

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

На правах рукописи

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

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

Карпенков Дмитрий Юрьевич

Москва – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1 Аналитический обзор литературы	11
1.1 Основы термоэлектрических явлений	11
1.2 Эффективность термоэлектрического преобразования	14
1.3 Халькогенид химического состава PbSnS_2	21
1.3.1 Историческая справка	21
1.3.2 Кристаллическая структура.....	22
1.3.3 Электронная структура и транспортные свойства.....	24
1.4 Альтернативные подходы повышения ТЭ преобразования	26
1.5 Заключение по обзору литературы и постановка задач исследования	29
Глава 2 Материалы и методы исследования.....	30
2.1 Исходные компоненты и методика получения образцов	30
2.2 Методы контроля фазового и элементного состава	32
2.3 Исследования электрофизических и тепловых свойств.....	33
2.4 Методика расчетов электронной структуры и термоэлектрических свойств.....	39
2.4.1 Краткая теория метода функционала плотности.....	39
2.4.2 Методология первопринципных расчетов.....	44
2.4.3 Кинетическое стационарное уравнение Больцмана и транспортные свойства ..	48
2.4.4 Кинетические свойства во внешнем магнитном поле.....	52
2.5 Использование подходов машинного обучения	56
Глава 3 Экспериментальное и теоретическое исследование электронных и тепловых свойств составов $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ и $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{P}, \text{F}$)	60
3.1 Синтез образцов с химическим составом $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$	60
3.2 Исследования структуры. Элементный и фазовый состав $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$	61
3.3 Электро-и теплофизические свойства $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$	66
3.4 Синтез образцов с химическим составом $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Cl}_x$	81
3.5 Исследование структуры объемных образцов $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Cl}_x$	82
3.6 Электронно-транспортные свойства $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Cl}_x$	84
3.7 Влияние замещения серы в $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Br}, \text{P}, \text{F}$) на электронную структуру и транспортные свойства	87
Вывод по главе 3	97
Глава 4 Исследование термомагнитного транспорта в PbSnS_2 и CuCrTiS_4	98
4.1 Исследование коэффициента Зеебека во внешнем магнитном поле для PbSnS_2	98

4.2 Синтез и исследование фазового, элементного состава для CuCrTiS_4	104
4.3 Исследования электронной структуры и магнитных свойств CuCrTiS_4	105
4.4 Исследование коэффициента Зеебека во внешнем магнитном поле для CuCrTiS_4 .	111
4.5 Подготовка базы данных, подбор и обучение моделей	115
Выводы по главе 4	122
Заключение.....	123
Список используемых источников	125

ВВЕДЕНИЕ

Растущая потребность в использовании возобновляемых источников энергии привела к развитию инновационных технологий, способных преобразовывать бросовое тепло в электроэнергию [1]. Одним из таких технологий являются термоэлектрические (ТЭ) преобразователи энергии. Твердотельные устройства на их основе могут преобразовывать тепло, выделяемое различными источникам: электростанциями, автомобилями, промышленными фабриками и др., в электроэнергию. Такая технология нашла применение в термоэлектрических генераторах (ТЭГ), использующие термоэлектрические эффекты, а именно эффект Зеебека для преобразования температурного градиента в электрическую мощность, либо эффект Пельтье для охлаждения устройств [1 – 3].

Коэффициент полезного действия (КПД) ТЭГ на сегодняшний день составляет около 10 – 12 % , что является довольно низким показателем для эффективных энергетических систем. Эффективность термоэлектрического преобразования определяется ТЭ добротностью, обозначаемой как zT [4]. Эта величина зависит от нескольких факторов, включая коэффициент Зеебека (α), электропроводность (σ) и полную теплопроводность материала ($\kappa_{\text{общ}}$). Коэффициент Зеебека и электропроводность определяются исключительно электронными свойствами материала, а их произведение $\alpha^2 \cdot \sigma$ называют коэффициентом мощности [5]. В то же время теплопроводность в термоэлектрических материалах складывается из двух компонентов: теплопроводности электронов и дырок, а также теплопроводности фононов, которые движутся через решетку [6]. Для достижения максимальной ТЭ добротности необходимо увеличить коэффициент мощности и одновременно минимизировать теплопроводность. 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 ТЭ преобразования.

Халькогениды металлов, такие как сульфиды, селениды и теллуриды, обладают исключительными полупроводниковыми и магнитными свойствами, что делает их перспективными для использования в различных областях, включая микроэлектронику [7], применение в создании солнечных батарей [8], ТЭГ [9] и в качестве катализаторов [10]. Одним из перспективных соединений в классе халькогенидов является материал с химическим составом PbSnS_2 [11–14]. Этот материал привлекает внимание исследователей благодаря своим уникальным ТЭ свойствам: низкая теплопроводность и высокий коэффициент Зеебека. Однако, несмотря на это, PbSnS_2 имеет крайне низкую электропроводность, что ограничивает его общую эффективность. Недавние исследования

показали [11], 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. Таким образом, оптимизация носителей заряда через легирование может стать ключевым шагом в создании более эффективных ТЭ материалов на основе PbSnS_2 .

Однако, дальнейшее улучшение добротности ТЭ материалов, основанное на увеличении коэффициента мощности и рассеяния фононов, затруднено из-за обратной концентрационной зависимости коэффициента Зеебека и электропроводности. В ответ это был предложен альтернативный подход, основанный на использовании спиновых степеней свободы (рисунок 1а – в).

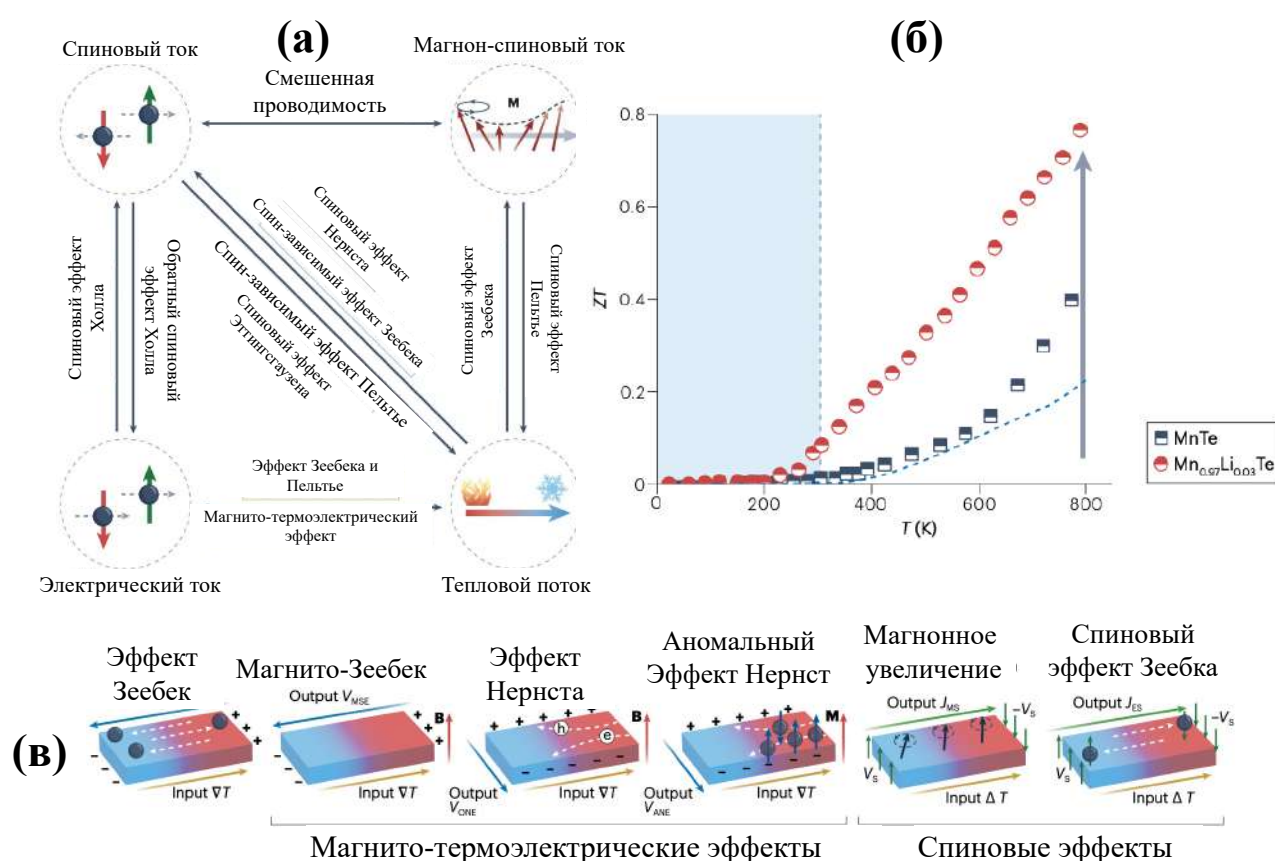


Рисунок 1 – Принципиальная схема взаимосвязи спиновых и магнито-термоэлектрических эффектов (а), взаимосвязь между физическими свойствами и ТЭ добротности, (в) представление магнито-термоэлектрических и спиновых эффектов [15]

Из рисунка 1 видно, что этот метод включает в себя применение спин-калоритронных эффектов [16] и поперечных ТЭ эффектов [17, 18], которые позволяют использовать спиновые состояния электронов для повышения эффективности ТЭ преобразований [19]. Исследования показывают, что материалы, в которых присутствует вклад от спин-зависимого транспорта [2, 20], могут значительно расширить спектр доступных термоэлектриков и повысить их эффективность. В последние годы этот подход привлек значительное внимание со стороны научного сообщества. Создание таких материалов подразумевает разработку и/или оптимизацию методов их получения, в том числе построение теоретических моделей, позволяющих проводить высокопроизводительный поиск материалов и оценивать вклад спин-зависимых эффектов [15]. 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 интересных представителей класса халькогенидов можно выделить материал со структурой шпинели CuCrTiS_4 , в котором было обнаружено гигантское отрицательное магнитосопротивление $\text{MR} = -95\%$ при температуре 5 К и магнитном поле 9 Тл [21]. 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.

Таким образом, необходимо уточнить существующие феноменологические модели, а именно найти термомагнитные коэффициенты в продольном и поперечном магнитном поле путем решения кинетического стационарного уравнения Больцмана во внешнем магнитном поле. Это позволит определить фильтры для физических характеристик, которые необходимы для проведения поиска ТЭ материалов с большим вкладом от спин-зависимого рассеяния носителей заряда. Такой подход, в перспективе, поможет создать эффективную обратную связь при разработке ТЭ материалов и проложит путь к альтернативной технологии ТЭ генерации со спин-зависимым транспортом, которая в ближайшем будущем найдет применение для ТЭ сбора энергии.

Актуальность темы исследования

Термоэлектрические материалы со спин-зависимым транспортом представляют собой новую область исследований, которая объединяет термоэлектрические эффекты с магнитными свойствами. Эти материалы могут использоваться для эффективного преобразования тепловой энергии в электрическую, что имеет важное значение для

создания энергоэффективных технологий и систем. Исследование спин-зависимого транспорта открывает новые возможности для разработки устройств с улучшенными характеристиками.

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. 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 $0.35 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$ при $T = 750 \text{ К}$ 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 $931.12 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ 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 $0.25 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$ 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 $\mu_0 H = 9 \text{ Тл}$

величина магнито-термоЭДС для CuCrTiS_4 в области криогенных температур составила около 10 %.

Методология и методы исследования

В данной работе жидкофазный и твердофазный ампульный синтез образцов проводился в Университете науки и технологий МИСИС на базе кафедры ФНСиВТМ. Данные рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа были получены с помощью дифрактометров Дифрей-401, ДРОН-4 и Tongda TDM-20 (НИТУ МИСИС, Москва). Элементный состав и морфология поверхности были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа на приборе Tescan-Vega Oxford Instruments (НИТУ МИСИС, Москва). Консолидация порошков методом искрового плазменного спекания проводилась на базе Научного Исследовательского Центра «Конструкционные керамические наноматериалы», НИТУ МИСИС. Электронно-транспортные свойства были исследованы на установке ЗЭМ (НИТУ МИСИС, Москва) и PPMS (ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН, Москва). Теплопроводность образцов была измерена методом лазерной вспышки LFA (НИТУ МИСИС, Москва) и методом стационарного теплового потока (ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний-Новгород). Первопринципные расчеты были проведены с использованием программ Quantum Espresso и VASP.

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; измерения электронно-транспортных свойств; проведение теоретических высокопроизводительных 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 теоретических расчетов с экспериментом.

Апробация результатов

- XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «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 ученых «Ломоносов» (Россия, г. Москва), 12 – 26 апреля 2024;
- XXVIII Всероссийская конференция молодых ученых-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 наименования. Работа иллюстрирована 8 таблицами и 69 рисунками.

Благодарность

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, Карпенкову Дмитрию Юрьевичу, за методическую поддержку и ценные рекомендации, оказанные в процессе подготовки и проведения исследования. Благодарность также адресована коллегам – Карцеву Алексею Ивановичу, Железному Марку Владимировичу и Куриченко Владиславу Леонидовичу – за активное участие в дискуссиях, помощь в организации и проведении экспериментов, теоретических расчетах, а также за конструктивное обсуждение ключевых вопросов, непосредственно связанных с темой диссертационной работы.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Основы термоэлектрических явлений

В научной литературе к основным термоэлектрическим явлениям относят эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона. Эффект Зеебека заключается в генерации термоэлектродвижущей силы (термоЭДС) в цепи, состоящей из двух различных проводников (1 и 2), соединенных между собой, если их контакты поддерживаются при различных температурах. В результате температурного градиента в замкнутом контуре возникает электрический ток, а в разомкнутой цепи – разность потенциалов, определяемая выражением $d\varepsilon_{12} = \alpha_{12}dT$, где α_{12} – дифференциальная термоЭДС [22]. Разность потенциалов между двумя проводниками можно выразить через интеграл по температуре:

$$\varepsilon_{12} = \int_{T(A)}^{T(B)} (\alpha_2 - \alpha_1) dT = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{12}(T) dT, \quad (1)$$

где T_1, T_2 – температура спаев термопары, К;

α_1, α_2 – дифференциальная термоЭДС для 1 и 2 проводника, В/К.

Возникновение термоЭДС обусловлено контактной и объемной разностью потенциалов. Контактная разность потенциалов, определяется выражением:

$$U = \frac{E_{f1} - E_{f2}}{e}, \quad (2)$$

где $E_{F(1)}, E_{F(2)}$ – уровень Ферми первого и второго проводника, Дж;

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

Согласно выражению (2), различия в расположении уровня Ферми (E_F) между двумя разнородными материалами приводят к неравновесному распределению носителей заряда, которые начинают перемещаться от одного материала к другому для выравнивания E_F . В результате этого процесса возникает локальное электрическое поле, вызывающее генерацию контактной термоЭДС.

Возникновение объемной термоЭДС обусловлено неравномерным распределением кинетической энергии носителей заряда вдоль температурного градиента. На горячей

стороне проводника электроны имеют более высокую среднюю скорость и энергию из-за возбуждения тепловыми фонами, что стимулирует их движение в сторону холодной области. Этот процесс приводит к образованию разности потенциалов между двумя областями: отрицательного на холодном конце и положительного на горячем, что проиллюстрировано на рисунке 2в. В линейном приближении коэффициент Зеебека измеряется как отношение разности потенциалов к градиенту температуры $\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}$.

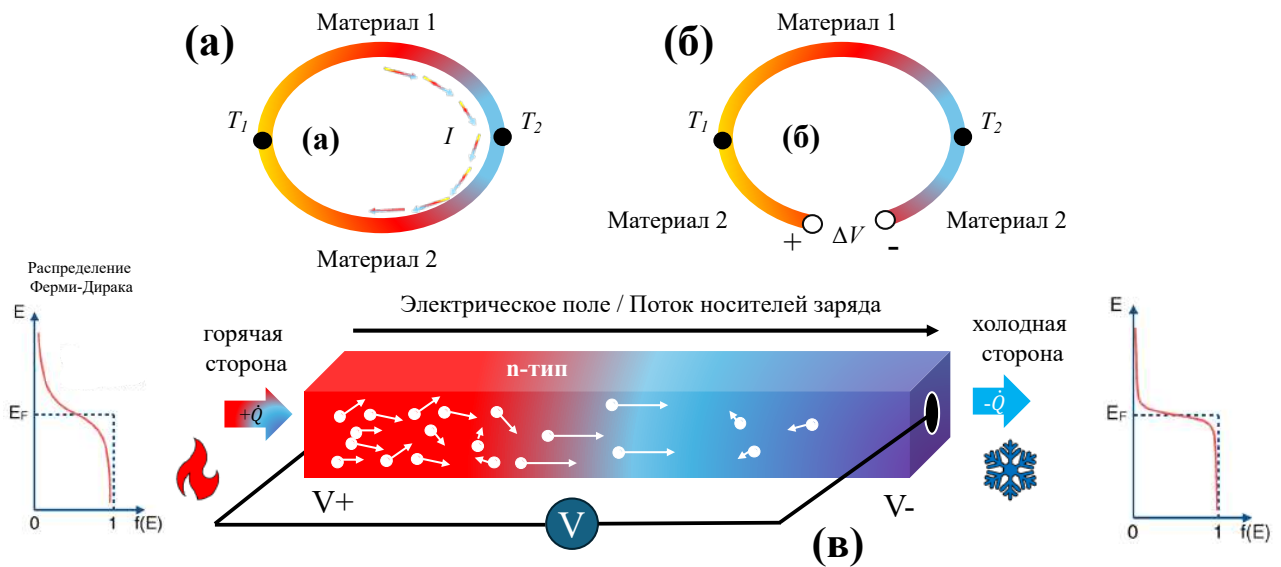


Рисунок 2 – Схематическое представление эффекта Зеебека: (а) замкнутая цепь; (б) разомкнутая цепь, (в) одиночная ветвь материала с электронной проводимостью

Эффект Пельтье представляет собой второй термоэлектрический эффект, при котором при протекании электрического тока через соединения различных проводников возникает температурный градиент. В результате этого в местах контакта происходит либо выделение, либо поглощение тепла, что зависит от направления тока I . Количество тепла, выделяемого или поглощаемого за промежуток времени dt при прохождении тока, можно выразить следующим образом:

$$dQ_{21} = \Pi_{21} \cdot I \cdot dt = -dQ_{12} = -\Pi_{12} \cdot I \cdot dt, \quad (3)$$

где Π_{21} – коэффициент Пельтье, В/с;

I – сила электрического тока, А,

t – время, с.

Физический принцип данного эффекта можно рассмотреть на примере контактов металл/полупроводник, схема которой представлена на рисунке 3а. При перемещении электрона через границу раздела материалов с различными энергетическими характеристиками зоны проводимости (например, в системе металл/полупроводник *n*-типа) возникает необходимость компенсации разности работ выхода. Для преодоления потенциального барьера электрон должен получить дополнительную энергию, которая извлекается из тепловых колебаний кристаллической решетки в области контакта, что вызывает локальное понижение температуры. Обратный процесс перехода носителя заряда из полупроводника в металл сопровождается релаксацией избыточной энергии через фоновые взаимодействия, приводящей к выделению тепла в приконтактной области. Аналогичные термоэлектрические явления наблюдаются в переходах металл/полупроводник *p*-типа, где перенос заряда связан с переходом электронов между валентной зоной и зоной проводимости с участием дырочных состояний.

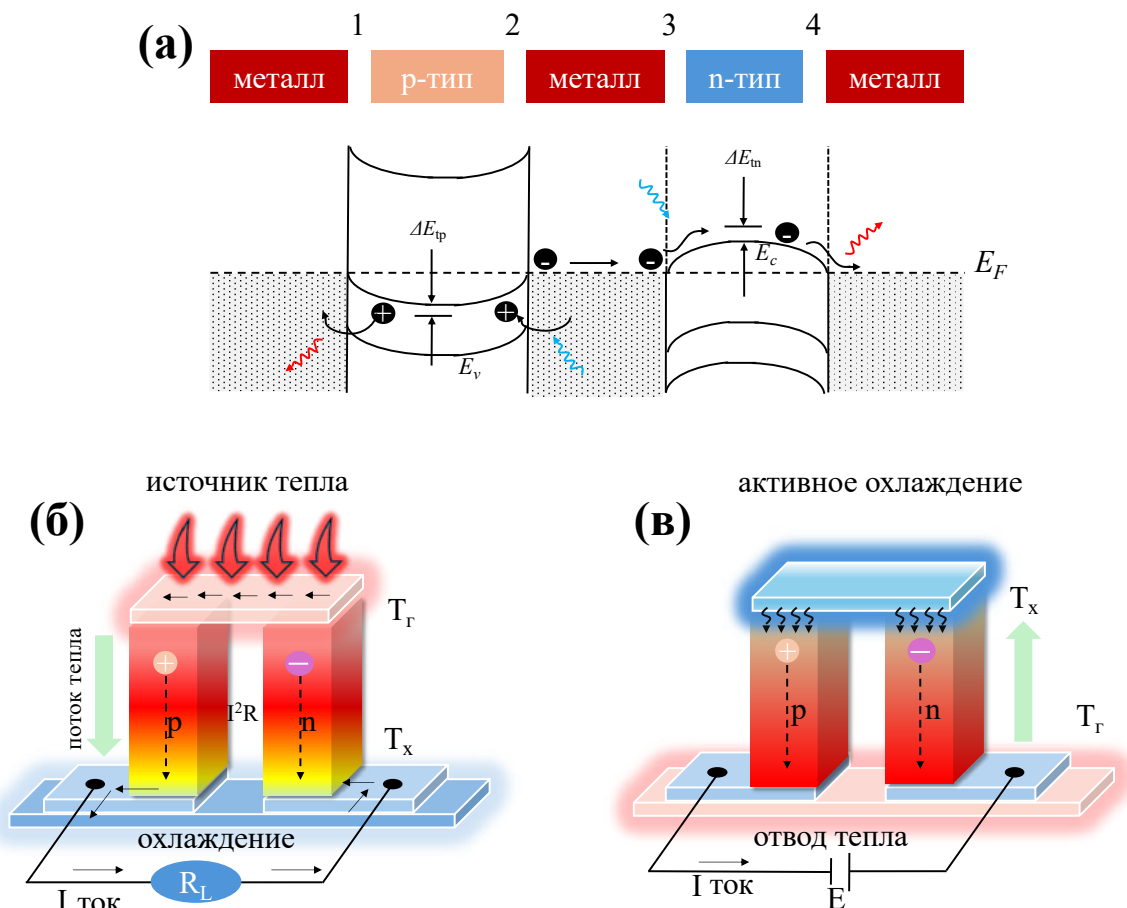


Рисунок 3 – Геометрия термоэлектрических ветвей: (а) принципиальная схема перехода металл/*p*-тип/металл/*n*-тип/металл; (б) работа в режиме генератора; (в) работа в режиме модуля Пельтье

Устройства, функционирующие за счет термоэлектрических эффектов, осуществляют преобразование тепловой энергии в электрическую посредством полупроводниковых термоэлементов с *p*- и *n*-типом проводимости. Подобные приборы известны как термоэлектрические генераторы (ТЭГ) или модули Пельтье. Принципиальная схема ТЭГ представлена на рисунке 3б. Использование полупроводниковых пар *n/p*, обусловлено их высокой эффективностью, относительно металлов, которые обладают высокой теплопроводностью и низким коэффициентом Зеебека. При подводе тепла к одной стороне и охлаждение другой стороны, происходит перераспределение носителей заряда в системе и возникает электрический ток [23]. В режиме активного охлаждения (см. рисунок 3в), при прохождении электрического тока в модуле, одна из сторон нагревается, тогда как противоположная сторона подвергается охлаждению.

Эффект Томсона (4), являющийся третьим по счету термоэлектрическим явлением, характеризуется возникновением дополнительного теплового обмена в проводнике при прохождении электрического тока через материал с температурным градиентом:

$$dQ_T = -\tau_T \cdot (\nabla T \cdot j) \cdot dt dV; dV = S \cdot dl, \quad (4)$$

где τ_T – коэффициент Томпсона, В/К;

j – плотность тока, А/м²;

V – объем проводника, м³;

l – длина проводника, м;

S – площадь проводника, м².

Как правило, эффектом Томпсона обычно пренебрегают в связи его малым влиянием на термоэлектрические свойства. Стоит отметить, что используя феноменологическую теорию Онсагера на основе термодинамики, можно получить соотношения и взаимосвязи между коэффициентами α_{12} , Π_{12} , τ_T [24], в том числе и при наличии внешнего магнитного поля.

1.2 Эффективность термоэлектрического преобразования

Эффективность ТЭ материалов определяется безразмерным параметром добротности zT :

$$zT = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma \cdot T}{k_{эл} + k_{реш}}, \quad (5)$$

где α – коэффициент Зеебека, мкВ/К;

T – абсолютная температура, К;

σ – удельная электропроводность, См/см;

$k_{эл}$ – электронная теплопроводность, Вт/(м·К);

$k_{реш}$ – решеточная теплопроводность, Вт/(м·К).

Из уравнения (5) можно сделать ряд выводов. Во-первых, материал должен обладать высоким коэффициентом Зеебека и удельной электропроводностью. Величина удельной электропроводности [25] включает концентрацию носителей заряда и подвижность:

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu, \quad (6)$$

где n – концентрация носителей заряда, см⁻³;

μ – подвижность носителей заряда, см²/(В·с).

Во-вторых, материал должен обладать низкой теплопроводностью. Общую теплопроводность можно представить как сумму вклада электронной и решеточной части:

$$k_{общ} = k_{эл} + k_{реш} = \sigma \cdot L \cdot T + k_l, \quad (7)$$

Электронная теплопроводность из (7) рассчитывается по формуле Видемана-Франца [26], которая также связывает теплопроводность и удельную электропроводность:

$$k_{эл} = \sigma \cdot L \cdot T = e \cdot n \cdot \mu \cdot L \cdot T, \quad (8)$$

где L – число Лоренца, Вт·Ом/К², для вырожденной $L = 1.5 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К² и невырожденной области $L = 2.44 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К².

Решеточную теплопроводность можно рассчитать с помощью кинетической теории для изотропного случая [22], как:

$$k_{\text{реш}} = \frac{1}{3} \int_{\omega_{\text{мин}}}^{\omega_{\text{макс}}} C_v(\omega, T) \cdot v^2(\omega) \cdot \tau_i(\omega, T) d\omega = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} C_v(\omega, T) \cdot v(\omega) \cdot l(\omega, T) d\omega, \quad (9)$$

где C_v – удельная теплоемкость, Дж/(г·К);

v – групповая скорость фононов, м/с;

τ – время релаксации фононов, с;

$l_{\text{ф}}$ – длина свободного пробега фононов, м.

Произведение $\alpha^2 \sigma$ в уравнении (5) называется коэффициентом мощности (PF), который записывается в виде:

$$PF = \alpha^2 \cdot \sigma. \quad (10)$$

Для оптимизации PF и, следовательно, zT , необходимо подобрать оптимальную концентрацию носителей заряда, так как данные параметры сильно зависят от положения уровня E_F . Из рисунка 4а видно, что при определенной концентрации носителей заряда на зависимости $PF(\ln(n))$ возникает максимум, что позволяет выбрать наиболее эффективную область для конкретного ТЭМ. Более того, становится очевидна обратная концентрационная зависимость между α и σ .

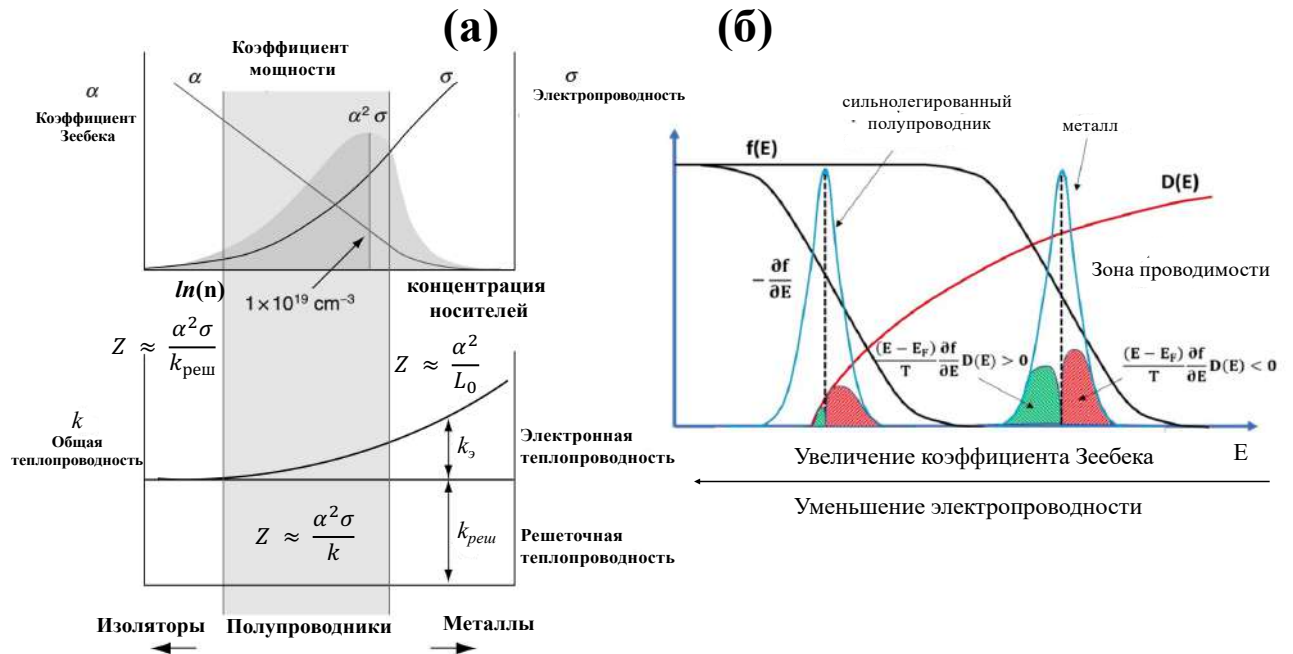


Рисунок 4 – Зависимость ТЭ свойств от концентрации носителей заряда [6] (а), связь между коэффициентом Зеебека, электропроводностью и (б) плотностью состояний (DOS)

Как было сказано ранее, металлы обладают высокой теплопроводностью, и здесь начинает доминировать электронный вклад, что ограничивает их применение в реальных ТЭМ. В свою очередь полупроводники и изоляторы обладают низкой решеточной теплопроводностью, а электронный вклад крайне низкий, что видно на рисунке 4а.

Для понимания различий в ТЭ свойствах металлов и полупроводников можно рассмотреть рисунок 4б. В металлах все энергетические уровни ниже уровня Ферми заняты электронами, образуя "газ" свободных электронов, которые способствуют проводимости. Это приводит к тому, что возможности дальнейшей оптимизации электронного транспорта в металлах ограничены, поскольку электронная структура относительно стабильна и не зависит от внешних факторов. Напротив, полупроводники демонстрируют большую чувствительность к концентрации носителей заряда и эволюции электронной структуры. Это связано с тем, что в полупроводниках зона проводимости и валентная зона разделены запрещенной зоной, что позволяет легировать материалы для изменения концентрации носителей заряда и, таким образом, влиять на электронный транспорт. Для металлов и сильно вырожденных полупроводников и металлов, справедлива формула:

$$\alpha = \pm \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_b^2 \cdot T}{e} \cdot \left\{ \frac{\partial [\ln \sigma(E)]}{\partial E} \right\}_{E=E_F} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k_b^2 \cdot T}{e} \right) \cdot \left[\frac{1}{n} \cdot \frac{\partial n(E)}{\partial E} + \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (11)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $1.3806 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

При увеличении плотности состояний $DOS(E_F)$ вблизи уровня Ферми происходит увеличение коэффициента Зеебека. За счет резкого наклона $DOS(E_F)$ возникает сильный дисбаланс в системе, который способствуют повышению последнего. Увеличение электропроводности может быть достигнуто путем добавления дополнительных носителей заряда, таких как электроны (e^-) или дырки (h^+), как следствие происходит эволюция зонной структуры (рисунок 5).

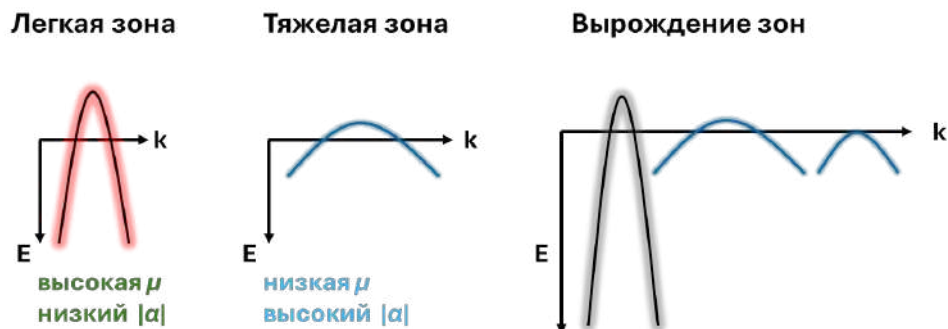


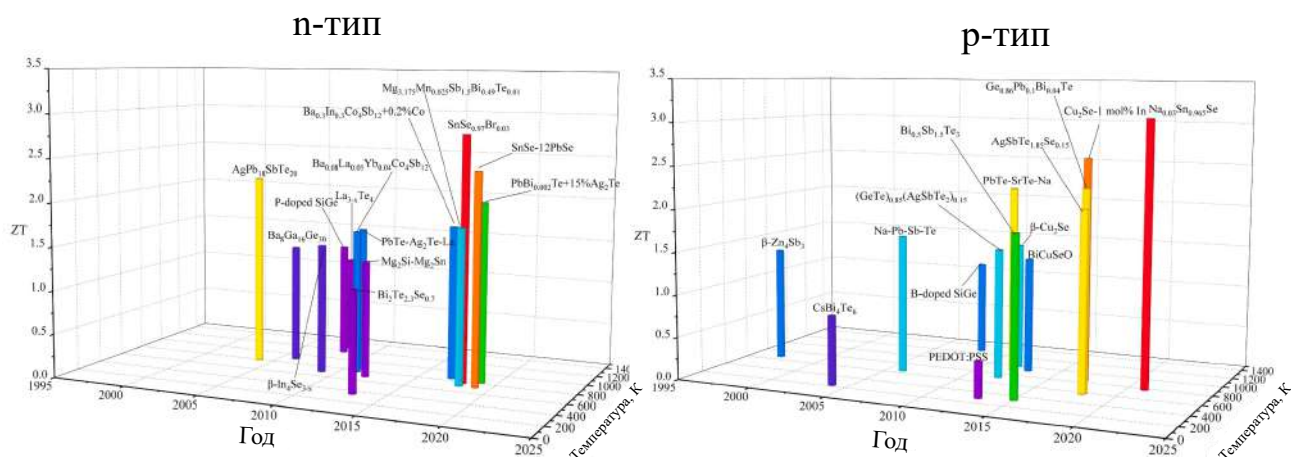
Рисунок 5 – Корреляция между ТЭ свойствами и видом энергетических зон

Классические подходы к повышению ТЭ добротности основаны на теории твердых растворов, разработанной А.Ф. Иоффе [4], которые нашли применения в различных материалах на основе PbTe, PbSe, SnSe, Bi₂Te₃ и др. Другой подход связан с концепцией «фононное стекло-электронный кристалл» [27], используемый в таких материалах как заполненные скуттерудиты (La, Yb, Ce)(Fe, Co)₂Sb₁₂, клатраты [28] и фазы Цинтля [29]. В этих материалах ток протекает по кристаллической решетке, в то время как колебания, обусловленные фононами, практически не влияют на электроны, а скорее рассеивают только фононы. Эта особенность позволяет минимизировать взаимодействие между электронами и фононами.

Из уравнения (5) следует, что повышение значения zT может также быть достигнуто за счет снижения теплопроводности решетки. Для этого материал должен обладать определенными свойствами, включая сложную кристаллическую структуру, присутствие тяжелых атомов и сильного ангармонизма [30]. Применение различных типов дефектов в материалах приводит к созданию дополнительных эффективных центров рассеяния, что также приводит к уменьшению решеточного вклада.

Еще один подход заключается в нано-структурировании ТЭ материалов [31], что успешно реализуется в таких составах, как SiGe, PbTe, Bi₂Te₃. Здесь наличие границ раздела практически не влияет на электропроводность, однако, приводит к уменьшению длины свободного пробега фононов, за счет чего происходит уменьшение решеточной теплопроводности. С другой стороны, увеличивается плотность состояний на вблизи уровня Ферми, за счет чего наблюдается рост коэффициента Зеебека.

Применение описанных выше подходов привело к тому, что к 2020 году были достигнуты значения ТЭ добротности zT более 2.5 для ряда перспективных ТЭ материалов (рисунок 6).



Таким образом, можно сформулировать основные критерии для поиска эффективных ТЭ материалов:

- Оптимальный уровень концентрации носителей заряда для высокого значения коэффициента мощности;
- Материал должен обладать узкой шириной запрещенной зоны (от 0.1 до 1 эВ) и не переходить в металл;
- Наличие тяжелых атомов для уменьшения решеточной проводимости,
- Химическая и термическая стабильность;
- Сложная кристаллическая структура.

Эти свойства в совокупности способствуют оптимизации ТЭ показателя добротности zT , что имеет решающее значение для эффективного преобразования тепла в электроэнергию. Что касается выработки электроэнергии, то общая эффективность преобразования зависит как от zT , так и от температурного градиента ΔT и может быть выражена как:

$$КПД = \frac{\Delta T}{T_c} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_x / T_c}, \quad (12)$$

где ΔT – разность температур, К;

T_x – температура холодной стороны, К;

T_c – температура горячей стороны, К.

Здесь, первый член уравнения коэффициент Карно, т.е. теоретический предел максимальной эффективности в любом процессе преобразования энергии. Из уравнения (12) следует, что необходимо поддерживать низкую температуру холодной стороны (T_x). Сравнение КПД для ТЭГ с другими технологиями преобразования энергии, представлено на рисунке 7. Современные термоэлектрические материалы обладают КПД в диапазоне 0.1 – 0.2, что существенно ниже показателей для традиционных тепловых машин и солнечных панелей. Таким образом, для успешного коммерческого применения технологии ТЭГ необходимо, чтобы материалы обладали коэффициентом термоэлектрической добротности $zT > 4$.

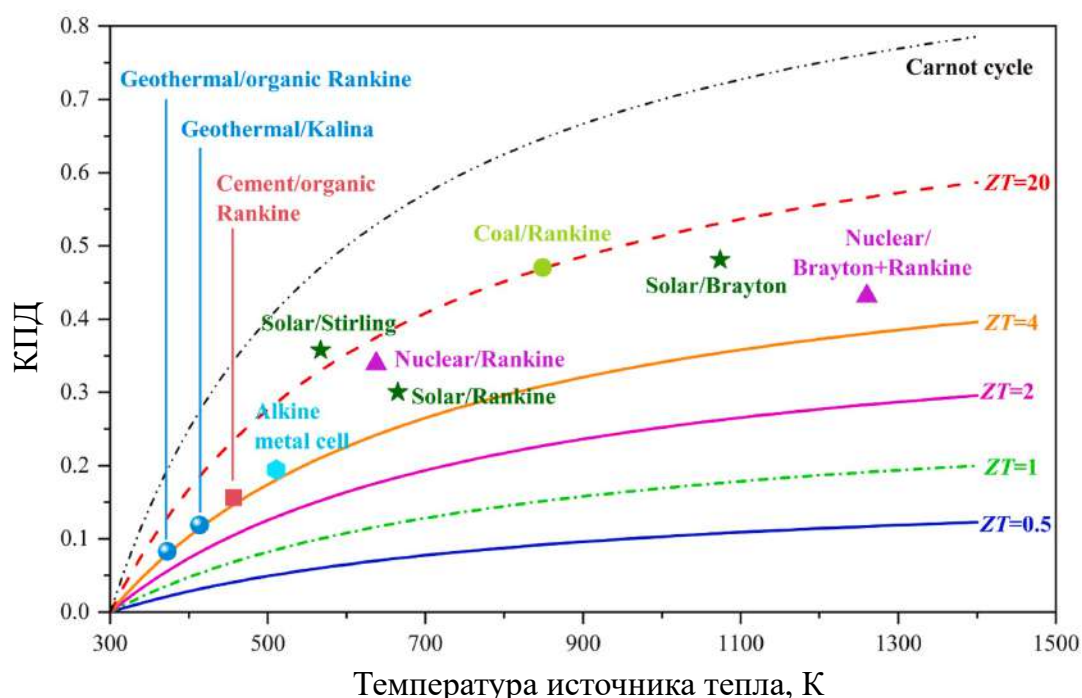


Рисунок 7 – Сравнение КПД для ТЭГ с другими технологиями преобразования энергии (температура холодной стороны 300 К) [1]

В настоящее время известен ряд компаний, специализирующихся на создании ТЭМ и ТЭГ. На рисунке 8а – в показаны различные геометрии и схемы ТЭГ, которые включают однокаскадные и двухкаскадные модули Пельтье, а также микромодули компании Thermal Systems (Laird) [32], ТЭГ и очехлованный ТЭГ компании Telegen [33], модули Пельтье компании ThermoTech RMT [34].

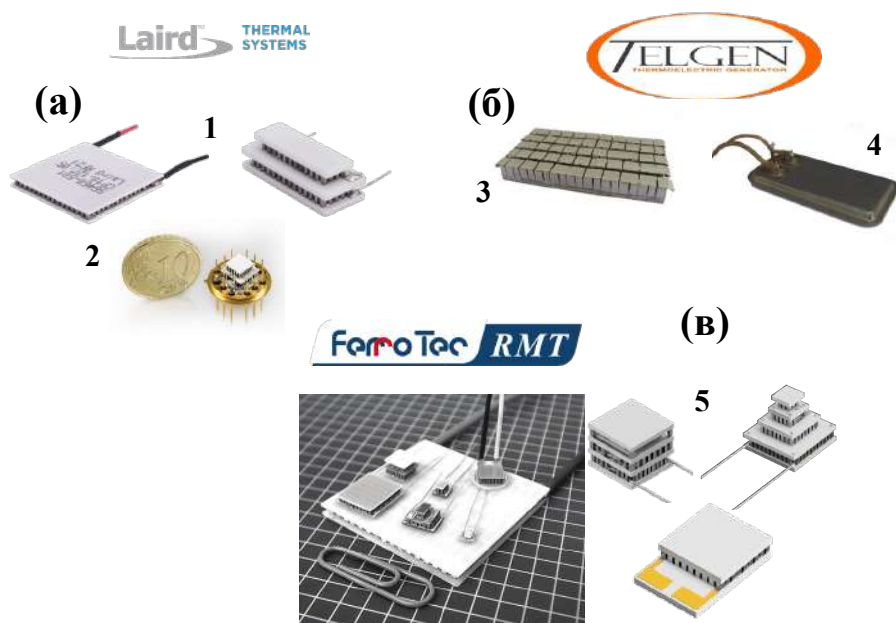


Рисунок 8 – Известные продукты: (а) однокаскадные (1) и двухкаскадные модули Пельтье, а так же микромодули (2) компании Thermal Systems [32]; (б) ТЭГ и очехлованный ТЭГ компании Telegen [33]; (в) модули Пельтье компании ThermoTech RMT [34]

Можно выделить ряд достоинств по использованию ТЭ модулей: работа в широком диапазоне температур, отсутствие движущихся частей, бесшумность, экологичность, не требуется постоянно обслуживание. Однако, главным недостатком ТЭ модулей является низкий КПД. По этой причине, большинство исследований направлено на поиск и разработку новых и перспективных ТЭМ. ТЭ модули и генераторы продолжают развиваться и находить новые сферы применения, что делает их важным элементом современных технологий и будущих энергетических решений.

1.3 Халькогенид химического состава PbSnS_2

1.3.1 Историческая справка

Соединение с химическим составом PbSnS_2 в минералогии известно как тиллит и представляет собой природный халькогенидный минерал. Тиллит был обнаружен в Боливии в 1904 году и назван в честь Сэра Джетро Дж. Х. Тилла. В настоящий момент известны и другие месторождения, находящиеся в Китае (Дачан), Японии (Тоеха), России (Смирновск), Австралии (Валлах) и других странах.

В зависимости от химического состава, наличия примеси и морфологии поверхности, выделяют 3 основных вида Тиллита – А, Б, С. В качестве основных примесей в минерале присутствуют Se, Bi, Cd, Sb. Тип А является наиболее распространенным в природе. Минерал является анизотропным, гибким, имеет металлический блеск и обладает твердостью по шкале Мооса 1.5 – 2. За счет присутствия примесей в виде оксидов железа и других элементов, природный Тиллит проявляет слабые магнитные свойства. Впервые искусственный Тиллит был синтезирован в 1961 году Мосбургом [35], после чего началось активное изучение системы Pb-Sn-S. Синтезированный тиллит показывает слабый диамагнетизм. В 1971 году Чанг и Брайс [36] исследовали полный ряд твердых раствором между SnS (Герценберgitом) и PbSnS_2 (Тиллитом) в диапазоне температур 673 – 973 К.

В научной литературе существует относительно небольшое количество исследований, посвященных изучению свойств Тиллита по сравнению с другими сульфидами. Однако интерес к этому соединению возрос, особенно в связи с его потенциальным применением в качестве материала для тонкопленочных солнечных элементов [37, 38] и разработке сенсоров для газовых датчиков [39]. Кроме того, с 2012 года начали появляться первые исследования по использованию Тиллита в качестве материала для термоэлектрических приложений. В 2022 году были достигнуты значения $zT_{max} \approx 1.2$ при 773 К [11]. Тиллит стал

потенциальным кандидатом для термоэлектрических материалов благодаря особенностям своей кристаллической решетки.

Поскольку исследования в этой области продолжаются, интерес к Тиллиту будет расти дальше. Легирование этого материала элементами, такими как бром (Br), железо (Fe), кобальт (Co), селен (Se), фтор (F) и фосфор (P), может существенно повысить его свойства, что делает его более пригодным для различных технологических приложений.

1.3.2 Кристаллическая структура

Кристаллическая структура Тиллита была определена Гофманом [40] и аналогична кристаллической решетки α -SnS – пространственной группы Pnma № 62, за исключением того, что позиции Sn теперь заняты частично Pb (рисунок 9а – в). Другими словами, в данном соединении вероятность занять одну позицию у Sn и Pb 50 %. В зависимости от типа и условий получения параметры решетки могут сильно варьироваться, что продемонстрировано в таблице 1.

Орторомбическая структура PbSnS_2 образует биметаллические слои Pb-Sn толщиной ≈ 0.6 нм, ориентированные вдоль длинной оси с. Каждый слой отделен от другого примерно на 0.28 нм. Между слоями осуществляется слабое взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Схематическое изображение слоев показано на рисунке 9г. В работе [41] были предложены четыре различные модели для описания кристаллической структуры PbSnS_2 . Визуализация моделей представлена на рисунке 9д. Первую модель называют моделью «0», в которой, атомы Pb и Sn хаотично распределены в металлической подрешетке с пространственной группой Pnma.

Таблица 1 – Параметры решетки Тиллита из разных литературных источников

Состав	a, Å	b, Å	c, Å	Природный	Искусственный	Источник
PbSnS_2	11.4085	4.0860	4.2813	+	-	[42]
PbSnS_2	11.417	4.082	4.270	-	+	[36]
PbSnS_2	11.419	4.090	4.266	-	+	[35]
PbSnS_2	11.170	3.990	4.20	-	+	[40]
$\text{PbSnS}_{1.94}\text{Cl}_{0.06}$	4.094	4.272	11.433	-	+	[11]
PbSnS_2	4.040	4.280	11.330	+	-	[43]

Лебедев отнес пространственные группы Pmc21 и Pm21n к типу «А» и «В» [44]. В модели «А» одиночные слои Pb и Sn чередуются вдоль оси с, тогда как в модели «В» используются альтернативные двойные слои. Маринкович и Амелинкс [43] предложили другое распределение атомов металла, включая образование двойных слоев, но с иным расположением и симметрией – это «С»-тип по классификации с пространственной

группой $P2_1m$. Кроме того, в этом материале возможно образование антифазных доменов, что обусловлено особой упаковкой [43]. Это свидетельствует об образовании сверхструктуры в материале.

Из литературы известно [45], что заполнение узлов кристаллической решетки влияет на интенсивность спектральных линий. Это позволяет косвенно оценить точность различных моделей при сравнении расчетов для различных структур. Конкретная пространственная группа определяется элементами симметрии, которые зависят от расположения атомов в узлах. При изменении расположения атомов одного и того же типа в данной системе узлов элементы симметрии могут исчезать или изменять свой порядок (например, ось четвертого порядка может перейти в ось второго порядка). Существование различных обозначений решеток обусловлено произвольностью выбора ориентации осей.

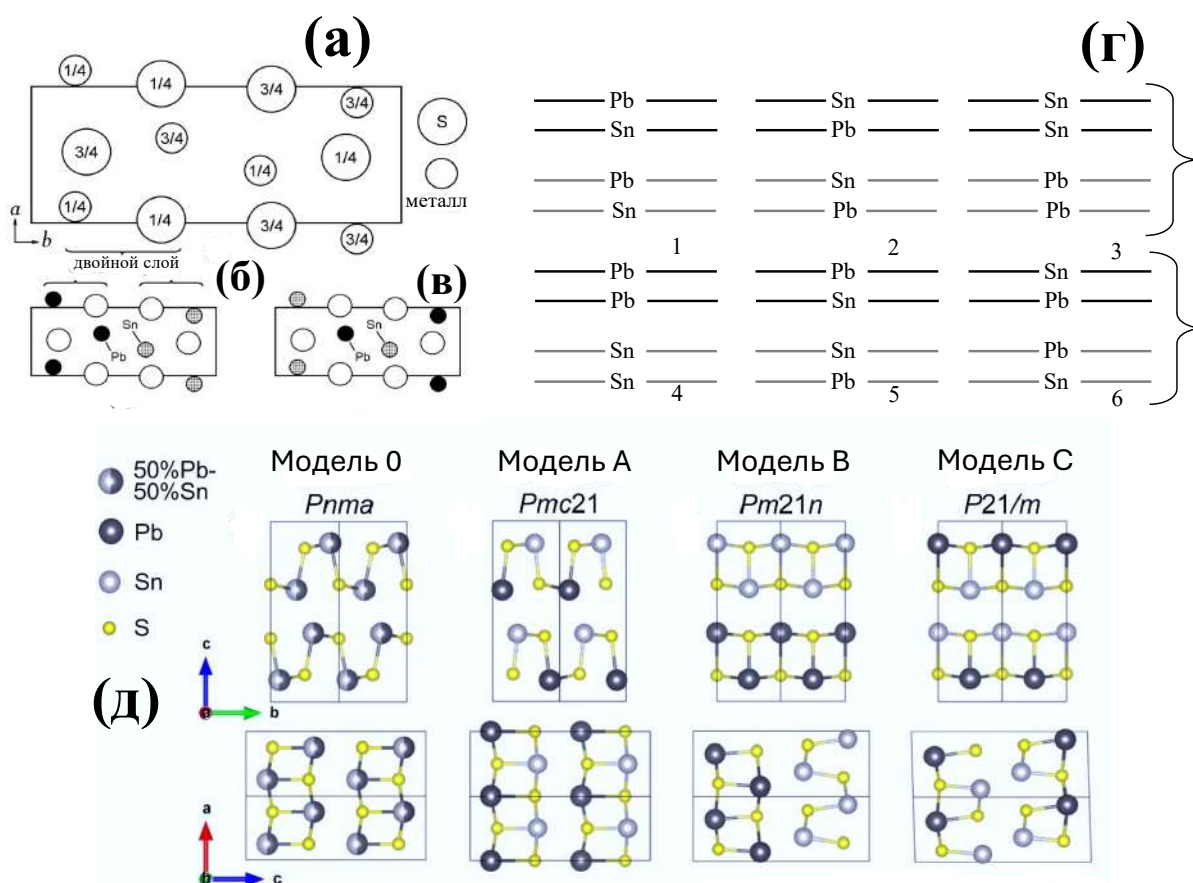


Рисунок 9 – Модельное представление кристаллической решетки Тиллита: (а) вид кристаллической решетки SnS вдоль плоскости ab [46]; (б, в) возможные позиции атомов металла в PbSnS_2 , которые соответствуют сверхструктурам C_{2v}^7 и C_{2v}^2 ; (г) схематически возможные расположения слоев Pb/Sn в структуре PbSnS_2 [43]; (д) основные модели кристаллической решетки PbSnS_2 [11]

Однако, расчеты в рамках DFT показали [11], что наиболее энергетически выгодной конфигурацией заполнения позиций Pb-Sn является модель «А». Таким образом, в

дальнейших исследованиях была создана и использована кристаллическая решетка на основе модели «А» в формате *cif*-файла.

1.3.3 Электронная структура и транспортные свойства

Тиллит представляет собой непрямозонный полупроводник, характеризующийся шириной запрещенной зоны $E_g \approx 1$ эВ [11]. Согласно расчетам, проведенным в рамках теории функционала плотности (DFT), потолок валентной зоны находится в точке Υ с координатами (0.0, 0.5, 0.0) зоны Брюиллюэна. Дно зоны проводимости расположено в точке с координатами (0.35, 0.0, 0.0) вдоль направления Γ -X, как показано на рисунке 10. Расчет эффективной массы плотности состояний для PbSnS_2 в работе [12] дает значение $m_D^* = 0.17 m_e$.

Анализ расчета плотности состояний [13, 47, 48] показывает, что наибольший вклад в валентной зоне вносит р-орбиталь S и р-орбиталь Sn, в то время как в зону проводимости р-орбиталь Sn и р-орбиталь Pb (рисунок 10б). Схематическое представление молекулярных орбиталей для PbSnS_2 показано на рисунке 10в. Часть орбиталей (S_{3p} , Sn_{4d} , Pb_{5d}) в валентной зоне образует разрыхляющие состояния, за счет чего увеличивается общая энергия системы, что приводит к снижению стабильности связи [49]. Как следствие появляется ангармонизм решетки.

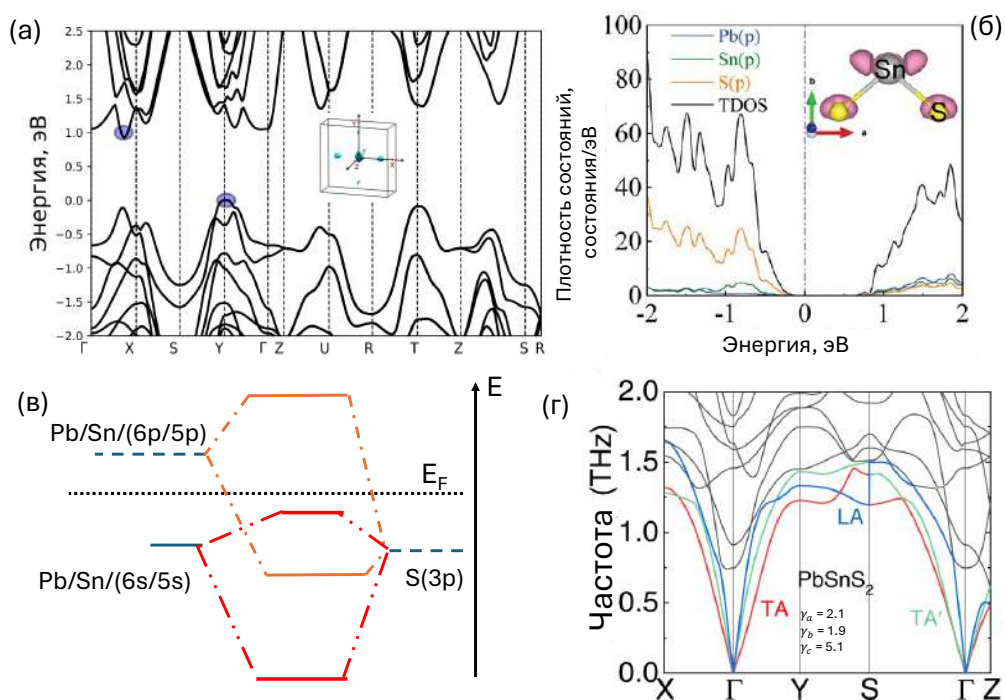


Рисунок 10 – Электронные и решеточные свойства PbSnS_2 : (а) Зонная структура, (б) плотность электронных состояний [13]; (в) схематическое представление молекулярных орбиталей; (г) фононный спектр [11]

В работе [50] была проведена оценка температуры Дебая и постоянной Грюнайзена для PbSnS_2 с помощью первопринципных расчетов и квазигармонического приближения (QHA), значения которых составили $\theta_d = 244$ К и $\gamma_g = 1.8$ соответственно при $T = 300$ К. Уточнение параметра Грюнайзена с учетом анизотропии было проведено в работе [11]. Показано, что вдоль направления с наблюдается существенное увеличение γ_g , что указывает на сильную ангармоничность. Максимальная частота для акустической ветви (рисунок 10в) составляет 0.5 ТГц. Эта совокупность решеточных свойств и приводит к низкой температуре Дебая и групповым скоростям фононов. Как было отмечено в **главе 1**, это обстоятельство позволяет ожидать низкие значения теплопроводности. Экспериментальные значения удельной теплоемкости монокристаллического PbSnS_2 находятся в области $C_p \approx 0.25$ Дж/(г · К) [11] при высоких температур 400 – 800 К.

Ранее было продемонстрировано, что включение PbSnS_2 до 25 % в структуру PbTe приводит к снижению решеточной теплопроводности до 0.56 Вт/м·К при $T = 550$ К, что существенно ниже значения для чистого PbTe . В результате максимальный $zT = 1.1$ получен для образцов состава PbTe-PbSnS_2 (25%) [51, 52]. В 2016 были проведены теоретические расчеты [12] в рамках DFT, используя генерацию специальных квази-случайных структур (SQS) [53] для $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}$. В [12] Были впервые предсказаны теоретические термоэлектрические параметры для соединения PbSnS_2 *n*-типа проводимости, а именно коэффициент Зеебека, удельная электропроводность, электронная теплоемкость и ТЭ добротность в приближении постоянного времени релаксации. Расчеты предсказывают, что это соединение при определенной концентрации носителей зарядов может демонстрировать $zT > 2.5$. На рисунке 11 представлены термоэлектрические характеристики монокристалла на основе Тиллита.

Тиллит является полупроводником с электронным типом проводимости. Это объясняется тем фактом, что кристаллическая решетка PbSnS_2 основана на SnS , где частичная замена Sn^{2+} на Pb^{2+} создает междоузельные дефекты, Sn_i и Pb_i , которые усиливают электронную проводимость, как
$$\frac{Sn^0}{Pb^0} = \frac{Sn_i^{2+}}{Pb_i^{2+}} + 2e^-.$$
 Нелегированный монокристаллический Тиллит обладает крайне низкой электропроводностью и высоким коэффициентом Зеебека. Концентрация носителей заряда в Тиллите $n_H \approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$, по этой причине необходимо существенно повысить уровень n_H . Как результат были оптимизированы ТЭ свойства и показано, что монокристалл PbSnS_2 , легированный Cl *n*-типа, может достигать ТЭ добротности $zT > 1.2$ при $T = 800$ К, что открывает большие перспективы для использования этого материала в ТЭ модулях и генераторах [11]. Легированные составы обладают низкими значениями теплопроводности. Отметим, что

теплопроводность кристалла PbSnS_2 увеличивается в температурном диапазоне 773 – 823 К, это связывают с фазовым переходом от низко-симметричной фазы к высокой симметричной фазе Cmcm [11].

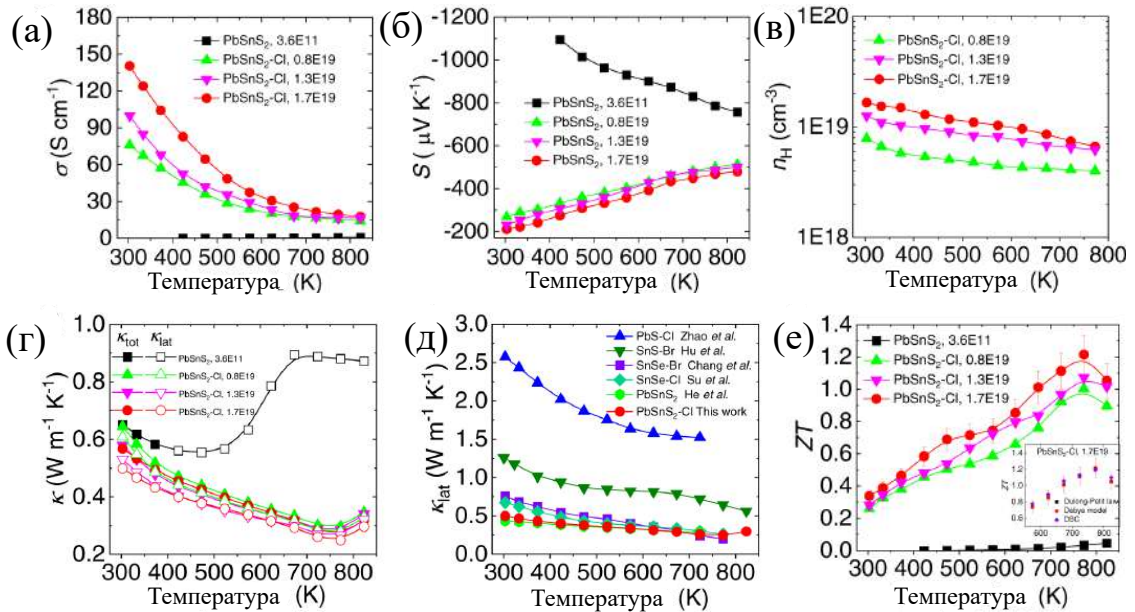


Рисунок 11 – Экспериментальные температурные зависимости термоэлектрических свойств монокристаллического $\text{PbSn}(\text{S},\text{Cl})_2$ n -типа: (а) электропроводность; (б) коэффициент Зеебека; (в) Холловская концентрация носителей заряда; (г) общая теплопроводность; (д) решеточная теплопроводность; (е) безразмерный коэффициент ТЭ добротности, адаптировано из [11]

Так же было показано, что использование $\text{PbSnS}_2(\text{Cl}) + 0.001 \text{ Ni}$ в качестве легирующей примеси увеличивает zT до 0.6 при $T = 300 \text{ K}$ [13] в монокристалле, что обусловлено компенсацией вакансий Pb/Sn . В результате подвижность носителей заряда увеличивается до $312 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ при 300 К. В работе [49] было проведено замещение S на Br и удалось достичь значений решеточной теплопроводности $0.29 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$ при $T = 873 \text{ K}$ для поликристаллического состава $\text{PbSnS}_{1.96}\text{Br}_{0.04}$ n -типа проводимости. Как результат это позволило получить значение ТЭ добротности $zT = 0.82$. Таким образом, активно растущий интерес к данному материалу обусловлен его перспективными ТЭ характеристиками.

1.4 Альтернативные подходы повышения ТЭ преобразования

На ряду с классическими подходами увеличения термоэлектрического преобразования существуют и альтернативные способы, включающие использование спиновых степеней свободы [19]. В последнее время применение магнитных материалов

для ТЭ преобразования вызывает большой интерес как способ достижения высокого коэффициента мощности [54, 55].

Как пример, в работе [56] было исследовано соединение FeRh, где за счет фазового перехода из антиферромагнитного (АФМ) в ферромагнитное (ФМ) состояние, обнаружен гигантский коэффициент Томсона ~ 1000 мкВ/К. Такой повышенный коэффициент мощности можно объяснить существованием магнонов. В отличие от электронов, которые подчиняются фермионным ограничениям, магноны, являясь бозонами, обладают термоЭДС, которая в основном обусловлена их теплоемкостью [57]. Выражение для магнонного вклада термоЭДС, согласно [58], имеет вид:

$$\alpha_m = \frac{2}{3} \cdot \frac{C_m}{n_e \cdot e} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\tau_{э-м}}{\tau_m}}, \quad (13)$$

где C_m – удельная теплоемкость магнонов, Дж/(моль · К);

n_e – общее количество свободных электронов, моль;

τ_m – время релаксации для магнонов, с;

$\tau_{э-м}$ – время релаксации с учетом магнон-электронного взаимодействия, с.

В целом, существуют два основных подхода к использованию магнонов в термоэлектрическом преобразовании энергии: спин-калориметрические эффекты и эффекты, обусловленные взаимодействием электронов и магнонов [59]. Такие эффекты магнонного увлечения наблюдались в различных материалах, от типичных ферромагнетиков, таких как Fe, Co, Ni [60], до слабого коллективизированного ферромагнетика Fe₂VAl [54], и даже для антиферромагнетика MnTe в парамагнитном состоянии [58] (рисунок 126). Это приводит к множеству возможных способов настройки термоЭДС [61]. Дополнительно к влиянию магнонного увлечения как в магнитоупорядоченных, так и в парамагнитных состояниях, применение вклада от спиновой энтропии, основанной на вырождениях спиновых состояний, открывает еще одну возможную стратегию для повышения термоЭДС, наблюдаемую в материалах типа Na_xCo₂O₄ [62] и BiCuSeO [63]. Более того, был продемонстрирован подход суперпарамагнитной инженерии, где встраивание парамагнитных наночастиц Fe/Ni в материал Ba_{0.3}In_{0.3}Co₄Sb₁₂, может существенно повысить ТЭ добротность [64].

Наиболее перспективными среди халькогенидов являются соединения, содержащие магнитно-активные атомы переходных металлов, которые демонстрируют высокие ТЭ

характеристики благодаря дополнительному вкладу от спин-зависимого ТЭ преобразования [65–67]. Халькогенидные соединения такого типа содержат широкий спектр электронных свойств, особенно топологические. Примерами таких соединений являются топологические изоляторы: Bi_2Se_3 [68], SnTe [69] и полуметаллы, такие как ZrTe_5 [70]. Недавно было показано что в топологическом $\text{Bi}_{18}\text{Sb}_{12}$ достигается ТЭ добротность $zT = 1.7$ при $T = 180$ К и $\mu_0 H = 0.7$ Т [71]. Высокие значения ТЭ свойств за счет поперечных эффектов, возникает в топологических изоляторах и при отсутствии внешнего магнитного поля. Использование поперечных эффектов, в частности поперечного эффекта Нернста, как способа повышения ТЭ свойств, также привлекает все большее внимание, за счет обнаруженного аномального эффекта Нернста [72–74].

Перспективным представителем класса халькогенидов можно выделить материал со структурой шпинели CuCrTiS_4 , в котором было обнаружены большие абсолютные значения термоЭДС (при $T = 300$ К $\alpha = -180$ мкВ/К), которая может быть объяснена только в рамках спин-зависимого термоэлектрического преобразования [21]. Халькогенид состава CuCrTiS_4 [21] имеет кубическую решетку $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ [76]. Данный материал обладает температурой перехода в состояние спинового стекла $T_g \approx 8$ К, а также высоким отрицательным магнитосопротивлением $\text{MR} = -90\%$. Состав CuCrTiS_4 можно получить, используя материал CuCr_2S_4 , заменяя при этом позиции хрома на титан. В соединении CuCr_2S_4 атомы Cr ($3d^3$, $(t_{2g})^3$) имеют валентность Cr^{+3} и $S = 3/2$ или Cr^{+4} $3d^2$, $(t_{2g})^2$ и $S = 1$, и он имеет смешанное состояние и температуру Кюри $T_c = 377$ К. Добавление атомов Ti к половине позиций Cr уменьшает двойной ферромагнитный обмен и фиксирует валентность Cr^{+3} в $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{S}^{2-}$ [77]. Сообщалось, что монокристалл CuCrS_2 представляет собой ферромагнетик с легкой осью. Наблюдаемое поведение резонансных полей позволяет предположить, что ось c является трудной осью материала, а плоскость ab содержит легкую ось [78]. Для CuCrTiS_4 показано, что короткодействующее магнитное взаимодействие происходит исключительно через ионы Cr^{+3} и CuCrTiS_4 остается парамагнитным вплоть до низких температур с переходом спинового стекла ниже 8 К. В некоторых магнитных халькопиритах, где все металлы тетраэдрически координированы с анионами серы, магнетизм был использован для объяснения большого значения коэффициента Зеебека и ТЭ-мощности [79, 80]. Более того, для CuCrTiS_4 критически важным представляется исследование вклада спинового беспорядка в процессы рассеяния носителей и фононов, включая анализ анизотропии термоэлектрических коэффициентов вблизи точки замерзания спинового стекла.

Таким образом, полное понимание спинового воздействия на термоэлектрические свойства в магнитных полупроводниках может стать ключом к разработке

термоэлектрических материалов с более высокими коэффициентами мощности, выходящими за рамки ограничений, связанных с фермионами.

1.5 Заключение по обзору литературы и постановка задач исследования

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о значительном прогрессе в области термоэлектрических материалов за последние 20 лет. Этот прогресс обусловлен как развитием экспериментальных методов, так и углублением теоретического понимания физических процессов. В частности, в ряде халькогенидных соединений были достигнуты рекордные значения термоэлектрической добротности $zT > 2$.

Одним из наиболее перспективных материалов в области ТЭ является соединение PbSnS_2 . Этот материал, наряду с другими халькогенидами, демонстрирует высокие ТЭ свойства, что делает его привлекательным для разработки эффективных устройств.

Помимо традиционных методов улучшения термоэлектрических свойств материалов, заключающихся в настройке зонной структуры и микроструктуры, в последнее время появились новые подходы, связанные с использованием спиновых эффектов. Сочетание магнетизма и термоэлектричества открывает новые возможности для разработки перспективных материалов. Такие исследования могут сыграть решающую роль в совершенствовании технологий по сбору и преобразованию тепловой энергии, что будет способствовать повышению эффективности ТЭ устройств. Это может привести к разработке более эффективных ТЭГ и охладителей, что будет иметь значительное влияние на различные отрасли промышленности и повседневной жизни.

Все это обуславливает актуальность настоящей работы, целью которой 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.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные компоненты и методика получения образцов

Исходные материалы, используемые в синтезе и их свойства представлены в таблице 2, принципиальная схема получения объемных образцов представлена на рисунке 12. Экспериментально получить фазу PbSnS_2 можно с помощью классических методов синтеза халькогенидов свинца. Исходные порошки помещаются в кварцевую ампулу с инертной атмосфера. Затем ампула помещается в печь (муфельная, трубчатая). Нагрев ампулы следует осуществлять постепенно, поскольку резкое повышение температуры может привести к образованию интенсивных паров серы, что, в свою очередь, создает риск взрыва колбы. Данная ситуация представляет собой значительную опасность, поэтому строгое соблюдение техник безопасности является необходимым условием при проведении подобных экспериментов. В работе [81] дополнительно применяется перемешивание колбы механическим методом, а также за счет ультразвука. Постепенный нагрев достигается за счет медленного помещения ампулы в трубчатую вертикальную печь, которая предварительно была нагрета. По мере прохождения реакции ампула опускается в печь и нагревается целиком.

Таблица 2 – Свойства исходных компоненты

Материал	Вид	Чистота, %	$T_{пл}$, К
Pb	Слиток	99.99	600
Sn	Слиток	99.99	505
Bi	Слиток	99.99	544
PbCl_2	Порошок	99.9	774
S	Порошок	99.99	386
Cu	Слиток	99.99	1358
Cr	Чешуйки	99.99	2180
Ti	Слиток	99.99	1941

Методика получения образцов заключается в следующем. На первом этапе проводится ампульный жидкофазный синтез соответствующих компонентов. Далее проводится помол порошков термоэлектрических материалов в планетарной шаровой мельнице. После этого выполняется искровое плазменное спекание (ИПС). Это метод используется для спекания порошковых материалов при высоких температурах и давлениях. Процесс включает в себя несколько этапов. Материал помещается в графитовый пресс-форму и подвергается одновременному воздействию высокого давления и

импульсного электрического тока. Это приводит к быстрому нагреву и спеканию материала.

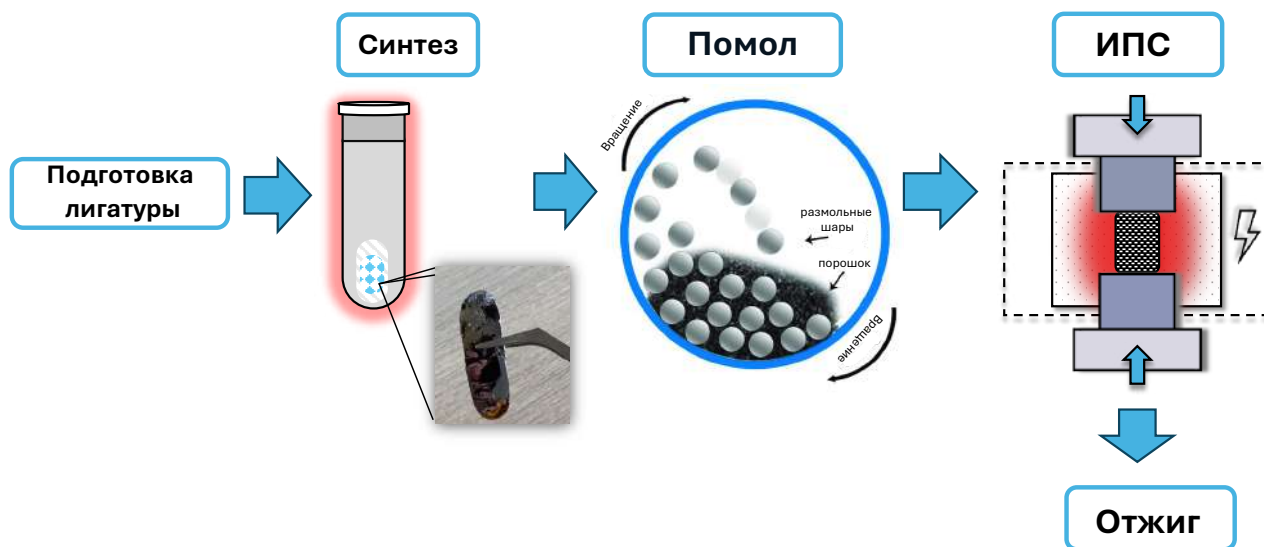


Рисунок 12 – Принципиальная схема получения образцов

Последующий отжиг необходим для релаксации внутренних напряжений, возникших во время процесса спекания, и для оптимизации кристаллической структуры материала. Это может улучшить термоэлектрические свойства материала за счет уменьшения дефектов и увеличения подвижности носителей заряда.

Известно, что PbSnS_2 и SnS растворимы друг в друге, о чем свидетельствует линейное увеличение параметра решетки по фазовому пространству. И наоборот, SnS растворим в PbSnS_2 только на 3 – 4 % [22]. Это ограничивает область замещения Pb на другие элементы. На основе анализа фазовых диаграмм, представленных на рисунке 13а – в, были разработаны и оптимизированы режимы синтеза термоэлектрических материалов. Фазовая диаграмма PbSnS_2 (Рисунок 13а) позволила определить оптимальные условия для синтеза исходного соединения, тройная диаграмма энергий образования (рисунок 13б) была использована для понимания термодинамических аспектов формирования фаз и выбора подходящих условий для синтеза. Двойная диаграмма Pb-Sn-S/Pb-Bi-S-Sn (рисунок 13в) способствовала выбору легирующих компонентов и определению их оптимальных концентраций.

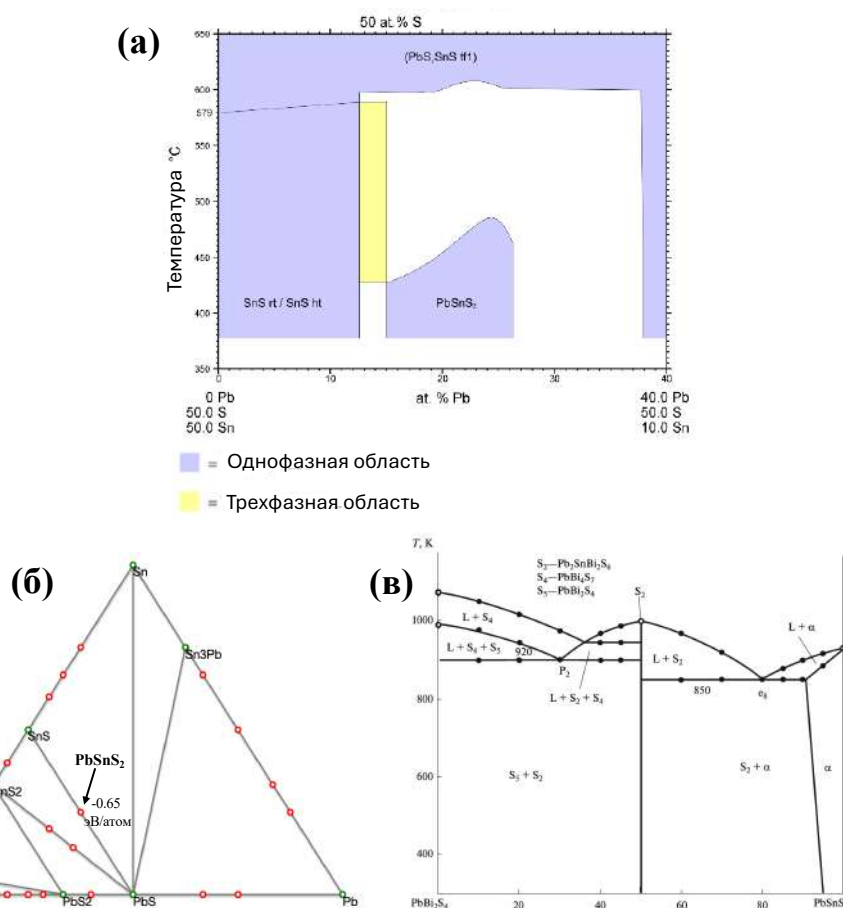


Рисунок 13 – Фазовые диаграммы: (а) PbSnS₂ [82, 83]; (б) тройная диаграмма энергий образования [84, 85]; (в) двойная диаграмма Pb-Sn-S/Pb-Bi-S-Sn [86]

Методика синтеза CuCrTiS₄ включает в себя ряд этапов, которые описаны ниже. В стехиометрическом соотношении взвешиваются Cr₁, Ti₁, S₄ и Cu₁. Навески помещаются в кварцевую ампулу, после чего внутри ампулы создается вакуум. После герметичной запайки ампулы помещаются в муфельную печь для проведения двухступенчатого твердофазного синтеза. Полученный продукт измельчается в агатовой ступке. На последнем этапе проводится ИПС порошков для получения компакта высокой плотности и отжиг для снятия внутренних напряжений.

2.2 Методы контроля фазового и элементного состава

Исследования фазового состава проводилось методом рентгеновской дифракции на приборах: Дифрей-401, излучение Cr-k_α (λ = 2.29106 Å); Дрон-4, излучение Co-k_α (λ = 1.7903 Å) и Tongda TDM-20, излучение Cu-k_α (λ = 1.54187 Å). Анализ фазового состава проводился в программах 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 [87].

Элементный состав и морфология поверхности были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа на приборе Tescan-Vega Oxford Instruments. Подготовка образцов для исследований с использованием микроскопии осуществлялась путем механической закатки в шлиф, после чего проводилась полировка от крупно зернистых до мелкозернистых полотен (Р 800 – Р 2500), в том числе и с применением суспензий с размером частиц 3 и 1 мкм.

2.3 Исследования электрофизических и тепловых свойств

Для расчета параметра ТЭ добротности zT по формуле (5) необходимо провести измерения всех свойств. 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). Схемы измерительных установок представлены на рисунке 14а – б. Физический принцип измерения приборов одинаков, однако главное отличие заключается в способе крепления образцов. В первом случае образец помещается на контакты горизонтально, а во втором случае вертикально.

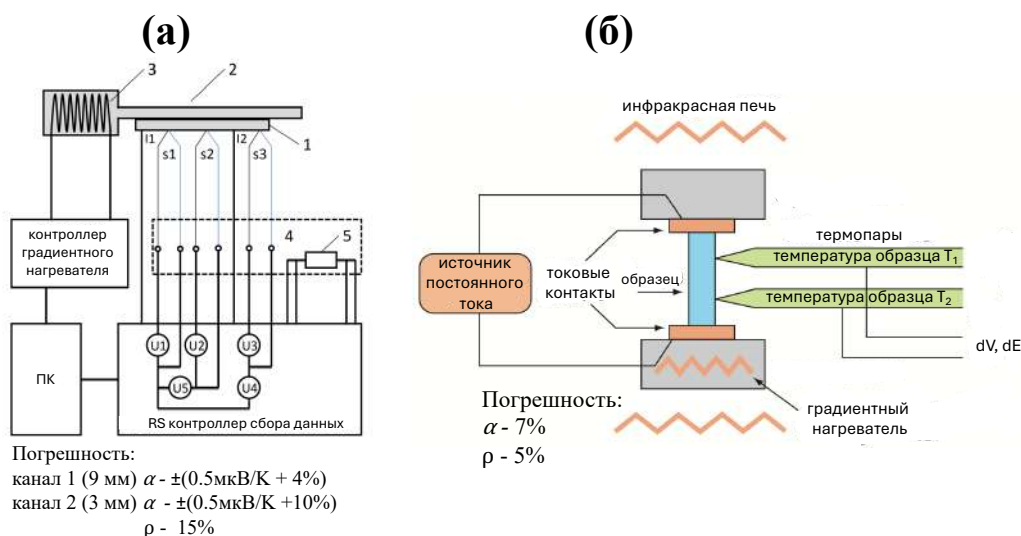


Рисунок 14 – Схемы измерительных установок для исследования электрофизических свойств: (а) ЗЭМ (ООО «КРИОТЭЛ», Россия); (б) ZEM-3 (Ulvac-Япония)

Полный цикл измерений включает в себя три стадии, на первой из которых реализуется процедура расчета абсолютного коэффициента термоЭДС (U_{40} и U_{50} в

отсутствие тока через образец: $I = 0$). Значения коэффициента Зеебека рассчитываются согласно уравнениям (14, 15):

$$\alpha_1 = -\frac{U_{40}}{T_{\alpha 30} - T_{\alpha 10}} + \alpha_{Cu}(T_1), \quad (14)$$

$$\alpha_2 = -\frac{U_{50}}{T_{\alpha 20} - T_{\alpha 10}} + \alpha_{Cu}(T_2), \quad (15)$$

где S_1, S_2 , – коэффициент Зеебека, В/К;

l – расстояние между зондами 3 мм;

$S_{Cu}(T)$ – абсолютная термоэдс меди при температуре T , К;

$T_{s10}, T_{s20}, T_{s30}$ – абсолютные температуры для 1-3 контактов, К.

Соответствующая абсолютная температура термоЭДС меди берется как среднее:

$$T_1 = \frac{T_{\alpha 30} + T_{\alpha 10}}{2}, \quad (16)$$

$$T_2 = \frac{T_{\alpha 20} + T_{\alpha 10}}{2}. \quad (17)$$

Сопротивление материала рассчитывается как:

$$\rho = \frac{U_{51} - U_{52}}{I_1 - I_2} \cdot S \cdot 0.1 / l, \quad (18)$$

где S – площадь поперечного сечения образца, мм²,

I_1 – электрически ток в направлении $I+$;

I_2 – электрический ток в направлении $I-$;

U_{51}, U_{52} – разность потенциалов для прямого и противоположных направлений тока через образец.

Средняя температура для сопротивления рассчитывается как средние по 4 измерениям:

$$T_{\rho} = \frac{(T_{\alpha 21} + T_{\alpha 11} + T_{\alpha 22} + T_{\alpha 12})}{4}. \quad (19)$$

Исследования концентрации носителей заряда и подвижности проводилось с помощью эффекта Холла на лабораторной установке (ООО «КРИОТЭЛ», Россия) при максимальной температуре 415 К. Принципиальная схема метода и фотография измерительной ячейки показаны на рисунке 15а,б. Поперечная ЭДС Холла U_H связана с величиной электрического тока в образце и постоянной Холла $U_x = R \cdot I \cdot B / b$. Так как R_H определяется как угол наклона прямой, то $R_H = R_0 / H$, размерность $[\text{Ом} \cdot \text{см} / \text{Э}] = 10^8 \text{ см}^3/\text{К}$. Таким образом, концентрация носителей заряда и подвижность были рассчитана с помощью уравнений:

$$n_H = \frac{1}{e \cdot R_H}, \quad (20)$$

$$\mu_H = \sigma \cdot R_H, \quad (21)$$

где R_H – коэффициент Холла, $\text{см}^3/\text{Кл}$.

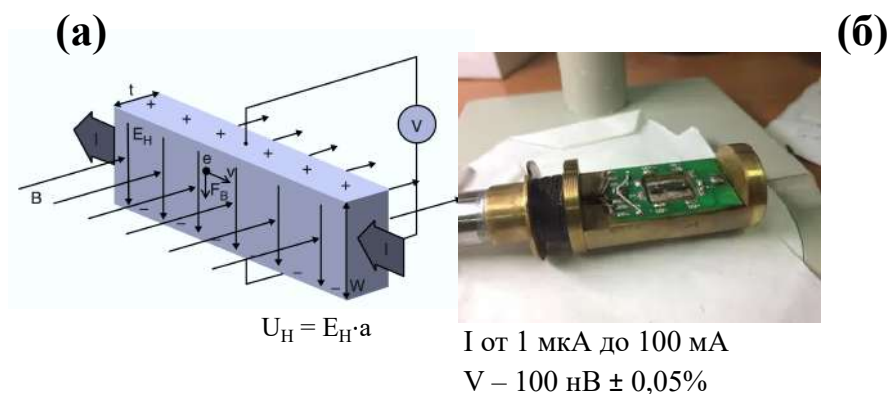


Рисунок 15 – Принципиальная схема измерения концентрации носителей заряда с помощью Эффекта Холла (а) [6] и характеристики прибора (б) (ООО «КРИОТЭЛ», Россия)

Измерения коэффициента Зеебека в продольном и поперечном магнитном поле $\mu_0 H = \pm 9 \text{ Т}$ проводились на установке PPMS-9 (США), в интервале температур 2 – 300 К. Погрешность измерения коэффициента Зеебека составляет 5 %. Схема и фотография вставки для измерения транспортных свойств, представлена на рисунке 16а,б. Соответствующая ориентация образца, позволила провести измерения в продольном и поперечном внешнем магнитном поле.

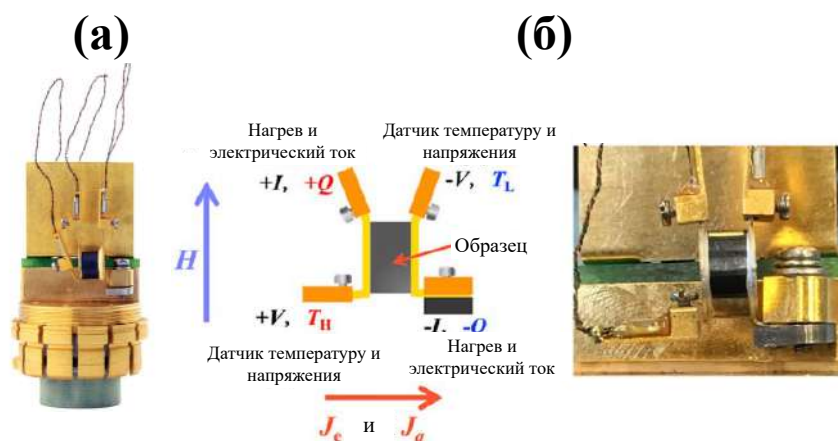


Рисунок 16 – Внешний вид вставки (а, б) для измерения транспортных свойств в PPMS

Измерения температуропроводности и расчет теплопроводности образцов проводился в интервале температур 300 – 500 К методом лазерной вспышки на установке Netzsch LFA 447. Принципиальная схема метода представлена на рисунке 17а, б. Образец цилиндрической формы помещался на предметный столик. Предварительно образец покрывался тонким слоем графита, для лучшего распределения теплоты. лазер с коротким импульсом воздействует на поверхность образца, что приводит к локальному нагреву поверхности. ИК-детектор проводит регистрацию изменения температуры на обратной стороне, временная зависимость которой позволяет рассчитать температуропроводность, используя следующее уравнение:

$$\chi = 0.1388 \cdot \frac{w^2}{t_{50}}, \quad (22)$$

где χ – температуропроводность, $\text{мм}^2/\text{с}$;

w – диаметр образца, мм;

t_{50} – время, необходимое для того, чтобы температура на обратной поверхности достигла половины своего максимума ΔT , с.

Общая теплопроводность материала в методе LFA рассчитывается как:

$$k = \chi \cdot d \cdot C_p, \quad (23)$$

где χ – температуропроводность, $\text{мм}^2/\text{с}$;

d – плотность, $\text{г}/\text{см}^3$;

C_p – удельная теплоемкость, Дж/(г·К).

Из уравнения (23) следует, что для расчета общей теплопроводности материала необходимо знать плотность и удельную теплоемкость. Плотность образцов была измерена методом гидростатического взвешивания. В данном случае проводятся измерения массы образцов на воздухе и при погружении в дистиллированную воду при комнатной температуре. Таким образом, плотность образцов определялась по формуле:

$$d = \frac{m_{\text{воздух}}}{m_{\text{воздух}} - m_{\text{вода}}} \cdot d_0, \quad (24)$$

где $m_{\text{воздух}}$ – масса образца на воздухе, г;

$m_{\text{вода}}$ – масса образца в воде, г;

d_0 – плотность воды при комнатной температуре, г/см³.

Удельную теплоемкость материала можно рассчитать в рамках модели Дебая по формуле (25):

$$C_v = \gamma \cdot T + 9 \cdot n \cdot R \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \cdot \frac{\int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} dx}{M}, \quad (25)$$

где R – универсальная газовая постоянная равная 8,314 Дж/(моль·К);

n_a – количество атомов в элементарной кристаллической решетке, шт.;

M – молярная масса, г/моль;

θ_D – температура Дебая, К;

γ – постоянная Зоммерфельда.

Провести оценку постоянной Зоммерфельде при $T = 0$ К можно в рамках приближения газа свободных электронов по формуле:

$$\gamma = \frac{\pi^2 \cdot k_b^2}{3} \cdot D(E_F), \quad (26)$$

где $D(E_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми, состояния/эВ·ф.е.

Или путем оценки коэффициента из низкотемпературных измерений, как $C_v/T = \gamma + \alpha T^2$. Для полупроводников как правило используют измерения на основе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Однако, в случае отсутствия измерений можно воспользоваться тем фактом, что в высокотемпературном пределе выражение для удельной теплоемкости сводится к закону Дюлонга-Пти:

$$C_p = \frac{3 \cdot R \cdot n}{M}. \quad (27)$$

Дополнительно, было проведено исследование теплопроводности легированных образцов в диапазоне температур от 300 до 750 К методом стационарного потока на лабораторной установке ВУП-4 (ННГУ, Россия). Использовались образцы в виде плоских параллелепипедов толщиной 1 мм и длиной до 10 мм. Также теплопроводность была исследована с помощью метода стационарного теплового потока (ННГУ, Россия) в диапазоне температур 300 – 750 К.

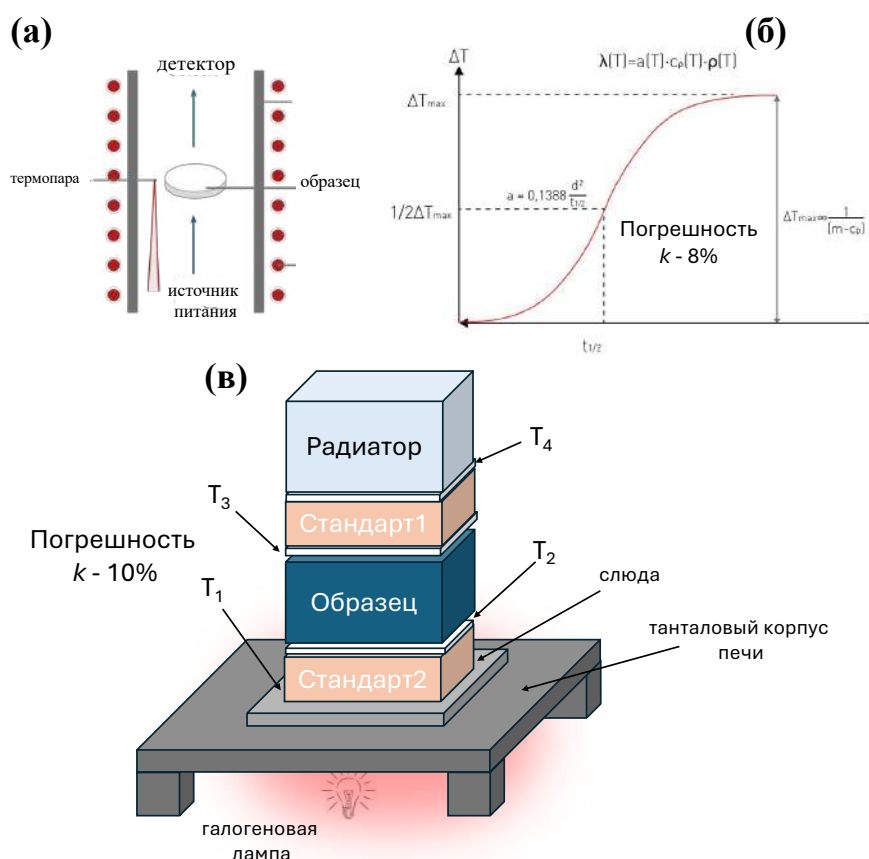


Рисунок 17 – Методы измерения теплопроводности: (а) принципиальная схема измерения теплопроводности методом лазерной вспышки и характерный график (б); (в) схема измерения теплопроводности методом стационарного теплового потока

Для расчета коэффициента теплопроводности исследуемого образца используется решение системы уравнений:

$$\begin{cases} \kappa_1 \cdot \frac{T_2 - T_3}{t_s} = k_{st} \cdot \frac{T_1 - T_2}{t_{st}}, \\ k_2 \cdot \frac{T_2 - T_3}{t_s} = k_{st} \cdot \frac{T_3 - T_4}{t_{st}}, \\ k = \frac{k_1 + k_2}{2}. \end{cases} \quad (28)$$

где t_s – толщина образца, мм;

t_{st} – толщина эталона, мм;

k – общая теплопроводность образца, Вт/(м · К).

Для минимизации ошибок измерения в качестве эталона был использован SiO_2 , обладающий теплопроводностью $k \approx 0.3$ Вт/(м · К). В процессе измерений образец помещается между двумя телами с различными температурами: нагревателем и теплоотводом. Температура этих тел поддерживается постоянной, что позволяет обеспечить установившийся тепловой поток от нагревателя к теплоотводчику. В стационарном состоянии температура в каждой точке образца не изменяется со временем, что упрощает анализ.

2.4 Методика расчетов электронной структуры и термоэлектрических свойств

2.4.1 Краткая теория метода функционала плотности

В рамках квантовой механики известно, что решение уравнение Шредингера (УШ) для многочастичной задачи, где волновая функция включает все координаты электронов и ядер $\psi(r_1, \dots, r_{Ne}, R_1, \dots, R_{Na})$ является невозможным. По мере того, как будут возрастать степени свободы системы сложность вычислительных ресурсов, будет экспоненциально увеличиваться. Это привело к необходимости разработки приближенных методов и, в частности, созданию теории функционала плотности (DFT) [88].

Первым шаг к упрощению задачи стало приближение Борна-Оппенгеймера [89], в котором вводится предположение, что ядра атомов движутся намного медленнее электронов. Это позволяет разделить движение ядер и электронов и сосредоточиться на электронной структуре системы.

Одним из первых приближенных методов для решения задачи многих частиц был метод Хартри – Фока (ХФ). Вариационный подход ХФ, предполагает использование определителя Слэтера, для учета антисимметричности одноэлектронных волновых функций. В этом случае уравнение ХФ имеет вид одночастичного УШ (29), с эффективным потенциалом и одночастичными орбиталями $\phi(r, \sigma)$:

$$\underbrace{\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r, \sigma) \right]}_{\hat{F}} \phi_i(r, \sigma) = \varepsilon_i \phi_i(r, \sigma), \quad (29)$$

где $V_{\text{eff}}(r, \sigma)$ – эффективный потенциал, который учитывает взаимодействие электронов и ионов, а также кулоновское K_{ij} и обменное взаимодействие J_{ij} .

В этом методе предполагается, что волновая функция системы может быть представлена в виде произведения одночастичных волновых функций (орбиталей). Самосогласованность метода определяется тем, что оператор Фока $\hat{F}$ зависит от орбиталей, которые должны итеративно обновляться. Однако этот метод не учитывает корреляционное взаимодействие между электронами и их конфигурации.

В 1927 году Томас и Ферми предложили модель, в которой энергия атома рассчитывалась как функционал электронной плотности (30, 31). Эта модель была одной из первых попыток описать электронную структуру с помощью понятия электронной плотности. Однако, данная модель неспособна адекватно отразить химическую связь. Более того, здесь не учитываются обменное и корреляционное взаимодействия между электронами, что приводит к ряду неточностей.

Выражение для электронной плотности и самосогласованного поля имеет вид:

$$n(r) = \left(\frac{2}{(3\pi^2)^{2/3}} (\bar{\mu} - V(r)) \right)^{3/2}, \quad (30)$$

$$V(r) = V_{\text{ext}}(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|}, \quad (31)$$

где $\bar{\mu}$ – химический потенциал;

$V(r)$ – самосогласованное поле;

$V_{\text{ext}}(r)$ – внешний потенциал.

В 1964 году Хоэнберг и Кон сформулировали теоремы, которые стали основой для развития DFT. Первая теорема утверждает, что энергия основного состояния из УШ является уникальным функционалом электронной плотности $E[n(r)] = E$. Вторая теорема говорит о том, что плотность электронов, минимизирующая энергию общего функционала $E[n_0(r)] = \min E[n(r)]$, является истинной плотностью электронов, соответствующей полному решению УШ [90]. Это позволило свести задачу описания системы многих частиц к одночастичной задаче, где все свойства основного состояния многоэлектронной системы определяются только электронной плотностью.

Основным уравнение в ходе решения задачи методом DFT является уравнение Кона-Шэма (УКШ) (32):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ион}}(r) + V_X[n(r)] + V_{\text{OK}}[n(r)]\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r), \quad (32)$$

где $V_{\text{ион}}$ – внешний ядерный потенциал;

V_X – потенциал Хартри;

$n(r)$ – электронная плотность;

V_{OK} – обменно-корреляционный (ОК) потенциал ($V_o[n(r)] + V_k[n(r)]$).

Обменный член в V_{OK} отвечает за взаимодействие электронов с одинаковыми спинами. Корреляционный член характеризует мгновенные отталкивающие взаимодействия электрона с другими электронами. Можно заметить, что уравнение (32) представляет вид одночастичного УШ и включает внешний ядерный потенциал, потенциал Хартри, ОК потенциал. Таким образом, чтобы использовать DFT для практических расчетов в реальных системах, нужно решить уравнения КШ численно с помощью компьютера.

Недостатком метода теории функционала плотности (DFT) является отсутствие точных выражений для обменно-корреляционных (ОК) потенциалов, что приводит к необходимости использования различных приближений. Среди них выделяются несколько ключевых. Приближение локальной плотности (LDA) – это простое и широко используемое приближение, которое предполагает, что электронная плотность в любой точке системы равна плотности однородного электронного газа с той же плотностью:

$$E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r)), \quad (33)$$

где $\mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}$ – ОК энергия, как и в случае однородного электронного газа;

$n^{\uparrow}(r), n^{\downarrow}(r)$ – электронная плотность со спином вверх и вниз.

LDA приближение достаточно простое и не требует высоких вычислительных ресурсов, однако имеет ограничения в точности. Обобщенное приближение градиента (GGA) – это улучшение LDA, которое учитывает градиент электронной плотности. GGA обеспечивает более точные результаты, особенно для систем с неоднородной плотностью, что делает его более универсальным и точным по сравнению с LDA. Является наиболее популярным и приближением при расчете электронной структуры твердых тел:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] &= \int d^3r n(r) \mathcal{E}_{xc}(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|, \dots) \\ &\equiv \int d^3r n(r) \mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}(n) F_{xc}(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|, \dots), \end{aligned} \quad (34)$$

где F_{xc} – безразмерный коэффициент;

$\mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}$ – обменная энергия неполяризованного газа.

Гибридные функционалы (HSE) – эти функционалы включают часть обменной энергии, рассчитанной по методу Хартри – Фока, что позволяет более точно описывать обменное взаимодействие и корреляцию. HSE функционалы обеспечивают более высокую точность в описании электронной структуры, однако требуют больше вычислительных ресурсов [91]. В этом случае выражение для ОК энергии имеет вид:

$$E_{xc} = \frac{1}{2}(E_x^{\text{HF}} + E_{xc}^{\text{DFA}}). \quad (35)$$

где DFA – обозначает функционал LDA или GGA;

E_x^{HF} – ОК энергия Хартри – Фока.

Для уменьшения вычислительной сложности в DFT используется метод псевдопотенциалов (PP) [88]. Схематическое представление псевдо-волновой функции $\psi_p(r)$ и потенциала V_p , представлена на рисунке 18а. В кристаллических телах химическая связь формируется за счет взаимодействия валентных электронов. Для описания электронов, расположенных близко к ядру и имеющих сильно осциллирующие волновые

функции, требуется представление, которое может точно отражать эти колебания. Одним из подходов является использование набора плоских волн в качестве базисных функций. Однако выбор базиса оказывает существенное влияние на время вычислений. Идеальный базис должен обеспечивать быструю сходимость расчетов, быть достаточно общим и полным для описания сложных электронных состояний.

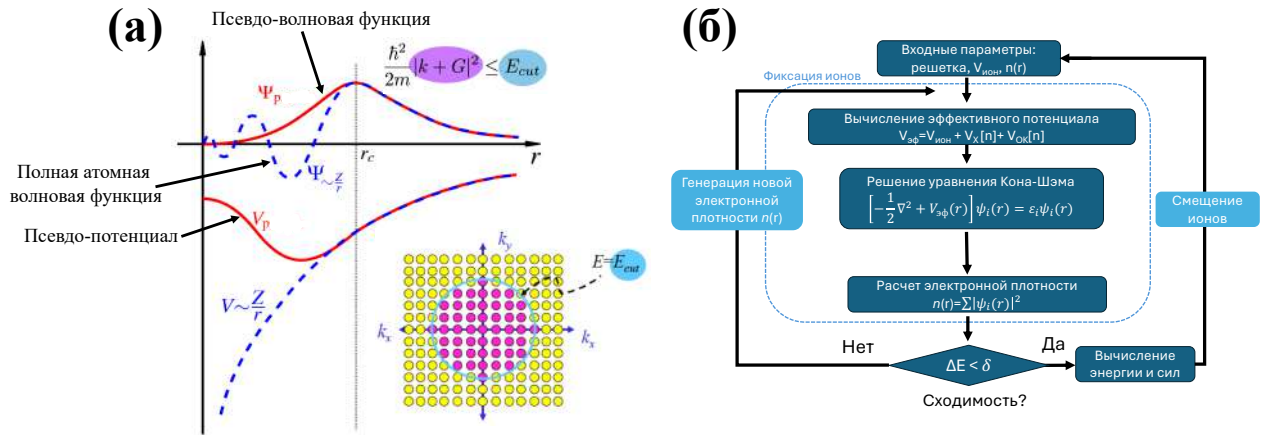


Рисунок 18 – (а) Схематическое представление метода PP; (б) блок-схема цикла самосогласованного расчета (SCF) при ионной релаксации

Использование плоских волн позволяет описывать поведение волновых функций электронов, но этот подход имеет существенный недостаток: из-за сильных осцилляций вблизи ядра требуется огромное количество членов разложения для точного описания волновой функции каждого электрона. Для решения этой проблемы была разработана стратегия разделения электронов на валентные и остовные, а также снижения осцилляций волновой функции валентных электронов вблизи ядра. Это позволяет оптимизировать расчеты и повысить точность описания электронных состояний в кристаллических структурах. Использование данного метода позволяет снизить вычислительную нагрузку, за счет уменьшения размера базисного набора и уменьшения количества электронов. В том числе, учитывать релятивистские эффекты, что является важным для тяжелых элементов.

Блок схема SCF расчета представлена на рисунке 18б. На первом этапе задаются входные параметры структуры (параметры решетки, координаты, расчетные параметры и тд.), а также потенциалы и начальная электронная плотность. На следующем шаге вычисляется эффективный потенциал и решается уравнение Кона-Шэма. Далее путем подмешивания старой электронной плотности вычисляется новая электронная плотность $n(r) = n_{KSH}(r) + \Delta n(r)$. Такая итерация происходит до полного самосогласования, с учетом статистических критериев сходимости по энергии, давлениям и межатомным силам. На

последнем шаге проводится расчет энергии межатомных сил по теореме Хеллмана-Фейнмана:

$$F_I = -\frac{\partial E_0}{\partial R_I} = Z_I \left(\int d^3r n_0(r) \frac{r - R_I}{|r - R_I|^3} - \frac{1}{2} \sum_{K \neq I} Z_K \frac{R_K - R_I}{|R_K - R_I|^3} \right), \quad (36)$$

где R_K, R_I – радиус вектор атомов;

Z_I, Z_K – заряды ядер;

$n_0(r)$ – электронная плотность основного состояния.

Смещение ионов в процессе релаксации происходит до сходимости полных энергий системы. Из уравнения (36) видно, что силы F_I определяются лишь $n_0(r)$, это позволяет достаточно просто проводить их вычисление после SCF расчета. Такие подходы реализованы в ряде современных вычислительных пакетов: Quantum Espresso [92, 93] и VASP [94], которые применялись в ходе выполнения настоящей диссертационной работы.

2.4.2 Методология первопринципных расчетов

Расчет электронной структуры кристаллических материалов включает в себя несколько ключевых этапов. На первом этапе проводится тестирование РР и выбор соответствующих энергий обрезания E_{cut} . Кроме того, определяется оптимальная сетка k -точек в обратном пространстве, которая обеспечивает дискретизацию обратного пространства. Второй этап заключается в полной релаксации системы для нахождения основного состояния кристаллической структуры. Релаксация проводится для оптимизации положения атомов в элементарной ячейке и определения наиболее стабильной конфигурации. Это достигается с помощью методов оптимизации, таких как алгоритм Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS) или методы молекулярной динамики [95–97], которые минимизируют энергию системы. На третьем этапе проводится SCF расчет для получения электронной плотности $n(\vec{r})$ и волновых функций $\psi(\vec{r})$. После получения самосогласованной электронной плотности проводится несамосогласованный расчет (NSCF) с фиксированной электронной плотностью. Этот этап направлен на расчет собственных значений энергии и получение дисперсионных соотношений $E(\vec{k})$, которые описывают зависимость энергии электронов от волнового вектора $\vec{k}$ в обратном пространстве. На заключительном этапе проводится пост-обработки результатов, в ходе

которой анализируются полученные собственные значения энергии. Эти данные используются для построения зонной структуры материала, после чего проводится анализ свойств рассматриваемой структуры.

Первопринципные расчеты для материала с составом $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ были проведены в программе Quantum Espresso в приближении обобщенного градиента (GGA) с обменно-корреляционным функционалом Пердью–Берке–Эрнцерхофа (PBE) [98]. Энергия обрезания волновых функций и зарядов плотности составили 120 и 550 Р соответственно. Учет межслоевых сил Ван-дер-Ваальса проводился с использованием эмпирической поправки dft-d [99]. Количество к-точек Монкхорста–Пака составило $12 \times 12 \times 12$ [100]. Плотность состояний была рассчитана с более плотной сеткой к-точек $20 \times 20 \times 20$ и интегрированием методом тетраэдров [101]. Порог сходимости давления при релаксации составил 10^{-3} кБар. Порог сходимости SCF расчета составил 10^{-10} эВ/атом. В данной работе были использованы оптимизированные сохраняющие норму РР (ONCVP) [102], протестированные и адаптированные из базы данных Pseudo Dojo [103]. Для исследования электронной структуры номинальных составов PbSnS_2 , $\text{Pb}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{SnS}_2$, $\text{Pb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{SnS}_2$, $\text{Pb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{SnS}_2$ был использован метод виртуального кристалла (VCA) [104]. Суть данного метода заключается в интерполяции атома в твердом растворе путем смешивания их РР. Общий РР виртуального атома можно представить в виде:

$$V_{VCA} = (1-x) \cdot V_{AC}(r) + x \cdot V_{BC}(r), \quad (37)$$

где V_{AC} – РР первого атома;

V_{BC} – РР второго атома;

x – параметр смешивания ($0 < x < 1$).

Суммарный внешний РР каждого атома с учетом статистического веса записывается в виде суммы:

$$V_{ext}(r, r') = \sum_I \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}^I \cdot V_p^{\alpha} \cdot (r - R_{I\alpha}, r' - R_{I\alpha}), \quad (38)$$

где V_p^{α} – РР для α -типа атома;

ω_{α}^I – статистический вес для композиции на I позиции.

Потенциалы ONCVP были использованы по причине того, что в QE не реализовано смешивание PAW – PP. Метод виртуального кристалла позволяет использовать небольшие вычислительные ресурсы, при этом данный подход обладает достаточной точностью результатов в области низких концентраций.

На следующем этапе были проведены расчеты элементарной ячейки PbSnS₂ в программе Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP). Эффективная масса и эластичные постоянные были рассчитаны с помощью утилиты VAPSKIT [105]. Электронно-транспортные свойства были рассчитаны с помощью программ BoltztraP2 [106] и Amset [107], путем решения кинетического уравнения Больцмана (BTE). Оценка влияния механизма рассеяния на акустических фононах для PbSnS₂ проводилась путем вычисления деформационного потенциала, с учетом деформации решетки от -0.5 до +0.5 %, согласно:

$$D_{n,k} = \frac{\delta \varepsilon_{n,k}}{\delta S_{\alpha,\beta}}, \quad (39)$$

где $\varepsilon_{n,k}$ – дисперсионное соотношение, эВ;

$S_{\alpha,\beta}$ – однородный тензор напряжений.

Расчет решеточной теплопроводности для PbSnS₂ проводился с помощью программы phono3py [108] методом конечных смещений (рисунок 19а,б), с размерами сверх-ячейки 2x2x1 и 3x3x1. На первом этапе проводится генерация сверх-ячеек заданного размера с учетом смещений ионов, которые можно контролировать. Расчет результирующих сил проводится с использованием первопринципных расчетов, эти данные используются для вычисления силовых констант второго порядка (FC2) и третьего порядка (FC3), которые описывают гармонические и ангармонические взаимодействия между атомами соответственно. Силовые константы используются для расчета решеточной теплопроводности, как:

$$k_{\text{peш}} = \frac{1}{N \cdot V_c} \sum_i C_i \cdot v_i \otimes v_i \cdot \tau_i^{\text{SMRT}}, \quad (40)$$

где V_c – объем элементарной кристаллической решетки, м³;

N – количество элементарных ячеек в объеме, шт.;

τ_i^{SMRT} – время релаксации в приближении одной моды, с;

v_i – групповая скорость фононной моды, м/с;

C_i – удельная теплоемкость одной моды, Дж/моль·К.

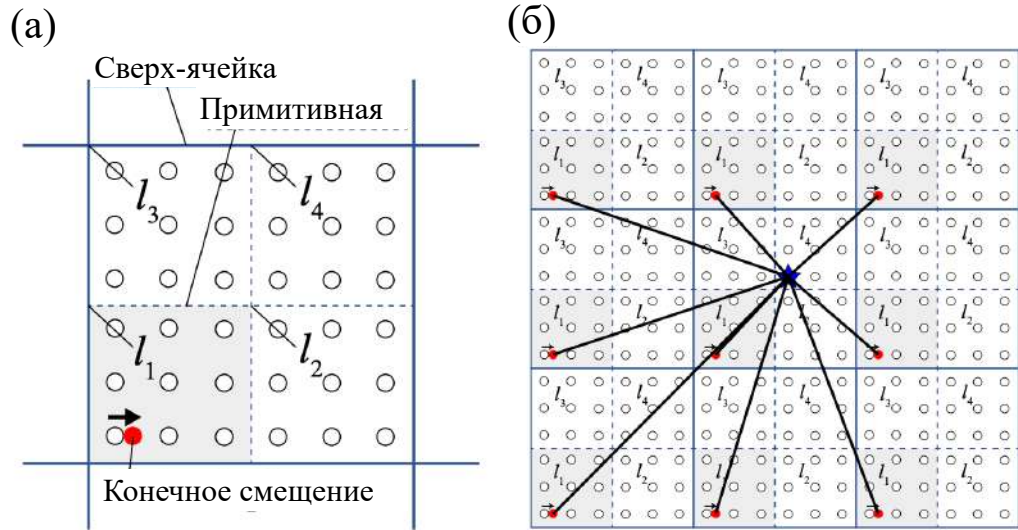


Рисунок 19 – (а) Схематичное представление сверх-ячейки, l_1 - l_4 — индексы узлов решетки в сверх-ячейке; (б) учет периодических граничных условий в сверх-ячейке при расчете сил, с учетом смещения [109]

Удельная теплоемкость определяется как:

$$C_i = \frac{\partial \hbar \omega_i [n_i(T) + \frac{1}{2}]}{\partial T} = k_B \left(\frac{\hbar \cdot \omega_i}{k_B \cdot T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \cdot \omega_i / k_B \cdot T)}{[\exp(\hbar \cdot \omega_i / k_B \cdot T) - 1]^2}, \quad (41)$$

где $n_i(T)$ – функция распределения Бозе-Эйнштейна;

ω_i – частота фононной моды, Гц.

Дополнительно, были проведены исследования влияния на электронную структуру PbSnS₂ при замещении S на Br, P и F в программе Quantum Espresso на базе присоединенных волн (PAW). Здесь был использован метод сверх-ячеек с размерами 2×1×1, 2×2×1 с количеством k-точек 10×12×12, 10×10×12. Энергии обрезания плоских волн и зарядовой плотности составили 90 и 550 Р соответственно. Порог сходимости давления при релаксации составил 10⁻³ кБар. Порог сходимости SCF расчета составил 10⁻¹⁰ эВ/атом.

Расчет состава CuCrTiS₄ был также проведен в рамках DFT с использованием пакета Quantum Espresso. Использовался обменно-корреляционный функционал (PBEsol) [110] совместно с поправкой Хаббарда U в формулировке Дударева [111]. Важно отметить, что

значение параметра Хаббарда U обычно определяется эмпирически, путем его подгонки для воспроизведения экспериментальных значений ширины запрещенной зоны или других свойств. Таким образом, согласно литературе [112] были использованы следующие параметры Хаббарда U [113] $U_{Cr} = 7$ эВ, $U_{Ti} = 4$ эВ, $U_{Cu} = 4$ эВ. Оптимизация геометрии кристаллической ячейки $1 \times 1 \times 2$ (28 атомов) проводилась на основе алгоритма BFGS, с числом k -точек $8 \times 8 \times 8$ сетки Монкхорста–Пака, энергии обрезания плоских волн составила 100 Р, а энергия обрезания зарядовой плотности составила 800 Р. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием размытия Марзари–Вандербильта ($m-v$) [114] $\sigma_{m-v} = 0.01$ Р. Были использованы оптимизированные сохраняющие норму РР. Значение порога выхода из SCF расчета было установлено равным 10^{-10} эВ/атом. Расчет плотности состояний проводился с более плотной сеткой k точек $10 \times 10 \times 10$ с использованием интегрирования методом тетраэдров.

2.4.3 Кинетическое стационарное уравнение Больцмана и транспортные свойства

Стационарное кинетическое уравнение Больцмана в отсутствии внешнего магнитного поля имеет вид:

$$\frac{df}{dt} = 0, \quad (42)$$

$$\frac{df}{dt} = -(\mathbf{v}(\nabla_{\vec{r}} f)) - \frac{1}{\hbar} (F(\nabla_{\vec{k}} f)) + \int_{(V_{\vec{k}})} \omega(\vec{k}, \vec{k}') [f(\vec{r}, \vec{k}', t) - f(\vec{r}, \vec{k}, t)] \frac{dV_{\vec{k}}}{4\pi^3}. \quad (43)$$

Первое слагаемое описывает диффузионный вклад, второе слагаемое описывает дрейфовый вклад и полевой, третье слагаемое описывает механизмы рассеяния и называется интегралом столкновений. Кинетическое уравнение Больцмана является сложно интегрально-дифференцируемым и в общем виде практически не решается. Однако, существуют приближения, которые позволяют получить упрощенные выражения, которые можно решить аналитически либо численно, используя первопринципные расчеты. Одним из таких является приближение постоянного времени релаксации, которое не зависит от энергии и температуры:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{cm} = - \frac{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau(\vec{k})}, \quad (44)$$

где f_0 – равновесная функция распределения;
 f – неравновесная функция распределения;
 τ – время релаксации носителей заряда, с.

Таким образом далее задача разделяется на два совершенно разных пути. В первом случае предлагается рассмотреть классический подход сферически симметричных или цилиндрических зон, которые справедливы для ряда полупроводниковых материалов. В этом случае можно получить аналитические выражения для всех транспортных свойств, используя интегралы Ферми-Дирака [115] (вырожденный предел) или классическую статистику Максвелла-Больцмана (невырожденный предел), зная при этом определенный вид механизмов рассеяния носителей заряда.

Во-втором случае, предлагается в явном виде использовать дисперсионные соотношения и проводить расчет электронного-транспорта с помощью первопринципных методов. Как было сказано в **пункте 2.4.2**, такой подход реализован в программах BoltztraP2 и amset. В рамках этих программ методология расчета электронно-транспортных свойств опирается на представление энергий квазичастиц и их производных для каждой полосы в виде рядов Фурье:

$$\tilde{\varepsilon}_k = \sum_{\Lambda} c_{\Lambda} \sum_{R \in \Lambda} \exp(i \cdot k \cdot R), \quad (45)$$

$$\nabla \tilde{\varepsilon}_k = \Lambda \sum_{\Lambda} c_{\Lambda} \sum_{R \in \Lambda} R \cdot \exp(i \cdot k \cdot R), \quad (46)$$

где Λ – является порядком, представляющими набор симметричных решетчатых векторов,

c_{Λ} – коэффициент Фурье разложения;

k – волновой вектор;

R – вектор трансляции.

BoltzTraP2 был основан на алгоритме Шенкленда, где было показано, что коэффициенты c_{Λ} могут быть получены путем минимизации (47) функции шероховатости (48):

$$\mathfrak{Z} = \frac{1}{2} \sum_{\Lambda} c_{\Lambda} R_{\Lambda} + \sum_k \lambda_k (\varepsilon_k - \tilde{\varepsilon}_k), \quad (47)$$

$$R = \left(\tilde{\varepsilon}_k - \varepsilon_0 + C_1 \nabla^2 \tilde{\varepsilon}_k^2 \right)^2. \quad (48)$$

В данном методе функция распределения транспорта имеет вид:

$$X_T(\varepsilon, T) = \int \sum_b v_{b,k} \otimes v_{b,k} \cdot \tau_{b,k} \cdot \delta(\varepsilon - \varepsilon_{b,k}) \frac{dk}{8\pi^3}, \quad (49)$$

где $\tau_{b,k}$ – время релаксации, с;

$v_{b,k}$ – групповая скорость электронов, м/с;

$\varepsilon_{b,k}$ – энергия зон, эВ;

Обобщенный транспортный коэффициент можно представить в виде:

$$L^{(n)}(\bar{\mu}, T) = e^2 \int X_T(\varepsilon, T) \cdot (\varepsilon - \bar{\mu})^n - \left(\frac{\partial f^{(0)}(\varepsilon, \bar{\mu}, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon. \quad (50)$$

Таким образом, для расчета всех электронно-транспортных свойств, необходимо знать: дисперсионное отношение $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon(\vec{k})$, с помощью которого можно рассчитать групповую скорость электронов $v_{\vec{k}} = v(\vec{k}) = \left| \frac{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \right|$ и проводить дальнейший анализ.

Все кинетические эффекты, в том числе и при наличии внешнего магнитного поля, можно получить, используя феноменологическую теорию Онсагера на основе термодинамики [116]. Используя феноменологические соотношения для плотности тока и теплового потока из формализма Онсагера можно записать:

$$j_e = L^{(0)} \cdot E + \frac{L^{(1)}}{e \cdot T} \cdot (-\nabla T), \quad (51)$$

$$j_Q = \frac{L^{(1)}}{e} \cdot E + \frac{L^{(2)}}{e^2 \cdot T} \cdot (-\nabla T). \quad (52)$$

Рассмотрев две ситуации с нулевым температурным градиентом и нулевым электрическим током, можно получить электропроводность, коэффициент Пельтье, коэффициент Зебека и вклад носителя заряда в электронную теплопроводность. Таким образом, электронно-транспортные свойства в отсутствии внешнего магнитного поля можно компактно записать как:

$$\sigma = L^{(0)}, \quad (53)$$

$$\Pi = \frac{L^{(1)}}{e \cdot L^{(0)}}, \quad (54)$$

$$\alpha = \frac{1}{e \cdot T} \cdot \frac{L^{(1)}}{L^{(0)}}, \quad (55)$$

$$k_e = \frac{1}{e^2 \cdot T} \cdot \left[\frac{(L^{(1)})^2}{L^{(0)}} - L^{(2)} \right], \quad (56)$$

где L^n – кинетический коэффициент Онсагера ($n = 0, 1, 2$).

Основным достоинством BoltzTraP2 является простота расчета групповой скорости от пространственных производных энергий. Однако, трудность в данном случае заключается в корректном расчете и физической интерпретации полученных энергетических, температурных или концентрационных зависимостей транспортных свойств. По этой причине для получения разумных результатов необходимо учитывать механизмы рассеяния носителей заряда в материале [117]. Из литературы известно, что в материал могут вносить вклад в транспортные свойства различные механизмы рассеяния носителей заряда: рассеяния на акустических фононах $\tau_{ак}$, рассеяние на ионизирующей примеси (ИП) $\tau_{ион.пр}$, рассеяние на полярных оптических фононах $\tau_{пол}$ и др. Общее обратное время релаксации по правилу Маттисена [22] складывается из соответствующих вкладов:

$$\sum_i \frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_{общ.}} = \frac{1}{\tau_{ак.ф.}} + \frac{1}{\tau_{ион.пр.}} + \frac{1}{\tau_{пол.}} + \dots \quad (57)$$

Учет механизмов рассеяния при расчете электронно-транспортных свойств реализован в таких программах, как amset [107], perturbo [118] и aicon [119]. В ТЭМ механизмы рассеяния носителей заряда играют ключевую роль в определении электротранспортных свойств. Эти механизмы сильно зависят от микроструктуры материала, типа дефектов и условий измерения.

2.4.4 Кинетические свойства во внешнем магнитном поле

Альтернативным подходом к повышению эффективности ТЭ материалов является использование спиновых степеней свободы. В рамках кинетической теории Больцмана можно исследовать изотропные и анизотропные транспортные свойства материалов в условиях воздействия внешнего магнитного поля – как продольного, так и поперечного. Пионером в изучении термомагнитных эффектов стал академик РАН И.М. Цидильковский, который по рекомендации А.Ф. Иоффе провел масштабные исследования и в 1960 году опубликовал первую монографию по термомагнитным явлениям [120]. В этой работе были систематизированы ключевые теоретические модели и проведены экспериментальные измерения ряда материалов. Последующие исследования развили идеи, представленные в монографии Цидильковского. В работах Кайданова В.И. [121], Б.М. Аскерова [115], П.С. Киреева [22], А.А. Алиева и Э.И. Зульфигарова [122] и других авторов были представлены, как общие, так и частные выражения для термомагнитных продольных и поперечных эффектов.

Ключевым результатом проведенных исследований является установление того факта, что в материалах с изотропной эффективной массой продольные термомагнитные эффекты будут отсутствовать. Кроме того, было показано, что даже в случае анизотропной эффективной массы с диагональным тензором продольные эффекты также не проявляются.

В данном случае можно ограничиться только основными этапами выводов уравнений. Стационарное уравнение Больцмана с учетом внешнего магнитного поля в приближении времени релаксации имеет вид:

$$(\vec{v}_{\vec{k}} \cdot (\nabla_{\vec{r}} f)) + \frac{1}{\hbar} (e \cdot \vec{E} - e \cdot [\vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B}]) \cdot (\nabla_{\vec{k}} f) \approx \frac{[f(\vec{r}, \vec{k}) - f_0(\vec{r}, \vec{k})]}{\tau(\vec{k})}. \quad (58)$$

Как и в случае отсутствия магнитного поля, задача по нахождения неравновесной функции сводится к задаче по поиску транспортной функции. Если компоненты главной диагонали тензора обратной эффективной массы $m_{xx}=m_{yy}=m_{zz}$, то выражение принимает следующий вид:

$$\vec{X}_{iso}(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{\vec{A}(\vec{r}, \vec{k}) + e \cdot \tau(\vec{k}) \cdot \frac{1}{m^*} [\vec{A}(\vec{r}, \vec{k}) \times \vec{B}] + \left(\frac{e \cdot \tau(\vec{k})}{m^*} \right)^2 \cdot ((\vec{A}(\vec{r}, \vec{k}) \cdot \vec{B}) \cdot \vec{B})}{\left\{ 1 + \left(\frac{e \cdot \tau(\vec{k})}{m^*} \right)^2 \cdot (\vec{B} \cdot \vec{B}) \right\}}, \quad (59)$$

$$\vec{A}(\vec{r}, \vec{k}) = \tau(\vec{k}) \cdot \{ e \cdot \vec{E} - \vec{\Lambda}_0(\vec{r}, \vec{k}) \}, \quad (60)$$

$$\vec{\Lambda}_0(\vec{r}, \vec{k}) = (\nabla_{\vec{r}} F) + [\varepsilon(\vec{k}) - F(\vec{r})] \cdot (\nabla_{\vec{r}} \ln(T)). \quad (61)$$

В анизотропном случае коэффициенты переноса – электропроводность, теплопроводность и термоЭДС обладают тензорной природой, в этом случае транспортную функцию можно представить как:

$$\vec{X}_{anis}(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{\vec{A}(\vec{r}, \vec{k}) + e \cdot \tau(\vec{k}) \cdot [((m_{ij}^*)^{-1} \cdot \vec{A}(\vec{r}, \vec{k})) \times \vec{B}] + \left(\frac{e^2 \cdot \tau^2(\vec{k})}{m_{xx} \cdot m_{yy} \cdot m_{zz}} \right) \cdot ((\vec{A}(\vec{r}, \vec{k}) \cdot \vec{B}) \cdot (m_{ij}^*) \cdot \vec{B})}{\left\{ 1 + \left(\frac{e^2 \cdot \tau^2(\vec{k})}{m_{xx} \cdot m_{yy} \cdot m_{zz}} \right) \cdot (\vec{B} \cdot (m_{ij}^*) \cdot \vec{B}) \right\}}, \quad (62)$$

где m_{ij}^* – тензор обратной эффективной массы.

В случае простого параболического закона дисперсии анизотропный тензор обратной эффективной массы можно записать в виде:

$$\tilde{M}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{xx}^{-1} & m_{xy}^{-1} & m_{xz}^{-1} \\ m_{yx}^{-1} & m_{yy}^{-1} & m_{yz}^{-1} \\ m_{zx}^{-1} & m_{zy}^{-1} & m_{zz}^{-1} \end{bmatrix}. \quad (63)$$

Элементы тензора обратной эффективной массы можно привести к главным диагоналям (m_1, m_2, m_3) , в таком случае имеем:

$$(\tilde{M}^{-1})^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \begin{bmatrix} m_1 & 0 & 0 \\ 0 & m_2 & 0 \\ 0 & 0 & m_3 \end{bmatrix}. \quad (64)$$

В [115] были развиты идеи Цидильковского и получены выражения продольного и поперечных термомагнитных эффектов, в случае анизотропного закона дисперсии энергии зон для монокристаллов кремния и германия. При условии, что, $j_z=j_y=0$, $j_x \neq 0$, $H_x=H_y=0$, $H_z \neq 0$ для сопротивления и для термоЭДС $\nabla_y T=0$. Выражения в общем виде для поперечного магнитосопротивления и термоЭДС имеет вид:

$$\left(\frac{\Delta \rho}{\rho_0} \right)_{\perp} = \left(\frac{\mu \cdot H}{c} \right)^2 \cdot (s_n \cdot M_2(\bar{\mu}) - s_n^2 \cdot M_1(\bar{\mu})), \quad (65)$$

$$(\Delta \alpha)_{\perp} = \frac{k_b}{e} \cdot \left(\frac{\mu \cdot H}{c} \right)^2 \cdot (s_n \cdot L_{02}(\bar{\mu}) - s_n^2 \cdot L_{01}^2(\bar{\mu})), \quad (66)$$

где s_n – параметр, который зависит от симметрии кристаллической решетки;

μ – подвижность носителей заряда, Кл²·с/кг;

c – скорость света, м/с;

H – напряженность внешнего магнитного поля, А/м;

M_2 и L_{02} – безразмерная комбинация интегралов Ферми-Дирака.

Выражения в общем виде для продольного магнитосопротивления и термоЭДС имеет вид:

$$\left(\frac{\Delta \rho}{\rho_0} \right)_{\parallel} = \left(\frac{\mu \cdot H}{c} \right)^2 \cdot s_n \cdot M_2(\bar{\mu}), \quad (67)$$

$$(\Delta \alpha)_{\parallel} = \frac{k_b}{e} \cdot \left(\frac{\mu \cdot H}{c} \right)^2 \cdot s_n \cdot L_{02}(\bar{\mu}). \quad (68)$$

На данный момент в открытом доступе отсутствуют программные пакеты, которые позволяли бы комплексно рассчитывать все электронно-транспортные свойства материалов во внешнем магнитном поле. Недавно разработанное программное обеспечение Perturbo [118] позволяет получить зависимость электропроводности только в направлении магнитного поля $B_z = (0, 0, B_z)$. Использование дополнительных инструментов, таких как Wannier-tools [123], позволяет рассчитать полевую зависимость обычного магнитосопротивления в приближении постоянного времени релаксации. Анализ функций Ванье [124, 125] на основе фаз Берри позволяет рассчитать аномальный эффект Нернста и

Холла, что нашло применение при изучении топологических изоляторов и полуметаллов Дирака. Функции Ванье (70) определяются как преобразование Фурье состояний Блоха:

$$\phi_R(r) = \frac{1}{N} \cdot \sum_k e^{-i \cdot k \cdot R} \cdot \psi_k(r), \quad (69)$$

где R – вектор трансляции решетки, м;

N – количество примитивных решеток в объеме кристалла, шт.;

k – вектор обратной решетки, м⁻¹;

$\psi_k(r)$ – функция Блоха.

Функции Ванье применяются для преобразования блоховских состояний в локализованное представление, что позволяет формировать максимально локализованные функции Ванье (MLWF). Данный подход основан на их свойстве образовывать ортонормированный базис в прямом пространстве, что обеспечивает эффективное описание электронной структуры кристаллов в рамках вычислительных методов. В [126] была разработана модель для оценки изотермических эффектов Нернста, Эттингаузена и Холла, используя комбинацию DFT расчетов и функций Ванье. В данной модели коэффициент Нернста линеен в магнитном поле. Подробный вывод приведенных ниже уравнений представлен в работе [127], в том числе и аналитические выражения термомагнитных свойств. Используя приближении времени релаксации и малые поля ($\tau eH/m^* \ll 1$) транспортная функция распределения имеет вид:

$$X_{ij}^H(\varepsilon) = \frac{1}{V \cdot N_k} \cdot \sum_{n,k} v_{i,nk} \cdot \tau_{nk} \left[v_{j,nk} - \Omega \cdot \tau_{nk} v_{j,nk} \right] \cdot \delta(\varepsilon - \varepsilon_k), \quad (70)$$

где V – объем ячейки, м³;

N_k – количество k -точек, шт.;

$v_{i,nk}$ – групповая скорость электронов, м/с;

τ_{nk} – время релаксации, с.

Множитель Ω в обратном пространстве, введенный в (70) имеет вид:

$$\Omega = \frac{e}{\hbar} \cdot v \times H \cdot \nabla_k, \quad (71)$$

$$\Omega \cdot \tau \cdot v_j = e \cdot \tau(\varepsilon) \cdot \zeta_{pqr} \cdot v_p \cdot H_e \left(\frac{1}{m^*} \right)_{rj}, \quad (72)$$

где ζ_{pqr} – антисимметричный символ Леви-Чивиты;

H – напряженность магнитного поля, А/м;

$(1/m^*)_{ij}$ – симметричный тензор обратной эффективной массы.

Изотермический коэффициент Нернста $\alpha_{xx}(H)$ с учетом магнитного поля вдоль оси- z , а также отсутствии плотности тока ($J = 0$) и $\partial_y T = 0$, можно записать:

$$N_T = \alpha_{yx}(H) = \frac{[\sigma(H)]^{-1}}{[B(H)]}. \quad (73)$$

Таким образом, матрицы $\sigma(H)$ и $B(H)$ с учетом модифицированной транспортной функции можно представить как:

$$\sigma_{ij}(H) = e^2 \cdot \int X_{ij}^H(\varepsilon) \cdot \left(-\frac{\partial f(\varepsilon, \bar{\mu}, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon, \quad (74)$$

$$B_{ij}(H) = \frac{e}{T} \cdot \int X_{ij}^H(\varepsilon) \cdot \left(-\frac{\partial f(\varepsilon, \bar{\mu}, T)}{\partial \varepsilon} \right) \cdot (\varepsilon - \bar{\mu}) d\varepsilon, \quad (75)$$

где i, j – индексы в Декартовой системе координат;

f – функция распределения;

$\bar{\mu}$ – химический потенциал.

2.5 Использование подходов машинного обучения

Машинное обучение (МО) – это область искусственного интеллекта, которая включает разработку алгоритмов и моделей, позволяющие компьютерам обучаться на основе данных и делать предсказания. Основная задача МО заключается в выявлении закономерностей в больших объемах данных, что позволяет автоматизировать процессы анализа и оптимизации [128]. В материаловедении МО находит широкое применение [129], так с его помощью исследователи могут предсказывать свойства новых материалов, оптимизировать их состав, структуру и условия синтеза [130].

Было показано, что к 2022 году количество публикаций [131], связанных с применением машинного обучения, вышло на уровень с классическими исследованиями в области термоэлектричества. Можно выделить ряд преимуществ МО в материаловедении: обработка и анализ больших данных, определение трендов и зависимостей, адаптация к изменениям в данных, оптимизация и экономия ресурсов экспериментов. Однако, несмотря на свои достоинства, МО имеет и недостатки: необходимость в больших объемах качественных данных для обучения, сложность интерпретации результатов и риск переобучения моделей [132]. Более того, необходимо подобрать оптимальный алгоритм для предсказания целевой переменной.

В настоящей работе для предсказания свойств были использованы классические алгоритмы и их комбинации: случайный лес (СЛ), простая линейная регрессия (ЛР), градиентный бустинг (ГБ), а также нейронные сети (НС). В первую очередь выбор данных моделей обусловлен тем, что они являются широко используемыми и эффективными методами в задачах регрессии и классификации [128]. Принципиальные схемы алгоритмов машинного обучения представлены на рисунке 20а – в.

Модель линейной регрессии (рисунок 20а) представляет собой метод, в основе которого лежит идея, что между наблюдениями существует линейная связь, и модель стремится определить коэффициенты, которые наилучшим образом описывают эту зависимость. ЛР минимизирует разницу между зависимыми и независимыми наблюдениями, используя метод наименьших квадратов. Модели на основе ЛР достаточны просты как в реализации, так и в интерпретации предсказаний [133].

СЛ – это алгоритм машинного обучения на основе деревьев решений, принципиальная схема которого представлена на рисунке 20б. Из исходного набора данных проводится генерация N -подвыборки, каждая из которых используется для обучения отдельного дерева решений. Узлы деревьев формируются с учетом случайного подмножества признаков, за счет чего уменьшается корреляция между деревьями и снижается переобучение. После чего происходит независимое обучение каждого дерева на своей подвыборке. Итоговое предсказание определяется путем голосования большинства. СЛ требователен к вычислительным ресурсам и чувствителен к зашумленным данным. По этой причине необходимо корректно проводить обработку данных [134].

ГБ также является ансамблевым алгоритмом, который использует деревья решений, как и СЛ. Однако, в данном случае принцип работы заключается в последовательном обучении моделей, где каждая последующая модель исправляет ошибки предыдущей. На первом этапе проводится обучения с помощью простой модели, после чего проводится оценка ошибок между фактическим и предсказанными значениями. Далее создается новая

модель, которая исправляет ошибки предыдущей модели. Это достигается за счет использования функции потерь. Процесс итеративно повторяется, здесь каждая предыдущая модель добавляется к новой, постепенно улучшая общую точность предсказаний (рисунок 20в). Как результат получается общая модель [133, 134].

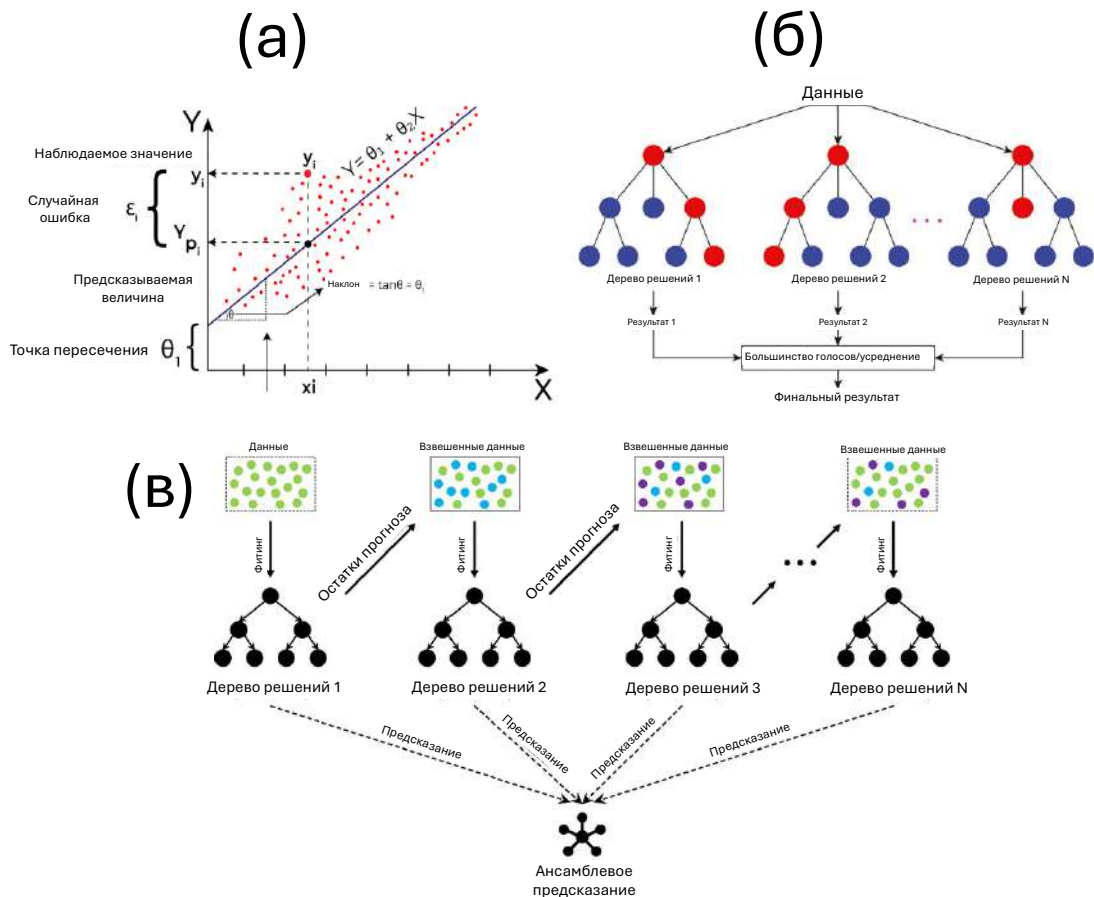


Рисунок 20 – Принципиальные схемы алгоритмов машинного обучения: (а) линейная регрессия; (б) случайный лес; (в) градиентный бустинг

Еще одной интересной моделью машинного обучения, являются нейронные сети (НС), которые были разработаны для выявления нелинейных и сложных закономерностей в данных. Они включают в себя ряд взаимосвязанных узлов или искусственных нейронов, организованных в слои, которые обрабатывают информацию для составления прогнозов или принятия решений. Входные данные проходят через слои НС, при этом каждый нейрон добавляет статистические веса, смещения и функции активации. Прогноз сети сравнивается с фактическим результатом с помощью функции потерь, которая количественно определяет ошибку. Методы оптимизации, такие как градиентный спуск, используются для эффективного обновления весов и смещений, направляя сеть к более точным прогнозам. Процесс повторяется в течение многих итераций, уточняя знания сети, пока она не сможет уверенно делать точные прогнозы [128].

Все описанные алгоритмы могут быть как в задачах с предсказанием величины, так и классификацией. Создание моделей 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.

В данной работе было проведено тестирование моделей на различных метриках качества, таких как среднеквадратичная ошибка (MSE) и коэффициент детерминации R^2 , что позволило выбрать наиболее подходящий алгоритм для решения поставленной задачи.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ СОСТАВОВ $Pb_{(1-x)}Bi_xSnS_2$ И $PbSnS_{(2-x)}M_x$ ($M = Cl, Br, P, F$)

3.1 Синтез образцов с химическим составом $Pb_{(1-x)}Bi_xSnS_2$

Принципиальная схема синтеза образцов с параметрами представлена на рисунке 21. На первой стадии проводится расчет навесок с заданной стехиометрией $Pb_{(1-x)}Bi_xSnS_2$, где $x = 0; 0.015; 0.02; 0.05; 0.1$. После чего компоненты загружаются в кварцевую трубку, которая впоследствии вакуумируется. Синтез ампул проводился в муфельной печи. Нагрев печи осуществлялся до температуры 1123 К со скоростью нагрева в 1 К/мин, выдержкой в 8 часов и последующим охлаждением ампулы в холодную воду.

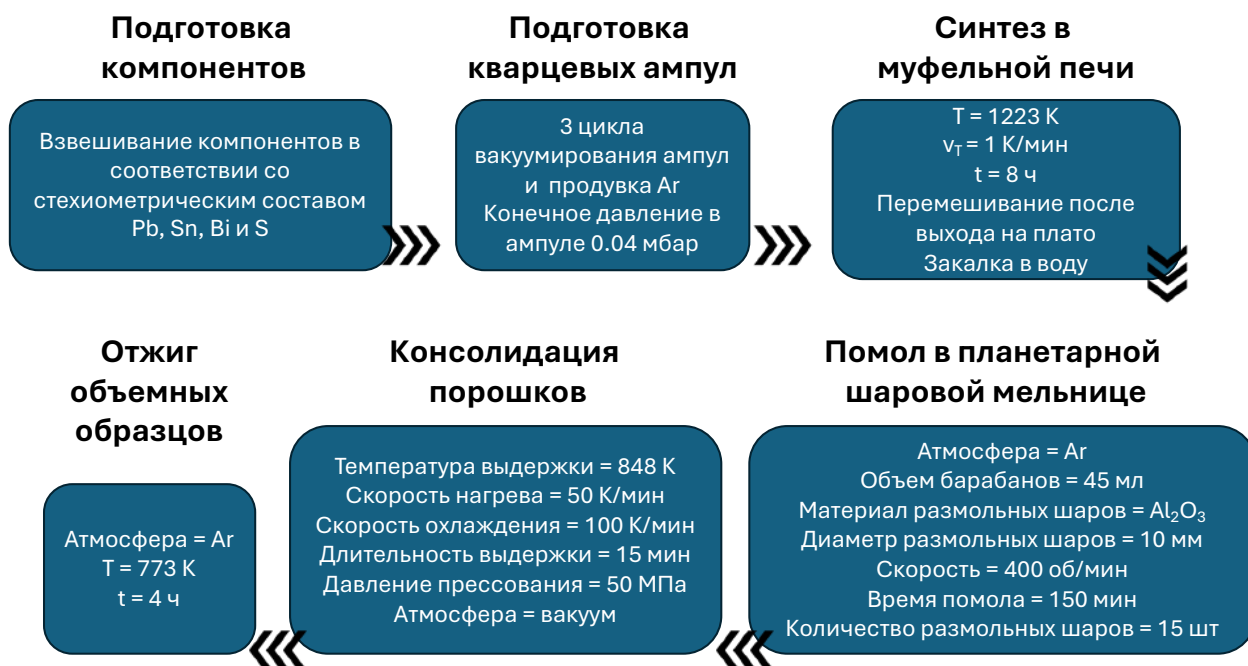


Рисунок 21 – Принципиальная схема и параметры синтеза объемных образцов состава $Pb_{(1-x)}Bi_xSnS_2$

Полученный материал был предварительно измельчен в агатовой ступке, после чего подвергнут обработке в планетарной шаровой мельнице. Для получения образцов с высокой плотностью и минимальным количеством пор применялся метод искрового плазменного спекания (ИПС). Консолидация порошков осуществлялась на оборудовании Spark Plasma Sintering – Labox 650 производства Sinter Land. Порошковая смесь загружалась в графитовую матрицу диаметром 12.7 мм, внутренняя поверхность которой была покрыта графитовой фольгой. Далее матрица помещалась в камеру между графитовыми

электродами, после чего проводился процесс спекания. Для снятия внутренних напряжений и обеспечения гомогенности структуры образцов был выполнен отжиг в трубчатой печи. Отжиг осуществлялся в кварцевой ампуле в атмосфере аргона (0.6 мБар) при температуре 823 К в течение трех часов.

3.2 Исследования структуры. Элементный и фазовый состав $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$

В системе Pb-Sn-S-Bi в фазовом равновесии могут находиться следующие фазы: химическое соединение $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{SnS}_6$, PbBi_4S_7 , $\text{Pb}_{0.5}\text{BiS}_2$, а также PbSnS_2 , обладающей некоторой областью гомогенности в пределах 5 % моль. По этой причине 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 появляется дополнительная вторичная фаза PbSnS_3 . Проведение рентгенофазового анализа (РФА) показало, что все основные брэгговские пики соответствуют фазе PbSnS_2 пространственной группы $\text{Pmc}2_1$, что согласуется с [11] (рисунок 22).

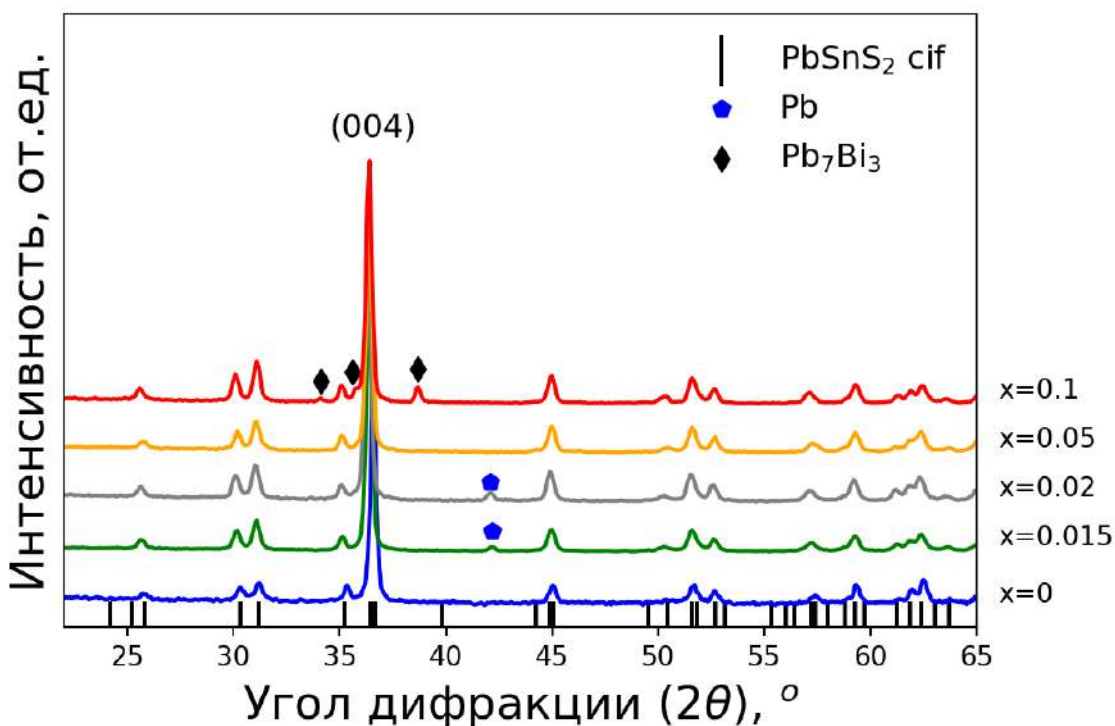


Рисунок 22 – Дифрактограммы образцов $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ при разном уровне легирования Bi, излучение (Co- K_α)

В образце $x = 0.02$ и $x = 0.05$ присутствует незначительное количество вторичной фазы свинца, что может быть связано с неравновесным методом получения порошков и

компактов, за счет чего могут образовываться вакансии по сере [135, 136]. Появление фазы Pb_7Bi_3 в образце, вероятно, связано с ограниченной областью растворимости. 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. Расчетные значения параметров решетки и других микроструктурных свойств представлены в таблице 3. Значение пористости образцов не выходит за рамки 6 % относительно теоретической плотности (6.36 г/см^3). Значения области когерентного рассеяния (ОКР) были оценены на основе формулы Селякова-Шеррера (76) и не превышают 150 нм.

$$D_{\text{ОКР}} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}, \quad (76)$$

где K – постоянная Шеррера;

λ – длина волны рентгеновского излучения, Å;

β – ширина рефлекса на полувысоте, радиан;

θ – угол дифракции, градус.

Слоистая структура данного материала приводит к тому, что материал сохраняет текстуру, в данном случае в процессе съемки дифрактограмм порошков (рисунок 22) можно говорить о преимущественной ориентации вдоль плоскости (004).

Таблица 3 – Структурные свойства образцов: химический состав, параметры решетки, ОКР

Номинальный состав	Актуальный состав	a , Å	b , Å	c , Å	d , г/см ³	d_t , %	ОКР, нм
PbSnS_2	$\text{Pb}_{1.05}\text{Sn}_{1.03}\text{S}_{1.95}$	4.099	4.281	11.423	6.28	98	113
$\text{Pb}_{0.985}\text{Bi}_{0.015}\text{SnS}_2$	$\text{Pb}_{0.989}\text{Bi}_{0.010}\text{Sn}_{1.05}\text{S}_{1.91}$	4.080	4.266	11.402	6.26	98	150
$\text{Pb}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{SnS}_2$	$\text{Pb}_{0.98}\text{Bi}_{0.03}\text{Sn}_{1.03}\text{S}_{1.93}$	4.081	4.268	11.398	6.01	95	114
$\text{Pb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{SnS}_2$	$\text{Pb}_{0.95}\text{Bi}_{0.04}\text{Sn}_{1.04}\text{S}_{1.97}$	4.085	4.257	11.403	6.10	96	108
$\text{Pb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{SnS}_2$	$\text{Pb}_{0.83}\text{Bi}_{0.09}\text{Sn}_{1.03}\text{S}_{1.99}$	4.070	4.269	11.381	6.13	96	147

На рисунке 23а – д представлено уточнение дифрактограмм образцов методом Ритвельда. При уточнении рентгеновских дифрактограмм была применена модифицированная функция Марча (March's Modify Function), а также учтена преимущественная ориентация кристаллических структур. Текстура существенно влияет на интенсивности дифракции в поликристаллических образцах. Эффективность функции Марча зависит от того, насколько хорошо модель представляет фактическую текстуру

образца [137]. Как видно из представленных графиков на рисунке 23, форма рассчитанных дифрактограмм образцов демонстрирует хорошее совпадение с экспериментальными кривыми. Статистический показатель χ^2 для всех дифрактограмм после уточнения не превышал 5. Это указывает на то, что использованные методы и модели позволили достичь разумной точности в описании кристаллической структуры. Стоит отметить, что низкий показатель χ^2 не всегда является гарантией точности, особенно в случае сильной текстуры, когда модель может не полностью отражать сложности реальной текстуры. В таких случаях даже при хорошем совпадении рассчитанных и экспериментальных данных могут оставаться систематические ошибки, связанные с текстурой [138]. Результаты количественного рентгенофазового анализа (РФА) порошков представлены в таблице 4. Видно, что количество вторичной фазы в образцах не превышает 6 вес. %.

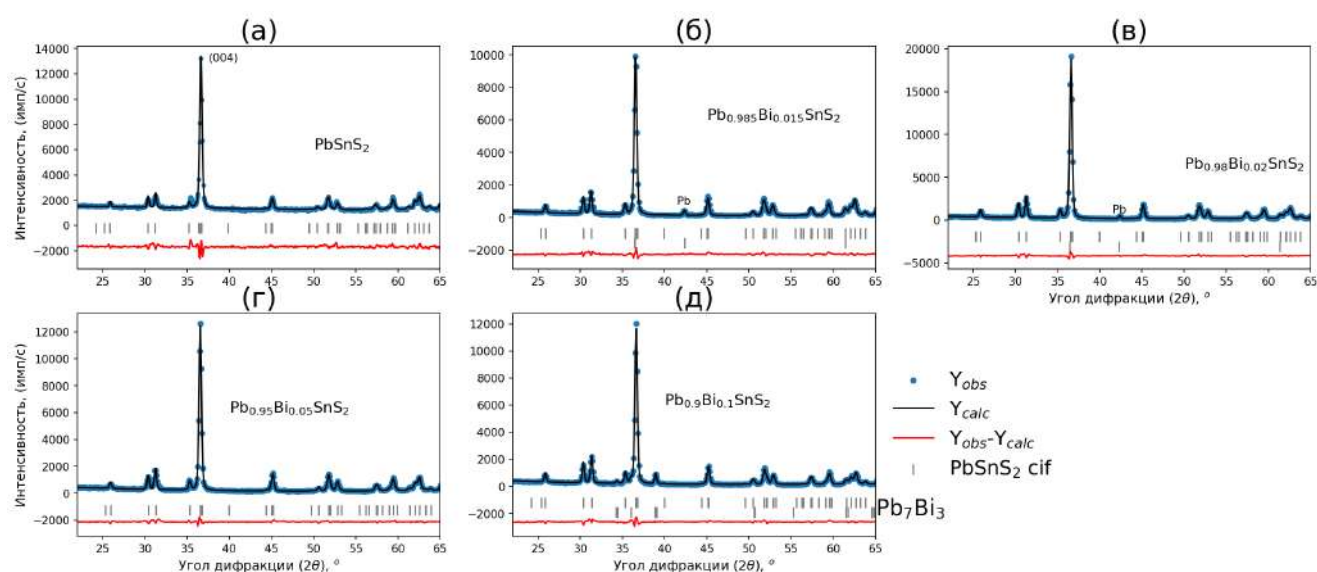


Рисунок 23 – Дифрактограммы порошков $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$, уточнение методом Ритвельда: (а) PbSnS_2 ; (б) $\text{Pb}_{0.985}\text{Bi}_{0.015}\text{SnS}_2$; (в) $\text{Pb}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{SnS}_2$; (г) $\text{Pb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{SnS}_2$; (д) $\text{Pb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{SnS}_2$

Таблица 4 – Фазовый состав порошков на основе данных РФА

Количество фазы, вес. %		
PbSnS_2	Pb	Pb_7Bi_3
100	-	-
95	5	-
97	3	-
100	-	-
94	-	6

Сравнение экспериментальных параметров решетки и расчетных представлено на рисунке 24. Экспериментальные параметры решетки, измеренные при 300 К, часто немного отличаются от рассчитанных DFT значений при 0 К с использованием приближения GGA.

Это связано с неполным рассмотрением эффектов электронной корреляции в ОК функционалах. Расхождение вдоль оси c (рисунок 24в) особенно распространено в материалах с анизотропными связями или слоистыми структурами.

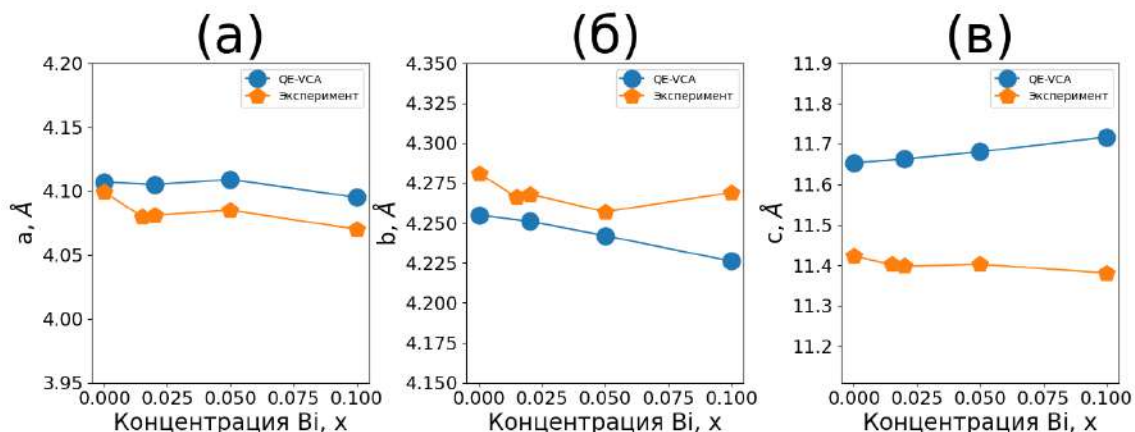


Рисунок 24 – Параметры ячейки $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ (a – в), сравнение экспериментальных данных при $T = 300 \text{ K}$ и DFT при $T = 0 \text{ K}$

В ряде работ было показано, что GGA переоценивает межслоевые расстояния в системах со связями Ван-дер-Ваальса [139, 140]. Во-вторых, не учет физических эффектов: поверхностные дефекты, примеси или остаточное напряжение в синтезированных образцах, тепловое расширение. Как правило, в среднем ошибка параметров решетки из DFT относительно эксперимента должна составлять не более 5 %, и в данном случае с учетом переоценки вдоль оси c , ошибка составляет не более 3 %.

На рисунке 25 представлена микрофотография поверхности образца PbSnS_2 и энерго-дисперсионный. Установлено, что образец PbSnS_2 обладает необходимой стехиометрией, на ряду с морфологией, что согласуется с данными РФА анализа.

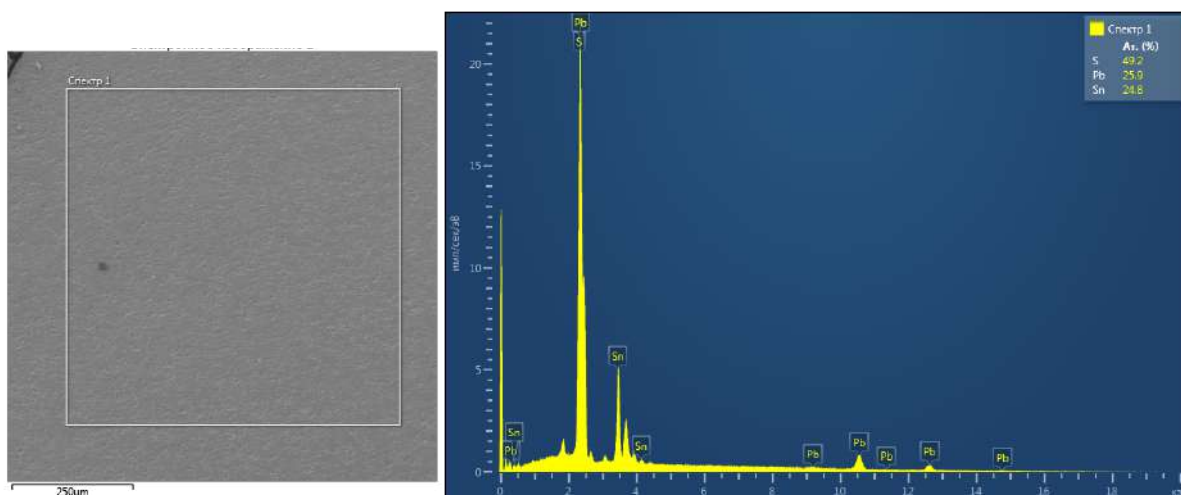


Рисунок 25 – Микрофотография поверхности образца PbSnS_2 и данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

На рисунке 26 представлены микрофотографии поверхности образцов $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ и карты распределения элементов. Основная проблема при проведении элементного анализа в $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ связана с близостью атомных номеров Pb (82) и Bi (83), что приводит к частичному или полному перекрытию их спектральных линий, пики которых расположены в близких диапазонах: $M_{\alpha 1}$ -линия Pb ~ 2.34 эВ и Bi ~ 2.42 эВ. Такое перекрытие усложняет точное разделение сигналов, особенно при низком содержании элементов или наличии матричных эффектов.

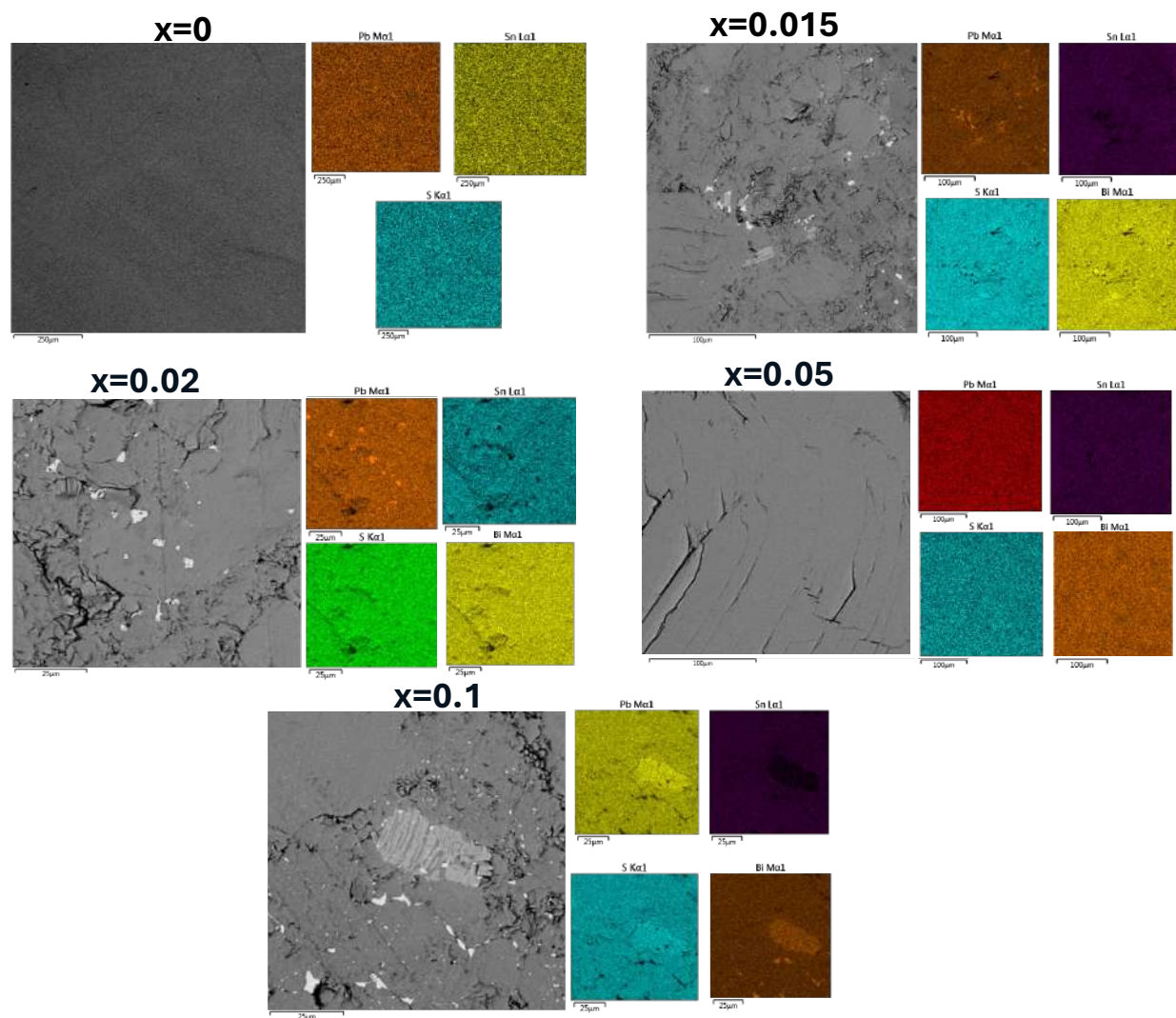


Рисунок 26 – Микрофотографии поверхности образцов $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ и карты распределения элементов

Для образца $x = 0$ и 0.05 поверхность характеризуется гомогенным распределением элементов с отсутствием выраженной фазовой сегрегацией. В образце с концентрацией $x = 0.015$ и 0.02 наряду с основной фазой, присутствуют вторичные включения Pb (до 30 ат. %) с четкими границами, а также наличие пор. Появление свинцовых включений может быть связано с сегрегацией примесей при термообработке или неравновесной

кристаллизацией, а также дефицитом серы в реакционной среде, приводящим к нарушению стехиометрии. По мимо этого, объемные материалы были получены неравновесным методом (ИПС) [135]. В образце с концентрацией $x = 0.1$ наблюдается композитная система $\text{PbSnS}_2 - \text{Pb}_7\text{Bi}_3$, что согласуется с РФА и энергодисперсионным анализом. Как было сказано в пункте 2.1 существует узкая область гомогенности на диаграмме $\text{PbBi}_2\text{S}_4 - \text{PbSnS}_2$, которая и определяет пределы растворимости Bi.

3.3 Электро-и теплофизические свойства $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$

Исследования электрофизических параметров представлено на рисунке 27. 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 27а).

Низкая электропроводность поликристаллического PbSnS_2 обусловлена низкой концентрацией носителей заряда, составляющей $n_h = 1.07 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и холловской подвижностью $\mu_h = 9.55 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $T = 415$ К. В отличие от этого, монокристаллический PbSnS_2 характеризуется значительно более низкой концентрацией носителей заряда, равной примерно $n_h \approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$, другими словами, материал проявляет свойства изолятора. Предполагается, что замена Pb^{2+} на Bi^{3+} будет способствовать повышению электропроводности материала, что подтверждается данными, представленными на рисунке 27б. 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 РФ материала, максимальное значение которого составило 0.35 мВт/(м·К²) при $T = 750$ К для образца $x = 0.05$ (рисунок 27в).

Объяснить озвученные выше результаты измерения электронного транспорта можно в первую очередь на основе анализа Джонкера (рисунок 27г), который заключается в построении кривых в координатах $\alpha - \log(\sigma)$. В ходе проведения построение можно сделать вывод о разной взвешенной подвижности носителей заряда (μ_w) в материале при фиксированной температуре. Этот качественный анализ, позволяет провести оценку свойств, однако он не дает количественного результата.

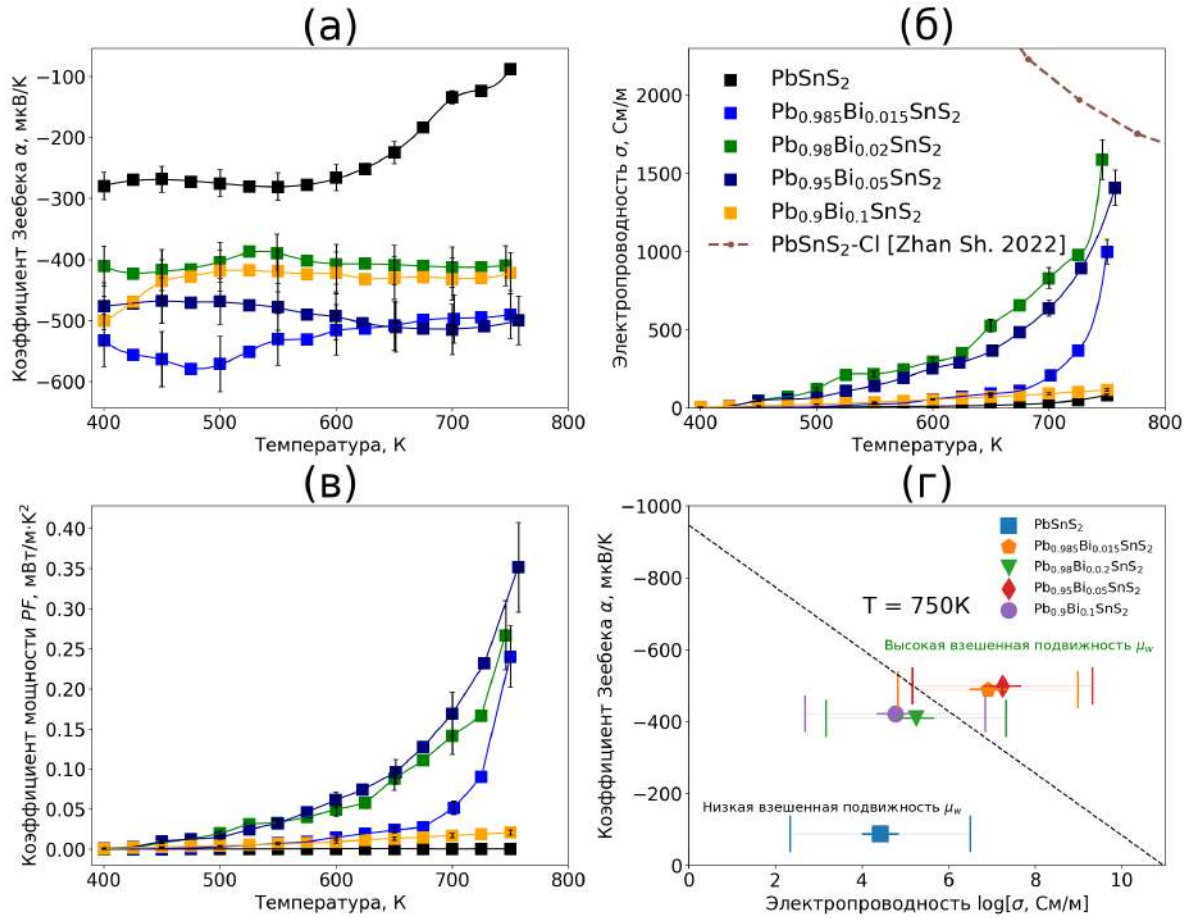


Рисунок 27 – Температурные зависимости электрофизических свойств: (а) Коэффициент Зеебека; (б) Электропроводность; (в) коэффициент мощности; (г) анализ Джонкера, литературные данные адаптированы из [11]

Для численной оценки электронного транспорта, в первом приближении, можно воспользоваться моделью однодолинной параболической зоны (SPB). В рамках модели SPB можно рассчитать электронно-транспортные свойства [141]. Предполагается, что зависимость энергии электрона от импульса может быть аппроксимирована параболической функцией вблизи зоны $E(k) \approx E_0 + (\hbar^2 \cdot k^2)/(2 \cdot m^*)$, используя при этом приближение $\tau = \tau_0 \cdot E^r$, где r – фактор рассеяния: $r = -0.5$ для акустических фононов, $r = 0.5$ полярные оптические фононы, $r = 3/2$ ионизирующая примесь, $r = 0$ рассеяние примесей с нейтральным зарядом. В ходе численных расчетов используется интеграл Ферми, который имеет вид:

$$F_j(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^j dx}{1 + \exp(x - \eta)}, \quad (77)$$

где $\eta = \frac{E_c - E_F}{k_B T}$ – приведенный химический потенциал для n -типа;

E_c – дно зоны проводимости, эВ;

E_F – уровень Ферми, эВ.

Для случая электронной проводимости можно выделить следующие случаи: при $-\infty < \eta < -1$ невырожденная область, при $-1 < \eta < 5$ переходная область, $5 < \eta < +\infty$ вырожденная область. Зная (77), можно рассчитать коэффициент Зеебека:

$$\alpha_{SPB}(\eta) = \frac{k_B}{e} \cdot \left[\frac{\frac{5}{2} + r}{\frac{3}{2} + r} \cdot \frac{F_{\frac{3}{2}+r}(\eta)}{F_{\frac{1}{2}+r}(\eta)} - \eta \right]. \quad (78)$$

В уравнении (79) неизвестной переменной является приведенный химический потенциал. Используя уравнение (78) и (79), можно рассчитать приведенный химический потенциал образцов на основе экспериментальных данных. Расчетные температурные значения приведенного химического потенциала для исследуемых образцов, учитывающие вклад рассеяния на акустических фононах, варьируются в диапазоне от -5 до 3. Это позволяет сделать вывод о том, что образцы не являются полностью вырожденными.

Для оценки электронного вклада в теплопроводность используется закон Видемана-Франца и в случае SPB модели, можно записать уравнение в виде (79). Также, существует и другое выражение (80), предложенное в работе [126], учитывающая не параболичность, однако применение его ограничено областью вырождения:

$$L(\eta) = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \cdot \left[\frac{\left(r + \frac{7}{2} \right) \cdot F_{r+\frac{5}{2}}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2} \right) \cdot F_{r+\frac{1}{2}}(\eta)} - \left(\frac{\left(r + \frac{5}{2} \right) \cdot F_{r+\frac{3}{2}}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2} \right) \cdot F_{r+\frac{1}{2}}(\eta)} \right)^2 \right], \quad (79)$$

$$L(T) = 1.5 + e^{\frac{|\alpha(T)|}{116}}. \quad (80)$$

Холл фактор в приближении SPB выражается как:

$$r_{H(SP)} = \frac{\frac{3}{2} \cdot F_{r+1}(\eta) \cdot F_r(\eta)}{2 \cdot F_{r+\frac{1}{2}}^2(\eta)}. \quad (81)$$

Расчетные данные по SPB модели для числа Лоренца с учетом различных механизмов рассеяния, представлены на рисунке 28а – г. Видно, что температурные зависимости не

являются вырожденными, для случая рассеяния на акустических фононах (АФ) (рисунок 28а) и нейтральной примеси (НП) (рисунок 25в), что согласуется с ранее озвученными тезисами. Похожий характер демонстрируют кривые, рассчитанные на основе (80), которые представлены на рисунке 28г. Учет рассеяния на ионизирующей примеси (ИП) (рисунок 28б) показывает сильно вырожденный характер, что противоречит экспериментальным данным. Характер температурной кривой $L(T)$ для $x = 0$ отличается от легированных составов, в обоих случаях при температуре выше 650 К наблюдаются изменения, это также наблюдается и на зависимости Холл фактора (рисунок 29а). Такое поведение может быть объяснено вкладом электрон-электронного и электрон-фононного рассеяния, а также биполярным вкладом, что и приводит к таким отклонениям [144].

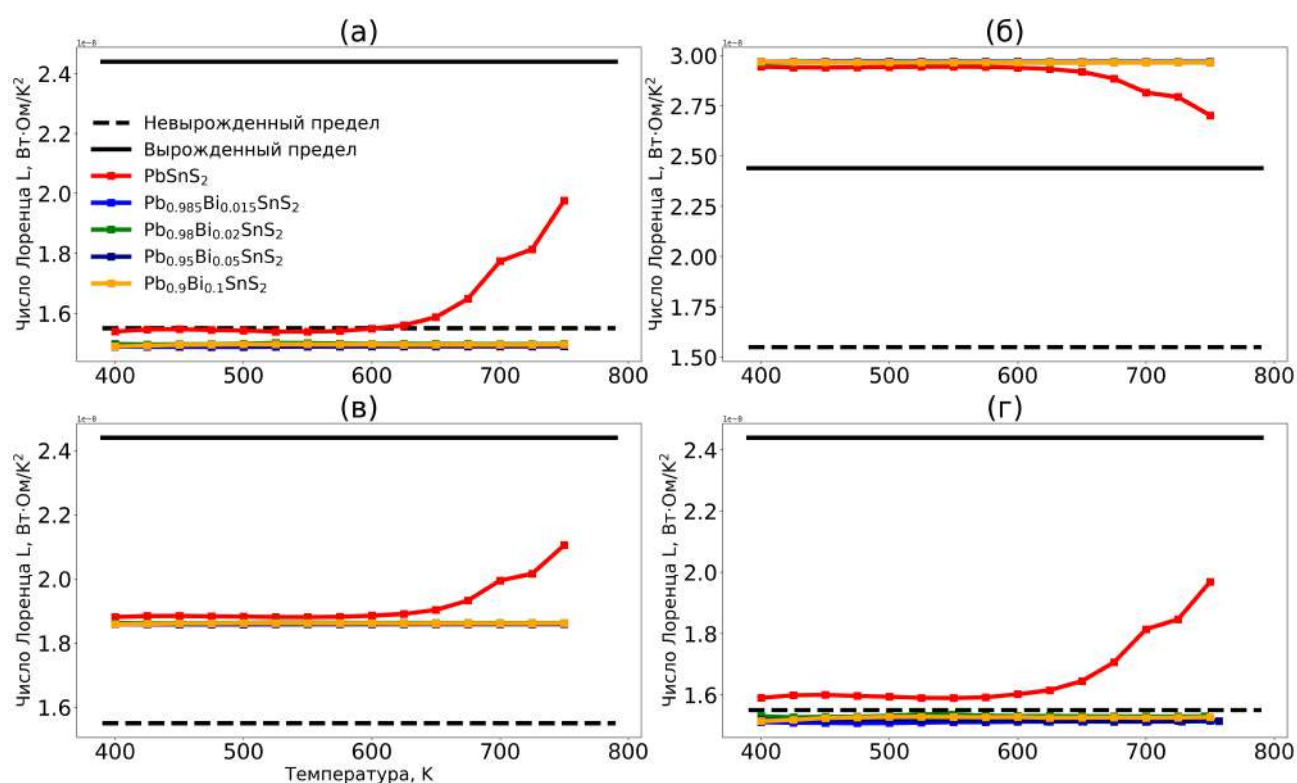


Рисунок 28 – Расчетные данные по SPB модели для числа Лоренца с учетом рассеяния на акустических фононах $r = -0.5$ (а), на ионизирующей примеси $r = 1.5$ (б) и рассеяние на нейтральной примеси $r = 0$ (в); (г) Число Лоренца, рассчитанное по формуле (80)

Использование выражения (81) позволяет рассчитать концентрацию носителей заряда, провести оценку эффективной массы плотности состояний (m_D^*) и рассчитать взвешенную и дрейфовую подвижность (μ_d) носителей заряда. Экспериментальные исследования эффекта Холла проводились исключительно для состава $x = 0$. Как было сказано ранее, исходный образец демонстрировал крайне низкие значения n_H и подвижность μ_H , а также повышенное контактное сопротивление при $T = 300$ К. При измерении легированных образцов наблюдался слабый сигнал, что не позволило корректно

провести обработку данных. В работе [145] было показано, что образцы с низкими значениями μ_H и n_H не обладают достаточным уровнем сигнала для их качественного измерения, что приводит к повышенному шуму во время измерения. Указанные методические сложности обусловили выбор температурного диапазона измерений электронного транспорта, который начинался с 400 К. Невозможность применения классического холловского метода для оценки концентрации носителей потребовала использования альтернативного подхода для объяснения свойств. Известно, что взвешенная подвижность связана с собственной подвижностью (μ_0) через выражение $\mu_w = \mu_0 \cdot \left(\frac{m_D^*}{m_e}\right)^{3/2}$, где $m_D^* = N_V^{2/3} \cdot m_b^*$, где N_V – количество эквивалентных экстремумов в валентной зоне или проводимости. Холловская подвижность, в свою очередь связана, как $\mu_H = \mu_0 \cdot \frac{F_{-0.5}}{2F_0}$. Это взаимосвязь позволяет сделать ряд выводов об электронном транспорте образцов. Таким образом, можно сконцентрировать дальнейшие рассуждения, воспользовавшись полу-эмпирической формулой (82) для взвешенной подвижности [146]:

$$\mu_w = \frac{3 \cdot h^3 \cdot \sigma}{8 \cdot \pi \cdot e \cdot (2 \cdot m_e \cdot k_B \cdot T)^{3/2}} \cdot \left(\frac{\exp\left[\frac{|\alpha|}{k_B/e} - 2\right]}{1 + \exp\left[-5 \cdot \frac{|\alpha|}{k_B/e} - 1\right]} + \frac{\frac{3}{\pi^2} \cdot \frac{|\alpha|}{k_B/e}}{1 + \exp\left[5 \cdot \frac{|\alpha|}{k_B/e} - 1\right]} \right), \quad (82)$$

где h – Постоянная Планка, $6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

σ – экспериментальная величина электропроводности, См/см;

α – экспериментальный коэффициент Зеебека, мкВ/К;

T – экспериментальная температура, К;

n_H – экспериментальная Холловская концентрация носителей заряда, см⁻³.

Расчеты температурной зависимости взвешенной подвижности представлены на рисунке 29б. Образцы с концентраций $x = 0; 0.1$ демонстрируют практически линейную зависимость $\approx 10^{-2}$ см²/(В·с), в то время как остальные образцы демонстрируют существенный рост. Стоит отметить, что для монокристаллических образцов PbSnS_(2-x)Cl_x [11] наблюдается уменьшение μ_w с ростом температуры, где $\mu_w \sim T^{-3/2}$. Это говорит о доминирующем вкладе рассеяния на АФ. Однако, в данном случае зависимость поликристаллических образцов, вероятно, включает несколько вкладов механизмов рассеяния.

Оценка электронной составляющей теплопроводности материалов (рисунок 29в) показывает низкие значения вплоть до 750 К, поэтому можно заключить что электронный вклад в общую теплопроводность невелик $k_e \approx 0.015$ Вт/(м·К) и общая теплопроводность в основном определяется решеточным вкладом.

Расчет термической энергии активации проводился в координатах $\ln(\sigma) - 10000/T$, используя соотношение $E_{\text{акт}} = -k_b \cdot \tan(\varphi)$, где $\tan(\varphi)$ – коэффициент наклон прямой. Из рисунка 29г видно, что энергия активации уменьшается с 0.53 эВ до 0.22 эВ. То есть электроном становится легче преодолеть потенциальный барьер – это и объясняет рост электропроводности образцов. Хотя состав с концентрацией $x = 0.1$ имеет наименьшую энергию активации, он обладает высоким сопротивлением. Это связано с тем, что в образце присутствует вторичная фаза, которая является центром рассеяния носителей заряда. Низкоэнергетические электроны могут либо захватываться дефектами и вторичными фазами, либо аннигилировать [147].

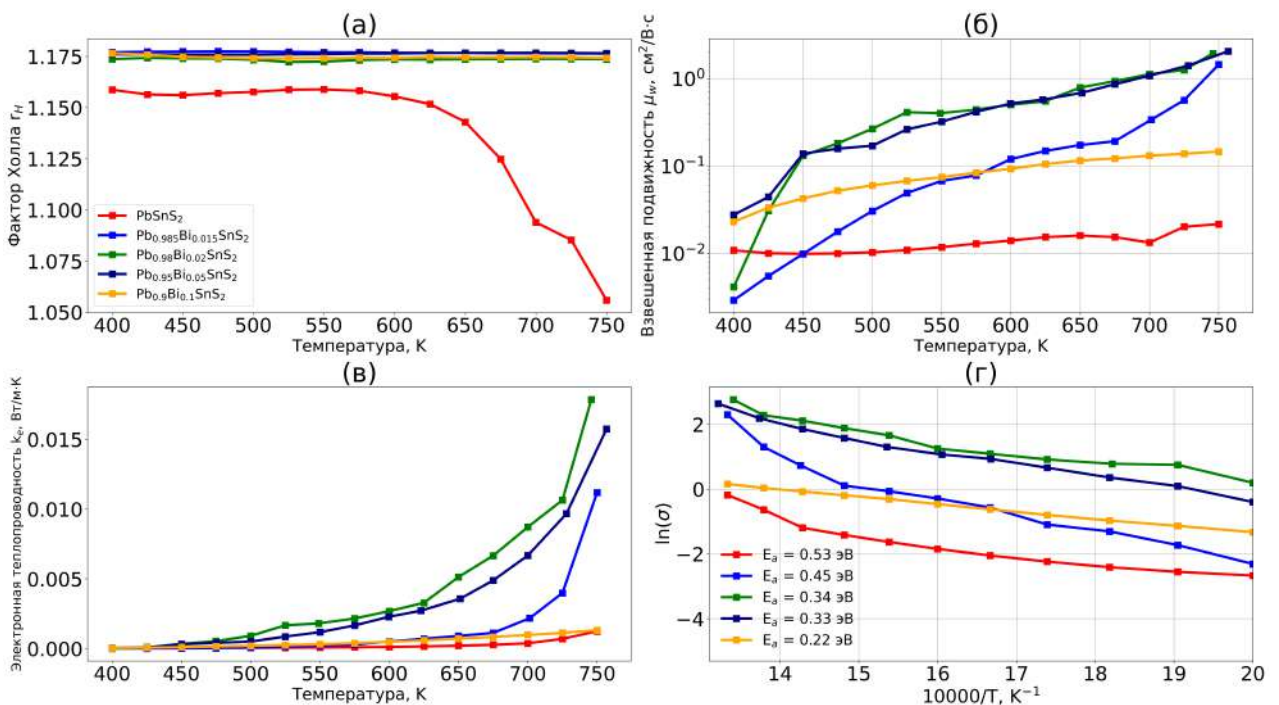


Рисунок 29 – Фактор Холла (а), взвешенная подвижность (б), электронная теплопроводность (в), проводимость в координатах $\ln(\sigma) - 10000/T$ (г)

Ограниченность SPB модели не позволяет адекватно описать сложные процессы электронного транспорта, что требует применения более комплексных теоретических подходов. По этой причине были проведены первопринципные расчеты электронной структуры $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ в приближении виртуального кристалла и получена оценка механизмов рассеяния для исходного состава PbSnS_2 .

Расчеты электронной структуры (рисунок 30а – з) показывают, что материал является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 1$ эВ, что согласуется с [11], [12], [47], [148]. По разным оценкам ширина запрещенной зоны варьируется в диапазоне $\sim 0.9 - 1.12$ эВ.

Наличие Pb и Bi в материале подразумевает учет спин-орбитального взаимодействия (SOC). Однако, расчеты показывают, что использование полностью релятивистских потенциалов приводит к сильной недооценке ширины запрещенной зоны даже в случае нелегированного состава $E_g \approx 0.4$ эВ. Проблема решается путем использования HSE функционалов, которые более требовательны к вычислительным ресурсам. По этим причинам, моделирование ограничилось использованием скалярных релятивистских потенциалов.

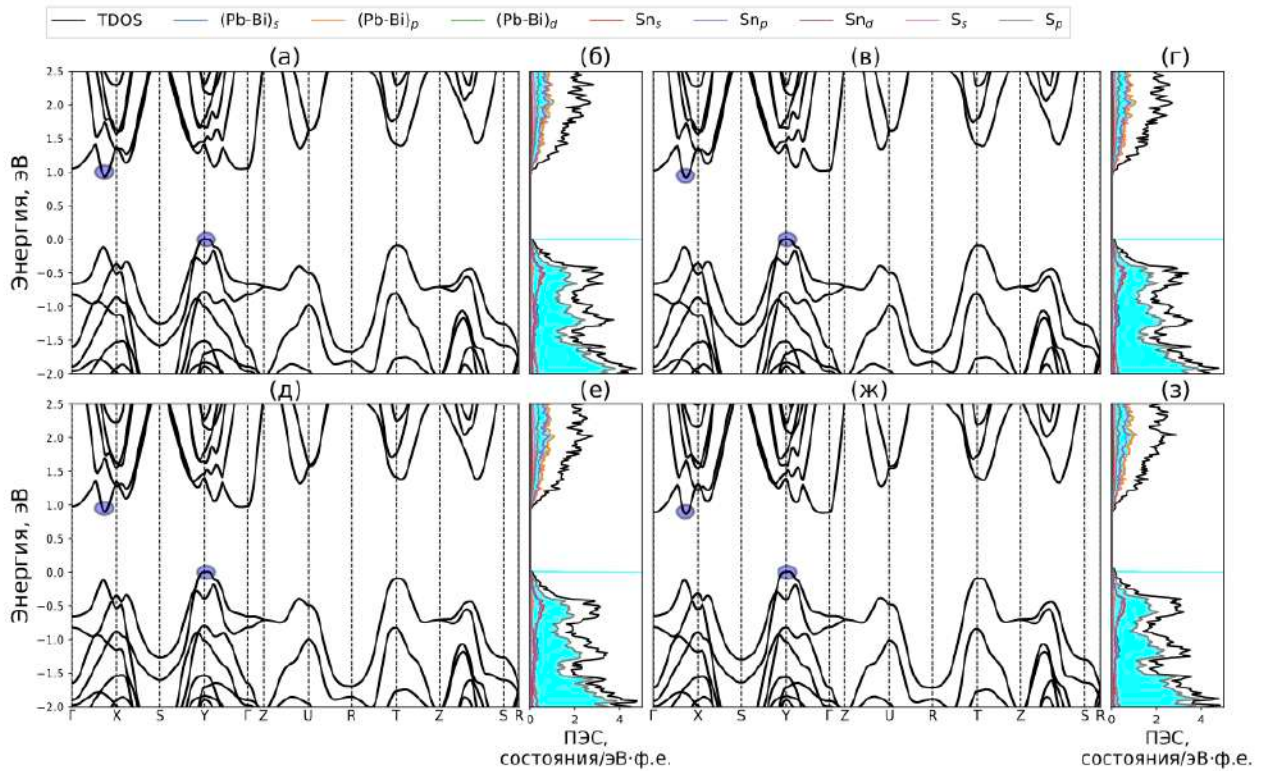


Рисунок 30 – Электронная структура и плотность состояний: PbSnS_2 (а, б); $\text{Pb}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{SnS}_2$ (в, г); $\text{Pb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{SnS}_2$ (д, е); $\text{Pb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{SnS}_2$ (ж, з), уровень Ферми нормирован на 0 эВ (потолок валентной зоны)

Оценка эффективной массы электронов проводилась в приближении параболической зоны, в этом случае уравнение имеет вид:

$$m_b^* = \frac{\hbar^2}{m_e} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}, \quad (83)$$

где m_e – масса электрона, $9.1093 \cdot 10^{-31}$ кг;
 $\hbar$ – постоянная Планка, $1.054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Установлено, что замещение Pb на Bi в диапазоне концентраций $x = 0.02; 0.05; 0.1$ уменьшает ширину запрещенной зоны с увеличением степени замещения (рисунок 31а), а эффективная масса увеличивается (рисунок 31б).

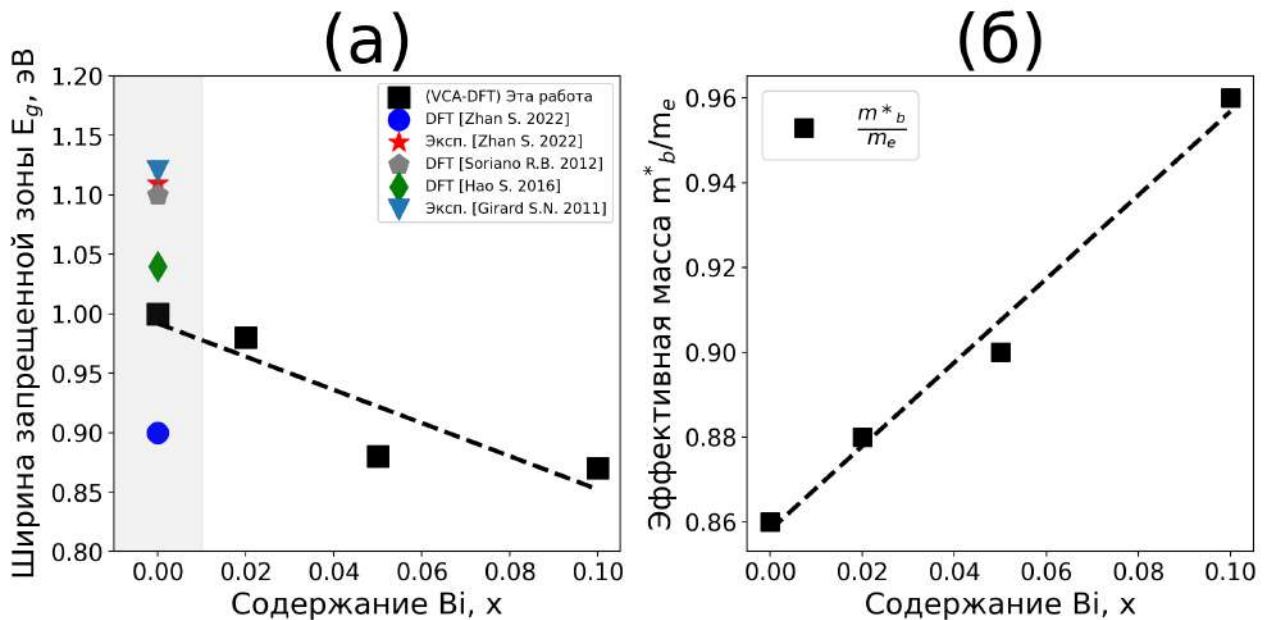


Рисунок 31 – Зависимость ширины запрещенной зоны E_g (а) и эффективной массы электронов в направлении $\Gamma \rightarrow \text{CBM}$ (0.35; 0.0; 0.0) (б), литературные данные адаптированы из [11, 12, 47, 148]

Использование подхода виртуального кристалла ограничивает разделение вклада орбиталей между Pb-Bi, поэтому в данной случае приводится усреднение, поскольку их атомные орбитали имеют схожие энергетические характеристики и пространственное распределение. Вклад в валентной области вблизи уровня Ферми в основном состоит из p-орбиталей S и s/p-орбиталей Sn (рисунок 32). Эти орбитали формируют связывающие состояния в валентной зоне, определяя химическую связь между атомами Sn и S. Связывающие состояния стабилизируют кристаллическую решетку и приводят к уменьшению ширины запрещенной зоны за счет сильной гибридизации. Зона проводимости при этом состоит в основном из p-орбиталей (Pb-Bi) и Sn. Большое 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. Несмотря на то, что уравнение (84) является грубой

оценкой величины m_b^* , можно качественно сделать выводы. Одновременно, увеличение эффективной массы m_b^* носителей заряда 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.

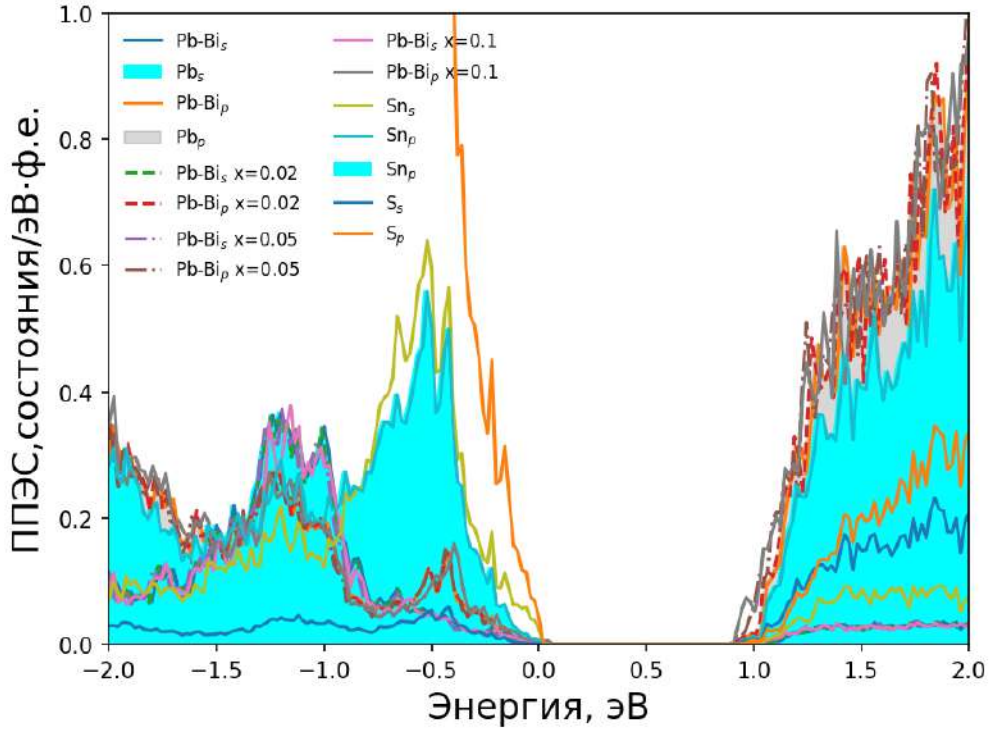


Рисунок 32 – Проекция плотности электронных состояний для орбиталей атомов: PbSnS_2 ; $\text{Pb}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{SnS}_2$; $\text{Pb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{SnS}_2$; $\text{Pb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{SnS}_2$, уровень Ферми нормирован на 0 эВ (потолок валентной зоны)

Оценка влияния механизмов рассеяния на электронный транспорт в PbSnS_2 проводилась в программе amset, с учетом рассеяния на АФ, ИП и полярных оптических фононах (ПОФ). Рассеяние на АФ фактически связывает энергию электрона с локальными деформациями кристаллической решетки. Рассеяние на ИП моделируется согласно теории Брукса Херинга [149]. ПОФ описываются как взаимодействие с дипольными колебаниями решетки. В качестве величин температуры и концентрации носителей заряда были использованы экспериментально измеренные значения, $n_H \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при $T = 415 \text{ К}$. Эффективная частота оптических фононов составила $\omega_{op} = 4.18 \text{ ТГц}$. Значения оптической ϵ_∞ и статической ϵ_s диэлектрических постоянных составили:

$$\varepsilon_{\infty} = \begin{pmatrix} 18.1 & 0 & 0 \\ 0 & 16.3 & 0 \\ 0 & 0 & 14.7 \end{pmatrix}, \quad (84)$$

$$\varepsilon_s = \begin{pmatrix} 17.5 & 0 & 0 \\ 0 & 15.5 & 0 \\ 0 & 0 & 14 \end{pmatrix}. \quad (85)$$

Результаты расчетов времени релаксации как функции $\tau(E, T)$ представлены на рисунке 33а – г. Проведенные расчеты релаксационных процессов носителей заряда в PbSnS_2 выявили характерное среднее время релаксации $\tau \approx 10^{-14}$ с. Сравнение рассчитанной подвижности μ с экспериментальной взвешенной подвижностью μ_w выявило качественное совпадение функциональных зависимостей, с учетом рассеяния на ИП.

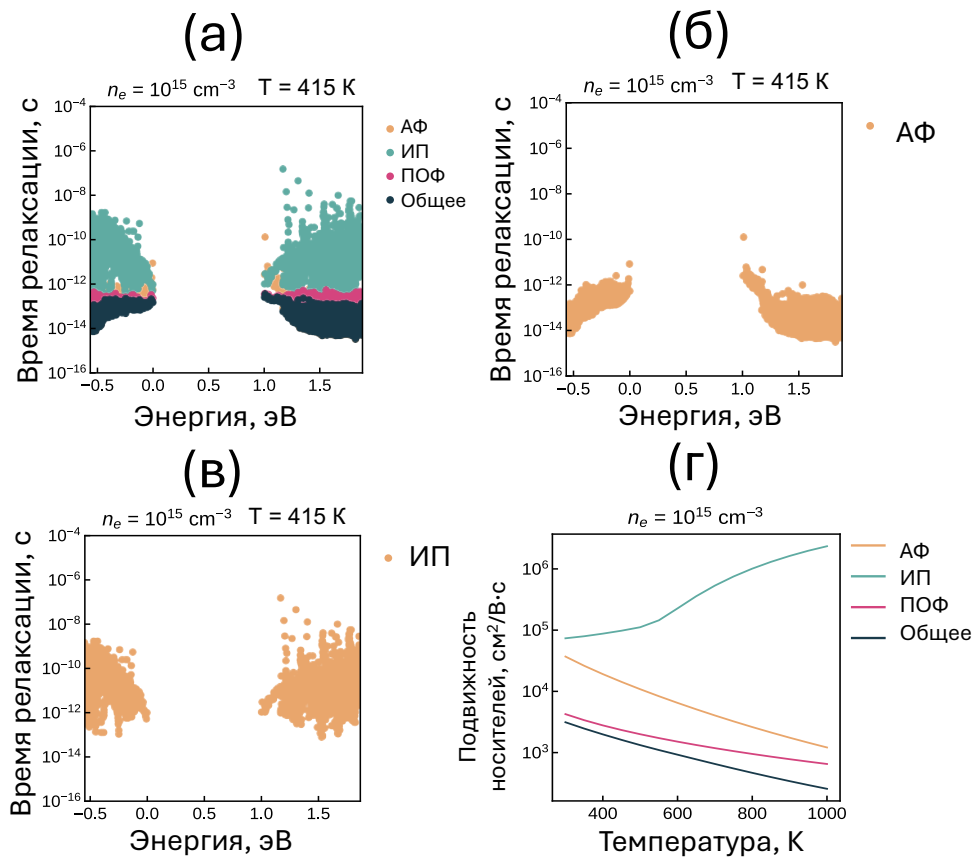


Рисунок 33 – Рассчитанные значения времени релаксации носителей заряда и подвижность в PbSnS_2 : (а) учет механизмов рассеяния на АФ, ИП и ПОФ; (б) вклад рассеяния на АФ; (в) вклад рассеяния на ИП; (г) подвижность носителей заряда

На рисунке 34а видно, что теоретические значения коэффициента Зеебека завышены по абсолютным значениям. Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ при концентрации носителей $n_H \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ демонстрирует качественное согласование с

экспериментальными данными (рисунок 34б). Теоретические расчеты коэффициента Зеебека с учетом замещения $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ также показывают качественное согласие с экспериментальными данными в диапазоне температур 550 – 800 К (рисунок 34в). Значение электропроводности при этом сильно занижены, относительно экспериментальных данных (рисунок 34г).

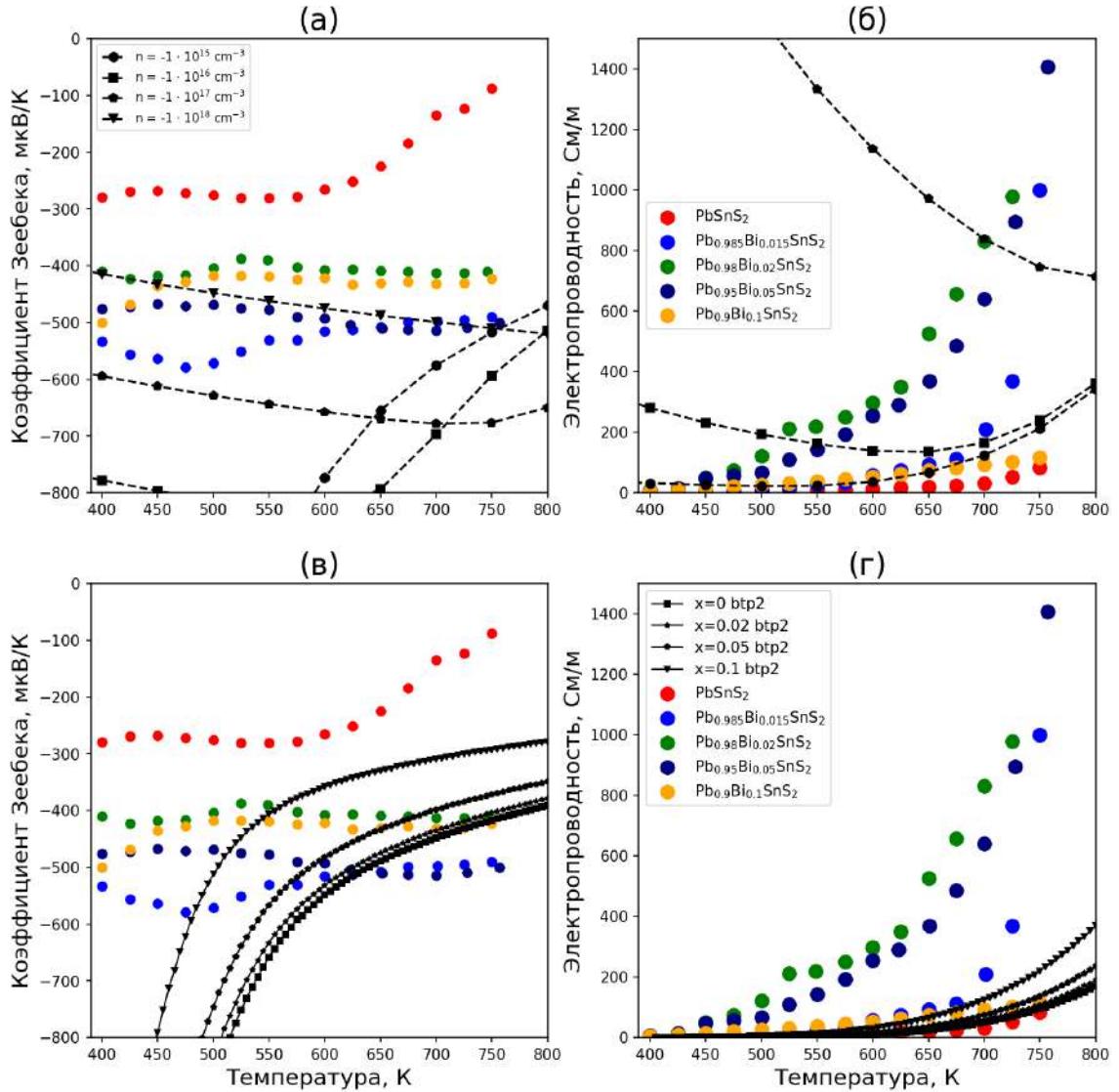


Рисунок 34 – Экспериментальные и рассчитанные значения коэффициента Зеебека и электропроводности: (а, б) расчет элементарной ячейки PbSnS_2 в диапазоне заданных концентраций в amset; (в, г) расчет с учетом замещения $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ в boltztrap2, с учетом $\tau \approx 10^{-14} \text{ c}$

Такие расхождения могут быть объяснены сложностью механизмов рассеяния в поликристаллах, которые не всегда точно описываются кинетической теорией или расчетами DFT. В случае поликристаллов, таких как $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$, электронный транспорт усложняется из-за границ зерен (ГЗ) и других дефектов, что приводит к более сложному взаимодействию.

Рассуждения для теплового транспорта можно начать с оценки минимальной решеточной теплопроводности по модели Кахилла [150]:

$$k_{\text{реш.,мин}} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \cdot k_B \cdot V_{\text{ат}}^{-2/3} \cdot (2 \cdot v_t + v_l) \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (86)$$

где v_t – продольная скорость звука, м/с;

v_l – поперечная скорость звука, м/с;

θ_D - температура Дебая, К;

$V_{\text{ат}}$ – объем элементарной ячейки, м³.

Выражение (86) включает продольные и поперечные скорости звука, которые были оценены с помощью следующих выражений:

$$v_l = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3} \cdot G}{d}}, \quad (87)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{d}}, \quad (88)$$

$$v_a = \left[\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}}, \quad (89)$$

где K – объемный модуль упругости, ГПа;

G – модуль сдвига, ГПа;

v_a – средняя скорость звука, м/с.

Используя выражения (87 – 89) можно рассчитать температуру Дебая, используя выражение:

$$\theta_D = v_a \cdot \frac{h}{k_B} \cdot \left(\frac{3}{4 \cdot \pi \cdot V_{\text{ат}}} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (90)$$

Длину свободного пробега фононов и время релаксации можно выразить как:

$$l = \frac{3 \cdot k_l}{C_p \cdot d \cdot v_a}, \quad (91)$$

$$\tau = \frac{l}{v_a}. \quad (92)$$

Первопринципные расчеты эластичных постоянных для элементарной ячейки PbSnS_2 позволили получить значения скоростей распространения звука: $v_l = 3289$ м/с, $v_t = 1868$ м/с, $v_a = 2077$ м/с продольной, поперечной и средней составляющей соответственно, а также температуру Дебая $\theta_d = 213$ К при $T = 0$ К, что близко с данными полученными в квази-гармоническом приближении [32] $\theta_d = 244$ К при $T = 300$ К. Все необходимые условия для механической стабильности PbSnS_2 в ходе DFT расчетов были достигнуты: $C_{11} > 0$; $C_{11} \cdot C_{22} > 0$; $C_{12}^2 > 0$; $C_{11} \cdot C_{22} \cdot C_{33} + 2C_{12} \cdot C_{13} \cdot C_{23} - C_{11} \cdot C_{23}^2 - C_{22} \cdot C_{13}^2 - C_{33} \cdot C_{12}^2 > 0$; $C_{44} > 0$; $C_{55} > 0$; $C_{66} > 0$.

Рассчитанные и экспериментальные значения теплоемкости, представлена на рисунке 35. В области высоких температур экспериментальные данные образца с концентрацией $x = 0$ хорошо согласуются с моделью Дебая и законом Дюлонг-Пти. Величина теплоемкости в области высоких температур составила ≈ 0.26 Дж/(г·К).

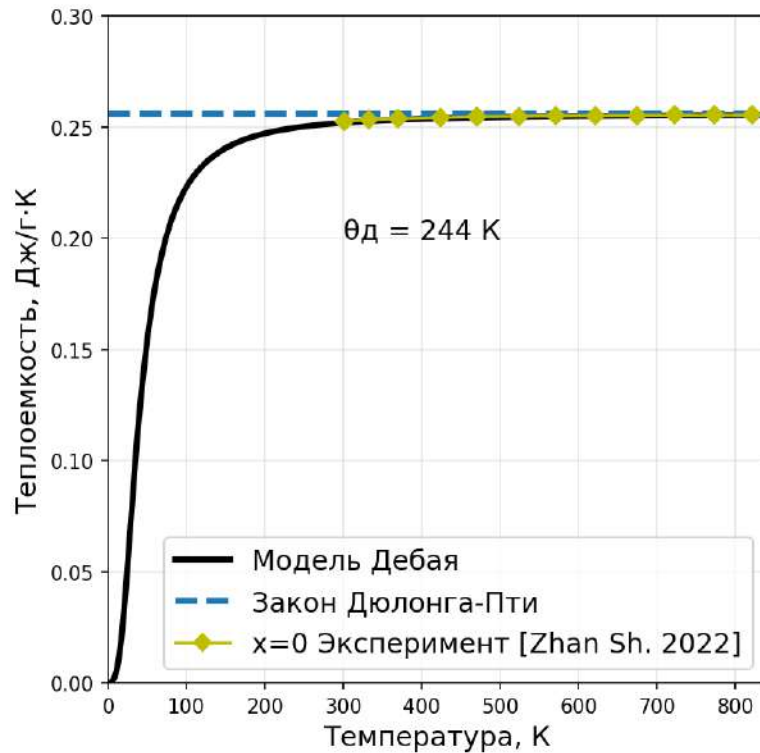


Рисунок 35 – Температурная зависимость теплоемкости PbSnS_2 от температуры, литературные данные адаптированы из [11]

Общая теплопроводность и решеточная представлены на рисунке 36а,б. Температурная зависимость решеточной теплопроводности для PbSnS_2 и $\text{Pb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{SnS}_2$ в диапазоне от 400 – 600 К близка к закону $\sim T^{-0.5}$, т.е. преобладающим механизмом рассеяния фононов в материале является рассеяние на точечных дефектах. В других составах 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 (см. раздел 1.3.3), 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.

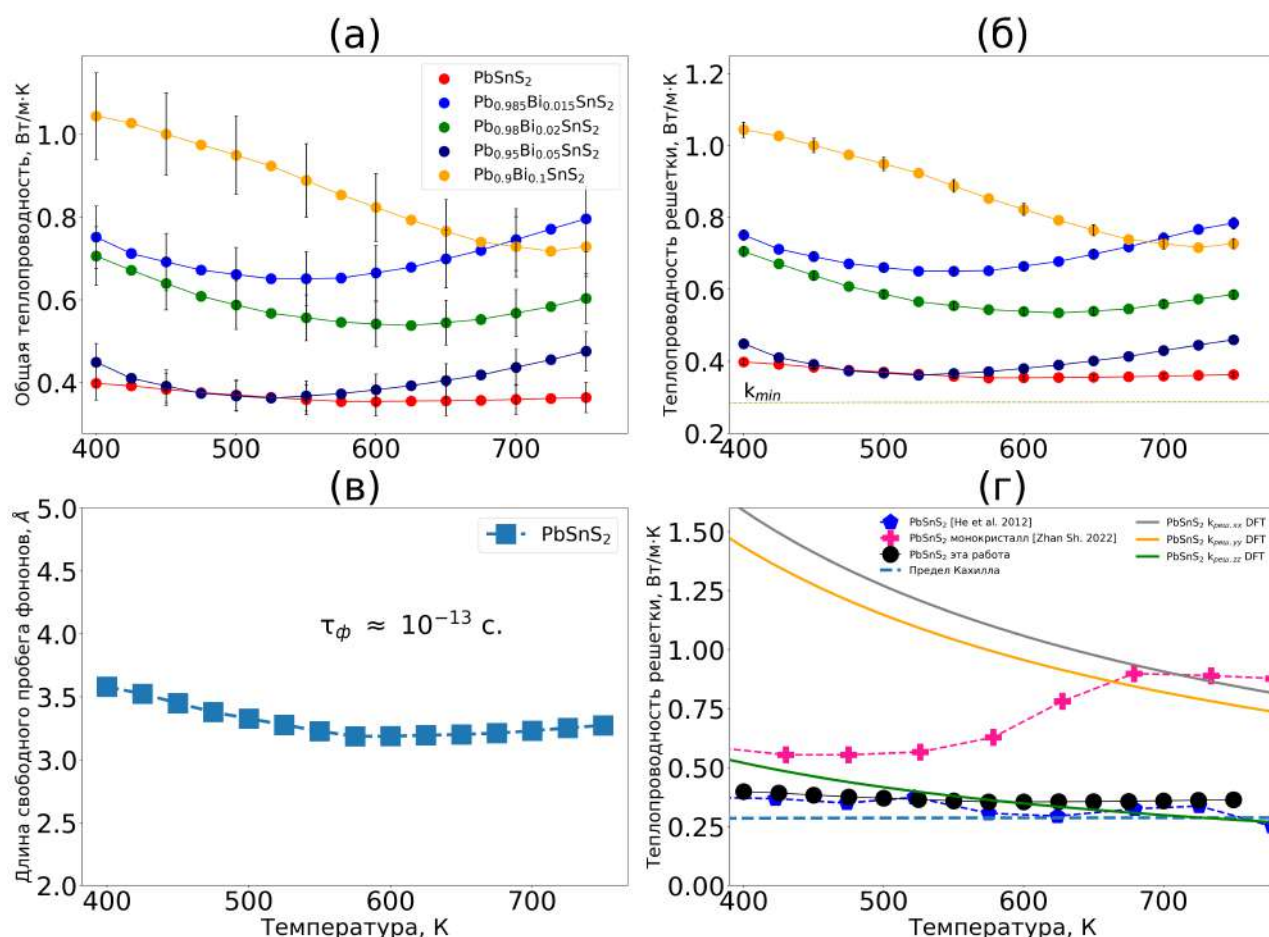


Рисунок 36 – Тепловой транспорт: (а, б) общая и решеточная теплопроводность образцов (а, б); (в) оценка длины свободного пробега фононов для PbSnS_2 ; (г) сравнение расчетной теплопроводности решетки PbSnS_2 (DFT) с экспериментальными и литературными данными [11, 50]

При $T = 560$ К материал PbSnS_2 обладает крайне низкой решеточной теплопроводностью ≈ 0.35 В/м·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+} . На этот факт также указывает анизотропия параметра Грюнайзена вдоль направления c [6], как было сказано в **пункте 1.3.3**. Оценка длины свободного пробега фононов (рисунок 36в) для PbSnS_2 подтверждает описанные выше тезисы о низкой решеточной теплопроводности. Такое динамическое смягчение фононов, характерно для слоистых структур [151, 152].

Расчеты тензора решеточной теплопроводности, выполненные рамках DFT, демонстрируют высокую степень согласия с экспериментальными данными вдоль направления кристалла k_{zz} (рисунок 36г). При этом экспериментальные измерения проводились перпендикулярно оси прессования. В направлениях k_{xx} и k_{yy} наблюдается значительное увеличение решеточной теплопроводности, что хорошо коррелирует с результатами предыдущих исследований [11]. Эти структурные особенности в сумме подавляют тепловой перенос: фононы замедляются мягкими модами, рассеиваются ангармоническими взаимодействиями и пространственно ограничиваются слоями.

В [153] была показана взаимосвязь между фундаментальными свойствами ТЭ материала и коэффициентом $Z_{\text{макс}}$, определяющим максимальную добротность материала:

$$Z_{\text{макс}} \propto \bar{N} \cdot \frac{T^{3/2} \cdot \tau_z \sqrt{\frac{m_x \cdot m_y}{m_z}}}{k_{\text{реш}}} \cdot e^{(r+0.5)}, \quad (93)$$

где $\bar{N}$ – параметр вырождения экстремумов зон, шт.;

m_i – эффективная масса носителей (электронов или дырок) в i -ом направлении;

τ_z – время релаксации носителей, движущихся вдоль z , с.

Из (93) можно отметить, что максимальная эффективность прямо пропорциональна параметру вырождения экстремумов зон, эффективной массе, а также механизмам рассеяния. Эти вклад в общем случае и будут определять суммарную ТЭ эффективность материалов.

На рисунке 37а,б представлена температурная зависимость ТЭ добротности для полученных образцов, рассчитанная по формуле (5), а также сравнение с литературными данными. Максимальная величина ТЭ добротности $zT = 0.55$ при $T = 750\text{K}$ достигается для поликристаллического состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{SnS}_2$. Таким образом, в области температур 700 – 750 К поликристаллический ТЭ материал на основе PbSnS_2 является

конкурентноспособным, относительно других составов этого класса материалов в заданном температурном сегменте.

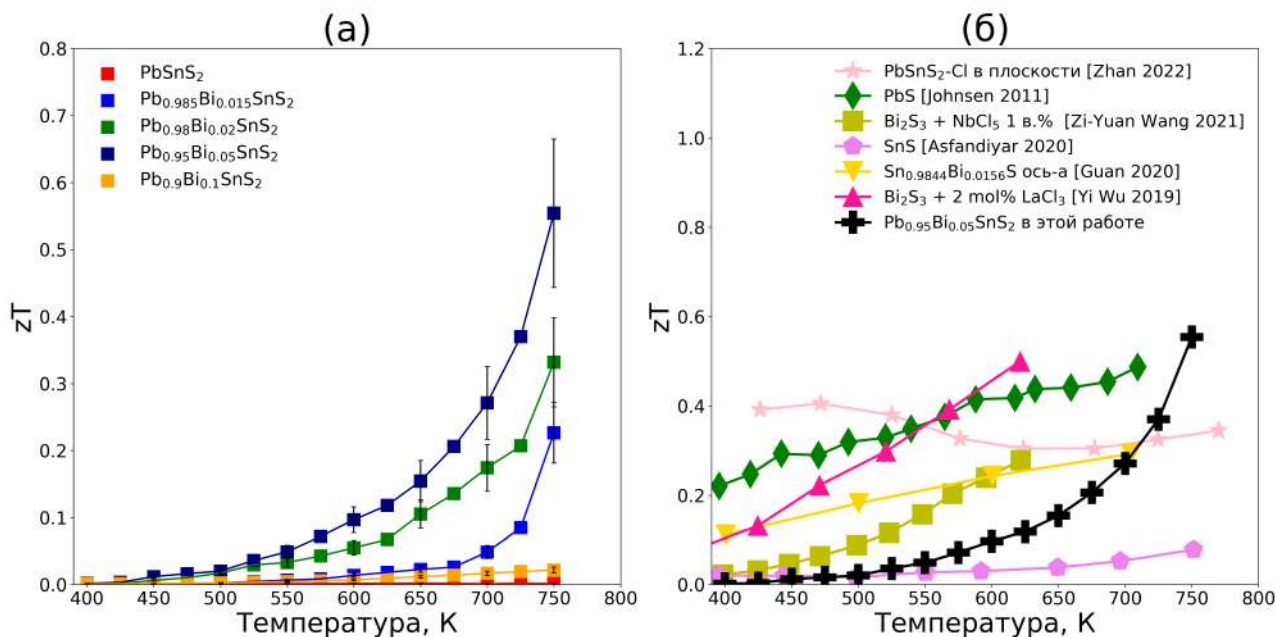


Рисунок 37 – ТЭ добротность zT образцов $Pb_{(1-x)}Bi_xSnS_2$ (а), ТЭ добротность образцов в сравнении с литературными данными (б) [11, 154–158]

3.4 Синтез образцов с химическим составом $PbSnS_{(2-x)}Cl_x$

Принципиальная схема синтеза образцов $PbSnS_{(2-x)}Cl_x$ с параметрами представлена на рисунке 38. Стоит отметить, что этапы синтеза совпадают с озвученными ранее в **пункте 3.1**. По этой причине отметим лишь некоторые отличия. В качестве источника Cl была использована соль свинца ($PbCl_2$) в виде порошка. Загрузка всех компонентов проводилась в вакуумном боксе с инертной атмосферой (Ar), в строгом соблюдении техники безопасности.

Скорость нагрева при ИПС была увеличена с 50 К/мин до 70 К/мин. При этом температура выдержки была уменьшена с 848 до 823 К. Длительность выдержки при ИПС под давлением была также уменьшена с 15 минут до 10 минут. Такие параметры были выбраны в ходе отработки процесса спекания, где были получены образцы в виде компакта с максимальной плотностью.

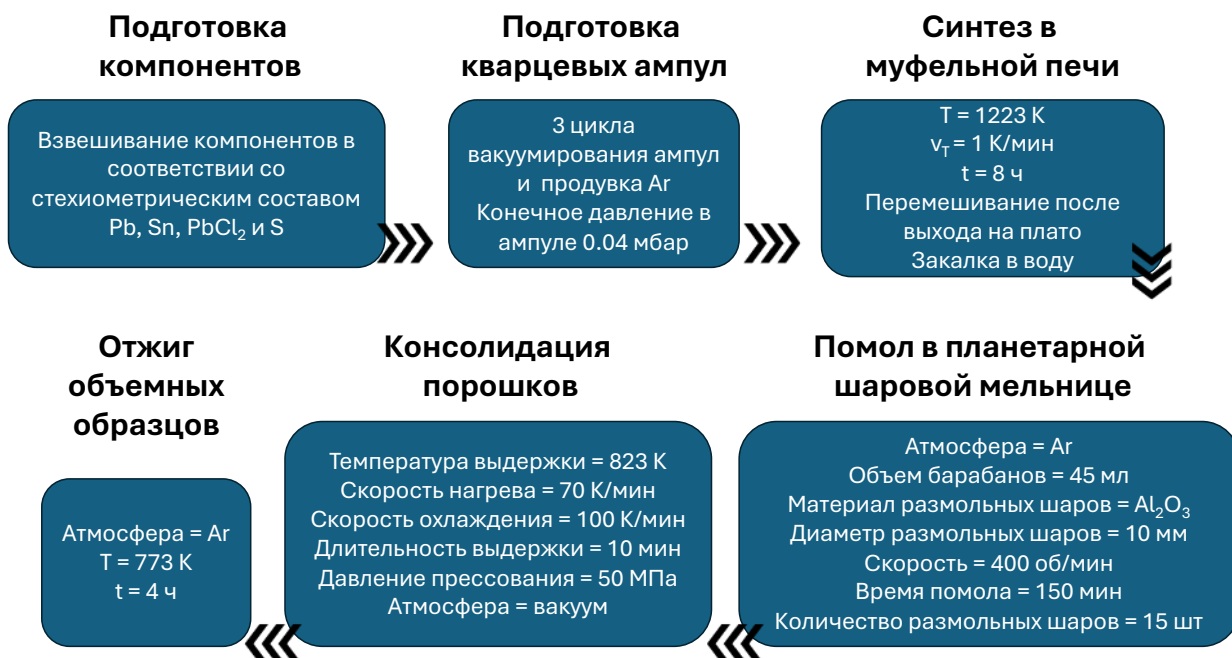


Рисунок 38 – Принципиальная схема и параметры синтеза объемных образцов состава $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Cl}_x$

3.5 Исследование структуры объемных образцов $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Cl}_x$

Рентгенофазовый анализ объемных образцов показал наличие только основной фазы. Особенность кристаллической решетки и наличие межслоевых сил Ван-Дер-Ваальса приводит к образованию текстуры во время консолидации. Анализ экспериментальных рентгеновских спектрах (рисунок 39а,б) показал преимущественную ориентации зерен вдоль плоскости (004), совпадающей с осью прессования. Количественная оценка степени текстурирования была проведена на основе расчета фактора Лотгеринга :

$$FL = \frac{p - p_0}{1 - p_0}, \quad (94)$$

$$p = \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)}, \quad (95)$$

$$p_0 = \frac{\sum I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)}, \quad (96)$$

где $\sum I(00l)$ и $\sum I(hkl)$ – суммы интегральных интенсивностей для всех рефлексов в случае текстурирования и случайно ориентированных зерен;

$\sum I_0(00l)$ и $\sum I_0(hkl)$ – суммы интегральных интенсивностей для всех рефлексов в случайно ориентированных зерен эталонного образца.

В качестве эталонного образца была использована карточка *cif* файла PbSnS_2 на основе модели «А» (пункт 1.3.2). Значения фактора Лотгеринга для образцов с преимущественной ориентацией составили $\text{FL} = 0.76$ и $\text{FL} = 0.8$ для $x = 0$ и 0.06 соответственно.

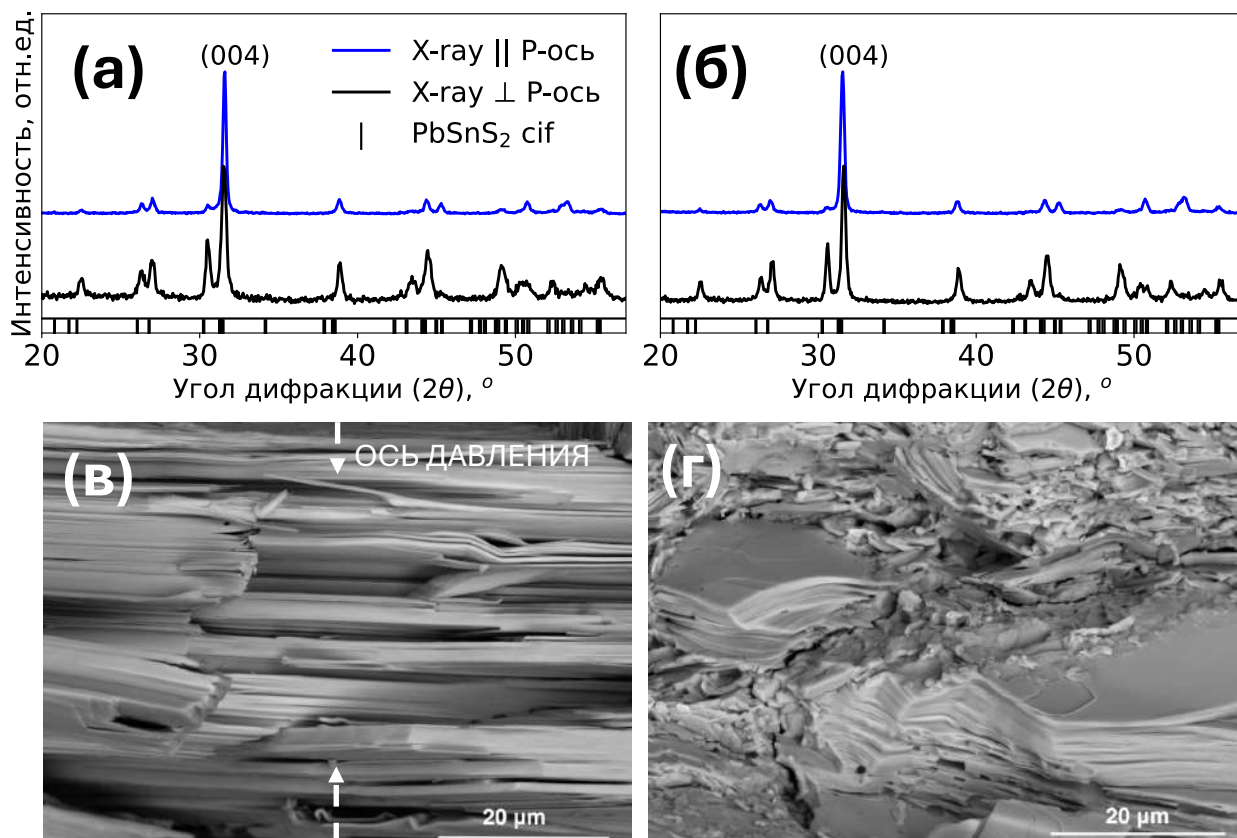


Рисунок 39 – Дифрактограммы и микрофотографии СЭМ объемных образцов для PbSnS_2 (а, б) и $\text{PbSnS}_{1.94}\text{Cl}_{0.06}$ (в, г) соответственно, излучение $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1.5418$ нм

На рисунке 39в,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. Плотность объемного материала после спекания составила $d = 6.28$ г/см³ и 6.13 г/см³ для $x = 0$ и 0.06 соответственно. Стоит отметить, что энерго-дисперсионный анализ не позволил обнаружить в составе хлор, в связи с ограничениями в разрешающей способности метода. Поэтому выводы были сделаны на основе данных дифрактограмм и электронных свойств, как наиболее чувствительных структурных характеристик.

Экспериментальные значения параметров решетки были получены в ходе уточнения дифрактограмм (рисунок 40а,б) поверхности объемных образцов. Значения параметров решетки для образцов с концентрациями $x = 0$ и 0.06 составили $a = 4.097$ Å, $b = 4.258$ Å, $c = 11.424$ Å и $a = 4.099$ Å, $b = 4.254$ Å, $c = 11.429$ Å соответственно.

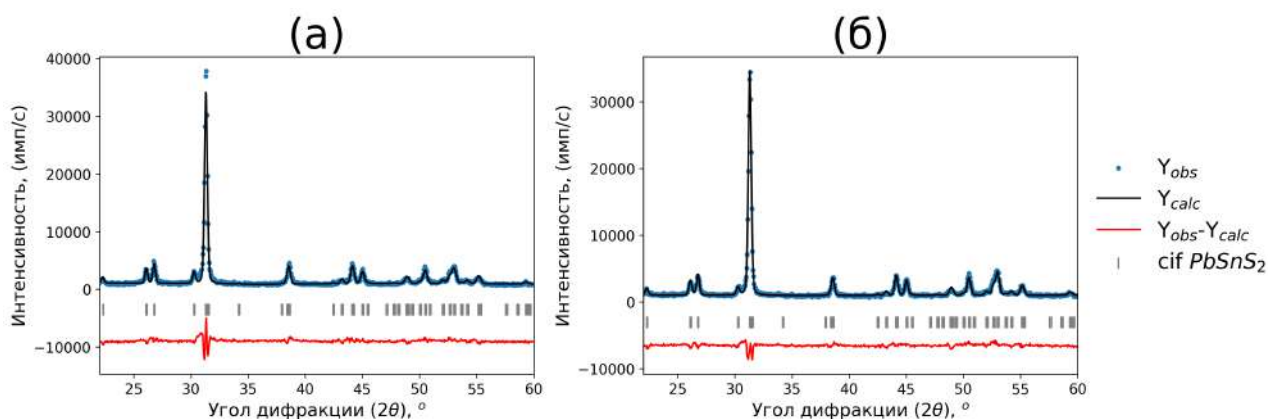


Рисунок 40 – Дифрактограммы поверхности объемных образцов (а) PbSnS_2 и (б) $\text{PbSnS}_{1.94}\text{Cl}_{0.06}$, уточнение методом Ритвельда

Ранее было показано наличие эффекта анизотропии транспортных свойств для данных соединений [11, 13, 14]. Очевидно, что перпендикулярно оси прессования носители заряда будут испытывать меньше рассеяния на границах зерен и других дефектах, поэтому все измерения в работе проводились при ориентации тока в плоскости слоев.

3.6 Электронно-транспортные свойства $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Cl}_x$

Электронно-транспортные свойства поликристаллических образцов, представленные на рисунке 41а – е показывают различный характер температурных зависимостей коэффициента Зеебека (α), электропроводности (σ) и подвижности (μ) относительно монокристалла [11]. Разницу температурных зависимостей коэффициента Зеебека (рисунок 41а) 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 Cl, 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 соответственно. Монотонная зависимость изменения коэффициента Зеебека при возрастании температуры для обоих образцов может свидетельствовать также о присутствии носителей заряда обоих знаков.

Рассчитанная температурная зависимость взвешенной подвижности μ_w на основе модели [146], представленная на (рисунок 41б), показала, что в допированном образце преобладает механизм рассеяния на ионизирующих примесях, так как характер температурной зависимости взвешенной подвижности близок к $\mu_w \propto T^{3/2}$ [10]. Однако некорректно пренебрегать и остальными вкладами, поэтому целесообразно рассматривать смешанном механизме рассеяния. Как итог высокая подвижность в допированном образце

связана, как и с увеличенным временем релаксации при рассеяния ионизирующих примесях, так и с изменением эффективной массой основных носителей заряда ($\mu \propto 1/m^*$). Описанный выше тезис связан с тем, что изменение профиля зоны проводимости приводит к перераспределению электронов и изменению их динамических свойств.

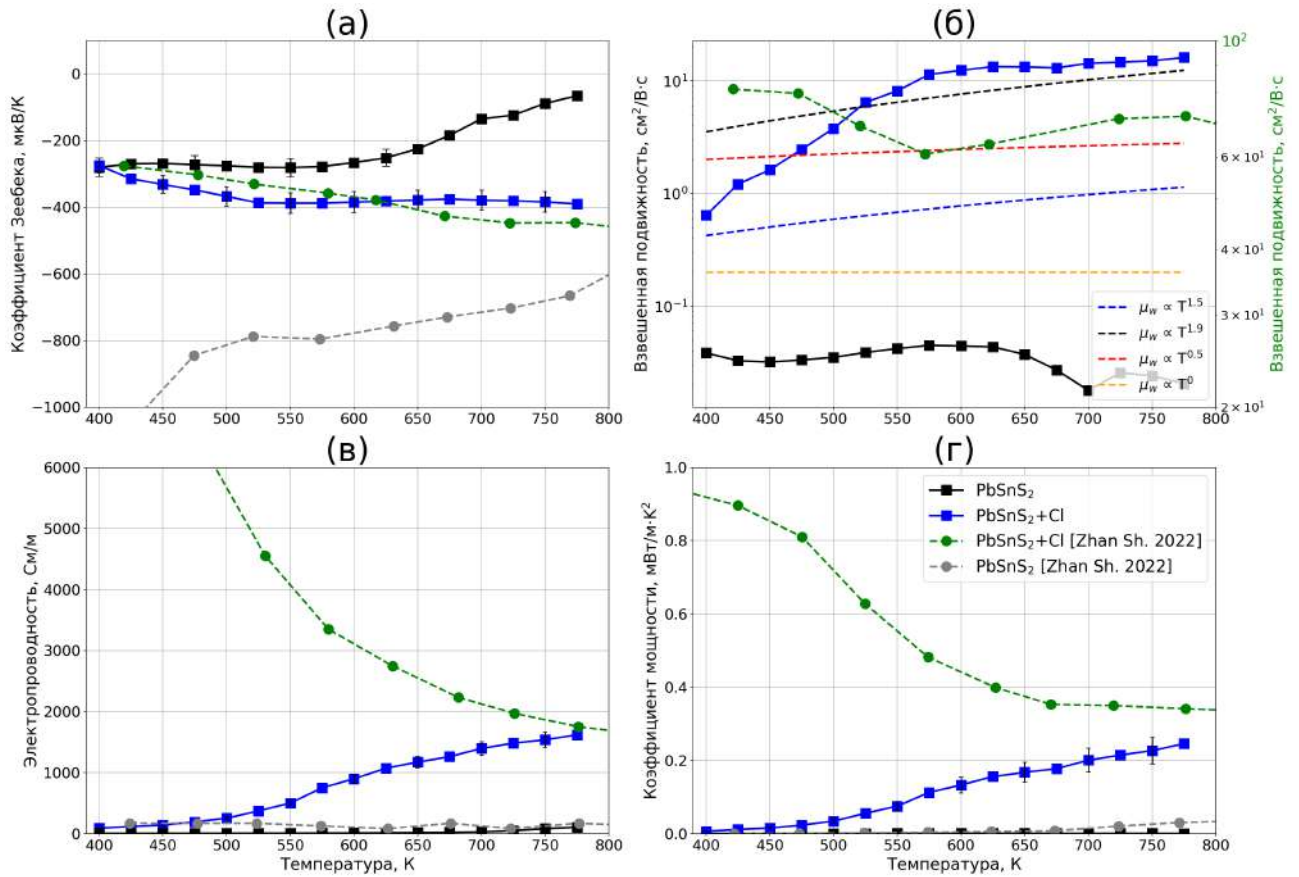


Рисунок 41 – Транспортные свойства: (а) коэффициент Зеебека; (б) взвешенная подвижность; (в) электропроводность; (г) фактор мощности, литературные данные адаптированы из [11]

Численно провести оценку эффективной массы плотности состояний можно как в рамках модели SPB, так и на основе эмпирической модели [143], отмети что для этого необходимо знать величину холловской концентрации носителей заряда :

$$m_{D(SP B)}^*(\eta)=\frac{h^2}{2\cdot k_B\cdot T}\cdot\left(\frac{n\cdot r_{H(SP B)}(\eta)}{4\cdot\pi\cdot F_{r+1}(\eta)}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (97)$$

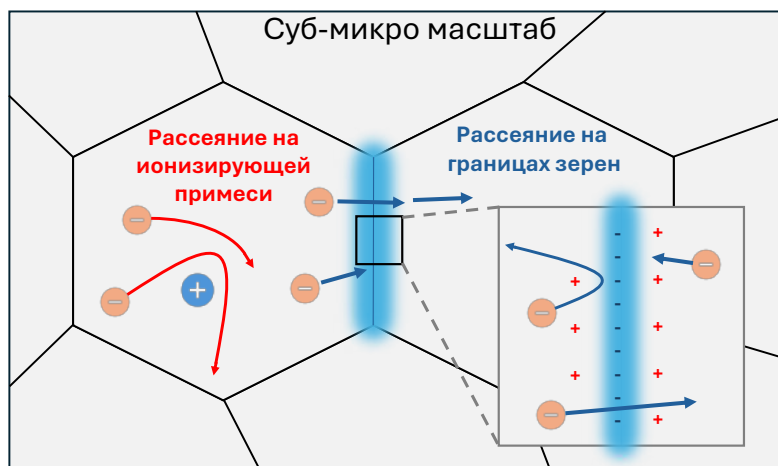
$$m_{\alpha}^*=\frac{h^2}{2\cdot k_B\cdot T}\cdot\left(\frac{3\cdot n_H}{16\cdot\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{2}{3}}\cdot\left(\frac{\left(\exp\left[\frac{|\alpha|}{k_B/e}-2\right]-0.17\right)^{\frac{2}{3}}}{1+\exp\left[-5\cdot\frac{|\alpha|}{k_B/e}-\frac{k_B/e}{|\alpha|}\right]}+\frac{\frac{3}{\pi^2}\cdot\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{2}{3}}\cdot\frac{|\alpha|}{k_B/e}}{1+\exp\left[5\cdot\frac{|\alpha|}{k_B/e}-\frac{k_B/e}{|\alpha|}\right]}\right). \quad (98)$$

Оценка эффективных масс плотности состояний с помощью (97) составила $\frac{m_{D(SPВ)}^*}{m_e} = 0.0046$ и $\frac{m_{D(SPВ)}^*}{m_e} = 0.002$ для концентраций $x = 0$ и 0.06 соответственно. В случае эмпирической модели (98) расчет дает оценку $\frac{m_{\alpha}^*}{m_e} = 0.0021$ и $\frac{m_{\alpha}^*}{m_e} = 0.0015$ для концентраций $x = 0$ и 0.06 соответственно. Видно, что в обоих случаях эффективная масса уменьшается с ростом концентрации Cl.

Поликристаллический образец демонстрирует полупроводниковое (не полностью вырожденное) поведение (рисунок 40в), напротив монокристалл демонстрирует сильно вырожденное поведение температурной зависимости электропроводности. Повышение электропроводности поликристаллического объемного образца с 116 до 1646 См/м в интервале температур 550 – 750 К может быть связано с появлением дополнительных локализованных состояний вблизи уровня Ферми $DOS(E_F)$, обусловленных донорными уровнями, которые термически активируются с повышением температуры [159]. Для этого была проведена оценка энергии активации в координатах $\ln(\sigma) - T^{-1}$. В области высоких температур ($T > 600$ К) энергия активации 0.1 эВ меньше, чем в области низких температур ($T < 600$ К) 0.23 эВ. Электропроводность по определению $\sigma = e \cdot n \cdot \mu$ связана с концентрацией носителей заряда. Отсюда можно сделать вывод, что на величину σ существенно влияет подвижность носителей заряда, так как концентрация носителей практически не изменилась. Коэффициент мощности (рисунок 31г) был рассчитан с помощью формулы (10) и при температуре 750 К составил $PF = 0.25$ мВт/(м·К²) для $x = 0.06$, в свою очередь для монокристаллического образца $x = 0.06$ значение $PF = 0.33$ мВт/(м·К²). В данном случае можно сказать, что на коэффициент мощности существенно влияет электропроводность материалов.

Принципиальная схема рассеяния носителей заряда на ИП и ГЗ, а также схематичное представление зонной диаграмма с дополнительными уровнями от дефектов, представлено на рисунке 42а,б. 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 [160–162].

(а)



(б)

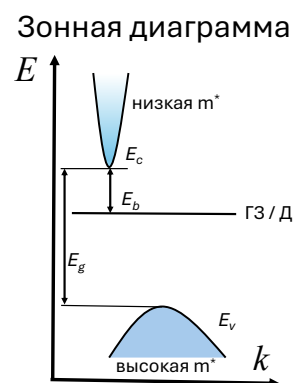


Рисунок 42 – Принципиальная схема рассеяния на ИП и ГЗ (а), схематичное представление зонной диаграммы с дополнительными уровнями от дефектов (б)

Наличие подобных электростатических барьеров (E_b) приводит к тому, что электронам или дыркам все сложнее перемещаться между зёрнами [163], так как происходит захват носителей заряда на границе, провоцирующий обеднение зарядов противоположного знака вблизи границ (рисунок 42а). Как результат появляются эффективные центры рассеяния, за счёт чего снижается электропроводность и подвижность носителей заряда в поликристаллических образцах.

3.7 Влияние замещения серы в $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Br}, \text{P}, \text{F}$) на электронную структуру и транспортные свойства

Ещё одним подходом, связанным с увеличением ТЭ добротности PbSnS_2 , может быть использование Br, P и F, как элементов замещения позиций S. В пункте 1.3.3 был проведен сравнительный анализ замещения атомов серы хлором, бромом в PbSnS_2 . Данная глава расширяет исследования, включая в рассмотрение фтор, фосфор и бром, с акцентом на количественную оценку их вклада на характеристики электронного транспорта с высокими концентрациями. Модели кристаллических решеток, используемые в расчетах, представлены на рисунке 43.

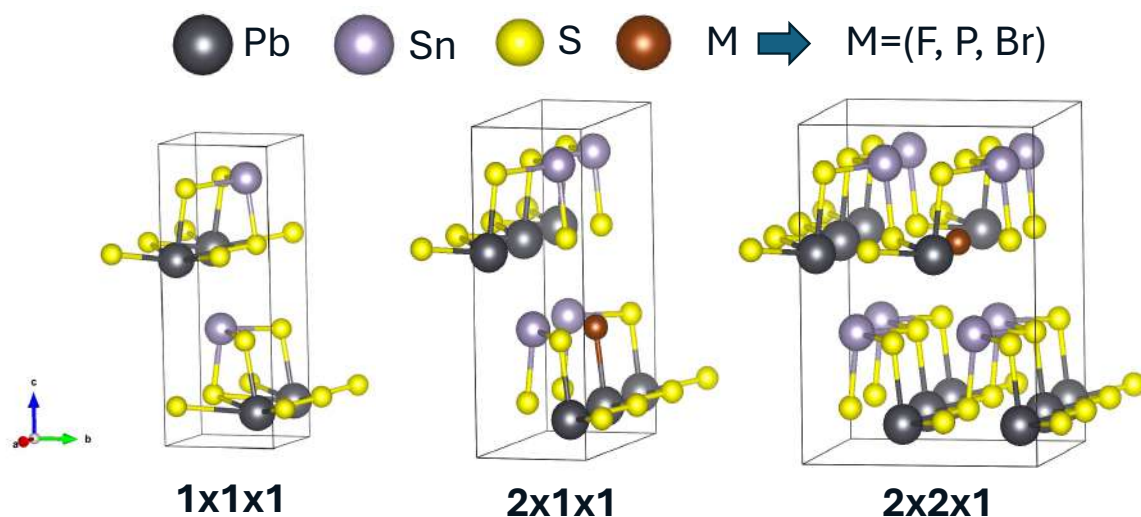


Рисунок 43 – Модели кристаллических решеток, использованных в расчетах для составов $PbSnS_{2-x}M_x$ (где $M = Br, P, F$)

На первом этапе проводится полная релаксация систем, после чего выполняются поэтапно расчеты зонной структуры и плотности состояний. Для оценки стабильности соединений, была рассчитана энергия образования ($E_{обр}$) по следующей формуле:

$$E_{обр} = E_{общ}(PbSnS_{(2-x)}M_x) - (E_{общ}(Pb) + E_{общ}(Sn) + E_{общ}(S) + E_{общ}(M)), \quad (99)$$

где $E_{общ}(PbSnS_{2-x}M_x)$ – полная энергия исходной ячейки, эВ;

$E_{общ}(Pb)$ – полная энергия решетки свинца, эВ;

$E_{общ}(Sn)$ – полная энергия решетки олова, эВ;

$E_{общ}(S)$ – полная энергия решетки серы, эВ;

$E_{общ}(M_x)$ – полная энергия компонента замещения, эВ.

Расчетные значения $E_{обр}$ представлены в таблице 5, где можно сделать вывод о стабильности материалов заданном диапазоне концентраций замещающего компонента в системе.

Таблица 5 – Расчетные значения энергий образования $PbSnS_{(2-x)}M_x$

Концентрация, x	$E_{обр}$, эВ/атом		
	P	Br	F
0	-0.72	-0.72	-0.72
0.25	-0.66	-0.71	-0.85
0.1	-0.69	-0.75	-0.78

На рисунке 44 представлена зонная структура для составов с учетом замещения позиций серы: $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Br}_x$, $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{F}_x$ и $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{P}_x$. Анализ зонных структур показал, что замещение S на P более чем на $x = 0.25$ приводит к переходу материала от полупроводника к металлу, что обусловлено значительным изменением электронной структуры. При замещении менее $x = 0.25$ P материал сохраняет узкую запрещенную зону, что характерно для сильно легированного полупроводника. Другие случаи демонстрируют сохранение полупроводниковых свойств.

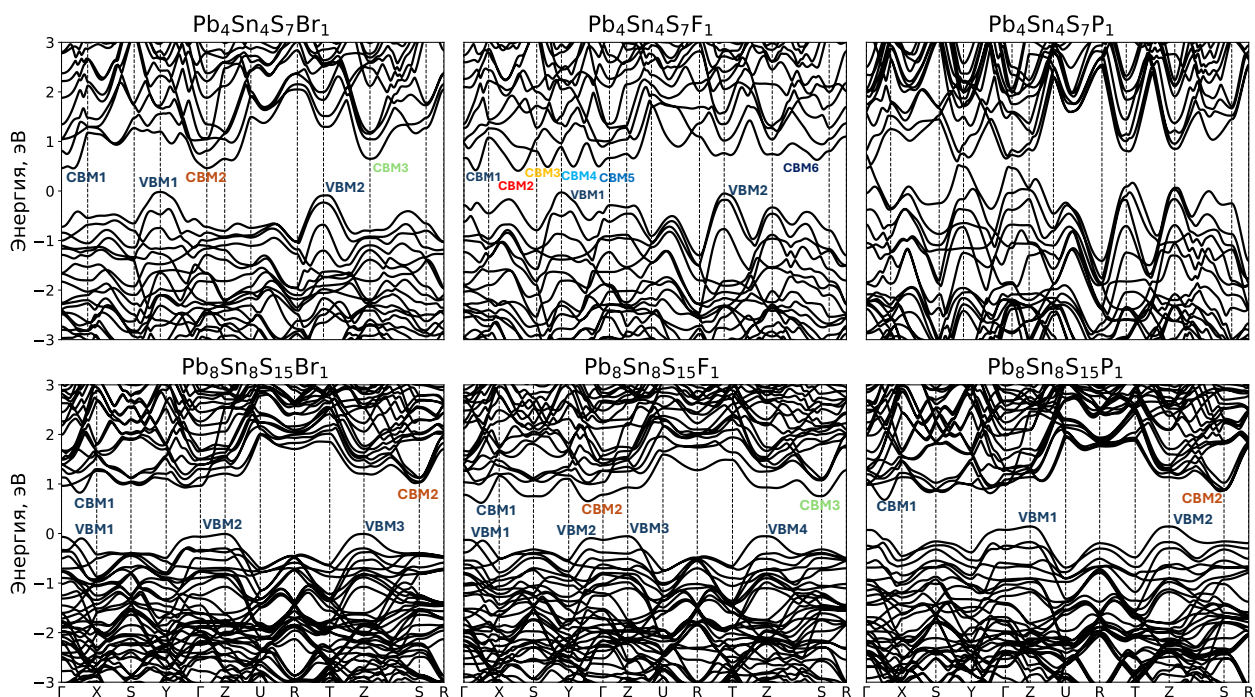


Рисунок 44 – Зонная структура для составов $\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{Br}_1$, $\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{F}_1$, $\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{P}_1$, $\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{Br}_1$, $\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{F}_1$, $\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{P}_1$, уровень Ферми нормирован на 0 эВ (потолок валентной зоны)

Электронная структура соединений на основе свинца и олова с галогенидными анионами демонстрирует сложное распределение экстремумов в зоне проводимости (CBM) и валентной зоне (VBM), что существенно влияет на их транспортные и оптические характеристики. Введем условные обозначения CBM1 – CBM6, VBM1 – VBM4. Результаты DFT-расчетов для высоко симметричных направлений в зоне Бриллюэна (таблица 6) выявили вариативность в количестве эквивалентных экстремумов для исследованных соединений. DFT расчет для состава $\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{Br}_1$ показал наличие как минимум 3 эквивалентных экстремума для зоны проводимости (CBM1, CBM2, CBM3) и 2 для валентной зоны (VBM1, VBM2). Для случая $\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{Br}_1$ можно отметить появление двух экстремумов для зоны проводимости и 3 для валентной зоны. При высокой степени замещения серы на фтор в $\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{F}_1$ заметно появление 6 экстремумов для зоны

проводимости и 2 для валентной зоны. Для состава с концентрацией фтора ниже $\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{F}_1$ заметно появление 3 экстремумов для зоны проводимости и 2 для валентной зоны.

Таблица 6 – Расчетные значения энергетических переходов для составов $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Br}_x$, $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{F}_x$, $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{P}_x$

Переходы, эВ	Составы				
	$\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{Br}_1$	$\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{Br}_1$	$\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{F}_1$	$\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{F}_1$	$\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{P}_1$
CBM1-VBM1	0.47	0.88	0.45	0.76	0.54
CBM2-VBM2	-	0.78	-	0.74	0.71
CBM2-VBM3	-	-	-	0.7	-
CBM2-VBM1	0.48	1	0.44	-	-
CBM3-VBM2	0.74	-	-	-	-
CBM1-CBM2	-	-	-	-	-
CBM3-VBM1	-	-	0.51	-	-
CBM3-VBM4	-	-	-	0.8	-
CBM5-VBM1	-	-	0.52	-	-
CBM6-VBM2	-	-	0.68	-	-
CBM4-VBM1	-	-	0.53	-	-

В случае замещения серы на фосфор $\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{P}_1$ заметно появление 2 экстремумов для зоны проводимости и 2 для валентной зоны. Наличие множественных экстремумов существенно влияет на эффективную массу плотности состояний, подвижность и как итог на электропроводность материалов.

Проекции плотности электронных состояний (ППЭС) для соответствующих орбиталей, представлены на рисунке 45 – 50, здесь уровень Ферми был нормирован на 0 эВ (потолок валентной зоны). Замещение S на Br (рисунок 45 – 46) генерирует выраженное усиление ППЭС в валентной зоне между -5 и 1 эВ посредством вкладов 4p-орбиталей Br. Это создает дополнительные состояния в валентной зоне, которые увеличиваются с ростом концентрации Br.

Замещение S на F (рисунок 47 – 48) вводит локализованный пик ППЭС между -6 и -4 эВ посредством вкладов 2p-орбиталей F для случая $x = 0.25$. Эта глубокая модификация валентной зоны может быть связана с рядом факторов. Во-первых, усиление характера ионной связи более чем на 40 % из-за высокой электроотрицательности F между парами Pb-S и Pb-F. Оценка была проведена на основе выражения $\chi_{\text{ион}} = (1 - \exp(-0.25 \cdot (\chi_1 - \chi_2)^2)) \cdot 100\%$, где χ_1 и χ_2 значения электроотрицательности по шкале Полинга

соответствующих атомов. Во-вторых, эффект деформации решетки из-за несоответствия атомных размеров $r(F^{-1}) = 1.33 \text{ \AA}$ против $r(S^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$.

Случай с замещением S на Р при концентрации $x = 0.25$ демонстрирует металлизацию материала, за счет образования дополнительной полосы 3p-орбиталей Р (от 4 до 6 эВ) в зоне проводимости (рисунок 49, 50). За счет этого ожидается сильно вырожденное поведение материала. С концентрациями фосфора $x = 0.1$ сохраняется полупроводниковое поведение, при этом в валентной зоне заметен вклад 3p-орбиталей Р между -4 и 0 эВ.

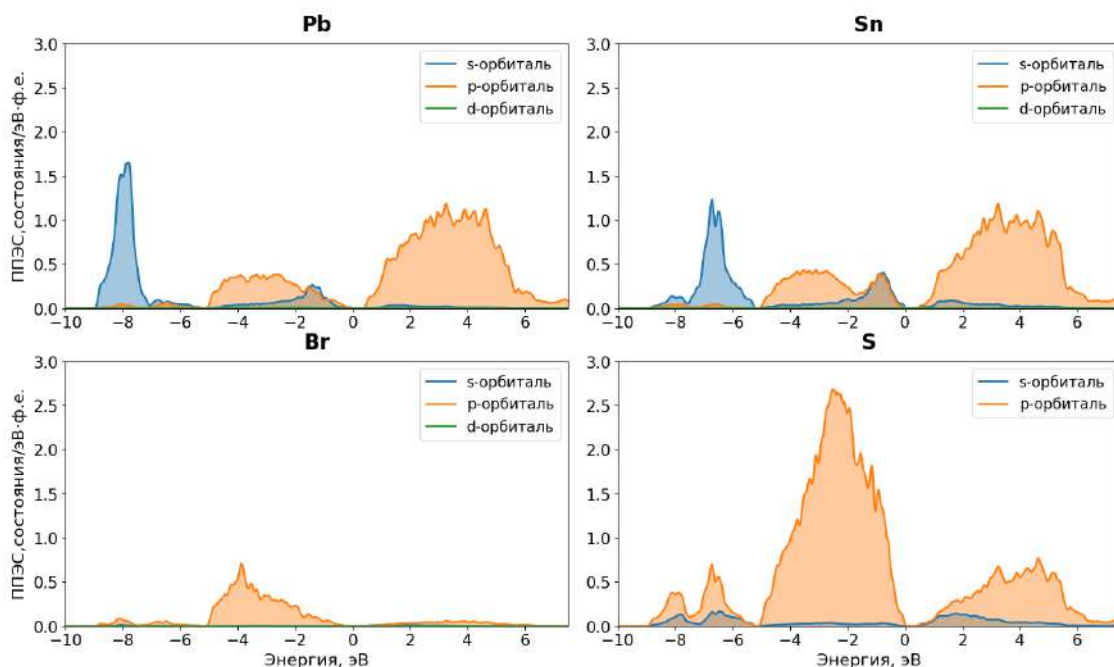


Рисунок 45 – Проекция плотности электронных состояний для орбиталей атомов в $Pb_4Sn_4S_7Br_1$

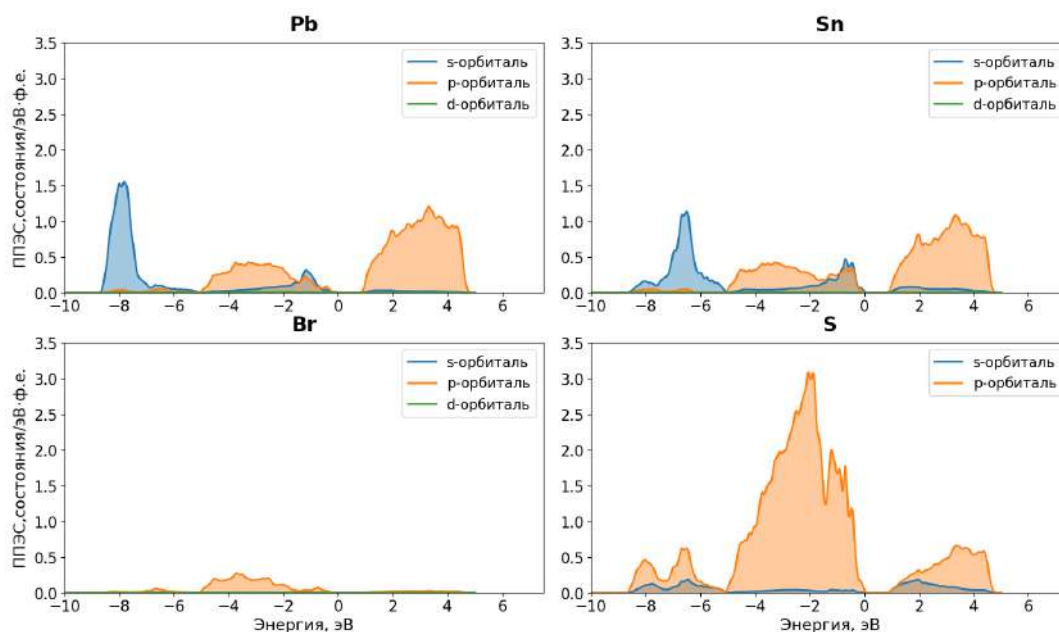


Рисунок 46 – Проекция плотности электронных состояний для орбиталей атомов в $Pb_8Sn_8S_{15}Br_1$

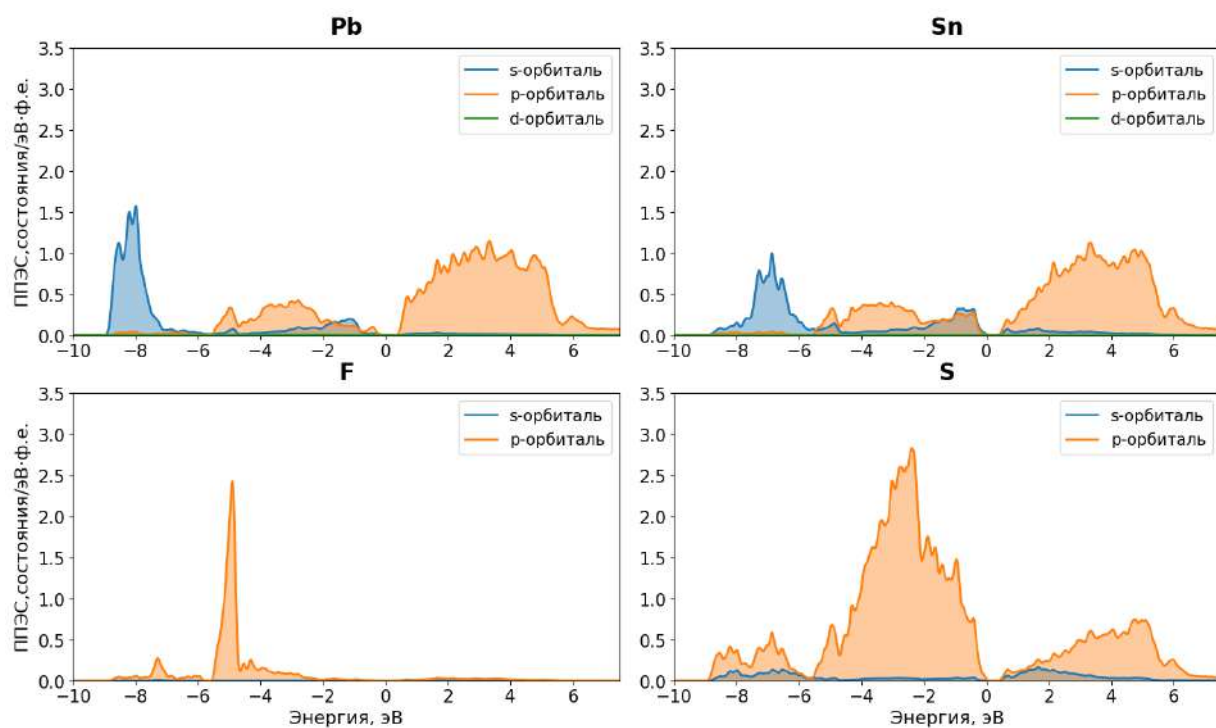


Рисунок 47 – Проекция плотности электронных состояний для орбиталей атомов в $\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{F}_1$

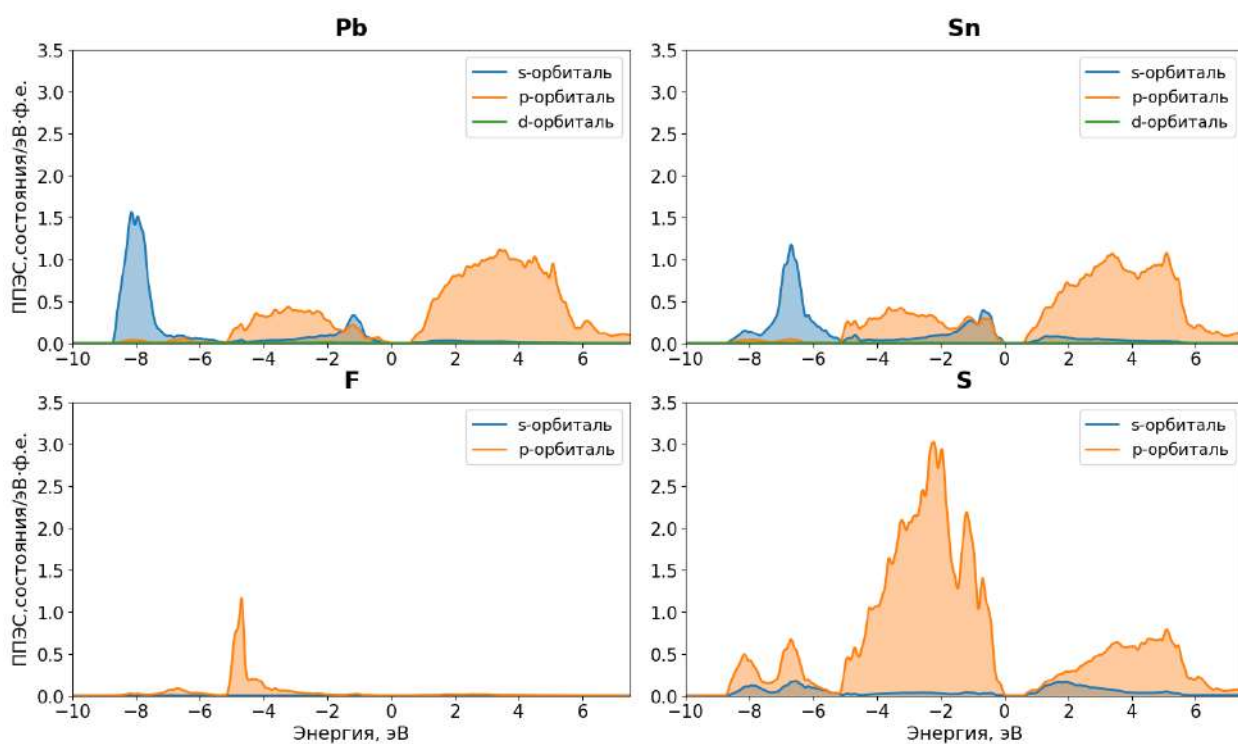


Рисунок 48 – Проекция плотности электронных состояний для орбиталей атомов в $\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{F}_1$

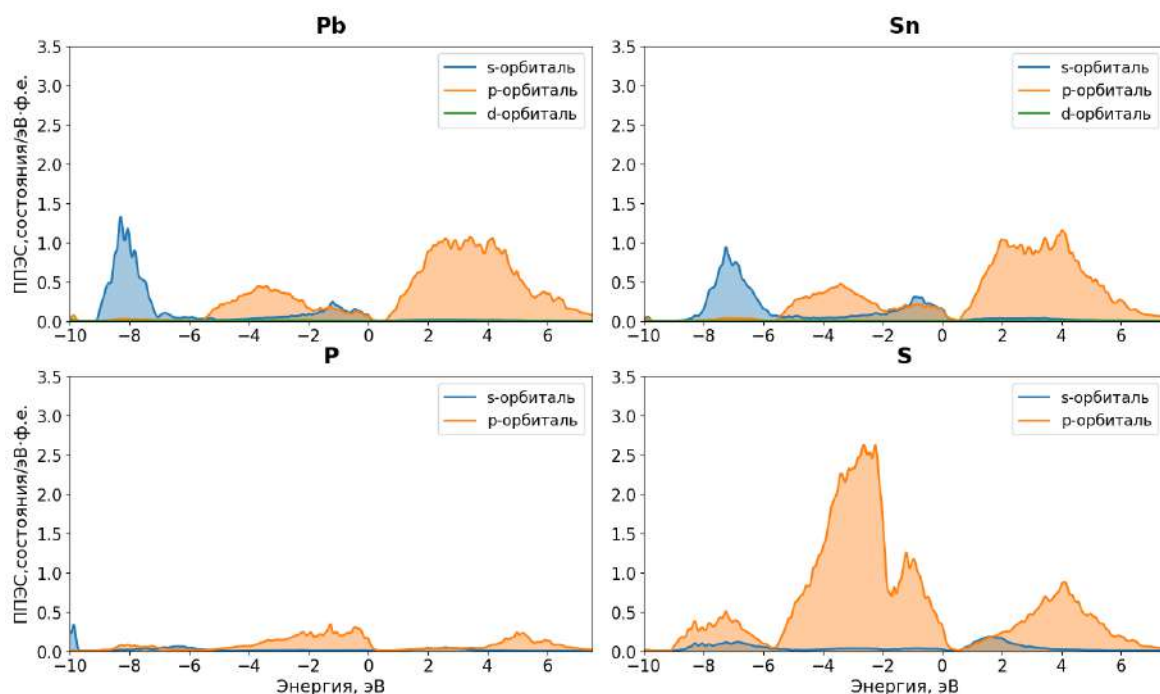


Рисунок 49 – Проекция плотности электронных состояний для орбиталей атомов в $\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{P}_1$

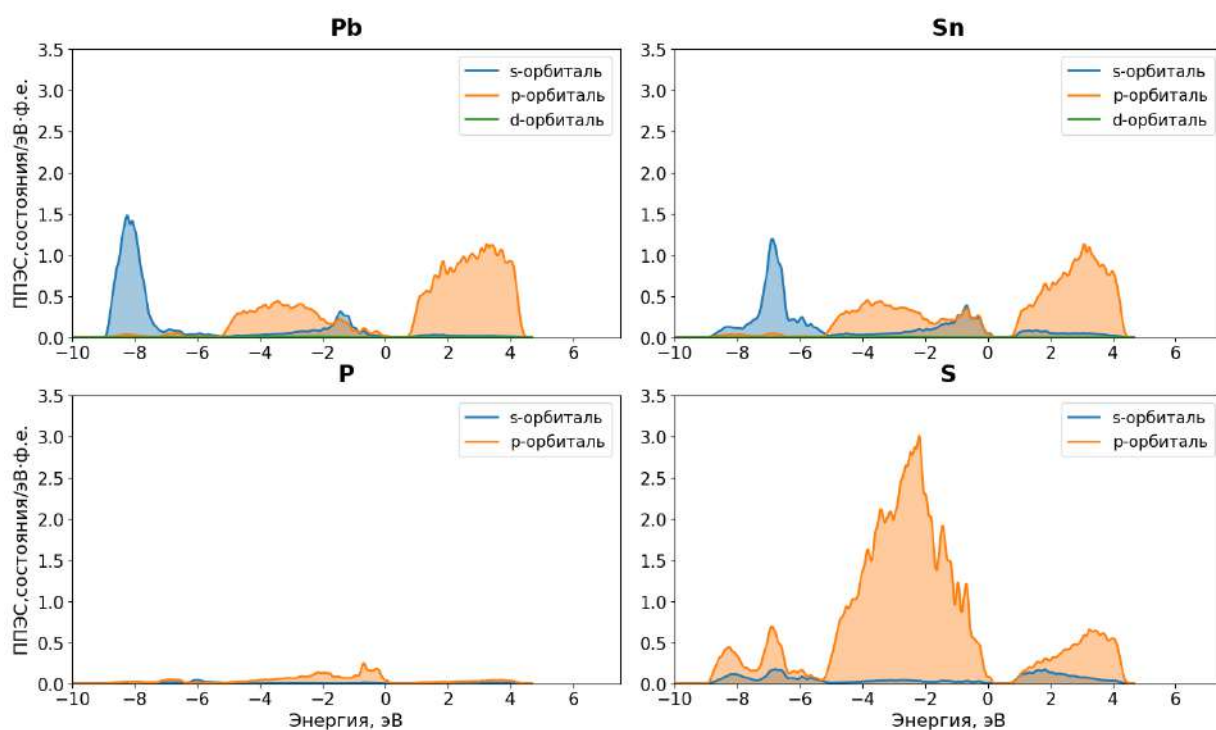


Рисунок 50 – Проекция плотности состояний для орбиталей атомов в $\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{P}_1$

В рамках исследования электронно-транспортных свойств составов $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Br}_x$, $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{F}_x$ и $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{P}_x$ были проведены расчеты с использованием программы BoltzTraP2 (рисунок 51 – 53). Как было отмечено в **пункте 2.4.3** для получения корректных результатов необходимо учитывать релаксационные процессы. По этой причине для оценки электропроводности и $\text{PF}(\bar{\mu})$ была использована величина времени релаксации основных

носителей заряда $\tau \approx 10^{-14}$ с, представленная в предыдущих исследованиях. Таким образом, полученные результаты следует рассматривать как приближенную оценку свойств исследуемых материалов.

На рисунке 51 представлены зависимости ТЭ свойств для $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Br}_x$. Установлено, что максимальные значения $|\alpha|$ составляют 10^3 мкВ/К для состава $\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{Br}_1$ в области низких температур 400 К. В случае $\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{Br}_1$ максимальные значения $|\alpha|$ составляют 600 мкВ/К при $T = 400$ К. Электропроводность материалов не превышает $5 \cdot 10^5$ См/м, а коэффициент мощности 1.3 мВт/(м·К²).

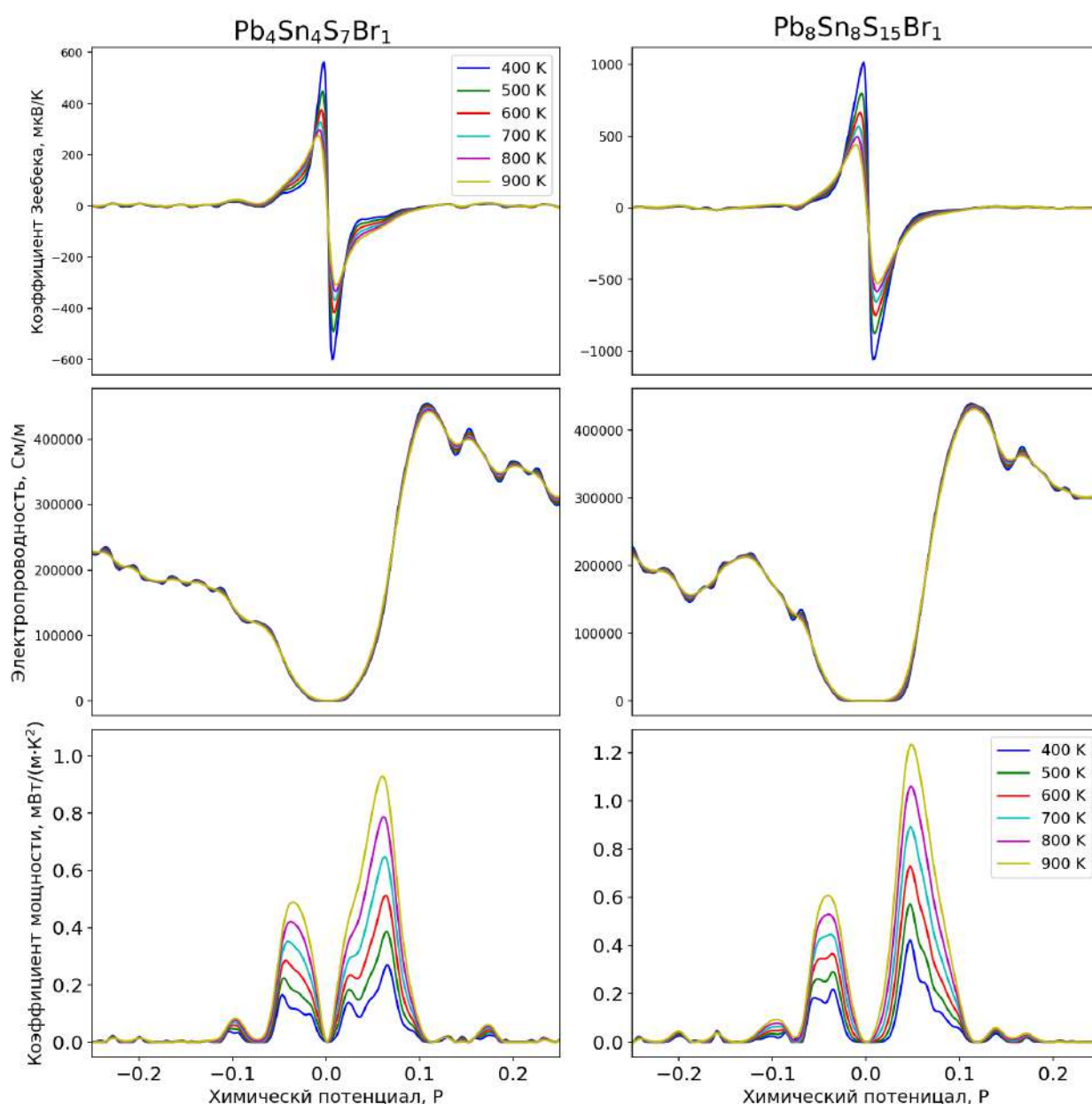


Рисунок 51 – Расчетные зависимости электрофизических свойств в зависимости от химического потенциала: Коэффициент Зеебека; Электропроводность; коэффициент мощности

На рисунке 52 представлены зависимости ТЭ свойств для $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{F}_x$. Максимальные значения $|\alpha|$ составляют 800 мкВ/К для состава $\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{F}_1$ при $T = 400$ К. В случае $\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{F}_1$ максимальные значения $|\alpha|$ составляют 600 мкВ/К. Электропроводность материалов не превышает $4 \cdot 10^5$ См/м, а коэффициент мощности 1 мВт/(м·К²).

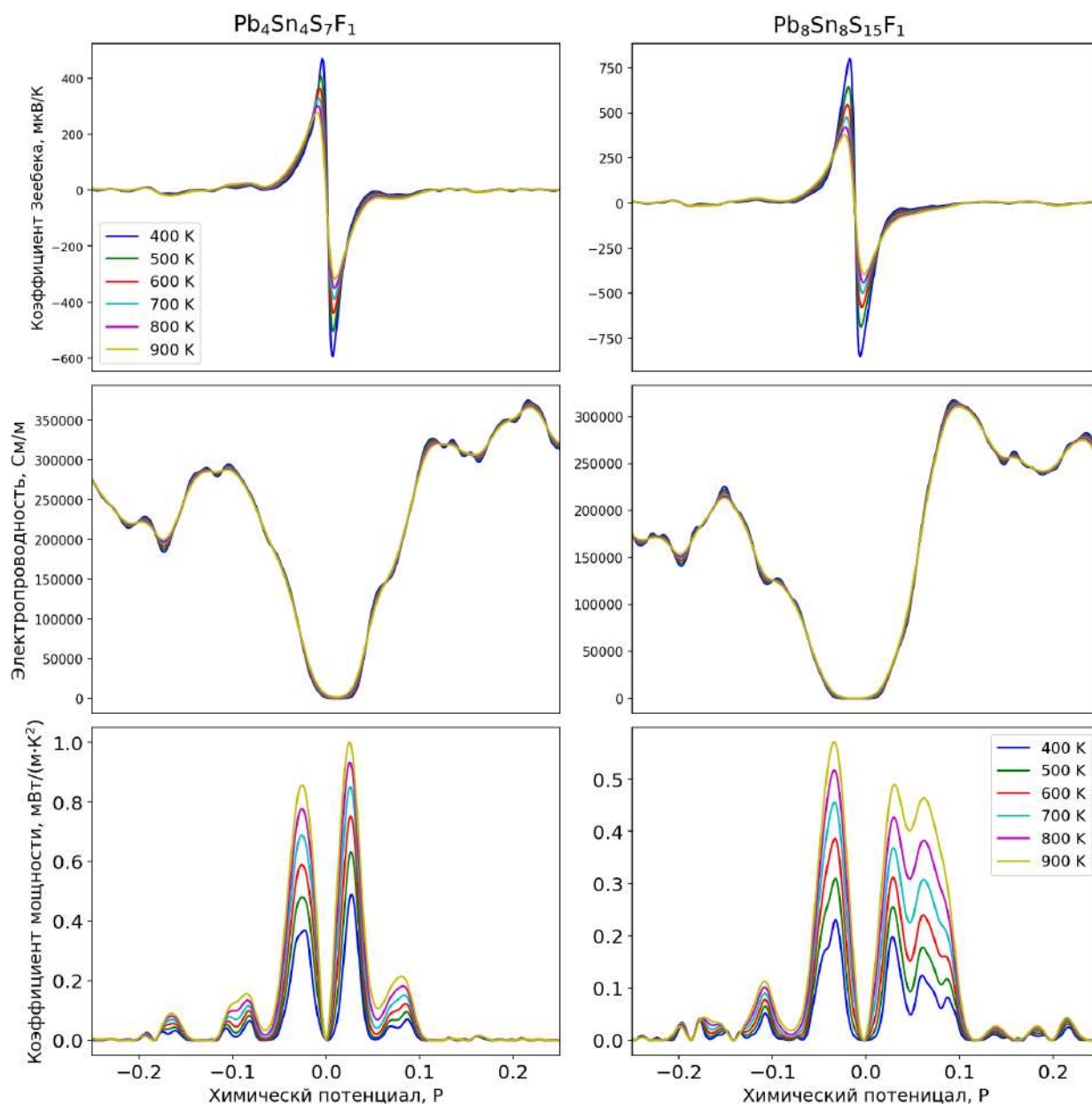


Рисунок 52 – Расчетные зависимости электрофизических свойств в зависимости от химического потенциала: Коэффициент Зеебека; Электропроводность; коэффициент мощности

ТЭ свойства для $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{P}_x$ представлены на рисунке 53. Здесь максимальные значения $|\alpha|$ достигают -650 – 600 мкВ/К для $\text{Pb}_8\text{Sn}_8\text{S}_{15}\text{P}_1$ при $T = 400$ К, в случае $\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{S}_7\text{P}_1$ максимальные значения α достигаются -200 – 150 мкВ/К. Электропроводность материалов не превышает 10^6 См/м, а коэффициент мощности 1.5 мВт/(м·К²).

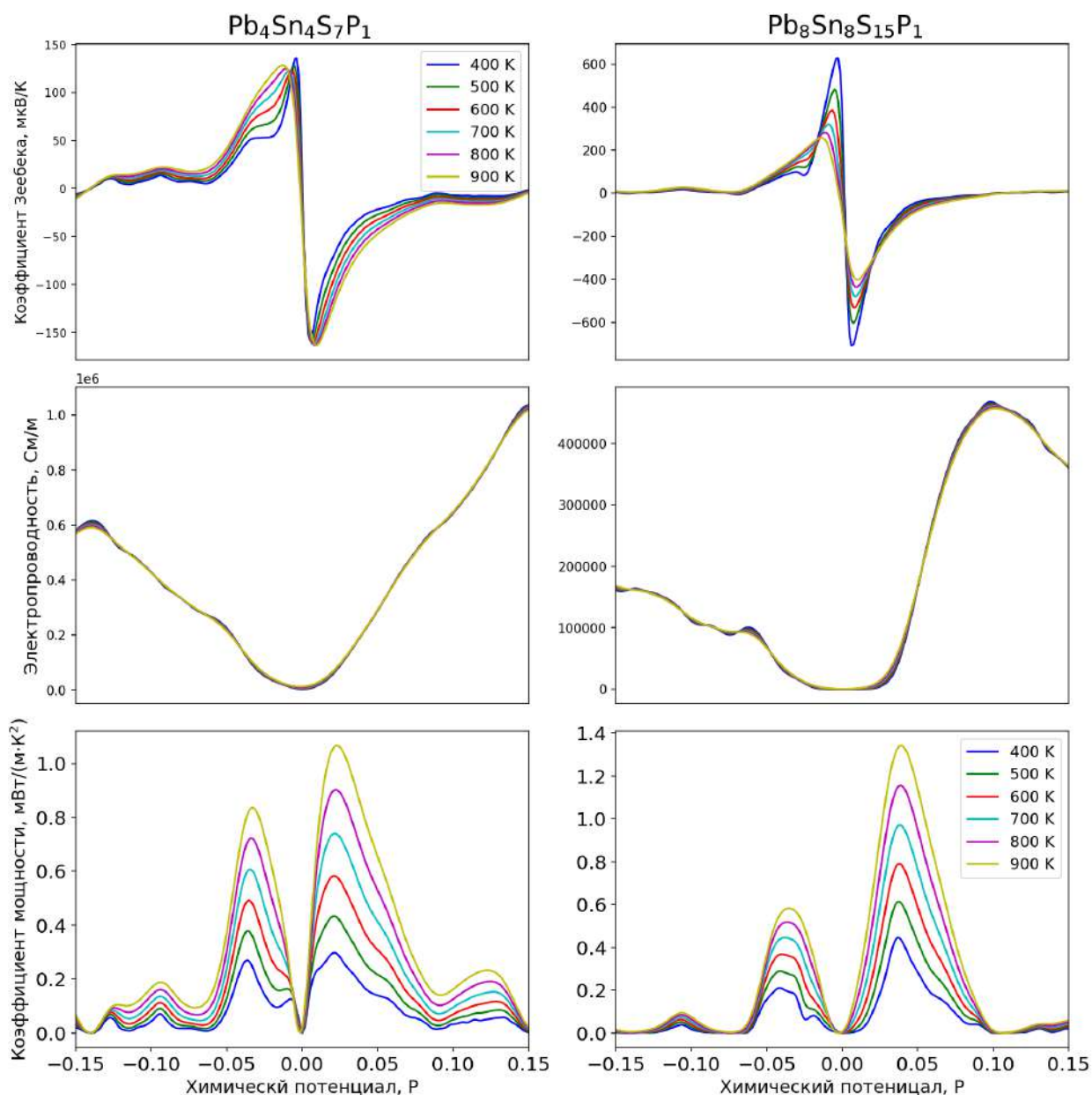


Рисунок 53 – Расчетные зависимости электрофизических свойств в зависимости от химического потенциала: Коэффициент Зеебека; Электродоупроводность; коэффициент мощности

Асимметрия кривых для p - и n -типа проводимости для всех типов легирования обусловлена различиями в эффективных массах дырок и электронов из-за непараболичности экстремумов зон. Полученные данные демонстрируют потенциал повышения коэффициента мощности (PF) за счет направленной модификации кристаллической структуры посредством замещения S на Br, F и P. Для верификации и углубленного изучения составов в дальнейшем необходима экспериментальная проверка их стабильности и измерения электронно-транспортных и решеточных свойств.

Вывод по главе 3

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 мВт/(м·К²) при $T = 750$ 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 см²/(В·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 мВт/(м·К²) 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.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОМАГНИТНОГО ТРАНСПОРТА В PbSnS₂ И CuCrTiS₄

4.1 Исследование коэффициента Зеебека во внешнем магнитном поле для PbSnS₂

Рассмотрим невырожденный полупроводник *n*-типа, в приближении квадратичного закона дисперсии зонной энергии, не квантующих магнитных полей и с учетом анизотропии:

$$E(\vec{k}) \approx E_0 + \frac{\hbar^2 \cdot (k_x - k_{0,x})^2}{2 \cdot m_{xx}(\vec{k}_0)} + \frac{\hbar^2 \cdot (k_y - k_{0,y})^2}{2 \cdot m_{yy}(\vec{k}_0)} + \frac{\hbar^2 \cdot (k_z - k_{0,z})^2}{2 \cdot m_{zz}(\vec{k}_0)}, \quad (100)$$

$$\tilde{v}_x(\vec{k}) = \frac{\hbar \cdot (k_x - k_{0,x})}{m_{xx}(\vec{k}_0)}, \quad (101)$$

$$\tilde{v}_y(\vec{k}) = \frac{\hbar \cdot (k_y - k_{0,y})}{m_{yy}(\vec{k}_0)}, \quad (102)$$

$$\tilde{v}_z(\vec{k}) = \frac{\hbar \cdot (k_z - k_{0,z})}{m_{zz}(\vec{k}_0)}, \quad (103)$$

$$\vec{v}(\vec{k}) = \tilde{v}_x \cdot \vec{e}_x + \tilde{v}_y \cdot \vec{e}_y + \tilde{v}_z \cdot \vec{e}_z, \quad (104)$$

где E_0 – начало отсчета, дно зоны проводимости, эВ;

$\hbar$ – постоянная Планка, $1.054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

k_x, k_y, k_z – волновой вектор, 1/м;

m_{xx}, m_{yy}, m_{zz} – диагональные компоненты тензора эффективной массы;

$\vec{v}(\vec{k})$ – групповая скорость, м/с.

Число электронов в элементарной ячейке фазового пространства можно связать с плотностью электрического тока, равновесной f_0 и неравновесной функцией распределения f_1 , как. Однако, так как $E = E(\vec{k})$ всегда четная функция, то $f_0(\vec{r}, \vec{k})$ четная относительно $\vec{k}$, это означает что в выражении плотности тока остается только f_1 , то есть для плотности тока имеем $\vec{j} = e \cdot \vec{v} \cdot f_1$ где $f_1(\vec{r}, \vec{k}) = -(v_{\vec{k}}(\vec{k}) \cdot \vec{X}(\vec{r}, \vec{k})) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E}$. Таким образом, выражение для плотности тока в общем виде запишется как:

$$\vec{j}(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4 \cdot \pi^3} \cdot \int_{(\vec{V}_{\vec{k}})} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \cdot (\vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{X}(\vec{r}, \vec{k})) \cdot \vec{v}(\vec{k}) \cdot d\vec{V}_{\vec{k}}. \quad (105)$$

Интегрирование в (105) по 1-ой зоне Бриллюэна ($\bar{V}_{\vec{k}}$) можно свести к интегрированию по поверхности, в этом случае для компонент плотности тока x, y, z :

$$j_x(\vec{r}) = -\frac{e \cdot \widetilde{M} \cdot \sqrt{m_{xx} \cdot m_{yy} \cdot m_{zz}}}{3 \cdot \pi^2 \cdot \hbar^3 \cdot \sqrt{m_{xx} \cdot m_{yy}}} \cdot \int_0^{+\infty} E^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \cdot X_x(\vec{r}, E) dE, \quad (106)$$

$$j_y(\vec{r}) = -\frac{e \cdot \widetilde{M} \cdot \sqrt{m_{xx} \cdot m_{yy} \cdot m_{zz}}}{3 \cdot \pi^2 \cdot \hbar^3 \cdot \sqrt{m_{yy} \cdot m_{zz}}} \cdot \int_0^{+\infty} E^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \cdot X_y(\vec{r}, E) dE, \quad (107)$$

$$j_z(\vec{r}) = -\frac{e \cdot \widetilde{M} \cdot \sqrt{m_{xx} \cdot m_{yy} \cdot m_{zz}}}{3 \cdot \pi^2 \cdot \hbar^3 \cdot \sqrt{m_{zz} \cdot m_{yy}}} \cdot \int_0^{+\infty} E^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \cdot X_z(\vec{r}, E) dE. \quad (108)$$

Интегралы, входящие в уравнения (106 – 108), содержат транспортную функцию $X(\vec{r}, E)$ и равновесную функцию распределения, которая для невырожденного случая имеет вид статистики Максвелла-Больцмана. Зависимость от магнитного поля можно представить в сферических координатах, тогда интегралы можно представить как:

$$I_1 = \int_0^{\infty} \frac{\xi^{r+2} \cdot e^{-\xi}}{1 + \left(\frac{e \cdot \tau_0}{m_e} \cdot B \right)^2 \cdot M(\theta, \varphi) \cdot (\xi^{2 \cdot r-1})} d\xi, \quad (109)$$

$$I_2 = \int_0^{\infty} \frac{\xi^{3 \cdot r+1} \cdot e^{-\xi}}{1 + \left(\frac{e \cdot \tau_0}{m_e} \cdot B \right)^2 \cdot M(\theta, \varphi) \cdot (\xi^{2 \cdot r-1})} d\xi, \quad (110)$$

$$I_3 = \int_0^{\infty} \frac{\xi^{r+1} \cdot e^{-\xi}}{1 + \left(\frac{e \cdot \tau_0}{m_e} \cdot B \right)^2 \cdot M(\theta, \varphi) \cdot (\xi^{2 \cdot r-1})} d\xi, \quad (111)$$

$$I_4 = \int_0^{\infty} \frac{\xi^{3 \cdot r} \cdot e^{-\xi}}{1 + \left(\frac{e \cdot \tau_0}{m_e} \cdot B \right)^2 \cdot M(\theta, \varphi) \cdot (\xi^{2 \cdot r-1})} d\xi, \quad (112)$$

$$I_5 = \int_0^{\infty} \frac{\xi^{2 \cdot r+0.5} \cdot e^{-\xi}}{1 + \left(\frac{e \cdot \tau_0}{m_e} \cdot B \right)^2 \cdot M(\theta, \varphi) \cdot (\xi^{2 \cdot r-1})} d\xi, \quad (113)$$

$$I_6 = \int_0^{\infty} \frac{\xi^{2 \cdot r+1.5} \cdot e^{-\xi}}{1 + \left(\frac{e \cdot \tau_0}{m_e} \cdot B \right)^2 \cdot M(\theta, \varphi) \cdot (\xi^{2 \cdot r-1})} d\xi, \quad (114)$$

$$M(\theta, \varphi) = \frac{\cos(\varphi)^2 \cdot \sin(\theta)^2}{m_y \cdot m_z} + \frac{\sin(\varphi)^2 \cdot \sin(\theta)^2}{m_x \cdot m_z} + \frac{\cos(\varphi)^2}{m_x \cdot m_y}. \quad (115)$$

Стоит отметить, что в изотропном случае для интегралов (109 – 114) пропадает угловая зависимость, в общем виде можно представить как:

$$I_n = \int_0^\infty \frac{\xi^{a_n} \cdot e^{-\xi}}{1 + \left(\frac{e \cdot \tau_0}{m_e} \cdot B \right)^2 \cdot (\xi^{2r-1})} d\xi. \quad (116)$$

Выражение для времени релаксации для случая рассеяния на акустических фононах имеет вид:

$$\tau_0 = \frac{\pi \left(\frac{h}{2 \cdot \pi} \right)^4 v_l^2 d}{\sqrt{2} \cdot E_{def}^2 \cdot (M_d \cdot k_B \cdot T)^{3/2}}, \quad (117)$$

где E_{def} – деформационный потенциал, Дж;

M_d – эффективная масса плотности состояний, кг.

Используя изотермический случай $\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0$, отсутствие электрического тока $j_x = j_y = j_z = 0$, произвольное направление магнитного поля $B_x \neq B_y \neq B_z \neq$, можно представить систему уравнений с коэффициентами $\bar{C}_{ij}$:

$$\bar{C}_{11} \cdot E'_x + \bar{C}_{12} \cdot E_x + \bar{C}_{13} \cdot E_x = \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \cdot D_1, \quad (118)$$

$$\bar{C}_{21} \cdot E'_x + \bar{C}_{22} \cdot E_y + \bar{C}_{23} \cdot E_y = \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \cdot D_2, \quad (119)$$

$$\bar{C}_{31} \cdot E'_x + \bar{C}_{32} \cdot E_z + \bar{C}_{33} \cdot E_z = \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \cdot D_3, \quad (120)$$

где $E'_x = E_x - f(\tilde{\mu}, T, n)$.

Стоит отметить, что в уравнениях (118 – 120) химический потенциал выражается через концентрацию носителей заряда. Выражения для коэффициентов $\bar{C}_{ij}$ имеют вид:

$$\bar{C}_{11} = e \cdot \left(I_3 + \cos(\varphi)^2 \cdot \sin(\theta)^2 \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right)^2 \cdot I_4 \right), \quad (121)$$

$$\bar{C}_{12} = e \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right) \left(\sin(\theta) \cdot I_5 + \frac{\sin(2\varphi) \cdot \sin(\theta)^2}{2} \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right) \cdot I_4 \right), \quad (122)$$

$$\bar{C}_{13} = e \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right) \left(-\sin(\varphi) \cdot \sin(\theta) \cdot I_5 + \frac{\cos(\varphi) \cdot \sin(2\theta)}{2} \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right) \cdot I_4 \right), \quad (123)$$

$$\bar{C}_{21} = e \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right) \left(\cos(\theta) \cdot I_5 + \frac{\sin(2\varphi) \cdot \sin(\theta)^2}{2} \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right) \cdot I_4 \right), \quad (124)$$

$$\bar{C}_{22} = e \cdot \left(I_3 + \sin(\varphi)^2 \cdot \sin(\theta)^2 \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right)^2 \cdot I_4 \right), \quad (125)$$

$$\bar{C}_{33} = e \cdot \left(I_3 + \cos(\theta)^2 \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right)^2 \cdot I_4 \right), \quad (126)$$

$$\bar{C}_{23} = e \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right) \left(\cos(\varphi) \cdot \sin(\theta) \cdot I_5 + \frac{\sin(\varphi) \cdot \sin(2\theta)}{2} \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right)^2 \cdot I_4 \right), \quad (127)$$

$$\bar{C}_{31} = e \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right) \left(\sin(\varphi) \cdot \sin(\theta) \cdot I_5 + \frac{\cos(\varphi) \cdot \sin(2\theta)}{2} \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right) \cdot I_4 \right), \quad (128)$$

$$\bar{C}_{32} = e \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right) \left(-\cos(\varphi) \cdot \sin(\theta) \cdot I_5 + \frac{\sin(\varphi) \cdot \sin(2\theta)}{2} \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right)^2 \cdot I_4 \right). \quad (129)$$

Выражение для коэффициентов D_1, D_2, D_3 из (118 – 120) имеют вид:

$$D_1 = k_B \cdot \left(I_1 + \cos(\varphi)^2 \cdot \sin(\theta)^2 \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B^2 \right) \cdot I_2 \right), \quad (130)$$

$$D_2 = k_B \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right) \cdot \left(-\cos(\theta) \cdot I_6 + \frac{\sin(2\varphi) \cdot \sin(\theta)^2}{2} \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right) \cdot I_2 \right), \quad (131)$$

$$D_3 = k_B \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right) \cdot \left(\sin(\varphi) \cdot \sin(\theta) \cdot I_6 + \frac{\cos(\varphi) \cdot \sin(2\theta)}{2} \cdot \left(\frac{e \cdot \tau_0}{b_0 \cdot m_e} \cdot B \right) \cdot I_2 \right). \quad (132)$$

Тогда систему уравнений можно представить в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} \bar{C}_{11} & \bar{C}_{12} & \bar{C}_{13} \\ \bar{C}_{21} & \bar{C}_{22} & \bar{C}_{23} \\ \bar{C}_{31} & \bar{C}_{32} & \bar{C}_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (133)$$

Решив систему (133) методом Крамера, можно записать коэффициенты Δ_0 и Δ_1 :

$$\Delta_0 = \bar{C}_{11} \cdot (\bar{C}_{22} \cdot \bar{C}_{33} - \bar{C}_{23} \cdot \bar{C}_{32}) + \bar{C}_{12} \cdot (\bar{C}_{23} \cdot \bar{C}_{31} - \bar{C}_{21} \cdot \bar{C}_{33}) + \bar{C}_{13} \cdot (\bar{C}_{21} \cdot \bar{C}_{32} - \bar{C}_{22} \cdot \bar{C}_{31}), \quad (134)$$

$$\Delta_1 = D_1 \cdot (\bar{C}_{22} \cdot \bar{C}_{33} - \bar{C}_{23} \cdot \bar{C}_{32}) + D_2 \cdot (\bar{C}_{13} \cdot \bar{C}_{32} - \bar{C}_{12} \cdot \bar{C}_{33}) + D_3 \cdot (\bar{C}_{21} \cdot \bar{C}_{23} - \bar{C}_{13} \cdot \bar{C}_{22}). \quad (135)$$

Тогда с учетом (118 – 120) и (134, 135) можно записать:

$$E'_x = \frac{\Delta_1}{\Delta_0} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (136)$$

Таким образом, из (136) следует выражение для коэффициента Зеебека (изотермический случай) с учетом произвольного направления внешнего магнитного поля запишется как:

$$\alpha_{xx}(B) = \frac{\Delta_1}{\Delta_0} - \frac{k_B}{e} \cdot \log(A_0), \quad (137)$$

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

Альтернативный подход заключается в использовании соотношения между коэффициентом Нернста и Риги-Ледюка, тогда для адиабатического случая:

$$\alpha(\perp B) = \alpha_0 + N_{is} \cdot B^2 \cdot \bar{\Lambda}, \quad (138)$$

где N_{is} – коэффициент Нернста, В/(К·Тл);

$\bar{\Lambda}$ – коэффициент Риги-Ледюка, в первом приближении $\bar{\Lambda} \approx R_H \sigma$, м²/(В·с).

Для объяснения данных, полученных в ходе измерения коэффициента Зеебека для PbSnS₂ на установке PPMS, были проведены в первую очередь численные расчет тензора обратной эффективной массы, с помощью метода конечных разностей. Величина m_b^* , рассчитанная для PbSnS₂, составила:

$$(m_b^*) = \begin{pmatrix} 0.29 & 0 & 0 \\ 0 & 0.28 & 0 \\ 0 & 0 & 0.16 \end{pmatrix}. \quad (139)$$

Отсюда можно сделать вывод о наличии анизотропии изоэнергетических поверхностей, однако диагональные величины (m_b^*) отличаются незначительно. За счет чего ожидается слабый отклик на продольное магнитное поле, что и представлено на рисунке 54.

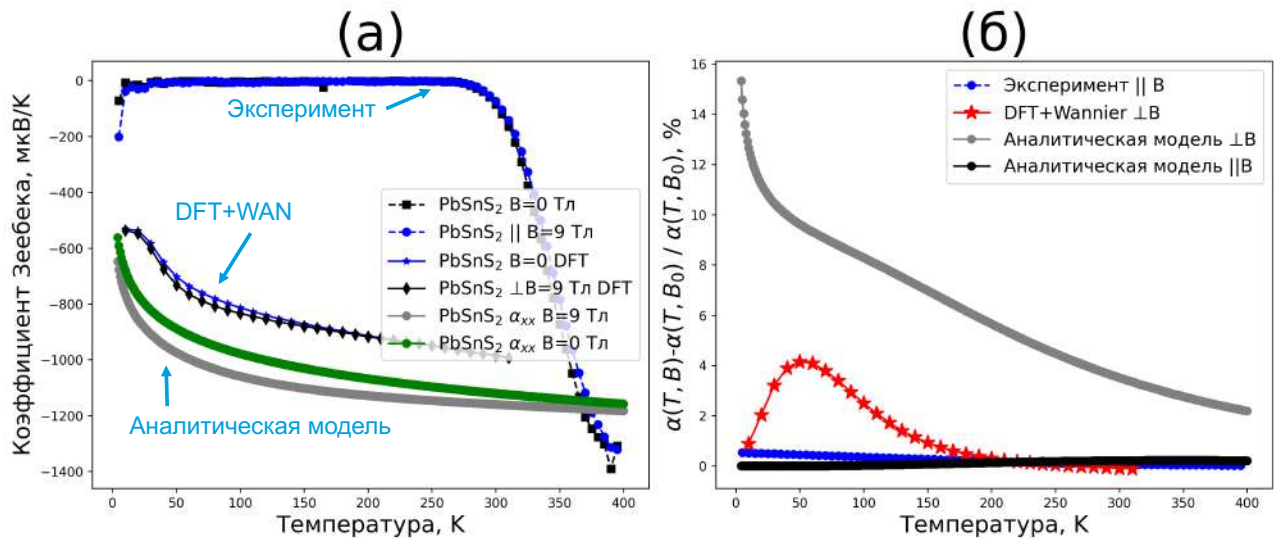


Рисунок 54 – Экспериментальные и теоретические данные коэффициента Зеебека (а) и коэффициент магнито-термоЭДС (б) в продольном и поперечном магнитном поле

Температурные зависимости коэффициента Зеебека (рисунок 54а) и магнито-термоЭДС (рисунок 54б), полученные в рамках аналитической модели, демонстрируют хорошее соответствие с результатами первопринципных расчетов (DFT+WAN) в комбинации с выражением (138). Резкое снижение коэффициента Зеебека при температуре 300 К (рисунок 54а) 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. Примечательно, что даже при комнатной температуре соединение PbSnS₂ сохраняет аномально низкую концентрацию носителей, что свидетельствует о существенно ограниченной плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне. Указанный эффект может быть связан с образованием антиструктурных дефектов при замещении атомов олова в кристаллической решетке SnS, приводящих к пространственной локализации части носителей заряда и

снижению их эффективной концентрации. Дополнительным фактором может служить наличие глубоких примесных уровней в запрещенной зоне [164]. Аналогичный эффект наблюдается в системах, как SnSe [165]. Более того, в тройных халькогенидах может наблюдаться компенсация электронных и дырочных вкладов, обусловленная смешанной валентностью катионов [166]. Данный механизм приводит к взаимной нейтрализации подвижных носителей заряда, что дополнительно снижает их результирующую концентрацию.

4.2 Синтез и исследование фазового, элементного состава для CuCrTiS_4

Принципиальная схема методики синтеза CuCrTiS_4 представлена на рисунке 55. Герметично запаиваемая кварцевая ампула с навесками помещается в муфельную печь, где происходит нагревание до 1223 К в течение 24 часов, выдержка при этой температуре в течение 3 дней, охлаждение в печи. Полученный продукт измельчается в агатовой ступке и подвергается холодному прессованию в цилиндр. После чего повторяется первый этап. Нагревание до 1223 К в течение 24 часов, выдержка при этой температуре в течение 4 дней, охлаждение в печи. На последнем этапе проводится помол порошка, с последующей консолидацией методом ИПС при $T = 973$ К, скорость нагрева 50 К/мин, давление прессования $P = 50$ МПа, атмосфера спекания вакуум. Для снятия остаточных напряжений проводится отжиг полученного материала при температуре 773 К в течение 4 часов.

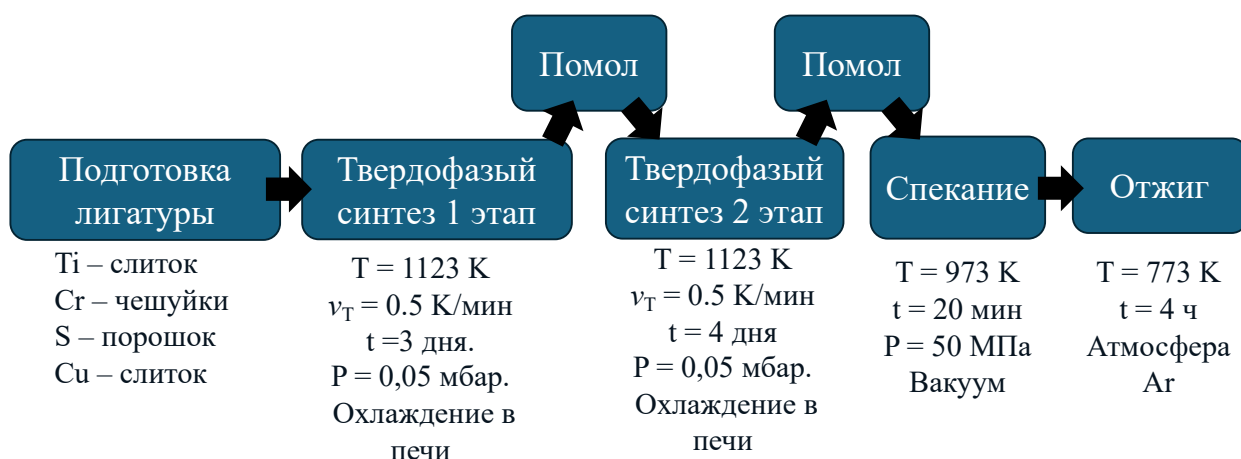


Рисунок 55 – Принципиальная схема методики синтеза CuCrTiS_4

На рисунке 56а,б представлена дифрактограмма порошка CuCrTiS_4 , а также карта распределение элементов и микрофотография поверхности шлифа в режиме обратно рассеянных электронов (BSE). Микроструктурные параметры состава CuCrTiS_4 представлены в таблице 7.

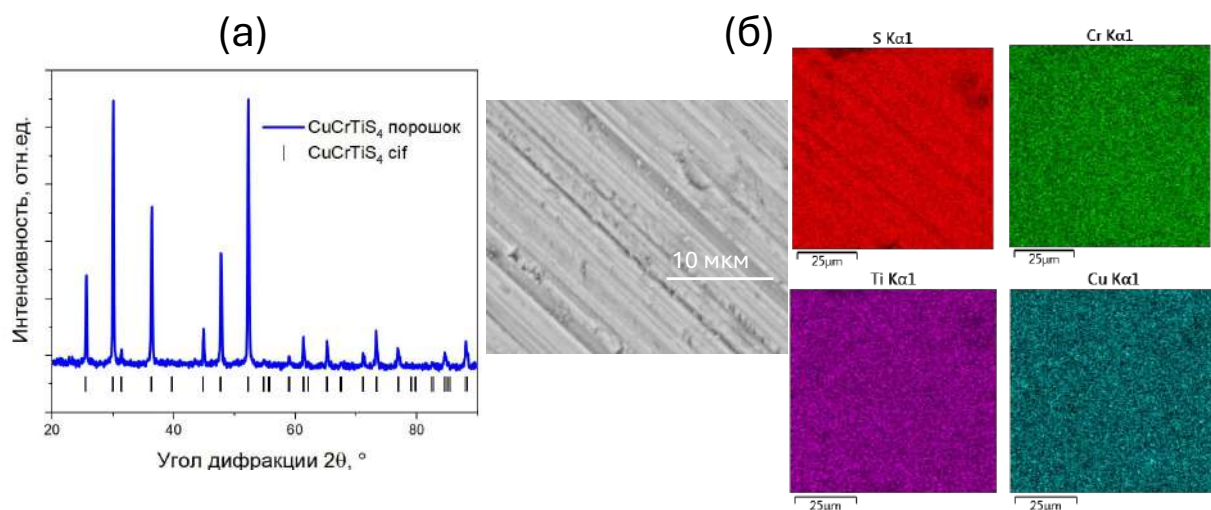


Рисунок 56 – (а) Дифрактограмма порошка CuCrTiS_4 , (б) Карта распределение элементов и фотография в BSE режиме

Таблица 7 – Микроструктурные параметры состава CuCrTiS_4

Актуальный состав	Номинальный состав	a , Å	ОКР, нм	d , г/см ³	d_t , %
CuCrTiS_4	$\text{Cu}_{0.98}\text{Cr}_{1.01}\text{Ti}_{0.99}\text{S}_{3.97}$	9.931	408	3.77	97

Рентгенофазовый анализ, представленный на рисунке 56а, показал присутствие исключительно основной фазы CuCrTiS_4 . Пористость объемного образца не превышает 3 % от теоретической ($d_{\text{кр}} = 3.88 \text{ г/см}^3$). Было установлено, что исследуемый образец обладает необходимой стехиометрией и морфологией поверхности. Карта распределения элементов, показанная на рисунке 56б, демонстрирует равномерное распределение всех элементов по поверхности образца.

4.3 Исследования электронной структуры и магнитных свойств CuCrTiS_4

Поскольку доминирующее магнитное состояние в этом материале ранее не было четко указано, был проведен расчет магнитной и немагнитной структуры с учетом различных конфигураций спинов. На рисунке 57а представлена моделируемая кристаллическая решетка CuCrTiS_4 , а также магнитная подрешетка (рисунок 57б) и типы возможных магнитных конфигураций (рисунок 57в). При анализе общей энергии конфигураций антиферромагнитной структуры было обнаружено, что ФМ и АФМ(I) вносит основной вклад.

Постоянная решетки равна $a = 9.931 \text{ Å}$ из эксперимента, что согласуется с расчетами DFT $a = 9.90 \text{ Å}$. Установлено, что зонная структура CrCuTiS_4 имеет полуметаллическое поведение в приближении GGA и полупроводниковое поведение при $U_{\text{Cu}} = 7 \text{ эВ}$, $U_{\text{Cr}} = 4 \text{ эВ}$, $U_{\text{Ti}} = 4 \text{ эВ}$ (рисунок 58) в случае ФМ конфигурации.

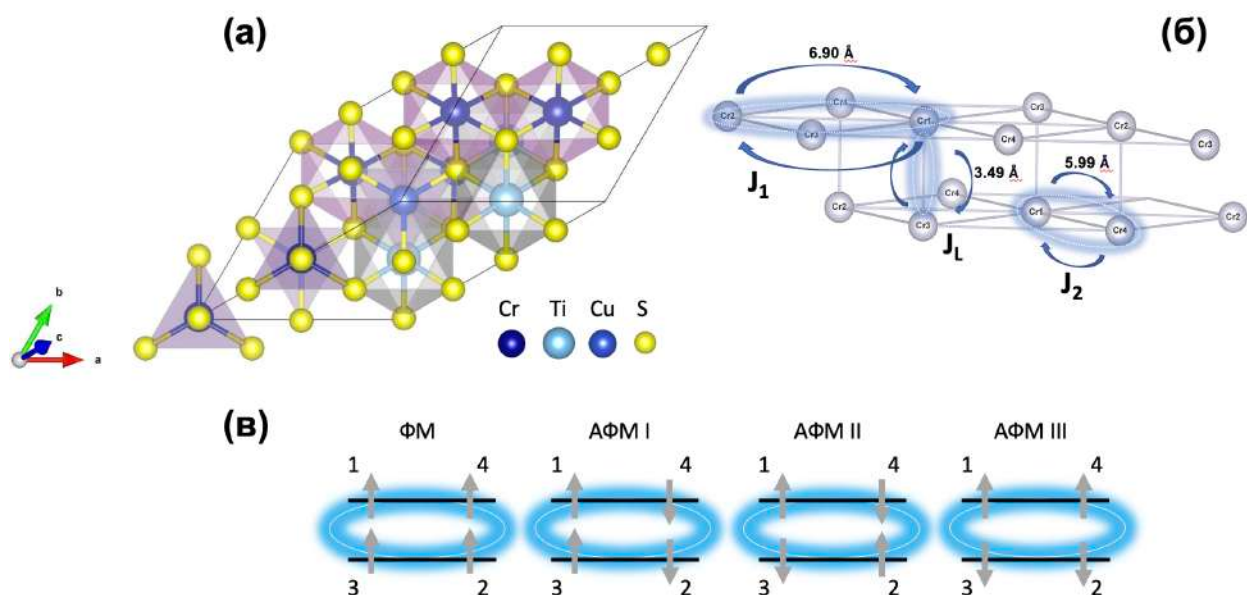


Рисунок 57 – Кристаллическая структура CuCrTiS_4 (а); магнитная подрешетка атомов Cr (б); типы магнитных конфигураций (в). Позиции Вайкоффа: Cu 8b (0; 0; 1/2), Cr 6c (5/8, 5/8, 1/2), S 32e (0.8762, 0.86782, 0.36782) соответственно

Учет поправки Хаббарда- U для спин-поляризованной структуры образует ширину запрещенной зоны в структуре около 0.1 эВ. Параметр Хаббарда U объясняет сильные электрон-электронные взаимодействия в CuCrTiS_4 , обусловленные локализованным характером 3d-электронов хрома и меди, формирующих узкие зоны вблизи уровня Ферми. В этом случае добавление параметра U к расчетам DFT уточняет запрещенную зону, устраняя систематическую недооценку электронной корреляции в стандартных функционалах GGA. Более того из эксперимента известно, что характер температурной зависимости сопротивления у материала полупроводниковый. Зонная структура для АФМ-I конфигурация в приближении GGA, представленная на рисунке 58д – ж, демонстрирует поведение узкозонного полупроводника. Оценка эффективной массы электронов на основе (84) дает значение $m_b^* \approx 0.1m_e^*$, что может указывать на высокую подвижность носителей заряда, характерную для материалов с преобладанием ковалентных взаимодействий.

На основании расчетов в рамках DFT установлено, что электронная структура соединения CuCrTiS_4 в случае ФМ конфигурации демонстрирует выраженную орбитальную сегрегацию между валентной зоной и зоной проводимости (рисунок 59, 60). В приближении GGA валентная зона формируется преимущественно за счет гибридизации 3d-орбиталей атомов Cu и Cr с p-орбиталями серы. Верхняя часть валентной зоны (вблизи уровня Ферми) характеризуется доминированием 3d-состояний Cr, с явным преобладанием t_{2g} – орбиталей (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) над e_g – орбиталями, что согласуется с октаэдрическим кристаллическим полем в структуре шпинели. При этом p – орбитали S участвуют в образовании ковалентных связей, обеспечивая гибридизацию с d – орбиталями металлов.

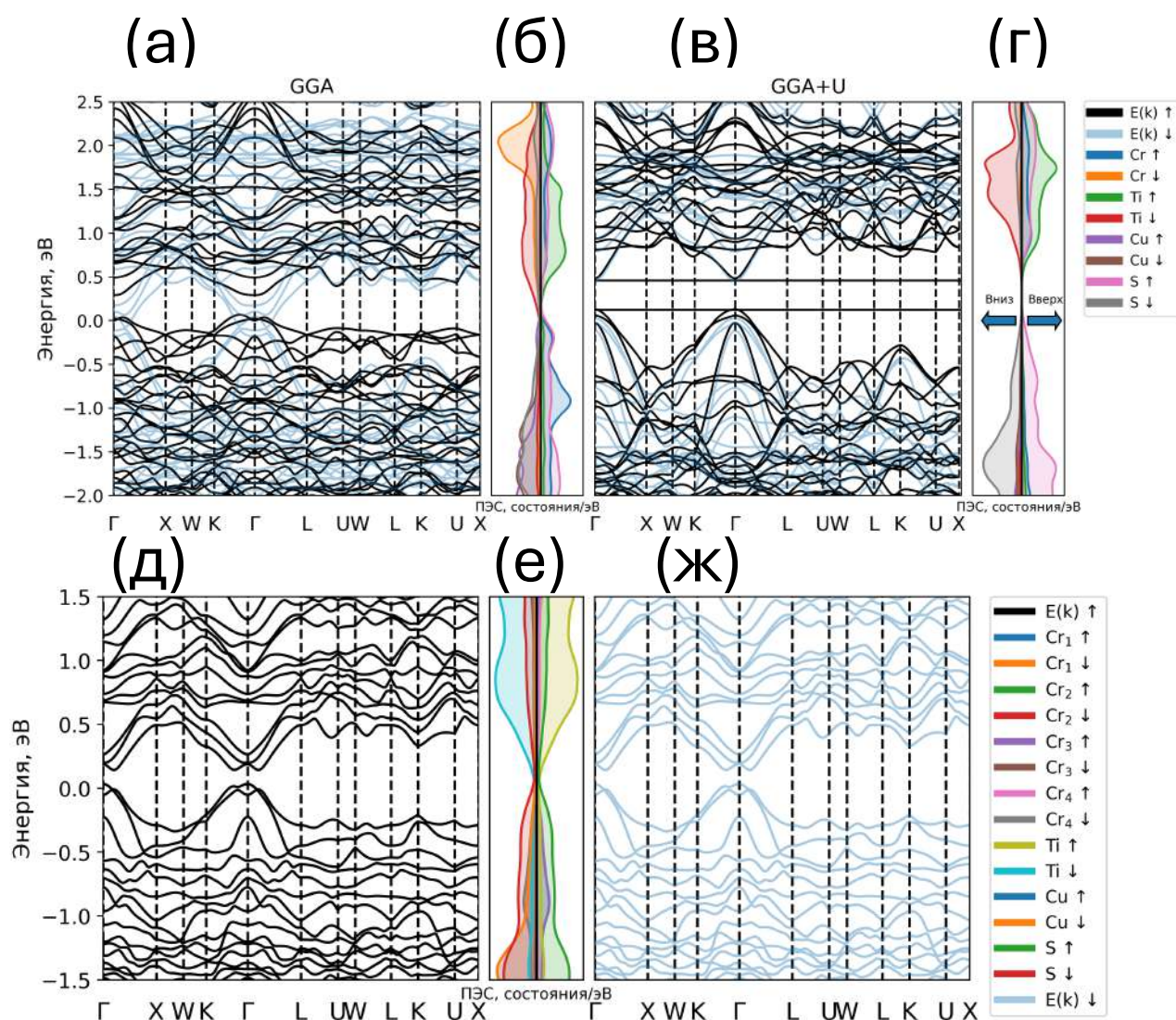


Рисунок 58 – Зонная структура (а, в, д, ж) и плотность электронных состояний (б, г, е) CuCrTiS_4 в приближении GGA и GGA+U для случая ФМ и АФМ-I конфигурации

В приближении GGA+U для ФМ конфигурации было установлено, что 3d-орбитали Cu проявляют локализованные состояния в нижней части валентной зоны (рисунок 61), что обусловлено их гибридизацией с 3p-орбиталями серы и делокализацией электронов в октаэдрических позициях. При этом 3d-орбитали Cr формируют энергетический диапазон состояний в средней и верхней частях валентной зоны. В обоих случаях зона проводимости вблизи E_F преимущественно формируется 3d-орбиталями титана. Однако, в случае GGA замечен дополнительный вклад от 3d-орбитали Cr со спином вниз. Данные расчетов хорошо согласуются с полученными ранее данными [167].

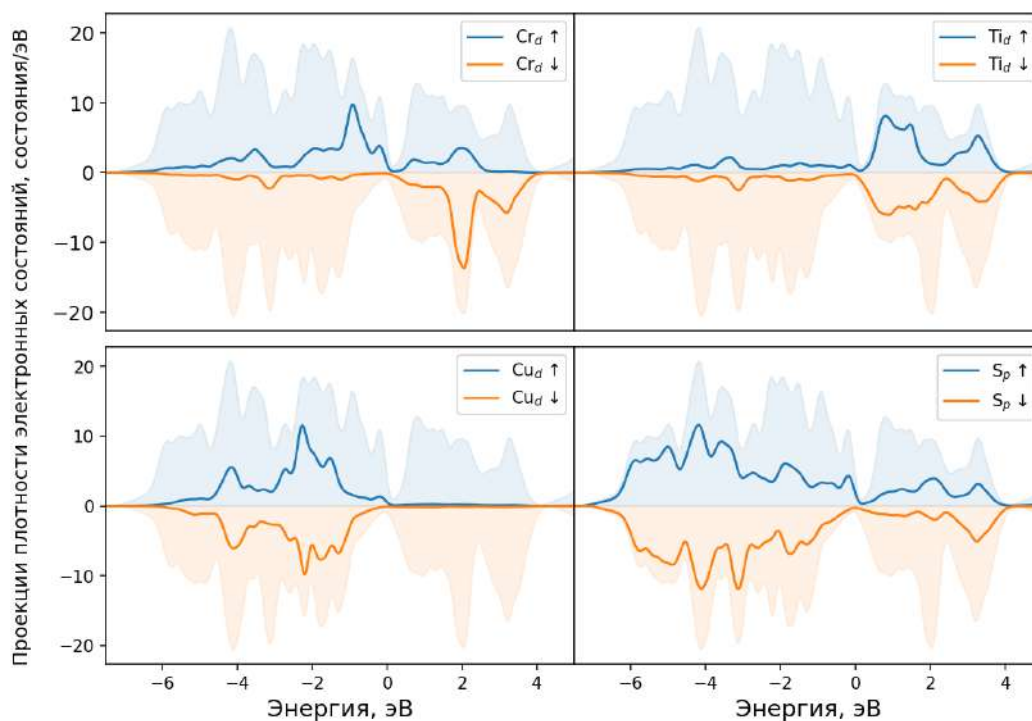


Рисунок 59 – Проекция плотности электронных состояний для орбиталей атомов в CuCrTiS_4 (GGA приближение), ФМ конфигурация

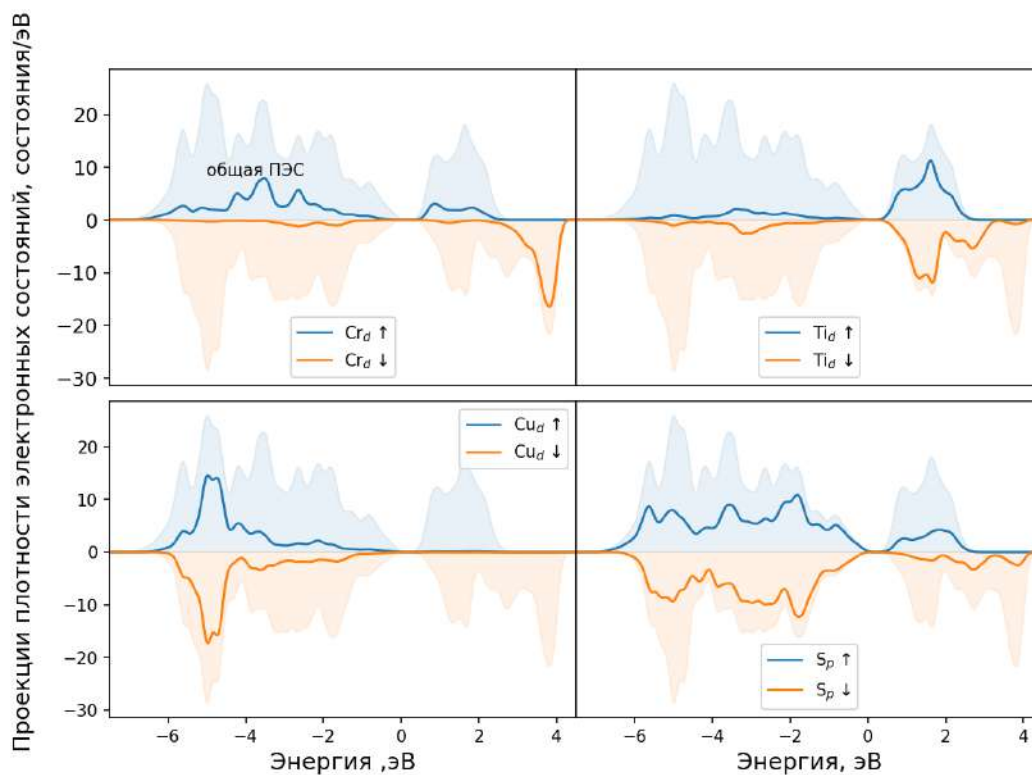


Рисунок 60 – Проекция плотности электронных состояний для орбиталей атомов в CuCrTiS_4 (приближение GGA+U), ФМ конфигурация

На рисунке 61, 62 представлены результаты расчета проекционной плотности электронных состояний антиферромагнитной конфигурации АФМ-I соединения CuCrTiS_4 в приближении обобщенного градиента (GGA). Анализ показывает следующие

особенности электронной структуры. В отличие от ФМ-конфигурации, в АФМ-I наблюдается: симметризация спиновых подзон для Cr-состояний. Суммарный вклад 3d-орбиталей четырех атомов Cr (с противоположно ориентированными спинами) демонстрирует вклад в формировании как валентной, так и зоны проводимости. Экстремумы плотности состояний Cr локализованы в областях -1 эВ и +2 эВ относительно уровня Ферми (рисунок 61). Вблизи E_F в зоне проводимости наблюдается выраженный вклад 3d-орбиталей Ti, что согласуется с данными для ФМ конфигурации. Это свидетельствует о сохранении гибридизации Ti-S-Cr в различных магнитных конфигурациях (рисунок 62).

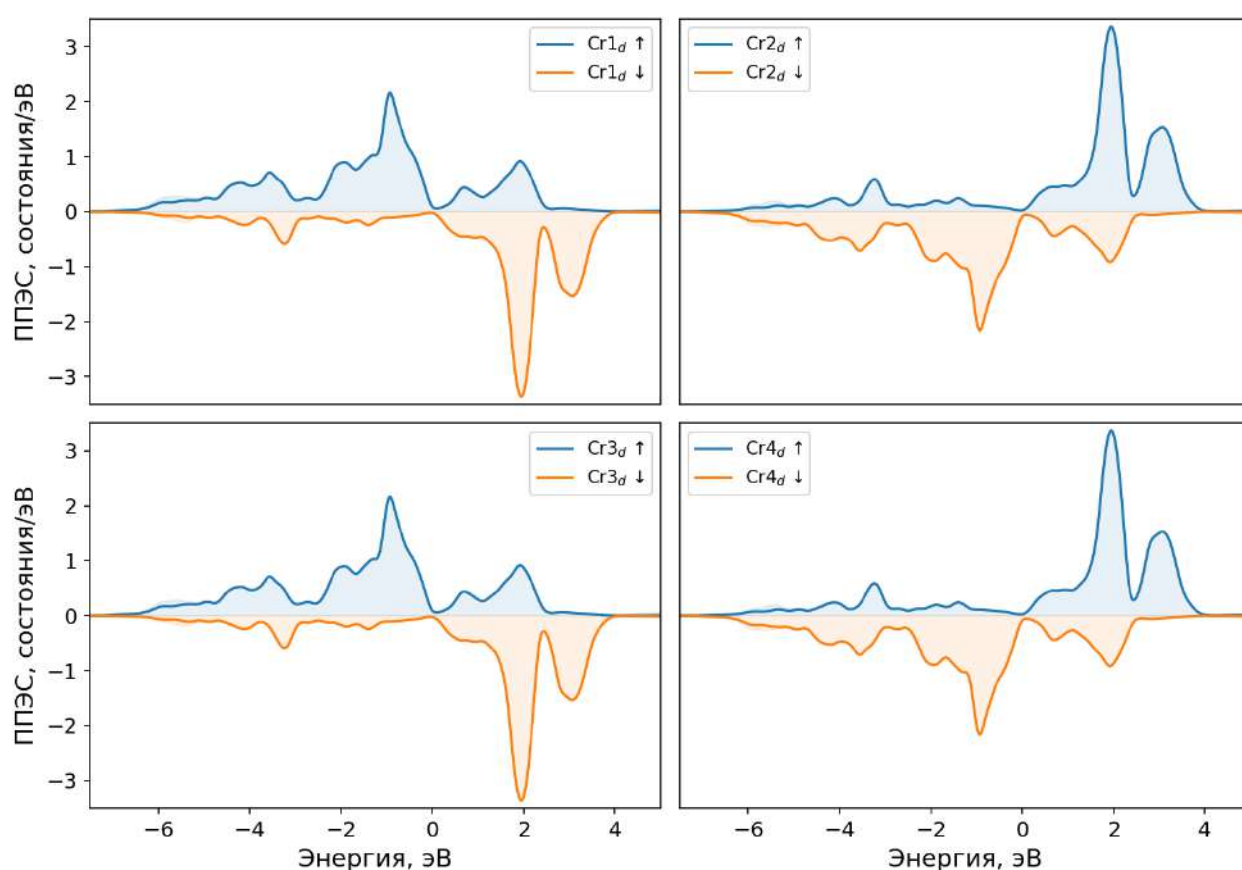


Рисунок 61 – Проекция плотности электронных состояний для орбиталей атомов Cr в CuCrTiS_4 (приближение GGA), АФМ-I конфигурация

Стоит отметить, что d-орбитали Cu проявляют широкий энергетический разброс ($-5 \div -0$ эВ) в валентной зоне. При этом p – орбитали S формируют основу кристаллического поля для переходных металлов. Полученные данные указывают на сильную корреляцию между магнитным упорядочением и гибридизацией d – p орбиталей в тетраэдрических позициях структуры шпинельного типа.

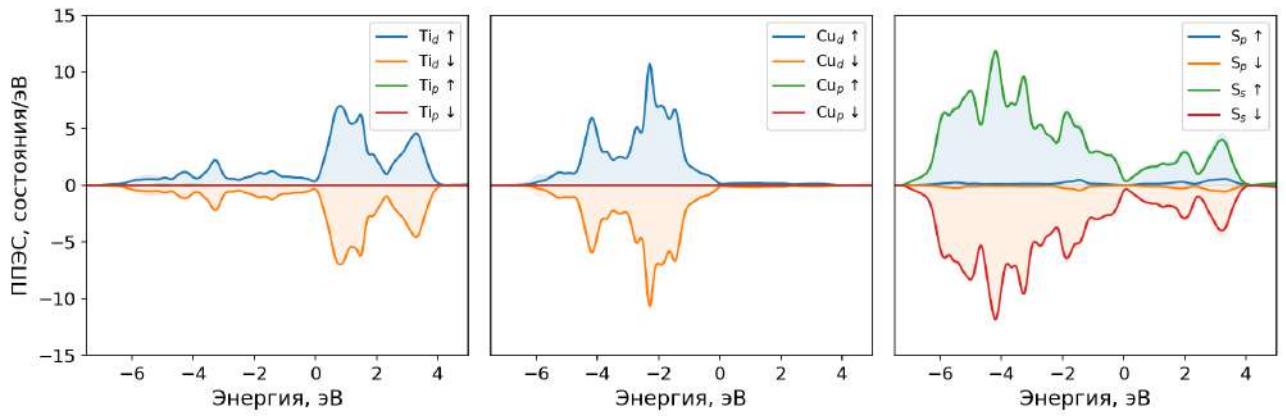


Рисунок 62 – Проекция плотности электронных состояний для орбиталей атомов в CuCrTiS₄ (приближение GGA), АФМ-I конфигурация

Таким образом, наличие магниторезистивных эффектов в CuCrTiS₄ может быть обусловлено спиново-зависимым механизмом рассеяния носителей заряда на магнитных ионах хрома, что связано с их локализованными 3d-состояниями в кристаллической решетке.

Полная намагниченность ФМ решетки CuCrTiS₄ составила $m_{\text{полн}} \approx 12$ μ_B /ячейка в приближении GGA. Параметры обмена были оценены с помощью модели Гейзенберга в приближении ближайших соседей (рисунок 576). Общий гамильтониан системы можно представить в виде:

$$H = -\sum_{i,j} J_{i,j} \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (140)$$

где $J_{i,j}$ – параметры обмена между i и j соседями;
 $S_{i,j}$ – спин i -ого и j -ого атомов.

Для нахождения параметра обмена между слоями необходимо было решить систему линейных уравнений:

$$E_{\text{общ}}^{\text{ФМ}} = 8 \cdot J_1 \cdot S^2 + 4 \cdot J_2 \cdot S^2 + 4 \cdot J_L \cdot S^2, \quad (141)$$

$$E_{\text{общ}}^{\text{АФМ1}} = (-2 \cdot J_2 + 4 \cdot J_L) \cdot S^2, \quad (142)$$

$$E_{\text{общ}}^{\text{АФМ2}} = (-4 \cdot J_1 + 2 \cdot J_2 - 4 \cdot J_L) \cdot S^2, \quad (143)$$

$$E_{\text{общ}}^{\text{АФМ3}} = (8 \cdot J_1 + 4 \cdot J_2 - 4 \cdot J_L) \cdot S^2. \quad (144)$$

Решив систему уравнений (141 – 144), были рассчитаны параметры обмена, которые составили $J_1 = 1.02$ мэВ, $J_2 = -5.59$ мэВ, $J_L = 0.22$ мэВ. Осциллирующий характер знака

обменного параметра может указывать на состояние спинового-стекла, что наблюдалось в работах [21, 77]. Переменная картина обменных параметров может возникать из-за конкуренции между различными магнитными взаимодействиями в материале, приводящей к сложному магнитному основному состоянию. Одной из причин чередования знаков обменного интеграла может быть кристаллическая симметрия материала. Известно [168], что в кристалле с треугольной решеткой параметр обменного взаимодействия может чередоваться между положительными и отрицательными значениями из-за фрустрации магнитных взаимодействий. Также конкуренция между различными магнитными взаимодействиями [169] в материале может приводить к чередованию параметров обменного взаимодействия.

Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными [170], где анализировались полевые зависимости $M(H)$. Было показано, что в материале наблюдаются смешанные магнитные состояния, такие как ферромагнитный вклад и антиферромагнитный вклад. Экспериментальное значение постоянной Кюри-Вейса составило $\theta_{cw} = 63$ К. Смешанный характер связи подтверждается расчетами, проведенными в [75] (см. приложение статьи) на основе функций локализации электронов (ELF) и анализа диаграмм заселенности кристаллических орбиталей с помощью метода СОНР. Поэтому можно предположить, что в материале присутствует косвенное магнитное взаимодействие, осуществляющееся через атомы серы.

4.4 Исследование коэффициента Зеебека во внешнем магнитном поле для CuCrTiS_4

В пункте 2.4.4 было показано, что наличие изотропной эффективной массы и диагонального тензора обратной эффективной массы в материалах не приводит к продольным термомагнитным эффектам. В данном случае такие эффекты могут вносить вклад в рамках рассмотрения двух-токовой модели. Количественная оценка спин-зависимого транспорта была проведена с использованием двух-токовой модели, где согласно [171, 172], электронно-транспортные свойства для двух каналов можно представить в виде:

$$\sigma = \sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow), \quad (145)$$

$$\alpha = \frac{\sum_{i=\uparrow,\downarrow} (\alpha_i \cdot \sigma_i)}{\sum_{i=\uparrow,\downarrow} (\sigma_i)} = \frac{\alpha(\uparrow) \cdot \sigma(\uparrow) + \alpha(\downarrow) \cdot \sigma(\downarrow)}{\sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow)}, \quad (146)$$

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, мкВ/К.

Транспортные свойства были рассчитаны в диапазоне температур от 5 до 300 К. На рисунке 63 представлены концентрационные зависимости коэффициента Зеебека и фактора мощности для ФМ и АФМ-I конфигураций. Установлено, что максимальное значение PF для этого соединения при комнатной температуре достигается при уровне концентрации носителей заряда в диапазоне $10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (рисунок 63).

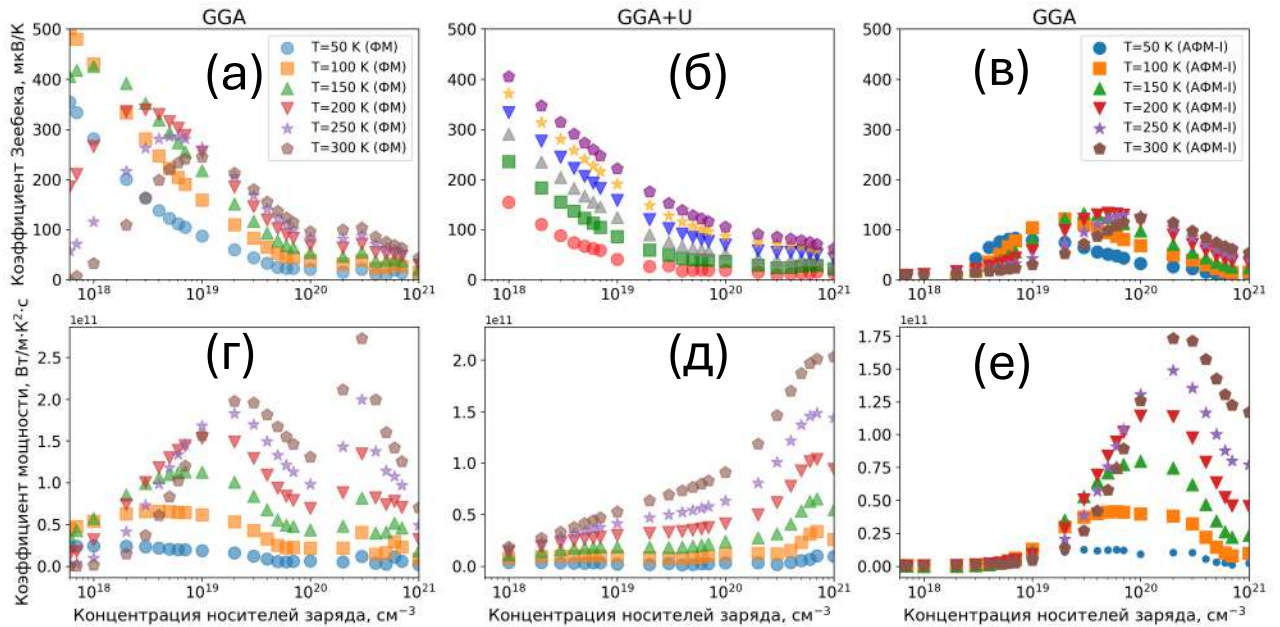


Рисунок 63 – Концентрационные зависимости ТЭ свойств CuCrTiS_4 : (а–в) коэффициенты Зеебека и мощности (г–е) в приближениях GGA и GGA+U для ферромагнитной (ФМ) и антиферромагнитной (АФМ-I) конфигураций

Очевидно, что максимумы на зависимостях $\text{PF}(n)$ (рисунок 63г – е) в случае GGA возникают вследствие конкуренции между $\alpha(n)$ и $\sigma(n)$. Отсутствие насыщения и максимумов на зависимостях $\text{PF}(n)$ в расчетах GGA+U (рисунок 63д) по сравнению с GGA можно объяснить тем, что локализация подавляет резкие изменения $\sigma(\bar{\mu}-E_F)$ в заданном диапазоне концентрации носителей заряда. Это приводит к более плавной зависимости $\text{PF}(n)$.

Из эксперимента известно [21], что CuCrTiS_4 имеет электронный тип проводимости, который, по-видимому, связан с тем, что при замене Ti^{4+} на Cr^{3+} [3d] зона Ti^{4+} заполняется электронами, что хорошо согласуется с расчетами (рисунок 59 – 62) и экспериментальными измерениями данными в настоящей работе (рисунок 64). В работе [76] были изучены термодинамические и электрические свойства CuCrTiS_4 , где было показано, что коэффициент Зеебека может быть описан в рамках модели Матобы [173, 174], так как материал демонстрирует прыжковую проводимость (VRH) в области низких температур [175]. Термоэлектрическая добротность материала CuCrTiS_4 из [76] составила $zT \sim 0.01$. Экспериментальная холловская концентрация носителей заряда составила $n_H \approx 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

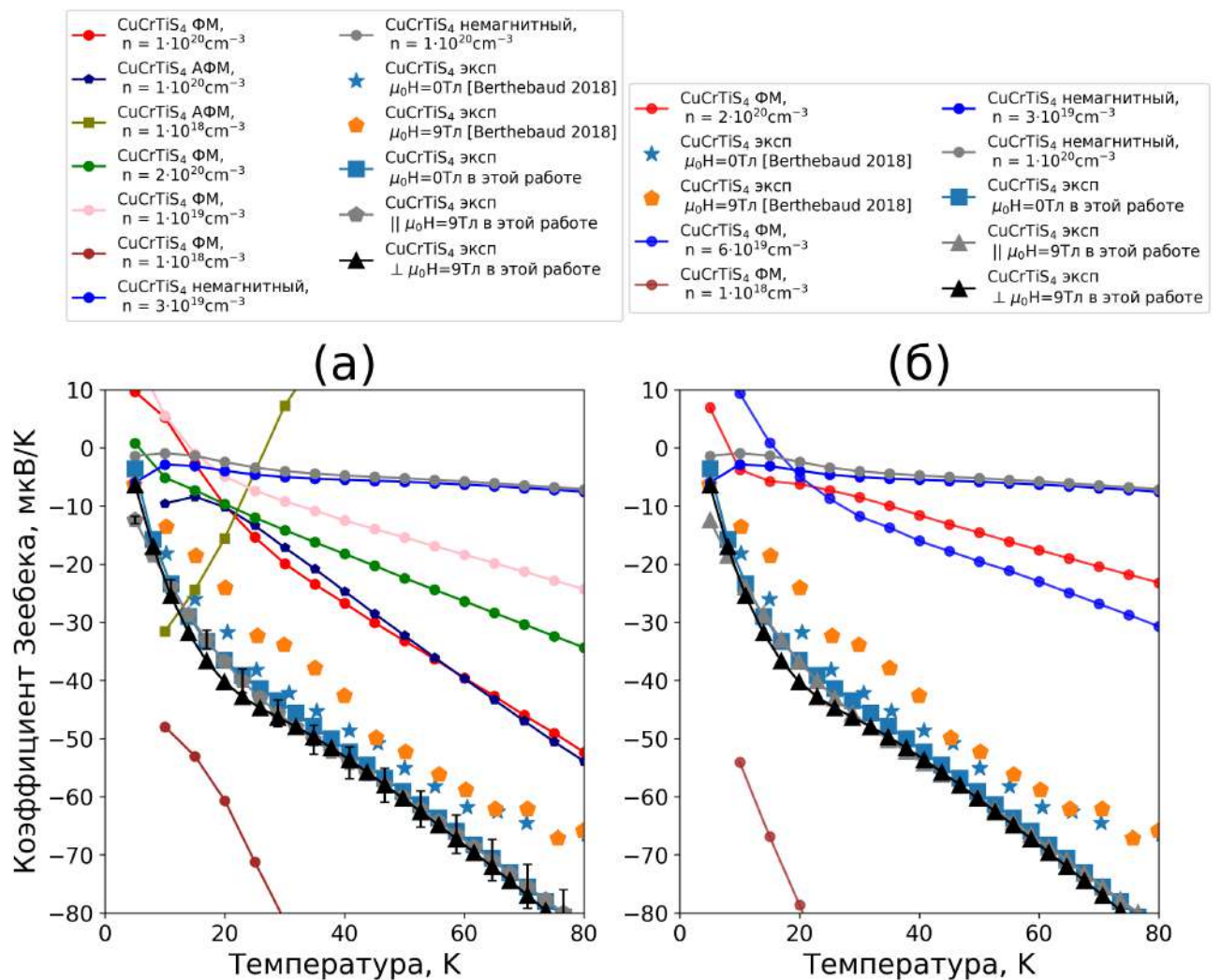


Рисунок 64 – Экспериментальные и теоретические температурные зависимости коэффициента Зеебека при $\mu_0H=0$ и $\mu_0H_{||,\perp} \neq 0$, (а, б) в приближении GGA и GGA+U соответственно, литературные данные адаптированы из [21]

Расхождение между расчетными значениями коэффициента Зеебека для CuCrTiS_4 , полученными методами GGA и GGA+U, и экспериментальными данными может быть связано с несколькими факторами. Традиционные методы DFT (включая GGA+U)

некорректно описывают такие системы, где перенос заряда происходит через локализованные состояния, а не зонные. 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 65 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 $T \approx 15$ К для случая перпендикулярного магнитного поля и составляет $\approx 10\%$.

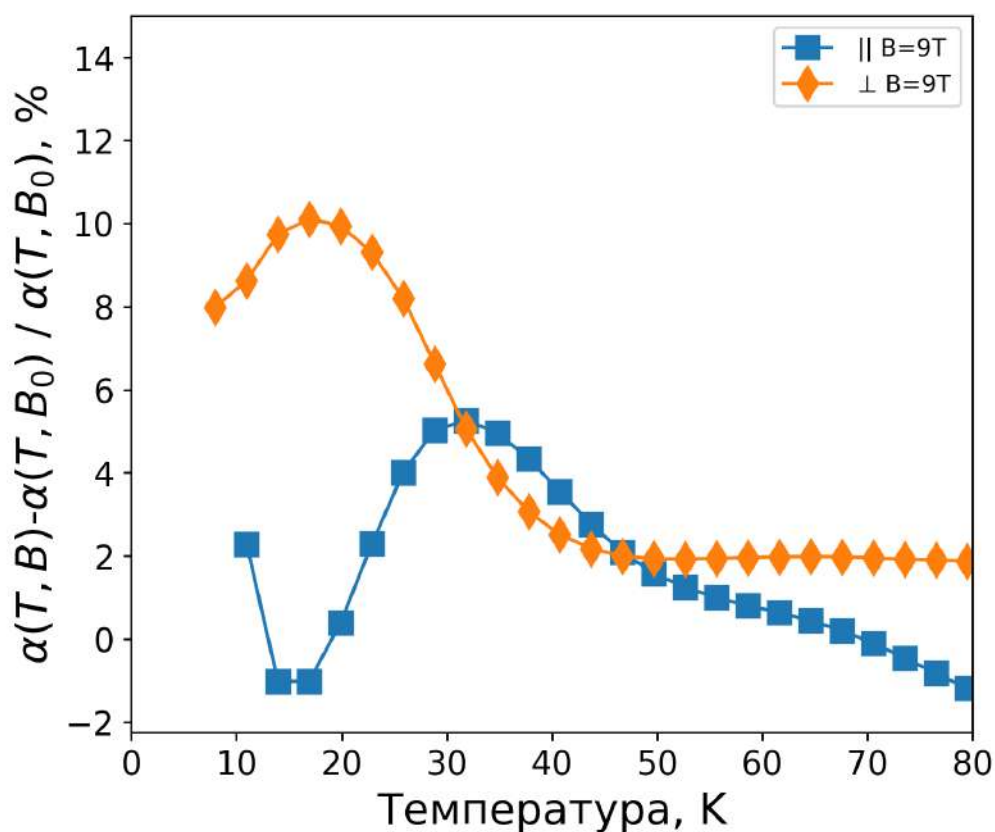


Рисунок 65 – Экспериментальные температурные зависимости коэффициента магнито-термоЭДС в продольном и поперечном магнитном поле для CuCrTiS_4

Провести оценку величины спиновой поляризации можно, зная интегральные значения $DOS_{\uparrow\downarrow}(E)$ для каждого из каналов на уровне Ферми:

$$P = \frac{\int DOS \uparrow(E) - \int DOS \downarrow(E)}{\int DOS \uparrow(E) + \int DOS \downarrow(E)} \cdot 100\%, \quad (147)$$

где $DOS\uparrow(E)$ и $DOS\downarrow(E)$ – общая плотность состояний для каналов со спином $\uparrow$ и $\downarrow$ соответственно, состояния/эВ.

Таким образом, значение поляризации на уровне Ферми в приближении GGA составило $P = 6.5 \%$, в случае GGA+U имеем $P = 8 \%$. Для оценки влияния магнитного поля на DOS можно воспользоваться следующим приближением $E_B \approx \frac{B^2}{\mu_0} \cdot V_{\text{реш}} = 0.2$ эВ. Это означает, что величине поля 9 Тл соответствует искусственный сдвиг DOS для соответствующего канала на 0.2 эВ. Однако, расчет поляризации в этом случае показывает идентичный результат.

Оба приближения показывают качественное согласие с экспериментом, в диапазоне концентраций порядка $10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При этом расчеты показывают, что не учет спиновой поляризации недооценивает величину коэффициента Зеебека. Несмотря на спиновую поляризацию в CuCrTiS_4 , отклик коэффициента Зеебека материала на внешнее магнитное поле оказывается крайне низким. Для дальнейшего развития этой области необходимы более полные и универсальные инструменты как для экспериментальных исследований, так и для моделирования электронно-транспортных и тепловых свойств во внешних магнитных полях.

4.5 Подготовка базы данных, подбор и обучение моделей

В настоящее время в открытом доступе отсутствуют базы данных, содержащие температурные зависимости коэффициента Зеебека, электрического сопротивления и других ТЭ свойств в продольном и поперечном внешнем магнитном поле. Создание подобной базы данных является трудоемким и долгим процессом. Необходимо не только экспериментально синтезировать большое количество материалов, но и провести измерения электрофизических параметров. При этом точность предсказания будет определяться количеством исходных записей. По этой причине были проведены теоретические исследования по поиску критериев и физических взаимосвязей между свойствами термоэлектрических материалов, в которых может наблюдаться отклик на внешнее магнитное поле. Эффективная масса носителей заряда является ключевым параметром, определяющим их динамические свойства в кристаллической решетке. Она

характеризует реакцию носителей на внешние поля и напрямую связана с их подвижностью, которая, в свою очередь, существенно влияет на магнитосопротивление (MR). Ранее были проведены исследования, в которых применялось машинное обучение для прогнозирования эффективной массы и подвижности носителей в объемных и двумерных перовскитах [176, 177]. Эти работы продемонстрировали перспективу использования методов машинного обучения для анализа свойств перовскитов и их сплавов. Однако на данный момент отсутствуют модели, способные предсказывать вклад или величину MR в объемных материалах на основе экспериментальных или теоретических данных.

В связи с этим в данной части работы был выбран альтернативный подход, основанный на анализе косвенных параметров, влияющих на величину MR. Первый этап – это обучения моделей с целью получения оценки средней эффективной массы. Второй этап, обучения моделей на основе экспериментальных данных, для классификации вклада MR. Схема взаимосвязи ТЭ свойств и MR представлена на рисунке 66. Следует подчеркнуть, что представленная схема носит качественный характер и не претендует на строгое описание. MR – комплексное свойство, которое зависит от многих параметров, при этом взаимосвязи между свойствами в реальности могут быть и нелинейные, что нужно учитывать при разработки моделей.

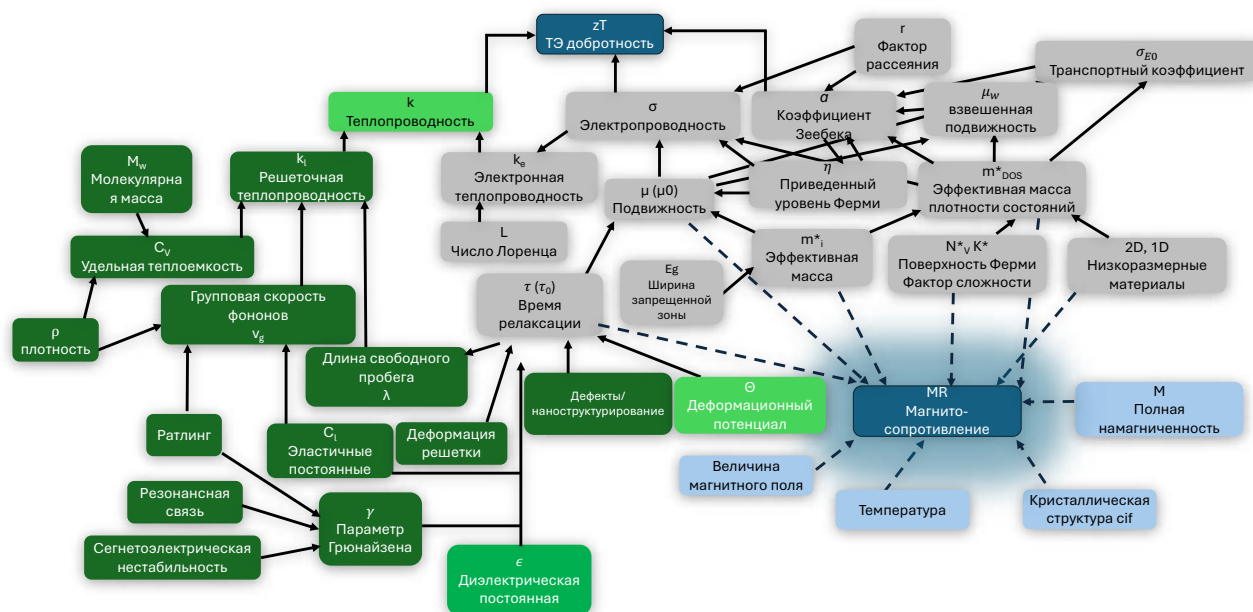


Рисунок 66 – Принципиальная схема взаимосвязей ТЭ свойств и MR

Как было сказано ранее, наличие вклада от внешнего магнитного поля напрямую связано с не только с величиной подвижности носителей заряда и эффективной массы, а также анизотропией эффективной массы. На рисунке 67 представлен жизненный цикл

моделей с учетом теоретических [178] и экспериментальных данных. Сортировка значений тензора эффективной массы носителей проводимости с концентрацией n -типа $= 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ K}$ была выполнена с целью выявления перспективных материалов. Исходные данные по материалам и их физико-химическим свойствам были получены из открытой базы данных Materials Project посредством удаленного доступа к серверу с использованием API-запросов и последующей обработки с помощью программной библиотеки pymatgen [179].

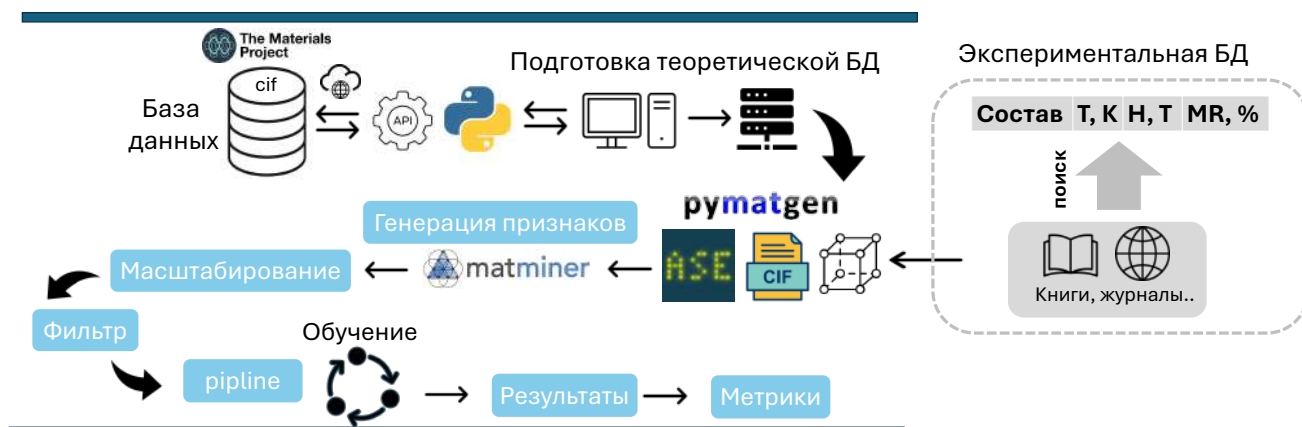


Рисунок 67 – Принципиальная схема жизненного цикла модели

Основным критерием отбора служила термодинамическая стабильность соединений, что позволило исключить нестабильные фазы и сосредоточиться на потенциально реализуемых материалах. В результате обработки было сформировано 38783 записи, каждая из которых содержала информацию о структурных и электронных характеристиках. Для построения признаков, адекватно описывающих поведение отдельных материалов, применялась библиотека matminer, которая использовала данные о кристаллической структуре и химическом составе. Такой подход обеспечивал комплексное представление о свойствах исследуемых соединений и позволял проводить количественный анализ на основе структурно-композиционных параметров. Экспериментальная база данных, собранная на основе литературных источников, содержала 392 записи.

На рисунке 68 представлены результаты сортировки материалов по значениям тензора эффективных масс, рассчитанных для ряда халькогенидов. Данный метод позволяет осуществить систематический отбор материалов с заданными электронными характеристиками, провести валидацию полученных данных с экспериментальными результатами и выявить наиболее перспективные соединения для дальнейших исследований и потенциального применения в полупроводниковой технике.

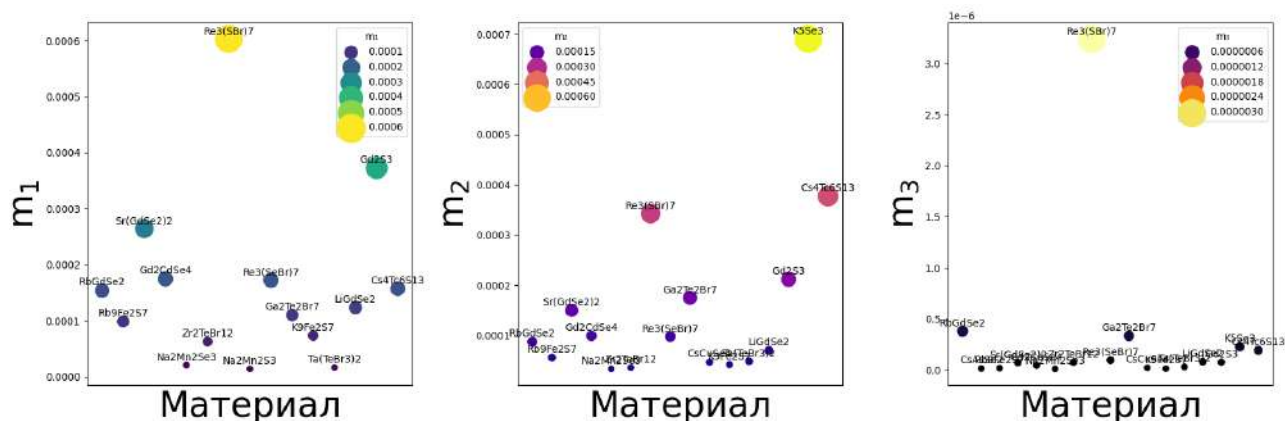


Рисунок 68 – Пример сортировки данных на основе тензора эффективных масс для халькогенидов, нормировка данных от 0 до 1

Результаты обучения моделей представлены в таблице 8. В ходе выполнения работы была проведена комплексная апробация различных моделей машинного обучения. В частности, были протестированы и обучены такие алгоритмы, как CatBoost, линейная регрессия, деревья решений, искусственные нейронные сети и др. Это позволило осуществить сравнительный анализ эффективности указанных моделей на целевой выборке и подобрать оптимальные подходы для предсказания целевой переменной.

Таблица 8 – Результаты обучения моделей

Модель	Обучающие данные		Тестовые данные		Статус
	MSE	R ²	MSE	R ²	
ЛР	0.196	0.791	0.195	0.793	Обучена
ЛР + L1	0.199	0.788	0.197	0.791	Обучена
ЛР + L2	0.196	0.791	0.195	0.793	Обучена
СЛР + ГБ + СМ	-	-	-	-	Переобучена
СЛР + ГБ + Р	-	-	-	-	Переобучена
СТГС + ПС+ СМ	0.215	0.771	0.211	0.776	Обучена
СЛР + ГБ + Р + СМ	-	-	-	-	Переобучена
СМ + НСЛР	0.18	0.80	0.17	0.81	Обучена
СТГС + СМ	0.261	0.723	0.234	0.75	Обучена
СЛР + ПС	0.179	0.82	0.163	0.823	Обучена

Основные этапы исследования состояли из:

1. Разделение данных;
2. Масштабирование данных;
3. Подбор параметров;
4. Оценка результатов;
5. Сравнение результатов.

Ниже приведен список основных моделей, использованный в работе.

Р – Ридж модель, это модификация линейной регрессии, которая использует регуляризацию для предотвращения переобучения. Она добавляет штрафной член к функции потерь, пропорциональный квадрату величин коэффициентов, что помогает уменьшить их значения и улучшить обобщаемость модели.

СТГС – стохастический градиентный спуск, это метод оптимизации, используемый для обучения моделей машинного обучения. Он обновляет параметры модели на основе случайной выборки данных, что делает его быстрее, чем обычный градиентный спуск, который требует всех данных для каждого обновления.

ПС – поиск по сетке, это метод настройки гиперпараметров моделей машинного обучения. Он предполагает создание сетки возможных значений гиперпараметров и обучение модели для каждого набора значений, чтобы найти оптимальные параметры.

НСЛР – нейросети с линейной регрессией;

СМ – стандартное масштабирование, это метод нормализации данных, который преобразует значения в диапазон со средним значением 0 и дисперсией 1. Это помогает улучшить стабильность и скорость обучения моделей машинного обучения, особенно тех, которые чувствительны к масштабу признаков. Таким образом, наилучшие результаты показала нейросеть с логистической регрессией и модель случайного леса с поиском по сетке.

Экспериментальная база данных содержит крайне низкое значение экспериментальных физических свойств. Тем не менее, даже с учетом небольшого числа данных, возможно проводить обучение моделей. Основные этапы обучения моделей аналогичны предыдущим. В данном случае использовались модели на основе классификации для определения наибольшего вклада магнитосопротивления в материале. Фильтрация данных осуществлялась с учетом следующего соотношения $|MR| \leq 100 \%$ первый тип, $|MR| > 100 \%$ второй тип. В результате чего проводилось решение бинарной задачи классификации, результаты которой представлены на рисунке 69.

Разработанная модель на основе Catboost продемонстрировала высокую эффективность классификации как на обучающей, так и на тестовой выборках. Значение метрики ROC-AUC = 1.0 на обучающей выборке, свидетельствует о безошибочном разделении классов в процессе обучения, что указывает на полное соответствие модели обучающим данным. На тестовой выборке значение ROC-AUC составило 0.9, что подтверждает способность модели к успешной генерализации и адекватному распознаванию классов на новых, ранее не встречавшихся данных

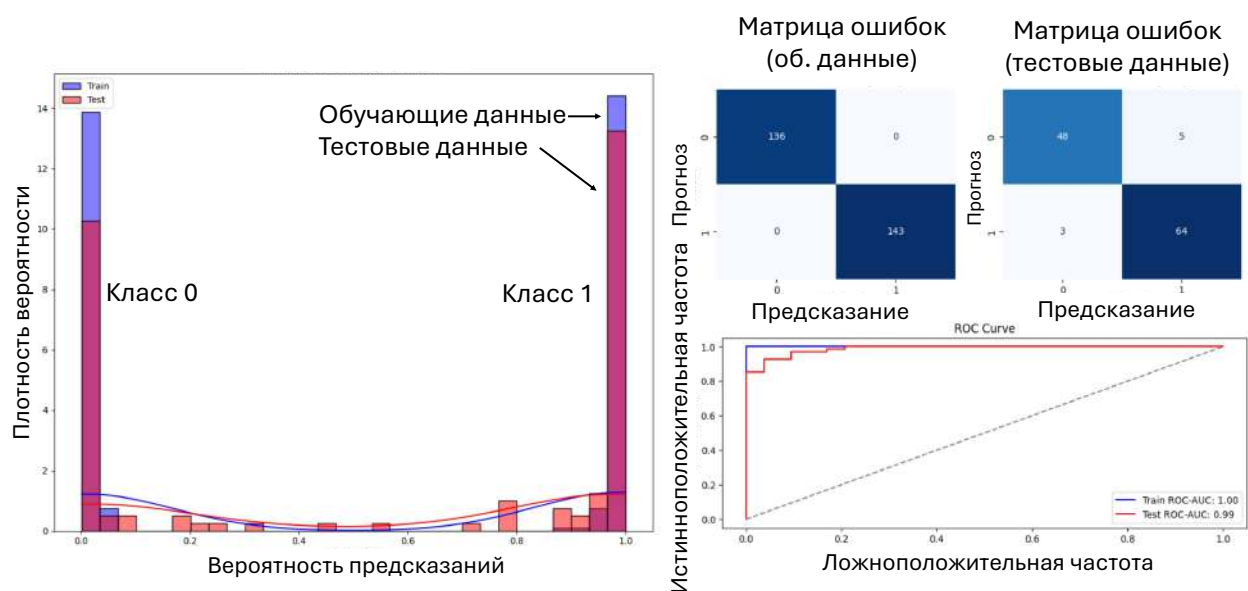


Рисунок 69 – Результаты обучения на основе алгоритма Catboost: кривая вероятности предсказаний, матрица ошибок и ROC-AUC анализ

В процессе разработки и исследования моделей машинного обучения были применены и протестированы разнообразные алгоритмы и методы. В частности, были рассмотрены следующие подходы: метод опорных векторов (SVM), базовая логистическая регрессия (Логистическая регрессия, LR), логистическая регрессия с L1-регуляризацией, а также алгоритм случайного леса (Random Forest) для оценки важности признаков. Кроме того, были исследованы методы снижения размерности, такие как метод главных компонент (PCA), генерация полиномиальных признаков (PolynomialFeatures), а также использование линейных нейронных сетей.

Метрика ROC-AUC для всех протестированных моделей варьировалась в диапазоне от 0.90 до 0.97. Однако анализ распределения вероятностей предсказаний и матриц ошибок (Confusion Matrix) выявил аномалии в поведении моделей. Логистическая регрессия продемонстрировала ROC-AUC 1.0 на обучающей выборке и 0.90 на тестовой, однако распределение вероятностей свидетельствует о низкой уверенности модели в предсказаниях, что подтверждается анализом матрицы ошибок.

Для построения нелинейной модели был использован метод опорных векторов с полиномиальным ядром (SVM + Polynomial Kernel) в сочетании со стандартизацией признаков (StandardScaler) и подбором гиперпараметров с помощью GridSearch. Несмотря на то, что данный алгоритм лучше всего соответствовал структуре данных, улучшение метрик ROC-AUC, матрицы ошибок и точности оказалось незначительным по сравнению с логистической регрессией – прирост составил около 10 %. В то же время применение CatBoost позволило увеличить метрику на 20 %.

Модель SVM с полиномиальным ядром продемонстрировала успешное разделение классов, однако наличие ошибок классификации указывает на возможное пересечение классов или сложность структуры данных. Для повышения качества классификации требуется дальнейшая оптимизация гиперпараметров и увеличение объема обучающей выборки.

С помощью логистической регрессии с L1-регуляризацией и алгоритма случайного леса был проведен отбор наиболее значимых признаков. Эти признаки использовались для повторного обучения модели CatBoost и для построения нейронной сети с целью более глубокого анализа данных. Максимальные результаты, достигнутые с помощью нейронных сетей, были получены при использовании комбинации L1-регуляризации для оценки важности признаков, масштабирования по минимуму и максимуму (MinMaxScaler) и архитектуры нейронной сети с логистической регрессией (LogRegNN). В сравнении с исходными результатами удалось повысить качество классификации примерно на 15 %. При этом применение PCA и автокодировщиков признаков не способствовало улучшению показателей. Стоит отметить, что использование важности признаков, полученной с помощью CatBoost, оказало негативное влияние на качество модели, что указывает на необходимость более тщательного анализа и выбора методов отбора признаков в контексте данного набора данных.

Стоит отметить ограничения использованных подходов, В первую очередь в качестве критериев была использована эффективная масса, что является недостаточным условием для поиска вклада внешнего магнитного поля в коэффициент Зеебека. Существенную роль здесь также будут играть механизмы рассеяния, концентрация носителей заряда дырок и электронов, их конкуренция в заданной области температур и как итог величина подвижности носителей заряда.

Таким образом, проведенный комплексный анализ различных моделей машинного обучения позволили обучить и оценить несколько подходов, демонстрирующих различную эффективность в решении поставленной задачи. Вместе с тем, полученные результаты указывают на необходимость более глубокого понимания физики и фундаментальных свойств исследуемых систем со спин-зависимым транспортом для построения более точных и обоснованных моделей.

Выводы по главе 4

1. 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 незначительно, что обеспечивает корректное описание переноса заряда и тепла в рамках классического подхода.

2. 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.

3. 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 $\sim 10\%$.

4. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования была осуществлена комплексная работа, включающая литературный обзор, экспериментальные и теоретические исследования, направленные на изучение влияния легирования и внешнего магнитного поля на термоэлектрические свойства PbSnS_2 и CuCrTiS_4 . Были решены все ключевые задачи, включающие как экспериментальные, так и теоретические методы исследования.

Исследования показали, что 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. При этом легирование Bi значительно увеличивает термоэлектрическую добротность с 0.001 до 0.55 при $T = 750$ К.

Первопринципные расчеты электронной структуры и электронно-транспортных свойств соединений $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Br}_x$, $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{F}_x$ и $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{P}_x$ позволили провести оценку их потенциала для использования в качестве функциональных материалов в электронных устройствах и термоэлектрических системах. Тем не менее, для верификации теоретических расчетов и определения практической применимости данных материалов необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

В данной работе разработана усовершенствованная модель на основе кинетического уравнения Больцмана, позволяющая количественно описать влияние магнитного поля на термоэлектрические эффекты в невырожденных полупроводниках с различной кристаллической симметрией. Модель учитывает особенности электронного спектра и обеспечивает универсальный подход для анализа как анизотропных, так и изотропных структур, что существенно расширяет возможности теоретического исследования магнитотермоэлектрических явлений в широком классе материалов. Разработанный формализм позволяет корректно описывать зависимость термоэлектрических коэффициентов от ориентации магнитного поля и кристаллографических осей, представляя собой важный инструмент для прогнозирования и оптимизации термоэлектрических свойств материалов в магнитном поле. Модель применима в условиях слабых магнитных полей, при которых квантование уровней Ландау не оказывает значительного влияния.

Теоретическая оценка магнитотермоэлектрических свойств PbSnS_2 была выполнена с использованием микроскопического подхода к изотермическому магнито-термоЭДС на базе кинетического уравнения Больцмана, а также с привлечением феноменологического анализа адиабатического вклада в рамках термодинамической теории Онсагера; при этом

вычисления опирались на первопринципные методы расчета электронной структуры с последующей проекцией на базис функций Ванье.

Комплекс теоретико-экспериментальных исследований продемонстрировал, что величина магнито-термоЭДС в поликристаллических образцах халькогенидов PbSnS_2 и CuCrTiS_4 существенно зависит от ориентации градиента температуры относительно приложенного магнитного поля; в частности, при поперечной конфигурации измерений в магнитном поле $\mu_0 H = 9$ Тл величина магнито-термоЭДС для CuCrTiS_4 в диапазоне криогенных температур достигает порядка 10 %.

Для наблюдения продольных эффектов необходимо использовать материалы со сложной изоэнергетической поверхностью. Однако при применении формализма кинетической теории Больцмана продольные вклады в термоэлектрические свойства материала исчезают даже с учетом анизотропии эффективной массы, что требует разработки и применения альтернативных методов для их учета. Для более детального изучения продольных эффектов рекомендуется анализировать угловую зависимость магнитного поля и проводить специальную ориентировку образцов при измерениях.

В работе также продемонстрирована потенциальная возможность применения моделей машинного обучения, ранее не использовавшихся для анализа и связи свойств материалов со спин-зависимым транспортом, в частности для оценки средней эффективной массы материала и предсказания вклада магнитного сопротивления (MR). Обучение моделей на основе теоретических и экспериментальных данных и последующая оценка их качества с помощью соответствующих метрик подтверждают перспективность данного подхода для комплексного изучения и прогнозирования свойств магнитных материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. He J., et al. Advances in the applications of thermoelectric generators // Applied Thermal Engineering. – 2024. – V. 236. – P. 121813.
2. He J., Tritt T. M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward // Science. – 2017. – V. 357. – №. 6358. – P. 9.
3. Irfan S., Yan Z., Khan S. B. Advancements in thermoelectric materials: A comprehensive review // Materials Science for Energy Technologies. – 2024. – V. 7. – P. 349-373.
4. Ioffe A. F. Physics of Semiconductors / A.F. Ioffe. – New York: Academic, 1960. – 282 p.
5. Ravindra N. M., et al. Thermoelectrics: Fundamentals, Materials Selection, Properties, and Performance: SpringerBriefs in Materials. Thermoelectrics / Cham: Springer International Publishing, 2019.
6. Rowe D. M., et. al., Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano. – CRC Press, 2018. 1008 p.
7. Giri A., Park G., Jeon U. Layer-Structured Anisotropic Metal Chalcogenides: Recent Advances in Synthesis, Modulation, and Applications // Chemical Reviews. – 2023. – V. 123. – №. 7. – P. 3329-3442.
8. Ivanchenko M., Jing H. Smart Design of Noble Metal–Copper Chalcogenide Dual Plasmonic Heteronanoarchitectures for Emerging Applications: Progress and Prospects // Chemistry of Materials. – 2023. – V. 35. – №. 12. – P. 4598-4620.
9. Puthran S., Hegde G. S., Prabhu A. N. Review of Chalcogenide-Based Materials for Low-, Mid-, and High-Temperature Thermoelectric Applications // Journal of Electronic Materials. – 2024. – V. 53. – №. 10. – P. 5739-5768.
10. Buckingham M. A., et al. High entropy metal chalcogenides: synthesis, properties, applications and future directions // Chemical Communications. – 2022. – V. 58. – №. 58. – P. 8025-8037.
11. Zhan S., et al. Realizing high-ranged thermoelectric performance in PbSnS₂ crystals // Nature Communications. – 2022. – V. 13. – №. 1. – P. 5937.
12. Hao S., et al. Research Update: Prediction of high figure of merit plateau in SnS and solid solution of (Pb,Sn)S // APL Materials. – 2016. – V. 4. – №. 10. – P. 104505.
13. 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.

14. Zhan S. et al. Insight into Carrier and Phonon Transports of PbSnS₂ Crystals // *Advanced Materials*. – 2024. – V. 36. – №. 47. – P. 2412967.
15. Yang G., et al. The role of spin in thermoelectricity // *Nature Reviews Physics*. – 2023. – V. 5. – №. 8. – P. 466-482.
16. Uchida K. Transport phenomena in spin caloritronics // *Proceedings of the Japan Academy, Series B*. – 2021. – V. 97. – №. 2. – P. 69-88.
17. Manako H., et al. Large transverse thermoelectric effect induced by the mixed-dimensionality of Fermi surfaces // *Nature Communications*. – 2024. – V. 15. – №. 1. – P. 3907.
18. Pan Y. et al. Ultrahigh transverse thermoelectric power factor in flexible Weyl semimetal WTe₂ // *Nature Communications*. – 2022. – V. 13. – №. 1. – P. 3909.
19. Zhao C. C., Xiao C. When thermoelectric materials come across with magnetism // *Rare Metals*. – 2021. – V. 40. – №. 4. – P. 752-766.
20. Misiorny M., Barnaś J. Spin-dependent thermoelectric effects in transport through a nanoscopic junction involving a spin impurity // *Physical Review B*. – 2014. – V. 89. – №. 23. – P. 235438.
21. Berthebaud D. et al. Magnetothermopower and giant magnetoresistance in the spin-glass CuCrTiS₄ thiospinel // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – V. 124. – №. 6. – P. 063905.
22. Киреев П. С. Физика полупроводников / П. С. Киреев. – Высшая Школа, 1969.
23. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник / Л.И. Анатычук. – Киев: Наукова Думка, 1979. – 768 p.
24. Квасников И. А. Термодинамика и статистическая физика. Том 3. Теория неравновесных систем / И.А. Квасников. – 2-е. – Москва: Едиториал УРСС, 2003. – 448 p.
25. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. – Москва: ИД МИСиС, 2003. – 480 p.
26. Franz R., Wiedemann G. Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle // *Annalen der Physik*. – 1853. – V. 165. – №. 8. – P. 497-531.
27. Nolas G. S., Sharp J., Goldsmid H. J. The Phonon—Glass Electron-Crystal Approach to Thermoelectric Materials Research // *Thermoelectrics: Springer Series in MATERIALS SCIENCE* / coll. R. Hull [et al.]. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001. – V. 45. – P. 177-207.
28. Dolyniuk J. A. et al. Clathrate thermoelectrics // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2016. – V. 108. – P. 1 – 46.
29. Kauzlarich S. M., Devlin K. P., Perez C. J. Zintl phases for thermoelectric applications // *Thermoelectric Energy Conversion*. – 2021. – P. 157-182.

30. Slack G. A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1973. – V. 34. – №. 2. – P. 321-335.
31. Szczech J. R., Higgins J. M., Jin S. Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – №. 12. – P. 4037-4055.
32. Thermal Systems [Электронный ресурс]. – URL: <https://lairdthermal.com> (дата обращения: 12.02.2022).
33. Telegen [Электронный ресурс]. – URL: <https://telgen.ru> (дата обращения: 12.02.2022).
34. ThermoTech RMT [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.rmtltd.ru> (дата обращения: 12.02.2022).
35. Mosburg S., et al. X-ray powder diffraction data for herzenbergite, teallite and tin trisulfide // *US Geol. Surv. Prof. Pap. C*. – 1961. – V. 424. – P. 347-348.
36. Chang L. L. Y., Brice, W. R. The herzenbergite – teallite series // *Mineralogical Magazine*. – 1971. – V. 38. – P. 186-189.
37. Łapińska A., et al. Raman spectroscopy of layered lead tin disulfide (PbSnS₂) thin films // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2017. – V. 48. – №. 3. – P. 479-484.
38. Shu S., et al. Growth of Ultrathin Ternary Teallite (PbSnS₂) Flakes for Highly Anisotropic Optoelectronics // *Matter*. – 2020. – V. 2. – №. 4. – P. 977-987.
39. Guo H., et al. PbSnS-Based Gas Sensor to Detect SF Decompositions: DFT and NEGF Calculations // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 2021. – V. 68. – №. 10. – P. 5322-5325.
40. Hoffman W. Ergebnisse der Strukturbestimmung komplexer. Sulfide. 1. Die Struktur von Zinnsulfid SnS and Teallit PbSnS₂. // *Zeit. Krist.* – 1935. – V. 92. – P. 161-173.
41. Ioannidou C., et al. Analysis and Implications of Structural Complexity in Low Lattice Thermal Conductivity High Thermoelectric Performance PbTe-PbSnS₂ Composites // *Chemistry of Materials*. – 2016. – V. 28. – №. 11. – P. 3771-3777.
42. Sejkora J. et al. Teallite from radvanice near Trutnov (Czech Republic) // *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Abhandlungen*. – 2002. – V. 177. – №. 2. – P. 163-180.
43. Marinković V., Amelinckx S. Anti-Phase Domains and Dislocation Ribbons in Tealite (PbSnS₂) // *physica status solidi (b)*. – 1964. – V. 6. – №. 3. – P. 823-837.
44. Lebedev A., Sluchinskaya I., Munro I. Synchrotron Radiation EXAFS study of PbS-SnS solid solution EXAFS study of PbS-SnS solid solution // *J. Synchrotron Rad.* – 2001. – V. 8. – P. 800-802.
45. Шаскольская М. П. Кристаллография / Шаскольская М. П. – Москва: Высш. школа, 1976.

46. Lebedev A., Sluchinskaya I., Munro I. EXAFS study of PbS–SnS solid solution // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2001. – V. 8. – №. 2. – P. 800-802.
47. 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.
48. Argunov E. V., Kartsev A. I., Chernyshova E. V., Shcherbakova K. A., Bochkhanov F. Yu., Kolesnikov E. A., Seredina M. A., Kuznetsov Yu. M., Dorokhin M. V., Zdoroveyshev A. V., Kurichenko V. L., Karpenkov D. Yu. Investigation of bismuth doping effect on electrical and thermal properties of n-type PbSnS₂ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2025. – V. 202. – P. 112655.
49. Chen Z. et al. Ultralow Thermal Conductivity in Halogen-Doped PbSnS₂ with Optimized Thermoelectric Properties // *Angewandte Chemie*. – 2025. – P. 202501667.
50. 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.
51. Girard S. N., et al. Thermoelectric Properties of Composite PbTe-PbSnS₂ Materials // *Materials*. MRS Online Proceedings Library. – 2010. – V. 609. – P. 1267.
52. Girard S. N. et al. PbTe-PbSnS₂ thermoelectric composites: Low lattice thermal conductivity from large microstructures // *Energy and Environmental Science*. – 2012. – V. 5. – №. 9. – P. 8716-8725.
53. Wei S. H. et al. Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures // *Physical Review B*. – 1990. – V. 42. – №. 15. – P. 9622-9649.
54. Tsujii N., et al. Observation of enhanced thermopower due to spin fluctuation in weak itinerant ferromagnet // *Science Advances*. – 2019. – V. 5. – №. 2. – P. 5935.
55. Dong Q. X., et al. Large power factor, anomalous Nernst effect, and temperature-dependent thermoelectric quantum oscillations in the magnetic Weyl semimetal NdAlSi // *Physical Review B*. – 2023. – V. 108. – №. 20. – P. 205143.
56. Modak R., et al. Phase-transition-induced giant Thomson effect for thermoelectric cooling // *Applied Physics Reviews*. – 2022. – V. 9. – №. 1. – P. 011414.
57. Sugihara K. Magnon drag effect in magnetic semiconductors // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1972. – V. 33. – №. 7. – P. 1365-1375.
58. Zheng Y., et al. Paramagnon drag in high thermoelectric figure of merit Li-doped MnTe // *Science Advances*. – 2019. – V. 5. – №. 9. – P. 9461.
59. Polash M. M. H., et al. Understanding and design of spin-driven thermoelectrics // *Cell Reports Physical Science*. – 2021. – V. 2. – №. 11. – P. 100614.
60. 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.

61. Sun F. H., et al. Magnetically enhanced thermoelectrics: a comprehensive review // Reports on Progress in Physics. – 2021. – V. 84. – №. 9. – P. 096501.
62. Wang Y., et al. Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ // Nature. – 2003. – V. 423. – №. 6938. – P. 425-428.
63. 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.
64. Zhao W. et al. Superparamagnetic enhancement of thermoelectric performance // Nature. – 2017. – V. 549. – № 7671. – P. 247-251.
65. Mahmood Q., et al. Study of structural, magnetic, and thermoelectric properties of rare earth-based CdCe_2X_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) spinels for Spintronic and energy harvesting applications // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2025. – V. 197. – P. 112433.
66. Puthran S., Hegde G. S., Prabhu A. N. Review of Chalcogenide-Based Materials for Low-, Mid-, and High-Temperature Thermoelectric Applications // Journal of Electronic Materials. – 2024. – V. 53. – №. 10. – P. 5739-5768.
67. Albalawi H., et al. Study of role of spin in ferromagnetism and thermoelectric characteristics of spinel chalcogenides $\text{MgEr}_2(\text{S/Se})_4$ for spintronic and clean energy // Journal of Solid State Chemistry. – 2023. – V. 324. – P. 124128.
68. Mazumder K., Shirage P. M. A brief review of Bi_2Se_3 based topological insulator: From fundamentals to applications // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 888. – P. 161492.
69. Ganesan P., et al. Maximizing thermoelectric performance in SnTe through strategic co-doping, nanostructuring, and topological insights // Journal of Materials Chemistry A. – 2025. – P. 1039.
70. Konstantinova T., et al. Photoinduced Dirac semimetal in ZrTe_5 // npj Quantum Materials. – 2020. – V. 5. – №. 1. – P. 80.
71. Pan Y., et al. A magneto-thermoelectric with a high figure of merit in topological insulator $\text{Bi}_8\text{Sb}_{12}$ // Nature Materials. – 2025. – V. 24. – №. 1. – P. 76-82.
72. Uchida K., Zhou W., Sakuraba Y. Transverse thermoelectric generation using magnetic materials // Applied Physics Letters. – 2021. – V. 118. – №. 14. – P. 140504.
73. Guin S. N., et al. Zero-Field Nernst Effect in a Ferromagnetic Kagome-Lattice Weyl-Semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ // Advanced Materials. – 2019. – V. 31. – №. 25. – P. 1806622.
74. Guin S. N., et al. Anomalous Nernst effect beyond the magnetization scaling relation in the ferromagnetic Heusler compound Co_2MnGa // NPG Asia Materials. – 2019. – V. 11. – №. 1. – P. 16.

75. Argunov E. V., Kartsev A. I. First principle study of the CuCrTiS₄: Spin-glass state and electronic transport // Computational Materials Science. – 2024. – V. 244. – P. 113192.
76. Ito M., et al. Thermodynamic and electrical properties of // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 598. – P. 133-136.
77. Nagata S., Koseki N., Ebisu S. Spin-glass in the spinel-type CuCrTiS₄ // Philosophical Magazine. – 2012. – V. 92. – №. 23. – P. 2957-2969.
78. Abramova G., et al. Electron spin resonance in CuCrS₂ chrome-copper disulphides synthesized by different methods // Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 107. – №. 9. – P. 093914.
79. Hébert S., et al. Thermoelectric materials taking advantage of spin entropy: lessons from chalcogenides and oxides // Science and Technology of Advanced Materials. – 2021. – V. 22. – №. 1. – P. 583-596.
80. Li J., Tan Q., Li J. F., Synthesis and property evaluation of CuFeS_{2-x} as earth-abundant and environmentally-friendly thermoelectric materials // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 551. – P. 143-149.
81. Равич Ю. И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS : Физика полупроводников и полупроводниковых приборов / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов; ed. Л.С. Стилбанс. – Москва: Наука, 1968. – 383 p.
82. Kuznetsov V. G., Ch'ih Fa L. X-ray diffraction investigation of the PbS-SnS system // Journal of Inorganic Chemistry. – 1964. – V. 9. – P. 656-659.
83. Bigvava A. D., et al. ChemInform Abstract: Roentgenographische Untersuchung Von Legierungen des systems SnS-PbS // Chemischer Informationsdienst. – 1974. – V. 5. – №. 19. – P. 197419039.
84. Barber C. B., Dobkin D. P., Huhdanpaa H. The quickhull algorithm for convex hulls // ACM Transactions on Mathematical Software. – 1996. – V. 22. – №. 4. – P. 469-483.
85. Stevanović V., et al. Correcting density functional theory for accurate predictions of compound enthalpies of formation: Fitted elemental-phase reference energies // Physical Review B. – 2012. – V. 85. – №. 11. – P. 115104.
86. Gurbanov G. R., Mamedov Sh. G. Phase equilibria in the PbBi₂S₄-PbSnS₂ system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – V. 61. – №. 5. – P. 657-659.
87. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis // satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr. – Toulouse, France, 1990. – V. 127.

88. Martin R.M. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods / R.M. Martin. – Cambridge University Press, 2020.
89. Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln // Annalen der Physik. – 1927. – V. 389. – №. 20. – P. 457-484.
90. Sholl D.S. Density Functional Theory: A Practical Introduction. Density Functional Theory / D.S. Sholl, J.A. Steckel. – Wiley, 2009.
91. Engel E. Density Functional Theory: An Advanced Course: Theoretical and Mathematical Physics. Density Functional Theory / E. Engel, R.M. Dreizler. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
92. Giannozzi P., et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – №. 39. – P. 395502.
93. Giannozzi P., et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – V. 29. – №. 46. – P. 465901.
94. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical Review B. – 1996. – V. 54. – №. 16. – P. 11169-11186.
95. Fletcher R. Practical Methods of Optimization / R. Fletcher. – Wiley, 2000.
96. Billeter S. R., Turner A. J., Thiel W. Linear scaling geometry optimisation and transition state search in hybrid delocalised internal coordinates // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2000. – V. 2. – №. 10. – P. 2177-2186.
97. Billeter S. R., Curioni A., Andreoni W. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis // Computational Materials Science. – 2003. – V. 27. – №. 4. – P. 437-445.
98. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – №. 18. – P. 3865-3868.
99. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // Journal of Computational Chemistry. – 2006. – V. 27. – №. 15. – P. 1787-1799.
100. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Physical Review B. – 1976. – V. 13. – №. 12. – P. 5188-5192.
101. Blöchl P. E., Jepsen O., Andersen O. K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // Physical Review B. – 1994. – V. 49. – №. 23. – P. 16223-16233.

102. Hamann D. R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // *Physical Review B*. – 2013. – V. 88. – №. 8. – P. 085117.
103. Wang V., et al. The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table // *Computer Physics Communications*. – 2018. – V. 226. – P. 39-54.
104. Nordheim L. Zur Elektronentheorie der Metalle. I // *Annalen der Physik*. – 1931. – V. 401. – №. 5. – P. 607-640.
105. Wang V., et al. VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code // *Computer Physics Communications*. – 2021. – Vol. 267. – VASPKIT. – P. 108033.
106. Madsen G. K. H, Carrete J., Verstraete M. J. BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients // *Computer Physics Communications*. – 2018. – V. 231. – P. 140-145.
107. Ganose A. M. et al. Efficient calculation of carrier scattering rates from first principles // *Nature Communications*. – 2021. – V. 12. – №. 1. – P. 2222.
108. Togo, A., Chaput L., Tanaka I. Distributions of phonon lifetimes in Brillouin zones // *Physical Review B*. – 2015. – V. 91. – №. 9. – P. 094306.
109. Togo A. First-principles Phonon Calculations with Phonopy and Phono3py // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2023. – V. 92. – №. 1. – P. 012001.
110. Perdew J. P., et al. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces // *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 100. – №. 13. – P. 136406.
111. Dudarev S. L., et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study // *Physical Review B*. – 1998. – V. 57. – №. 3. – P. 1505-1509.
112. Tesch R., Kowalski P. M. Hubbard U parameters for transition metals from first principles // *Physical Review B*. – 2022. – V. 105. – №. 19. – P. 195153.
113. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1963. – V. 276. – №. 1365. – P. 238-257.
114. Marzari N., et al. Thermal Contraction and Disordering of the Al(110) Surface // *Physical Review Letters*. – 1999. – V. 82. – №. 16. – P. 3296-3299.
115. Аскеров Б. М. Кинетические эффекты в полупроводниках / Аскеров Б. М. – Ленинград: Наука, 1970. – 303 p.
116. Demirel Y., Gerbaud V. Fundamentals of Nonequilibrium Thermodynamics // *Nonequilibrium Thermodynamics*. – 2019. – P. 135-186.

117. Jakhar M., et al. Theoretical advances in predicting the thermoelectric performance of materials // 2D Materials. – 2025. – V. 12. – №. 1. – P. 013001.
118. Zhou J. J., et al. Perturbo: A software package for ab initio electron–phonon interactions, charge transport and ultrafast dynamics // Computer Physics Communications. – 2021. – V. 264. – P. 107970.
119. Fan T., Oganov A. R. AICON2: A program for calculating transport properties quickly and accurately // Computer Physics Communications. – 2021. – V. 266. – P. 108027.
120. Цидильковский И. М. Термомагнитные явления в полупроводниках : Физика полупроводников и полупроводниковых приборов / Цидильковский И. М. – Москва: Физматгиз, 1960. – 396 p.
121. Кайданов В. И., Нуромский А. Б. Гальвано- и термомагнитные явления в полупроводниках / Кайданов В. И., Нуромский А. Б. – Санкт-Петербург: Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина, 1984. – 80 p.
122. Алиев С. А., Зульфигаров Э. И. Термомагнитные и термоэлектрические явления в науке и технике / Алиев С. А., Зульфигаров Э. И. – Баку: «ЭЛМ», 2009. – 325 P.
123. Wu Q., et al. WannierTools: An open-source software package for novel topological materials // Computer Physics Communications. – 2018. – V. 224. – P. 405-416.
124. Pizzi G., et al. Wannier90 as a community code: new features and applications // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2020. – V. 32. – №. 16. – P. 165902.
125. Mostofi A. A., et al. An updated version of wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions // Computer Physics Communications. – 2014. – V. 185. – An updated version of wannier90. – №. 8. – P. 2309-2310.
126. Rezaei S. E., Zebarjadi M., Esfarjani K. First-principles-aided evaluation of the Nernst coefficient beyond the constant relaxation time approximation // Computational Materials Science. – 2023. – V. 225. – P. 112193.
127. Seyed Emad Rezaei. First-principles density-functional theory calculations of thermomagnetic properties : Dissertation / Seyed Emad Rezaei. – University of Virginia, Electrical Engineering, 2022. – 147 p.
128. Alpaydin E. Machine Learning, revised and updated edition: The MIT Press Essential Knowledge series / E. Alpaydin. – MIT Press, 2021.
129. Al-Abdaly N. M., et al. Advanced Ensemble Machine-Learning Models for Predicting Splitting Tensile Strength in Silica Fume-Modified Concrete // Buildings. – 2024. – V. 14. – №. 12. – P. 4054.

130. Antunes L. M., Butler K. T., Grau-Crespo R. Predicting thermoelectric transport properties from composition with attention-based deep learning // Machine Learning: Science and Technology. – 2023. – V. 4. – №. 1. – P. 015037.
131. Wang X., et al. A Critical Review of Machine Learning Techniques on Thermoelectric Materials // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2023. – V. 14. – №. 7. – P. 1808-1822.
132. Mueller J. P. Machine Learning For Dummies / J.P. Mueller, L. Massaron. – Wiley, 2021.
133. Müller A. C. Introduction to machine learning with Python: a guide for data scientists. Introduction to machine learning with Python / A.C. Müller, S. Guido. – First edition. – Sebastopol, CA: O'Reilly Media, Inc, 2016. – 376 p.
134. Huyen C. Designing machine learning systems: an iterative process for production-ready applications. Designing machine learning systems / C. Huyen. – First edition. – Beijing Boston Farnham Sebastopol Tokyo: O'Reilly, 2022. – 367 p.
135. Mukasyan A. S., et al. Reactive spark plasma sintering of exothermic systems: A critical review // Ceramics International. – 2022. – V. 48. – №. 3. – P. 2988-2998.
136. Sadovnikov S. I., Gusev A. I. Recent progress in nanostructured silver sulfide: from synthesis and nonstoichiometry to properties // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – V. 5. – №. 34. – P. 17676-17704.
137. Von Dreele R. B. Quantitative texture analysis by Rietveld refinement // Journal of Applied Crystallography. – 1997. – V. 30. – №. 4. – P. 517-525.
138. Bunge H. J. Influence of Texture on Powder Diffraction // Texture, Stress, and Microstructure. – 1997. – V. 29. – №. 1-2. – P. 1-26.
139. Alam M. S., Lin J., Saito M. First-Principles Calculation of the Interlayer Distance of the Two-Layer Graphene // Japanese Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 50. – №. 8. – P. 080213.
140. Vlaisavljevich B., et al. Performance of van der Waals Corrected Functionals for Guest Adsorption in the M₂ (dobdc) Metal–Organic Frameworks // The Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – V. 121. – №. 21. – P. 4139-4151.
141. De Boor J. On the applicability of the single parabolic band model to advanced thermoelectric materials with complex band structures // Journal of Materiomics. – 2021. – V. 7. – №. 3. – P. 603-611.
142. Kim H. S., et al. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement // APL Materials. – 2015. – V. 3. – №. 4. – P. 041506.
143. Snyder G. J., Pereyra A., Gurunathan R. Effective Mass from Seebeck Coefficient // Advanced Functional Materials. – 2022. – V. 32. – №. 20. – P. 2112772.

144. Wang X., et al. On the calculation of Lorenz numbers for complex thermoelectric materials // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – V. 123. – №. 5. – P. 055104.
145. Borup K. A., et al. Measurement of the electrical resistivity and Hall coefficient at high temperatures // *Review of Scientific Instruments*. – 2012. – V. 83. – №. 12. – P. 123902.
146. Snyder G. J., et al. Weighted Mobility // *Advanced Materials*. – 2020. – V. 32. – №. 25. – P. 2001537.
147. Hu C., et al. Carrier grain boundary scattering in thermoelectric materials // *Energy & Environmental Science*. – 2022. – V. 15. – №. 4. – P. 1406-1422.
148. Girard S. N., Ph.D., Northwestern University, 2011. / S. N. Girard. – 2011.
149. Brooks H. Scattering by ionized impurities in semiconductors / H. Brooks // *Physical Review*. – American Physical soc one physics ellipse, College pk, MD 20740-3844 USA, 1951. – V. 83. – P. 879-879.
150. Cahill D. G., Watson S. K., Pohl R. O. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals // *Physical Review B*. – 1992. – V. 46. – №. 10. – P. 6131-6140.
151. Wang H., Gao Y., Liu G. Anisotropic phonon transport and lattice thermal conductivities in tin dichalcogenides SnS₂ and SnSe₂ // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – №. 14. – P. 8098-8105.
152. Rundle J., Leoni S. Layered Tin Chalcogenides SnS and SnSe: Lattice Thermal Conductivity Benchmarks and Thermoelectric Figure of Merit // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2022. – V. 126. – №. 33. – P. 14036-14046.
153. Sootsman J. R., Chung D. Y., Kanatzidis M. G. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 8616.
154. Johnsen S., et al. Nanostructures Boost the Thermoelectric Performance of PbS // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – №. 10. – P. 3460-3470.
155. Wang Z. Y., et al. Effects of NbCl₅-doping on the thermoelectric properties of polycrystalline Bi₂S₃ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2021. – V. 297. – P. 122043.
156. Asfandiyar, et al. High thermoelectric figure of merit ZT > 1 in SnS polycrystals // *Journal of Materiomics*. – 2020. – V. 6. – №. 1. – P. 77-85.
157. Guan J., et al. Thermoelectric properties of Bi-doped SnS: First-principle study // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2020. – V. 137. – P. 109182.
158. Wu Y. et al. Highly enhanced thermoelectric properties of nanostructured Bi₂S₃ bulk materials *via* carrier modification and multi-scale phonon scattering // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2019. – V. 6. – №. 6. – P. 1374-1381.
159. Argunov E. V., Chernyshova E. V., Bochkhanov 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 PbSnS₂ n-type polycrystals // *Materials Letters*. – 2025. – V. 393. – P. 138609.

160. 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.

161. Zhang C., et al. 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.

162. Frechero M. A., et al. Paving the way to nanoionics: atomic origin of barriers for ionic transport through interfaces // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5. – №. 1. – P. 17229.

163. 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.

164. Guise J., et al. Measuring low doping level and short carrier lifetime in indium arsenide with a contactless terahertz technique at room temperature // *Journal of Applied Physics*. – 2023. – V. 134. – №. 16. – P. 165701.

165. Li D., et al. Enhanced thermoelectric performance in n-type polycrystalline SnSe by PbBr₂ doping // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – №. 29. – P. 17906-17912.

166. Quarta D., et al. Mixed Valence of Bismuth in Hexagonal Chalcogenide Nanocrystals // *Chemistry of Materials*. – 2023. – V. 35. – №. 3. – P. 1029-1036.

167. Lotgering F. K., Van Stapele R. P. Magnetic and electrical properties of copper containing sulphides and selenides with spinel structure // *Solid State Communications*. – 1967. – V. 5. – №. 2. – P. 143-146.

168. Collins M. F., Petrenko O. A. Triangular antiferromagnets // *Canadian Journal of Physics*. – 1997. – V. 75. – №. 9. – P. 605-655.

169. Mitra C., et al. Ground-state and spin-wave dynamics in Brownmillerite SrCoO_{2.5} —a combined hybrid functional and LSDA + *U* study // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2014. – V. 26. – №. 3. – P. 036004.

170. Barahona P., et al. Synthesis and magnetic properties of chromium-based Cu(Cr_{2-x}Ti_x)S₄ thiospinels and their deficient structures Cu_{1-y}Cr_{2-x}Ti_xS₄ obtained by copper extraction // *Journal of the Chilean Chemical Society*. – 2014. – V. 59. – №. 1. – P. 2294-2298.

171. Xiang H. J., Singh D. J. Suppression of thermopower of Na_xCoO₂ by an external magnetic field: Boltzmann transport combined with spin-polarized density functional theory // *Physical Review B*. – 2007. – V. 76. – №. 19. – P. 195111.

172. Mahmoud N. T., Mousa A. A., Khalifeh J. M. First principles investigation of thermoelectric and mechanical properties of VScO₃ semiconductor perovskite for sustainable and renewable energy // *Results in Physics*. – 2020. – V. 18. – P. 103331.
173. Matoba M., Anzai S., Fujimori A. Effect of Early Transition-Metal (M=Ti, V and Cr) Doping on the Electronic Structure of Charge-Transfer Type Compound NiS Studied by Thermoelectric Power and X-Ray Photoemission Measurements // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1994. – V. 63. – №. 4. – P. 1429-1440.
174. Matoba M., Anzai S., Fujimori A. Thermal Expansion, Thermoelectric Power, and XPS Study of the Nonmetal-Metal Transition in Ni_{1-x}S_{1-y}Se_y // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1991. – V. 60. – №. 12. – P. 4230-4244.
175. Yamamoto T., Ogata M., Fukuyama H. Thermoelectric Effect in Mott Variable-Range Hopping // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2022. – V. 91. – №. 4. – P. 044704.
176. Chen X., et al. From bulk effective mass to 2D carrier mobility accurate prediction via adversarial transfer learning // *Nature Communications*. – 2024. – V. 15. – №. 1. – P. 5391.
177. Luo Q., Hao H., Liu H. Deep learning based on small sample dataset: prediction of dielectric properties of SrTiO₃-type perovskite with doping modification // *Royal Society Open Science*. – 2024. – V. 11. – №. 5. – P. 231464.
178. Ricci F., et al. An ab initio electronic transport database for inorganic materials // *Scientific Data*. – 2017. – V. 4. – №. 1. – P. 170085.
179. Ong S. P., et al. Python Materials Genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials analysis // *Computational Materials Science*. – 2013. – V. 68. – Python Materials Genomics (pymatgen). – P. 314-319.