхождение между расчетными значениями коэффициента Зеебека для CuCrTiS_4 , полученными методами GGA/GGA+U, и экспериментальными данными может быть связано с несколькими факторами. Метод GGA часто недооценивает сильные электронные корреляции в материалах с локализованными d-электронами. Хотя GGA+U частично решает эту проблему, он может не полностью учитывать динамические корреляции или сложные спиновые конфигурации, как в данном случае. Более того, расчеты электронного транспорта в рамках GGA/GGA+U часто опираются на приближения жесткой зоны и пренебрегают сдвигами химического потенциала с ростом температуры.

На рисунке 10 представлены экспериментальные температурные зависимости коэффициента магнито-термоЭДС в продольном и поперечном магнитном поле. Как можно

заметить, максимальный вклад в коэффициент магнито-термоЭДС наблюдается в области низких температур ($T \approx 17$ К) для случая перпендикулярного магнитного поля и составляет ≈ 10 %.

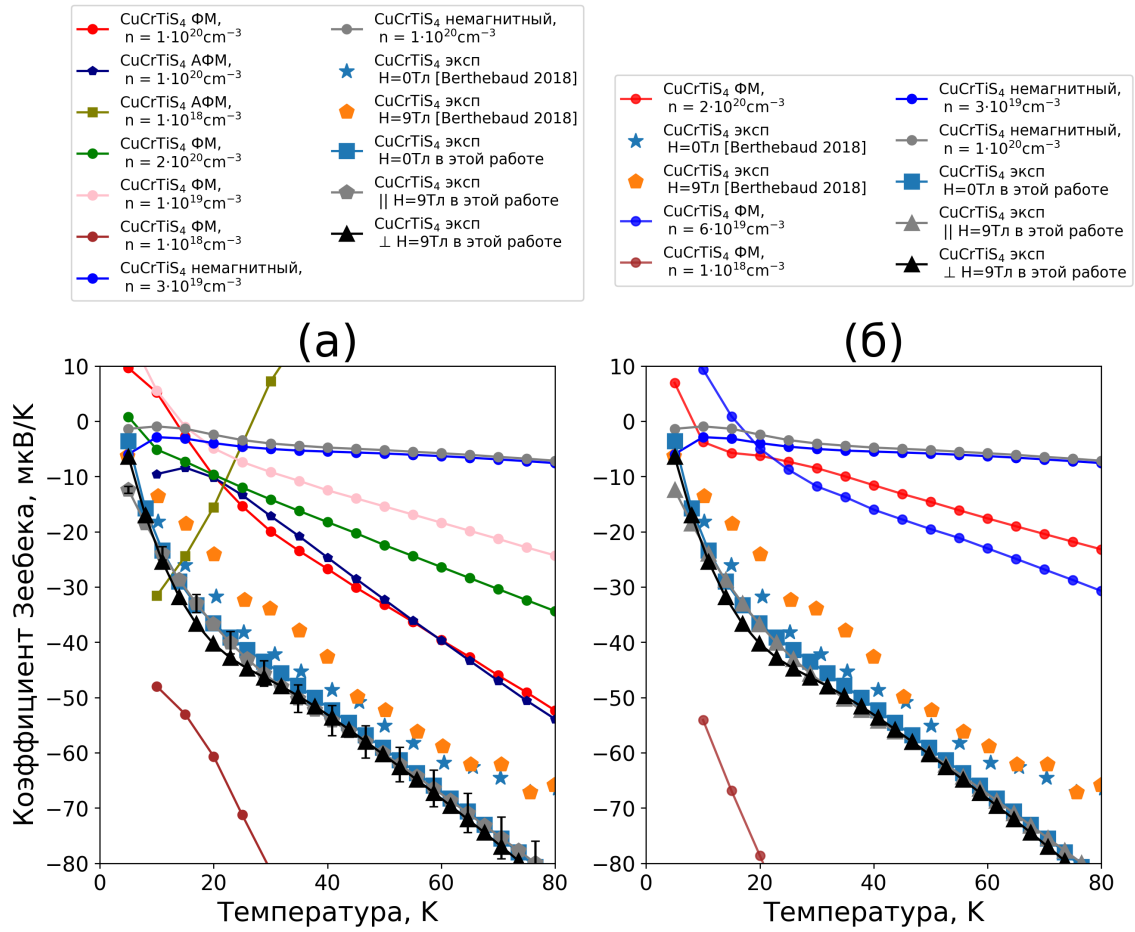


Рисунок 9 – Экспериментальные и теоретические температурные зависимости коэффициента Зеебека при $\mu_0 H=0$ и $\mu_0 H_{||,\perp} = 9$ Тл, (а, б) в приближении GGA и GGA+U соответственно, литературные данные адаптированы из [13]

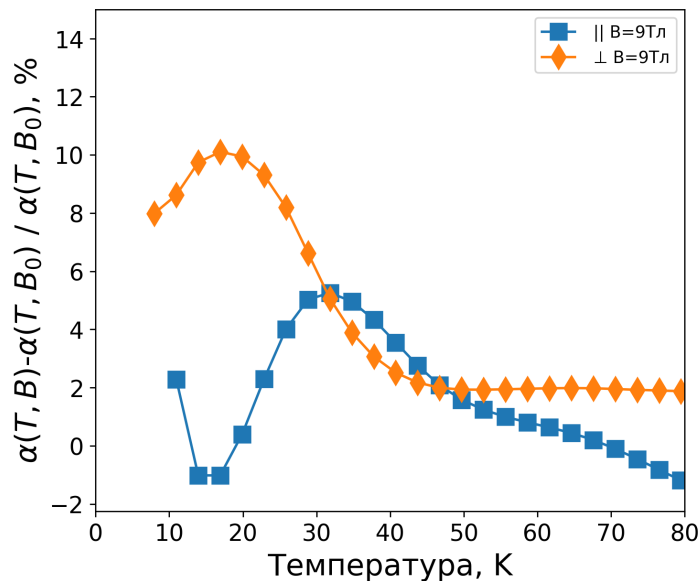


Рисунок 10 – Экспериментальные температурные зависимости коэффициента магнито-термоЭДС в продольном и поперечном магнитном поле

В пятом разделе четвертой главы представлены результаты использования подходов машинного обучения. В данной работе был выбран альтернативный способ, включающий косвенные свойства, влияющие на величину магнитосопротивления (MR). Сбор материалов и их свойств проводился с помощью открытой базы данных Materials Project, путем получения удаленного доступа к серверу через API-запрос и последующей обработкой библиотеки rumatgen. После обработки данных было получено 38783 строковых записей. Конструирование признаков, описывающих поведение отдельных объектов, проводилось с помощью библиотеки matminer, используя кристаллическую структуру и химический состав. Для случая предсказания средней эффективной массы, наилучшие результаты показала нейросеть с логистической регрессией и модель случайного леса с поиском по сетке. Для классификации материалов по величине магнитосопротивления, была применена задачи бинарной классификации, на основе 392 экспериментальных данных, взятых из литературных источников. Несмотря на то, что начальная точность составляла 79 %, применение CatBoost поиск по сетке позволило увеличить ее до 93 % на ранее не использованных данных.

Основные результаты и выводы

1. Легирование висмутом поликристаллических образцов $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ значительно увеличивает электропроводность с 83.5 до 1588 См/м при температуре 750 К, что подтверждается первопринципными расчетами, указывающими на изменения в электронной структуре и механизмах рассеяния носителей заряда. Как результат существенно увеличился коэффициент мощности, который составил $0.35 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$ при $T = 750 \text{ К}$ для образца $x = 0.05$. При этом максимальная ТЭ добротность составила $zT_{\text{макс}} = 0.55$.

2. Легирование хлором поликристаллических образцов $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Cl}_x$ привело к значительному увеличению подвижности носителей заряда с 9.54 до $931.12 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 415 К. Как следствие существенно возросла электропроводность с 116 до 1646 См/м при температуре 550 – 750 К, что связано с термической активацией локализованных состояний. В результате коэффициент мощности при 750 К составил $0.25 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$ для $\text{PbSnS}_{1.94}\text{Cl}_{0.06}$.

3. Проведено исследование с использованием расчетов в рамках теории функционала плотности влияния легирования на электрофизические свойства образцов составов $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{M}_x$, где $\text{M} = \text{Br}, \text{P}, \text{F}$. Показано, что легирование фосфором вызывает значительное вырождение энергетических уровней при концентрации $x = 0.5$. В то же время

при аналогичном уровне допирования бромом и фтором образцы демонстрируют зонную структуру, типичную для многодолинного узкозонного полупроводника.

4. Разработана уточненная модель, базирующаяся на кинетическом уравнении Больцмана, которая позволяет описывать магнитотермоэлектрические эффекты в невырожденных полупроводниках с различной симметрией кристаллической решетки (анизотропных и изотропных). Модель применима в условиях слабых магнитных полей, где квантование уровней Ландау несущественно, что обеспечивает корректное описание переноса заряда и тепла в рамках классического подхода.

5. Проведена теоретическая оценка магнитотермоэлектрических свойств PbSnS_2 , использующая микроскопическое описание изотермического магнито-термоЭДС на основе кинетического уравнения Больцмана, а также феноменологическое рассмотрение адиабатического вклада в рамках термодинамической теории Онсагера. Вычисления проведены с использованием первопринципных методов электронной структуры с последующей проекцией на базис функций Ванье.

6. Теоретико-экспериментальные исследования показали, что магнито-термоЭДС в поликристаллических образцах халькогенидов PbSnS_2 и CuCrTiS_4 существенно зависит от взаимного направления градиента температуры и приложенного магнитного поля. В частности, при поперечной конфигурации измерений в магнитном поле $\mu_0 H = 9$ Тл величина магнито-термоЭДС для CuCrTiS_4 в интервале криогенных температур достигает $\sim 10\%$.

7. С помощью подходов машинного обучения были протестированы модели на основе теоретических и экспериментальных данных для оценки средней эффективной массы материала и классификации материалов по величине магнитосопротивления. Качество обученных моделей подтверждено соответствующими метриками.

Список опубликованных работ по теме диссертационного исследования

A.1 Argunov E. V., Kartsev A.I., Chernyshova E. V., Shcherbakova K. A., Bochkanov F. Yu., Kolesnikov E. A., Seredina M.A., Kuznetsov Yu. M., Dorokhin M. V., Zdoroveyshev A. V., Kurichenko V. L., and Karpenkov D. Yu. Investigation of bismuth doping effect on electrical and thermal properties of n-type PbSnS_2 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2025. – V. 202.– P. 112655.

A.2 Argunov E. V. Chernyshova E. V., Bochkanov F. Yu., Seredina M.A., Shcherbakova K.A., Kuznetsov Yu. M., Zdoroveishchev A. V., Dorokhin M. V., Karpenkov D.Yu. Electron transport of Chlorine-Doped PbSnS_2 n-type Polycrystals // Materials Letters. – 2025. – V. 393. – P. 138609.

A.3 Argunov E. V., Kartsev A. I. First principle study of the CuCrTiS_4 : Spin-glass state and electronic transport // Computational Materials Science. – 2024. – V. 244. – P. 113192.

Тезисы конференций

1 Аргунов Е. В. Исследование термоэлектрических свойств тройного халькогенида состава Pb-Sn-S / XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Россия, г. Москва). Секция Фундаментальное материаловедение и наноматериалы, Функциональные материалы и наноматериалы III (аспиранты и молодые ученые), Сборник тезисов. – М. Факультет наук о материалах МГУ, 10 – 21 апреля 2023.

2 Аргунов Е.В., Андреев В. В., Куриченко В.Л., Карпенков Д.Ю. Разработка модели машинного обучения для прогнозирования материалов с высоким магнитосопротивлением / XVIII Межгосударственная Конференция Термоэлектрики и их применения iscta. Сборник тезисов. (Россия, г. Санкт-Петербург), 11 – 14 сентября – 2023. – С.6.

3 Аргунов Е. В. Первопринципное исследование вклада магнитной энтропии в термоЭДС для халькогенида CuCrTiS_4 / Е. В. Аргунов, А. И. Карцев, Д. Ю. Карпенков // XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков : Тезисы, Тверь, 03–06 октября 2023 года. – Тверь: Тверской государственный университет, 2023. – С. 66.

4 Argunov E.V., Kartsev A.I., Karpenkov D.Yu. / Ab-initio study of the electronic structure and magnetic properties of CuCrTiS_4 // Book of Abstracts of the IEEE Around the-Clock Around-the-Globe Magnetism Conference 27th September 2023. P.132.

5 Аргунов Е. В. Термоэлектрические свойства тройного халькогенида состава PbSnS_2 / XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Россия, г. Москва). Секция Фундаментальное материаловедение и наноматериалы, Функциональные материалы и наноматериалы III (аспиранты и молодые ученые), Сборник тезисов. – М. Факультет наук о материалах МГУ 12 – 26 апреля 2024.

6 Аргунов Е.В., Бочканов Ф.Ю., Середина М.А., Щербакова К.А., Карпенков Д.Ю. Электронный транспорт поликристаллического PbSnS_2 n-типа / Е.В. Аргунов // XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) Сборник тезисов, Нижний Новгород, 15-17 апреля – 2025.

Список использованных источников

1. He J. et al. Advances in the applications of thermoelectric generators // *Applied Thermal Engineering*. – 2024. – V. 236. – P. 121813.
2. He J. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward // *Science*. – 2017. – V. 357. – №. 6358. – P. 9997.
3. Ioffe A. F. *Physics of Semiconductors* / A.F. Ioffe. – New York: Academic, 1960. – 282 p.
4. Zhan S. et al. Realizing high-ranged thermoelectric performance in PbSnS₂ crystals // *Nature Communications*. – 2022. – V. 13. – №. 1. – P. 5937.
5. Zhan S. et al. High Carrier Mobility Promotes In-Plane Thermoelectric Performance of n-Type PbSnS₂ Crystals // *Advanced Functional Materials*. – 2024. – V. 34. – №. 46. – P. 2406428.
6. Zhan S. et al. Insight into Carrier and Phonon Transports of PbSnS₂ Crystals // *Advanced Materials*. – 2024. – V. 36. – №. 47. – P. 2412967.
7. Uchida K. Transport phenomena in spin caloritronics / K. Uchida // *Proceedings of the Japan Academy, Series B*. – 2021. – V. 97. – №. 2. – P. 69–88.
8. Watzman S. J. et al. Magnon-drag thermopower and Nernst coefficient in Fe, Co, and Ni // *Physical Review B*. – 2016. – V. 94. – №. 14. – P. 144407.
9. Tsujii N. et al. Observation of enhanced thermopower due to spin fluctuation in weak itinerant ferromagnet // *Science Advances*. – 2019. – V. 5. – №. 2. – P. 5935.
10. Zheng Y. et al. Paramagnon drag in high thermoelectric figure of merit Li-doped MnTe // *Science Advances*. – 2019. – V. 5. – №. 9. – P. 9461.
11. Wang Y. et al. Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in Na_xCo₂O₄ // *Nature*. – 2003. – V. 423. – №. 6938. – P. 425–428.
12. Tang J. et al. Light Element Doping and Introducing Spin Entropy: An Effective Strategy for Enhancement of Thermoelectric Properties in BiCuSeO // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – V. 11. – №. 17. – P. 15543–15551.
13. Berthebaud D. et al. Magnetothermopower and giant magnetoresistance in the spin-glass CuCrTiS₄ thiospinel // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – V. 124. – №. 6. – P. 063905.
14. Soriano R. B. et al. Cubic form of Pb_{2-x}Sn_xS₂ stabilized through size reduction to the nanoscale // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134. – №. 6. – P. 3228–3233.
15. He J. et al. Strong Phonon Scattering by Layer Structured PbSnS₂ in PbTe Based Thermoelectric Materials // *Advanced Materials*. – 2012. – V. 24. – №. 32. – P. 4440–4444.

16. Tong C. J., McKenna K. P. Passivating Grain Boundaries in Polycrystalline CdTe // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – V. 123. – №. 39. – P. 23882–23889.
17. Zhang C. Grain Boundary Complexions Enable a Simultaneous Optimization of Electron and Phonon Transport Leading to High-Performance GeTe Thermoelectric Devices // Advanced Energy Materials. – 2023. – V. 13. – №. 3. – P. 2203361.
18. Quirk J. et al. Grain boundaries in polycrystalline materials for energy applications: First principles modeling and electron microscopy // Applied Physics Reviews. – 2024. – V. 11. – №. 1. – P. 011308.