

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

Ханина Александра Сергеевна

Влияние параметров синтеза, гетеровалентного замещения и вакансий на термоэлектрические свойства слоистых оксиселенидов на основе Bi

1.3.11. Физика полупроводников

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д. ф.-м. н.
Ховайло Владимир Васильевич

Москва – 2026

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Благодаря способности прямого преобразования тепловой энергию в электрическую посредством эффекта Зеебека, термоэлектрические материалы (ТЭМ) являются объектами интенсивных исследований, предлагая жизнеспособный путь к выработке электроэнергии за счет использования «бросового» тепла. Несмотря на то, что термоэлектрические генераторы (ТЭГ) являются по существу единственным способом обеспечения электрическим питанием удаленных приборов и устройств (например, в аппаратах для исследования дальнего космоса), их широкое практическое применение до настоящего времени ограничено, в основном из-за низкого КПД преобразования тепловой энергии в электрическую. ТЭГ обычно состоит из нескольких термоэлектрических модулей, расположенных между двумя теплообменниками, причем каждый модуль содержит несколько термоэлектрических пар, соединенных последовательно. Такая конфигурация позволяет частично преобразовывать тепловой поток в электрическую энергию без промежуточного механического преобразования, что отличает ТЭГ от обычных тепловых двигателей, использующих турбины или генераторы переменного тока. Отсутствие движущихся частей или рабочих жидкостей в ТЭГ исключает механический износ, снижает требования к техническому обслуживанию и обеспечивает долгосрочную стабильность работы, особенно при постоянных тепловых нагрузках [1]. Дополнительные преимущества включают бесшумную работу, масштабируемость и экологическую совместимость, поскольку при преобразовании энергии не выделяются загрязняющие атмосферу вещества.

Несмотря на эти преимущества, широкое внедрение ТЭГ по-прежнему сдерживается относительно низкой (как правило не больше ~10%) эффективностью преобразования энергии большинства термоэлектрических материалов, а также проблемами, связанными с их крупномасштабным синтезом и их интеграцией в устройства термоэлектрического преобразования энергии. Для достижения высоких показателей термоэлектрической добротности (zT) материал должен одновременно демонстрировать высокие значения электропроводности и коэффициента Зеебека и обладать при этом низкой теплопроводностью [2]. Такое сочетание сильно усложняет задачу создания эффективных материалов в силу взаимозависимости этих параметров.

Среди наиболее перспективных систем, изученных в последние годы, особое внимание уделяется оксидным термоэлектрическим материалам. Оксиселениды на основе Bi-Cu-Se-O впервые были представлены как перспективные ТЭМ около 15 лет назад [3,4].

В частности, BiCuSeO p -типа и $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ n -типа привлекли значительное внимание из-за их слоистой структуры [5–11], обеспечивающей оптимальные термоэлектрические свойства, включая высокие коэффициенты Зеебека, изначально низкую теплопроводность и конкурентоспособные значения zT 1.6 [12] и 0.7 [13] соответственно (рисунок 1). По сравнению с широко известными ТЭМ, такими как халькогениды свинца и олова [14–18], скуттерудиты [19–23] и системы на основе Bi_2Te_3 [12,24–26], оксиселениды на основе Bi-Cu-Se-O предлагают дополнительные преимущества, включая более низкие материальные затраты, пониженную токсичность и превосходную термическую стабильность в диапазоне средних температур (500-900 К). Однако, в то время как BiCuSeO продемонстрировал исключительные характеристики как материал p -типа, разработка дополнительного аналога n -типа с сопоставимой эффективностью и стабильностью остается критической проблемой для изготовления практических ТЭГ. Поэтому недавние исследования были сосредоточены на оптимизации термоэлектрических свойств $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ посредством легирования, дефектной инженерии и микроструктурного контроля [4,27–29].

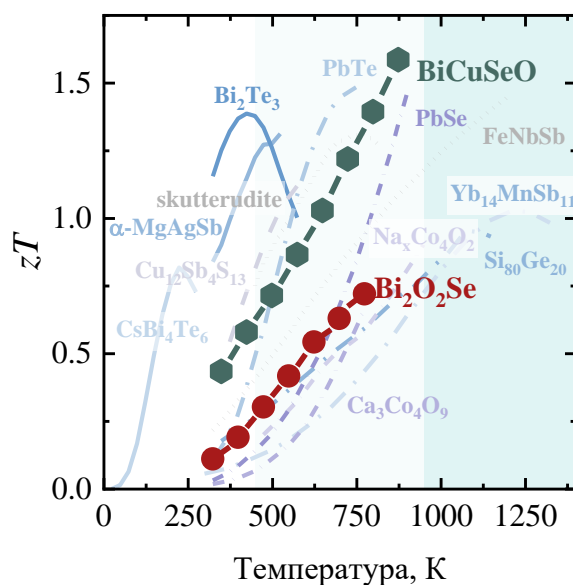


Рисунок 1 – Температурная зависимость термоэлектрической добротности ТЭМ [13,25,30–41]

Термоэлектрические характеристики оксиселенидов на основе BiCuSeO очень чувствительны к изменениям микроструктуры, включая размер зерна, плотность дефектов и пр. Например, меньшие размеры зёрен могут усилить рассеяние акустических фононов, что приведёт к снижению теплопроводности. Наличие преимущественной ориентации зёрен, то есть текстуры, приводит к анизотропии свойств, значительно сказывающейся на подвижности носителей заряда. Учёт этих эффектов также может позволить повысить zT материала. Однако наиболее эффективная стратегия оптимизации добротности данного

класса материалов включает контроль концентрации и подвижности носителей заряда посредством легирования или введения точечных дефектов. Эти модификации должны быть тщательно сбалансированы, чтобы избежать пагубного влияния на электропроводность. Известно, что в BiCuSeO p -типа доминируют вакансии меди, тогда как в $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ n -типа преобладают вакансии селена. Эти вакансии действуют как первичные носители заряда, определяя как тип проводимости, так и общие термоэлектрические свойства. Примечательно, что энергия образования этих вакансий отрицательна, что гарантирует их неизбежное присутствие на этапе получения материала [42]. Поэтому такие параметры синтеза и консолидации, как температура, атмосфера и условия обработки, играют решающую роль в определении микроструктуры и транспортных свойств. Таким образом, понимание взаимосвязи между микроструктурой и термоэлектрическими свойствами имеет решающее значение для оптимизации эффективности оксиселенидов. В связи с этим объектами исследования в данной работе являются оксиселениды $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_{1-y}\text{SeO}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}$) p -типа проводимости и $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ n -типа проводимости. Всё вышеперечисленное подчёркивает *актуальность темы* диссертации.

Исследования, проведённые в рамках диссертации, были также включены в следующие проекты:

- грант РФФИ № 19-79-10282 «Физико-химические основы сверхбыстрого получения термоэлектрических материалов» (2019–2022 гг.);

- грант РФФИ № 19-79-10282-П «Физико-химические основы сверхбыстрого получения термоэлектрических материалов» (2022–2024 гг.);

Диссертационная работа выполнена в научно-образовательном центре энергоэффективности НИТУ МИСИС и на кафедре функциональных наносистем и высокотемпературных материалов.

Цели и задачи диссертационного исследования

На основе всего вышеизложенного *целью* данного диссертационного исследования систематическое исследование комбинированных эффектов микроструктуры, инженерии дефектов и гетеровалентного замещения висмута на транспортные свойства оксиселенидов как p -типа (BiCuSeO), так и n -типа ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$). Исследование направлено на установление связей структура-свойства, которые управляют термоэлектрическими характеристиками в этих слоистых материалах, и дальнейшей оптимизации их функциональных характеристик.

Для достижения этой цели были определены и реализованы следующие исследовательские *задачи*:

- синтез легированных оксиселенидов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$ ($x = 0, 0.02, 0.06$ и 0.08) и $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0, 0.075, 0.125$ и 0.175), а также нелегированных $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0, -0.05, 0.05$);

- проведение структурного, фазового и элементного анализа для установления корреляций между условиями синтеза и результирующими свойствами материала;

- измерений основных транспортных свойств в различном диапазоне температур, включая теплопроводность коэффициент Зеебека, электропроводность, а также подвижность носителей заряда и концентрация носителей заряда;

- систематические исследования влияния методов синтеза и условий обработки на термоэлектрические характеристики, а также гетеровалентного замещения висмута (на Pb или Ba) на термоэлектрические свойства оксиселенидов.

Научная новизна

Научная новизна данной работы обусловлена как её общей целью, так и конкретными поставленными исследовательскими вопросами. Полученные результаты расширяют понимание того, как гетеровалентное замещение и вакансии, а также микроструктура, в совокупности влияют на термоэлектрические характеристики оксиселенидов как *n*-, так и *p*-типа.

Исследования кристаллической структуры, фазового и элементного состава, морфологии, а также тепловых и электрических свойств $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$ ($x = 0, 0.02, 0.06$ и 0.08) позволили определить влияние параметров механического размола, замещения висмута на свинец и внедрения дополнительных вакансий меди на структурные особенности и термоэлектрическую эффективность этих образцов. Уменьшение размера зёрен способствует рассеянию фононов на границах зёрен, что приводит к незначительному улучшению тепловых и электрических характеристик. Было установлено, что введение дополнительных носителей заряда посредством гетеровалентного замещения свинца висмутом является основным механизмом, ответственным за увеличение термоэлектрической эффективности (zT). Такой подход позволил увеличить zT в четыре раза по сравнению с нелегированным BiCuSeO , достигнув значений приблизительно 0,75.

Для составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0, 0.075, 0.125$ и 0.175), полученных методом высокоэнергетического размола (ВЭР), более высокое соотношение масс порошка и размольных тел приводит к образованию более мелких зёрен, что снижает теплопроводность решётки за счёт усиления эффектов рассеяния фононов на границах зёрен. При этом электропроводность образцов увеличивается, предположительно в основном за счёт генерации носителей заряда, обусловленных вакансиями меди, образующихся в процессе ВЭР. Таким образом, использование ВЭР позволяет удвоить

значение zT нелегированного BiCuSeO по сравнению с образцами, полученными традиционным твердофазным синтезом, а замещение Bi на Ba способствует ещё большему повышению zT до ~ 0.63 .

Впервые проведены комплексные исследования микроструктуры, тепло- и электрофизических свойств оксиселенидов n -типа $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0, -0.05, 0.05$), что выявило установить доминирующую роль вакансий селена в контроле концентрации и подвижности электронов, которые определяют транспортные свойства этих материалов. Было обнаружено, что в $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ избыток селена ($x = -0.05$) подавляет образование вакансий за счёт снижения плотности дефектов, тем самым повышая общую теплопроводность. Напротив, дефицит селена ($x = 0.05$) резко увеличивает проводимость за счёт введения дополнительных носителей заряда, позволяя достичь $zT = 0.6$.

Фазово-чистый $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ был синтезирован методом ВЭР всего за 25 мин с $zT = 0.1$. Это значение вдвое больше zT , полученного для материалов, синтезированных методом твердофазной реакцией. Кроме того, было установлено, что температура и атмосфера, используемые во время одностадийного синтеза $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, влияют на ориентацию зёрен и их размер после искрового плазменного спекания. Но важно отметить, что вакансии селена остаются основным фактором, определяющим термоэлектрические характеристики.

Проведена оценка влияния анизотропии на термоэлектрические свойства слоистых оксиселенидах $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Показаны изменения термоэлектрических свойств на 10–15 % для такого параметра как теплопроводность, 5–30 % для электропроводности и 40–50 % для коэффициента Зеебека между направлениями, параллельными и перпендикулярными оси спекания.

Практическая значимость

Практическая значимость работы обусловлена прежде всего разработкой метода высокоэнергетического размола, позволяющего синтезировать фазово-чистые оксиселениды p - и n -типа всего за 25 минут. Разработанная методика предлагает масштабируемую, энергоэффективную альтернативу традиционным методам с сопоставимыми или превосходящими термоэлектрическими характеристиками материала. Эти результаты могут быть напрямую применимы к промышленному производству ТЭМ, особенно для материалов, работающих в средне- и высокотемпературном диапазоне.

Положения, выносимые на защиту

1. Существенное улучшение термоэлектрических свойства оксиселенидов BiCuSeO достигается за счёт подбора параметров синтеза, а именно увеличение отношения массы порошка к массе размольных тел во время высокоэнергетического размола, что позволяет понизить теплопроводность за счёт уменьшения среднего размера зерна и

повысить электропроводность за счёт дополнительных носителей заряда, возникающих из-за образования вакансий на позициях меди.

2. Замещение позиции висмута на свинец (Pb_{Bi}) и введение вакансий на позиции меди (V_{Cu}) увеличивают концентрацию носителей заряда, что приводит к четырёхкратному увеличению термоэлектрического фактора мощности $PF = \alpha^2 \sigma$. Кроме того, при незначительном росте теплопроводности термоэлектрический коэффициент zT достигает значения 0.75 для состава композиции $Bi_{1-x}Pb_xCu_{1-x}SeO$, где $x = 0.08$.

3. С помощью высокоэнергетического шарового размола можно синтезировать порошки оксиселенидов n -типа Bi_2O_2Se и p -типа $BiCuSeO$ всего за 25 минут, достигая транспортных свойств, сопоставимых или превосходящих свойства, тех же составов, полученных путём традиционного твердофазного синтеза, что позволяет отметить перспективность для масштабирования производства оксиселенидов для практического применения в термоэлектрических преобразователях энергии.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность экспериментальных данных обеспечиваются точными измерениями, систематическими наблюдениями и многократной проверкой в контролируемых условиях. Все исследования проводились с использованием современного сертифицированного оборудования и стандартизированных аналитических методов, что гарантирует высокое качество и надёжность получаемых характеристик материалов. Воспроизводимость результатов строго подтверждена многочисленными экспериментальными испытаниями, проведёнными в НОЦ Энергоэффективности НИТУ МИСИС (г. Москва, Россия).

Научная обоснованность результатов дополнительно подтверждается их публикацией в рецензируемых зарубежных журналах. Кроме того, ключевые аспекты данного исследования были представлены на ведущих международных профильных конференциях.

Апробация результатов и доклад основных положений и результатов работы проводился на следующих международных конференциях:

- Международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции 76-е Дни науки НИТУ «МИСиС», г. Москва [43];

- Международный молодёжный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2021» – Москва, 2021 [44];

- Virtual Conference on Thermoelectrics (VCT2021) – 2021 [45];

- XVII Межгосударственная Конференция термоэлектрики и их применения – 2021 (ISCTA-2021), г. Санкт-Петербург [46];

- XVIII Межгосударственная Конференция термоэлектрики и их применения – 2023 (ISCTA-2023), г. Санкт-Петербург [47];

- XXIII Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-23). г. Екатеринбург [48].

Публикации

Khanina A.S., Novitskii A.P., Pashkova D.S., Voronin A.I., Mori T., Khovaylo V.V. Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$ Oxyselenides // Physical Chemistry Chemical Physics. 26. №. 1 (2024) 13006–13011 [49].

Khanina A.S., Sviridova T.A., Ivanova A.S., Voronin A.I., Khovaylo V.V. Mechanochemical Synthesis of Ba-Doped BiCuSeO Oxyselenides: Influence of Processing Conditions on Phase Formation // RSC Mechanochemistry. 3. №. 1. (2026) 106–114 [50].

Личный вклад автора

Настоящее исследование было спланировано и разработано в ходе совместных обсуждений между автором и научным руководителем. Формулировка целей исследования и методологического подхода, а также большая часть экспериментальной работы была осуществлена лично автором или при его непосредственном участии. Все экспериментальные результаты и теоретические интерпретации, представленные в этой диссертации, представляют собой оригинальную аналитическую работу автора, включающую обработку данных, статистический анализ и поиск корреляций структура-свойство. Автором также были организованы и представлены результаты исследования на нескольких международных научных конференциях, а также за подготовлены рецензируемые публикации.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из 133 страниц машинописного текста, содержащего введение, 5 глав, заключение, список литературы, включающего 228 наименований. Работа иллюстрирована 6 таблицами и 41 рисунком.

Основное содержание работы

Во введении изложена актуальность и важность темы диссертации, определены цели и задачи исследования, демонстрируется его научная новизна и практическая значимость, подчеркивается достоверность, апробация и личный вклад автора.

В первой главе представлен подробный аналитический обзор такого широкого класса термоэлектрических материалов, как оксиселенидов на основе висмута (BiCuSeO и $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$). Обзор охватывает их историческое развитие, основные принципы, структурные

характеристики, методы синтеза и термоэлектрические свойства. Обсуждение начинается с рассмотрения теоретических основ термоэлектричества, восходящих к открытию эффекта Зеебека в 1821 году. Это явление возникает из трех основных механизмов: объемной разности потенциалов из-за диффузии электронов, контактной разности потенциалов, зависящей от изменений уровня Ферми, и фононного увлечения, где поток фононов вызывает движение электронов. Эффект Зеебека особенно ярко выражен в полупроводниковых переходах, где материалы *p*- и *n*-типа демонстрируют улучшенные термоэлектрические отклики по сравнению с металлами. Затем в главе исследуются взаимосвязи между эффектами Зеебека, Пельтье и Томсона, подчеркивая их коллективную роль в термоэлектрическом преобразовании энергии. Также представлен обзор ранних теоретических работ Альтенкирха и Иоффе, которые смогли установить, что полупроводники, а не металлы, оптимальны для термоэлектрических приложений из-за их сбалансированных электронных и тепловых транспортных свойств. Затем глава обращается к историческому развитию и структурным свойствам оксиселенидов BiCuSeO и $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Обсуждается открытие соединений типа ZrCuSiAs в 1974 году, которое проложило путь к изучению слоистых оксигалькогенидов. Особое внимание уделяется кристаллической структуре оксиселенидов, состоящей из чередующихся изолирующих и проводящих слоёв, где вакансии меди или селена доминируют в транспорте заряда. Отмечается связь изначально низкой теплопроводности и слоистой структуры оксиселенидов. В этой главе рассматриваются различные методы синтеза, включая твердофазные реакции, механохимический синтез, гидротермальные методы и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), каждый из которых предлагает определенные преимущества с точки зрения масштабируемости, чистоты и микроструктурного контроля. Подробно обсуждаются термоэлектрические характеристики обеих систем, подчеркивая роль стратегий легирования, дефектной инженерии и наноструктурирования в оптимизации термоэлектрической добротности. Глава завершается обсуждением проблем и будущих направлений для термоэлектрических материалов на основе оксиселенидов Bi-Cu-Se-O , включая необходимость увеличения значений добротности для конкуренции с традиционными энергетическими технологиями, а также важность механической стабильности и масштабируемых методов синтеза для практических приложений. В заключении к главе подчеркивается потенциал BiCuSeO и $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ в продвижении термоэлектрической технологии для рекуперации отработанного тепла и устойчивой генерации электроэнергии.

Вторая глава посвящена экспериментальной методике, использованной в ходе исследования. В этой главе описаны методы, использованные для подготовки и аттестации

образцов, а также методы, использованные для измерения их транспортных свойств. Кроме того, в главе описаны отработанные в ходе диссертационной работы процедуры получения объемных термоэлектрических материалов на основе как BiCuSeO , так и $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ с использованием одно- и двухступенчатого твердофазного синтеза, с и без промежуточного механического размола с последующим искровым плазменным спеканием.

Для анализа фазового и элементного состава синтезированных образцов использовались рентгенофазовый анализ (РФА) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭРС). Эти методы позволили получить подробную информацию о кристаллической структуре и распределении элементов в материалах. Параметры кристаллической структуры определялись путем сравнения экспериментальных дифракционных картин с теоретически рассчитанными спектрами с использованием метода уточнения Ритвельда, реализованного с помощью программного пакета FullProf Suite. Микроструктурные характеристики порошков и объемных образцов изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3SB (Tescan, Чехия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments (Великобритания). Такой подход позволил провести комплексный анализ морфологии и композиционной однородности материалов. Для визуализации и создания представлений кристаллических структур использовалось программное обеспечение Vesta 3, позволяющее точно моделировать и отображать кристаллические структуры исследуемых соединений.

Для оценки теплопроводности материалов были выполнены измерения температуропроводности с использованием метода анализа лазерной вспышки, и результаты были проанализированы соответствующим образом. Для выбранных образцов теплоемкость была измерена с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а теоретические расчеты были выполнены на основе модели Дебая для обеспечения всестороннего понимания тепловых свойств. Плотность образцов, была определена с помощью гидростатического взвешивания. Такое сочетание экспериментальных методов и теоретических моделей обеспечило подробную характеристику термического поведения исследуемых материалов, гарантируя надежность и точность результатов. Электросопротивление и коэффициент Зеебека определялись в широком диапазоне температур от 70 К до 973 К с использованием четырехзондового и дифференциального методов соответственно. Учитывая анизотропный характер свойств материала, все термоэлектрические параметры измерялись в двух ориентациях: перпендикулярно и параллельно оси прессования, используемой при искровом плазменном спекании (ИПС). Такой подход позволил получить полное представление о направленной зависимости свойств. Тип электропроводности, а также холловская концентрация и подвижность

основных носителей заряда оценивались путем измерения коэффициента Холла. Эти измерения проводились как с использованием метода Ван дер Пау, так и двухчастотной методики, что обеспечивает высокую точность и надежность определения характеристик переноса заряда. Такой многогранный подход позволил провести глубокий анализ термоэлектрических характеристик и их зависимости от структурной анизотропии образцов. Графическое представление данных выполнялось с использованием пакета Origin Pro 2018.

В третьей главе представлены результаты исследования оксиселенидов как *p*-типа, так и *n*-типа проводимости, синтезированных с использованием методов твердофазной реакции, включая модификации с промежуточным механическим размолотом и одноступенчатый синтез в различных условиях.

В первом разделе третьей главы подробно описывается исследование эффектов стратегий двойного легирования, который объединяет в мелкозернистых образцах оксиселенидов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$ ($x = 0, 0.02, 0.06$ и 0.08), полученных методом высокоэнергетического шарового измельчения (рисунок 2) [51]. Данный подход объединяет замену висмута свинцом (Pb_{Bi}) с введением вакансий меди (V_{Cu}), что позволило выявить несколько ключевых соотношений между структурой и свойствами.

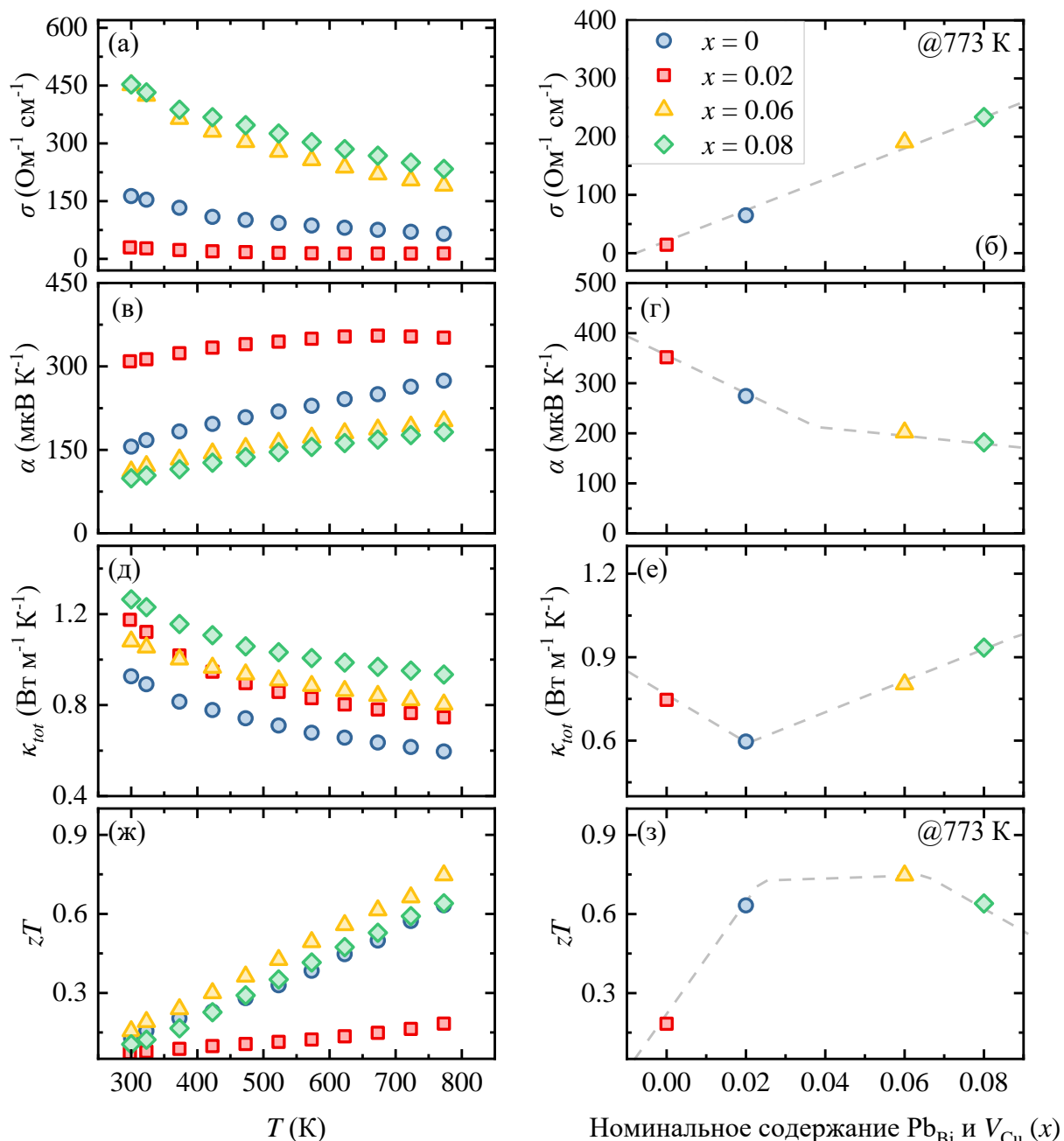


Рисунок 2 – Температурные и концентрационные зависимости образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$ ($x = 0, 0.02, 0.06$ и 0.08) (а,б) электропроводности, (в,г) коэффициента Зеебека, (д,е) общей теплопроводности и (ж,з) термоэлектрической добротности

Анализ свойств переноса заряда показал лишь незначительные улучшения взвешенной подвижности (μ_w) (рисунок 3), что позволяет предположить, что значительное улучшение проводимости в первую очередь обусловлено увеличением концентрации носителей заряда. Это наблюдение хорошо согласуется с ранее опубликованными литературными данными [52,53]. Было обнаружено, что основной вклад в индуцирование новых носителей заряда вносит именно легирование свинцом, поскольку образцы, содержащие только вакансии V_{Bi} и V_{Cu} , демонстрируют значения проводимости примерно на порядок ниже, чем их легированные свинцом аналоги [9].

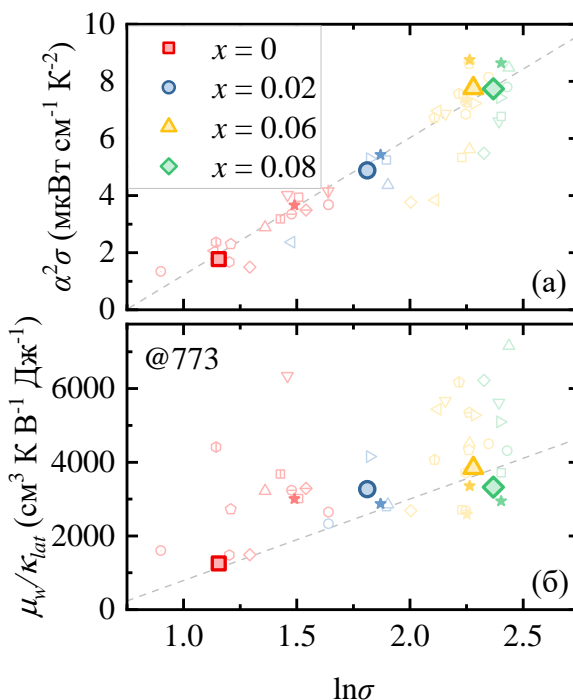


Рисунок 3 – Зависимость от $\ln\sigma$ (а) фактора мощности и (б) отношения μ_w/κ_{lat} для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$ ($x = 0, 0.02, 0.06$ и 0.08) в сравнении с литературными данными [41,53,53–64]

Микроструктурная инженерия посредством контролируемой промежуточной механической обработки в процессе твердофазного синтеза обеспечила дополнительные преимущества за счет снижения теплопроводности решетки. Процесс механического размола приводит к образованию большого числа мелких зерен, которые и обеспечивают повышенную плотностью границ зерен, что, в свою очередь, создаёт эффективные центры рассеяния фононов. Также отмечено, что включение Pb увеличивает длину свободного пробега фононов, скорость звука и усиливает связи Pb-O [53,65].

Во втором разделе третьей главы представлены результаты исследования влияния содержания Se в образцах $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ на термоэлектрические свойства с учетом анизотропии свойств относительно оси прессования во время процесса искрового плазменного спекания (рисунки 4 - 6).

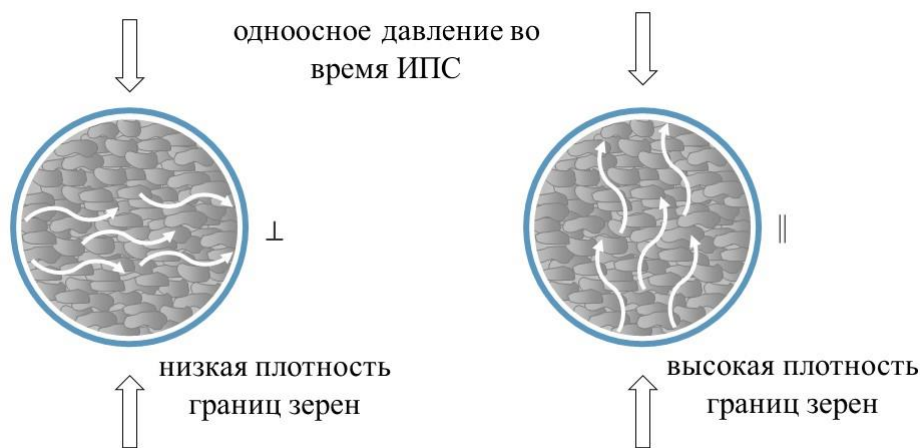


Рисунок 4 – Схематичное представление влияния преимущественного роста зерен на транспорт в оксиселенидах

Обнаружено, что дефицит Se вызывает резкий рост концентрации носителей заряда, вызванный собственными точечными дефектами, где один дефект атома Se вводит в систему $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ два дополнительных электрона (рисунок 5) [66]. Систематическое изучение влияния содержания селена на термоэлектрические характеристики показало, что введение избытка селена предотвращает образование вакансий и значительно снижает степень дефектов решетки. Это уменьшение дефектов решетки снижает интенсивность рассеяния фононов, что приводит к увеличению общей теплопроводности. Напротив, дефицит селена вводит значительное количество носителей заряда, что резко увеличивает электропроводность. Этот компромисс между тепловыми и электрическими транспортными свойствами приводит к оптимизированному термоэлектрическому показателю добротности zT (рисунок 6).

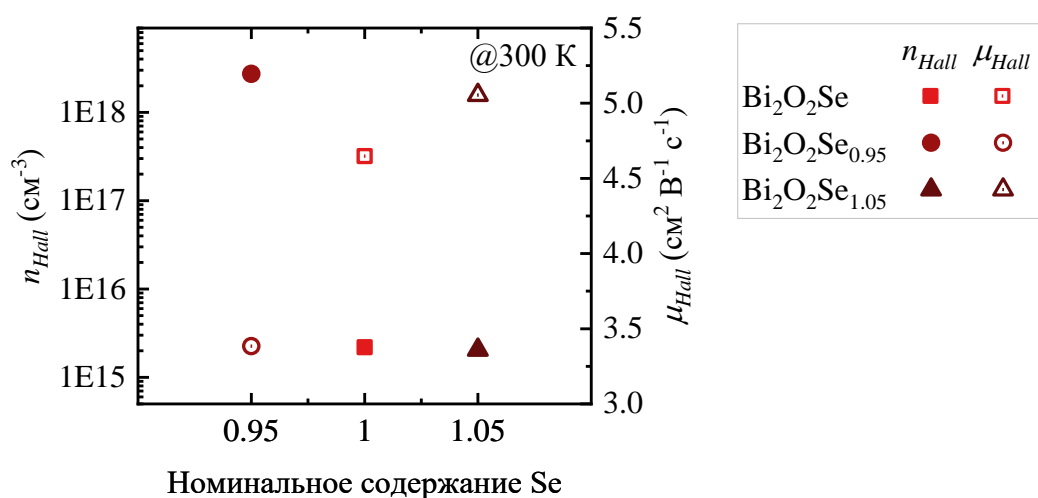


Рисунок 5 – Зависимости от номинального содержания селена концентрации носителей заряда и подвижности оксиселенидов $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0, 0.05$ и -0.05), полученных методом двухступенчатого ТФС

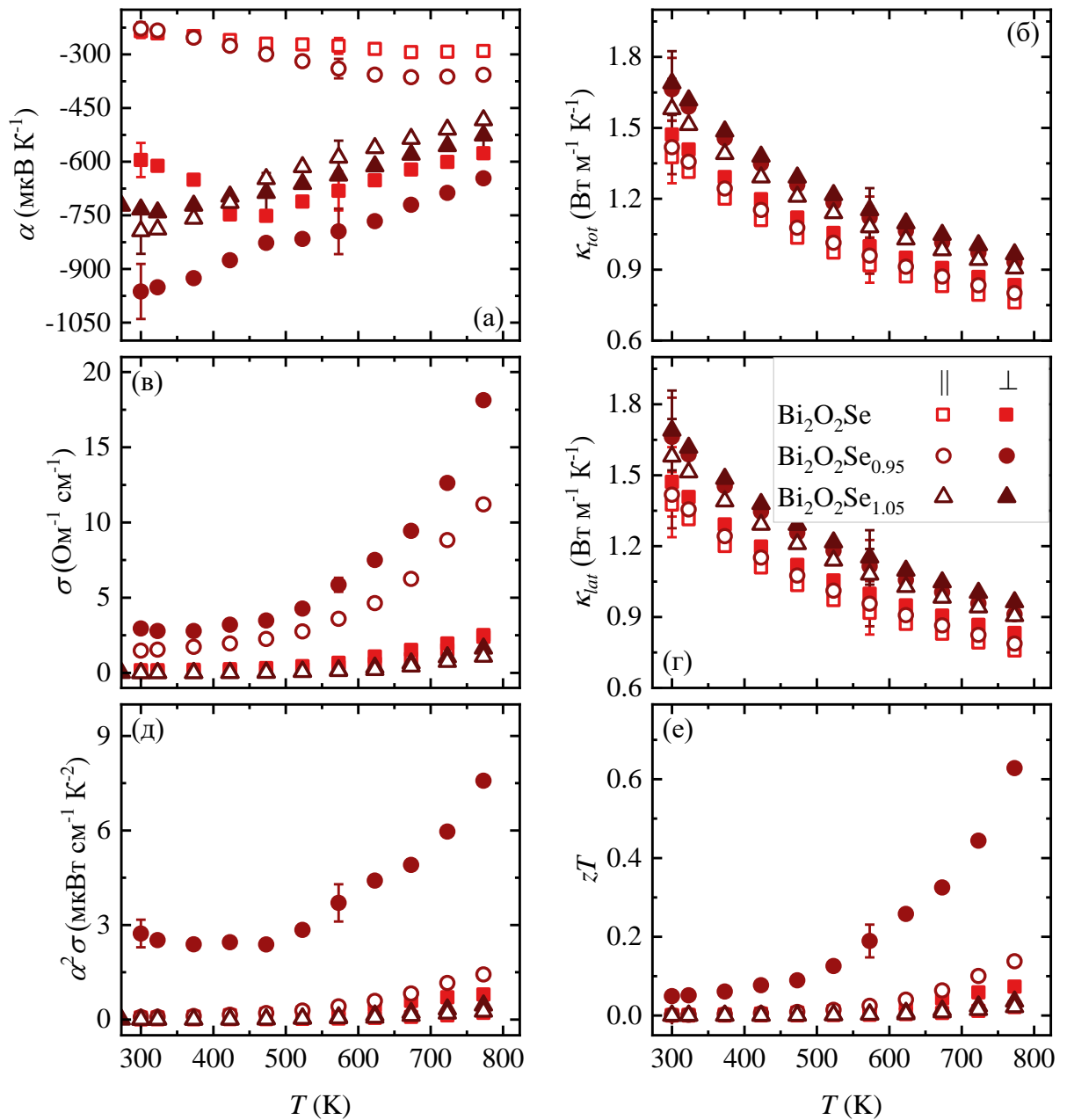


Рисунок 6 – Температурные зависимости (а) коэффициент Зеебека, (б) общей теплопроводности, (в) удельной электропроводности, (г) решеточной теплопроводности, (д) фактора мощности, (е) термоэлектрической добротности оксиселенидов $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0, 0.05$ и -0.05), полученных методом двуступенчатого ТФС

Представлены результаты исследования влияния параметров одноступенчатого твердофазного синтеза на термоэлектрические свойства оксиселенидов $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ (рисунки 11, 12).

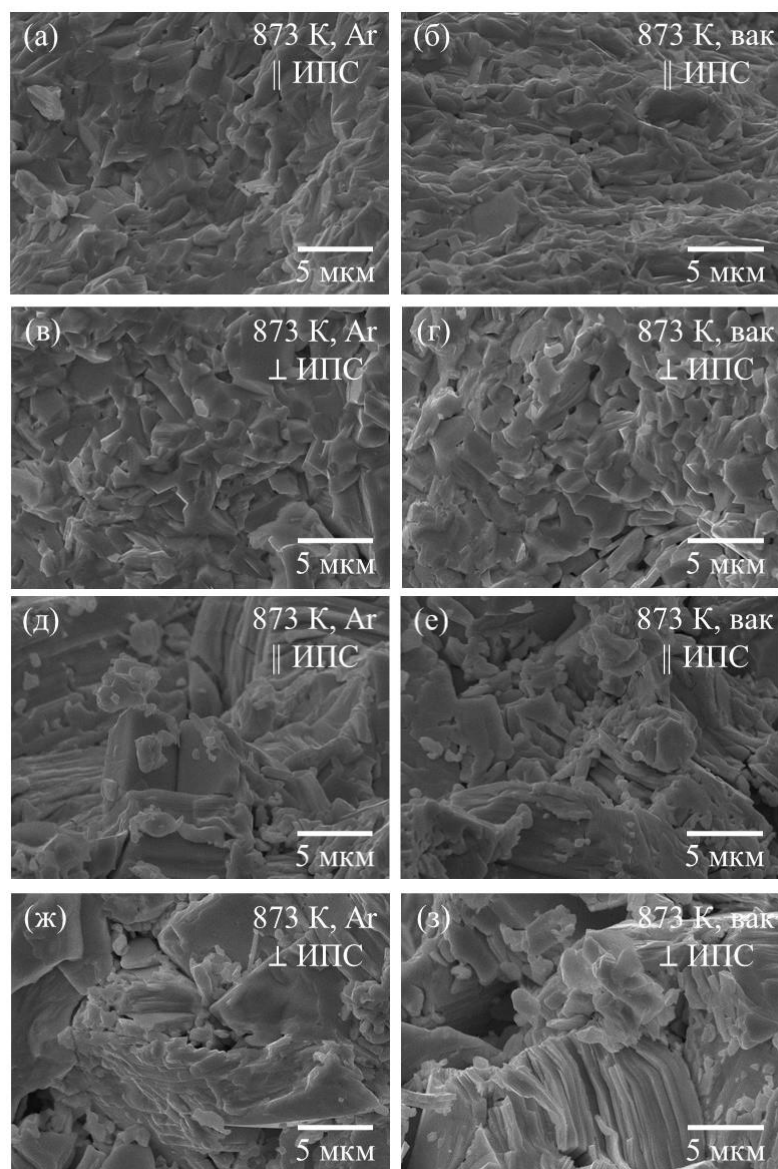


Рисунок 7 – СЭМ-микрофотографии поперечного сечения излома образцов $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, полученных методом 1ТФС

Подчеркивается, что в оксиселенидах температура синтеза играет решающую роль в определении размера получаемого зерна, что в свою очередь оказывает влияние на их термоэлектрические свойства. Подтверждено, что увеличение температуры синтеза, а также использование вакуума в процессе одноступенчатого твердофазного синтеза позволяет повысить как значения электропроводности, так и коэффициента Зеебека, за счет более интенсивного испарения Se.

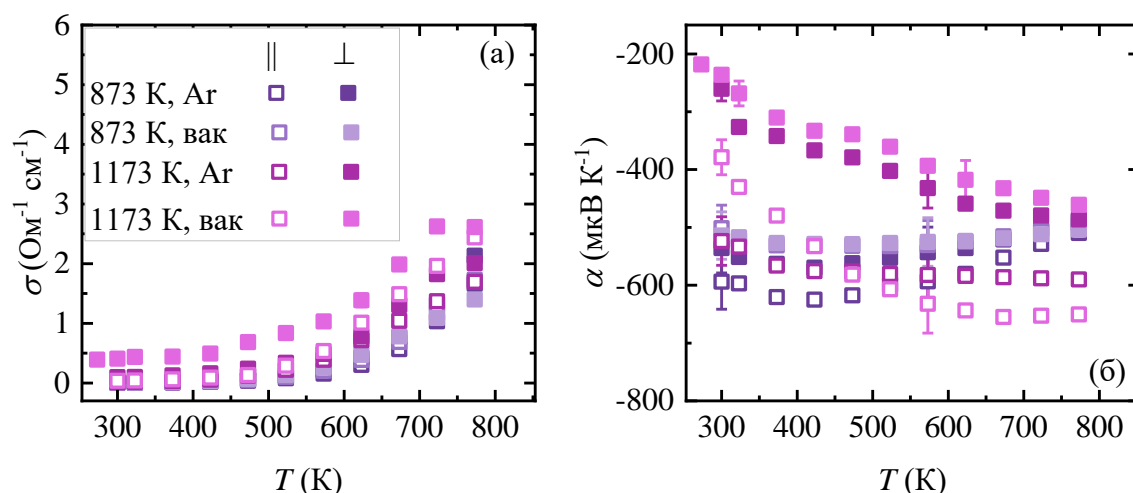


Рисунок 8 – Температурные зависимости (а) удельной электропроводности, (б) коэффициента Зеебека образцов $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, полученных методом одноступенчатого ТФС

Четвертая глава посвящена результатам исследования влияния механохимического синтеза на термоэлектрические свойства оксиселенидов. В *первом разделе четвертой главы* представлены результаты исследования влияния интенсивности механического помола на процесс фазообразования и термоэлектрические свойства легированных Ва оксиселенидов BiCuSeO (рисунки 9, 10).

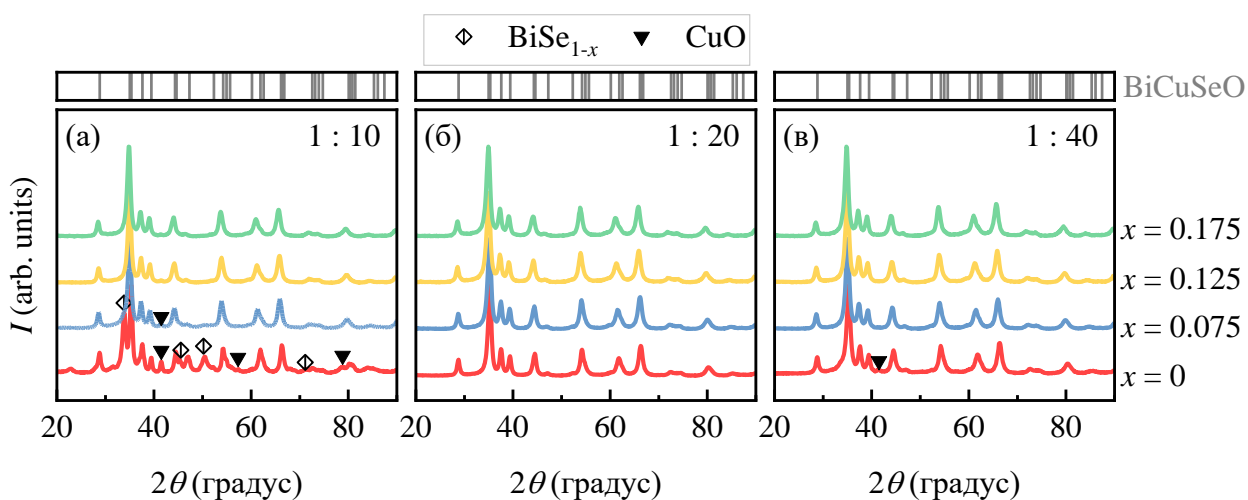


Рисунок 9 – (а) Дифрактограммы порошка образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0, 0.075, 0.125$ и 0.175), размолотых в соотношениях масс порошка и размольных тел (а) 1:10, (б) 1:20 и (в) 1:40

Показано критическое влияние параметров механохимического синтеза на структурные и термоэлектрические свойства оксиселенидов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0, 0.075, 0.125$ и 0.175). В частности, показано, что увеличение соотношения массы порошка к массе размольных тел при высокоэнергетическом шаровом размоле приводит к значительному уменьшению среднего размера зерна синтезированных объемных образцов, который в свою очередь способствует значительному уменьшению теплопроводности решетки и

образованию большего количества вакансий меди в кристаллической структуре. Обнаружено, что добавление бария приводит к более высокой интенсивности протекания реакции, то есть при тех же условиях эксперимента фаза оксиселенида, образуется в большем количестве, чем для случая нелегированного BiCuSeO .

Образцы, полученные методом ВЭР, демонстрируют более высокие термоэлектрические показатели, чем образцы полученные традиционным методом твердофазного синтеза ТФС (на рисунке 10 отмечены звездочками) [49], как за счет способствования образованию медных вакансий механическим размолотом, так и за счет введения легирующего элемента, вносящего в систему новые носители заряда.

В данной работе удалось отработать простой масштабируемый метод, позволяющий сократить время синтеза до 25 минут, тогда как традиционный метод ТФС в среднем занимает от 40 до 70 часов [67].

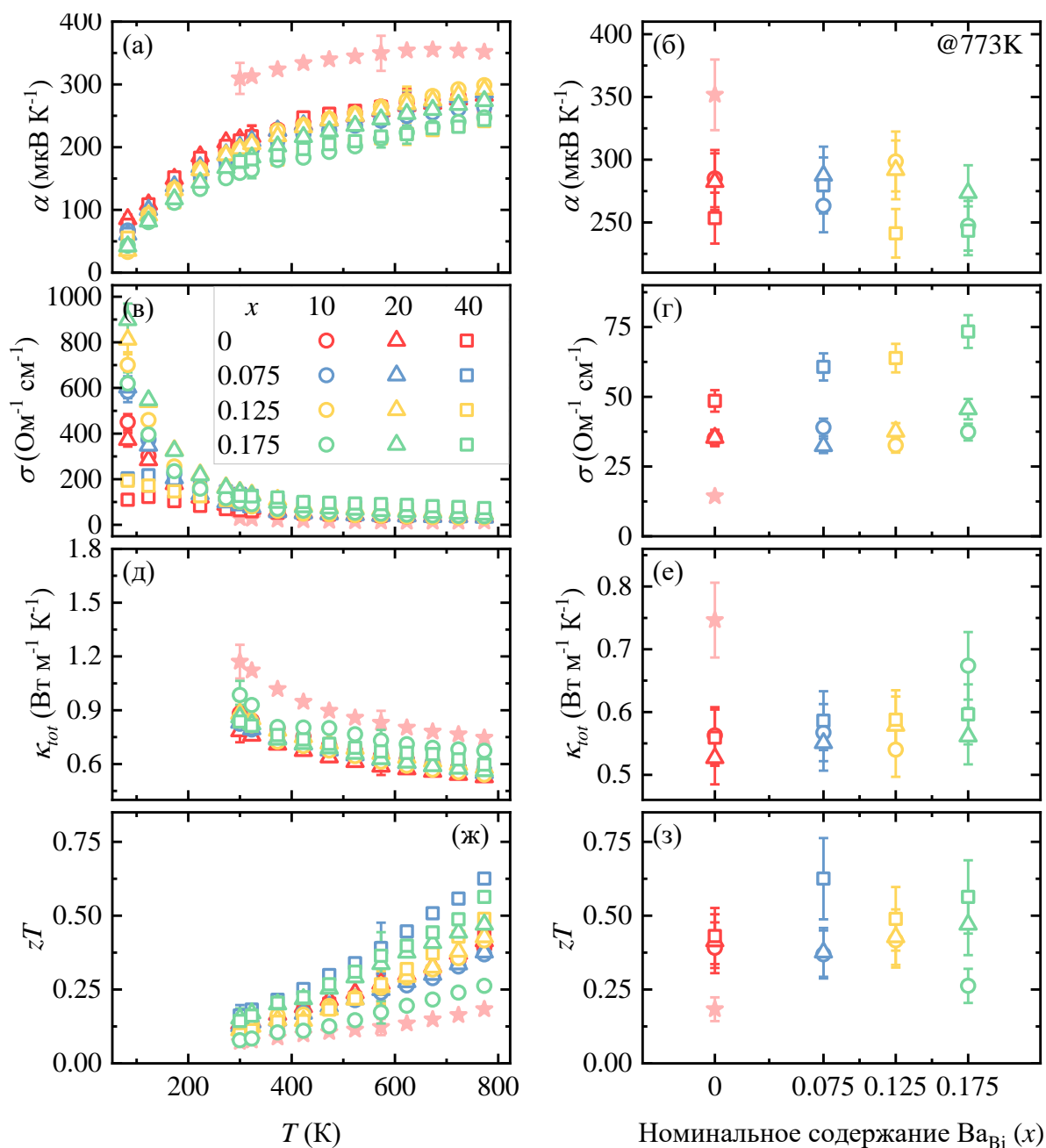


Рисунок 10 – Температурные и концентрационные зависимости (а,б) коэффициента Зеебека, (в,г) удельной электропроводности, (д,е) фактора мощности оксиселенидов $\text{Bi}_{1-x}\text{VaxCuSeO}$ ($x = 0, 0.075, 0.125$ и 0.175)

Во втором разделе четвертой главы представлены результаты исследования комплексного влияния использования механохимического синтеза и введения дефектов на термоэлектрические свойства образцов оксиселенидов $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ (рисунки 11, 12).

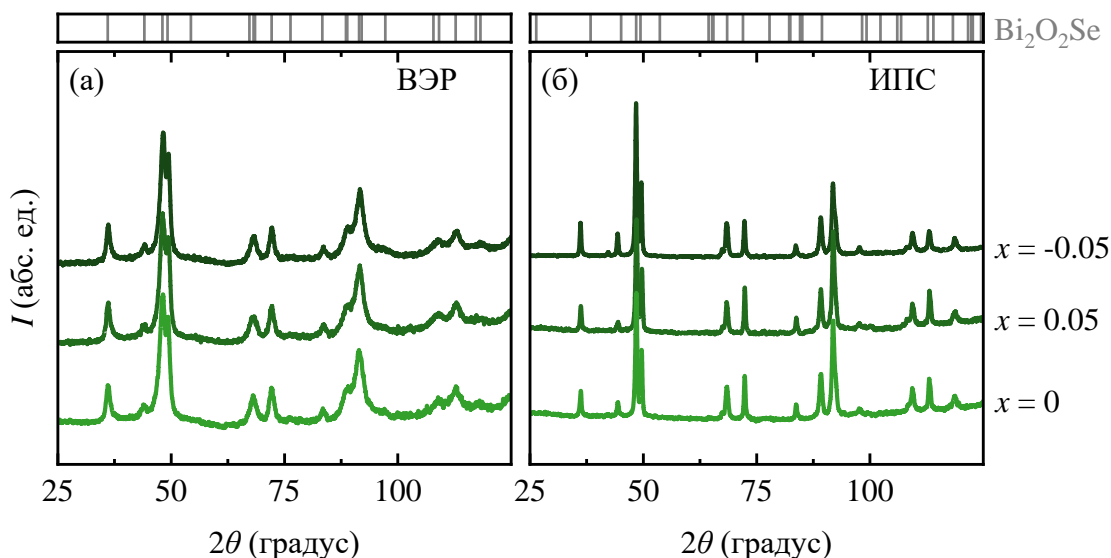
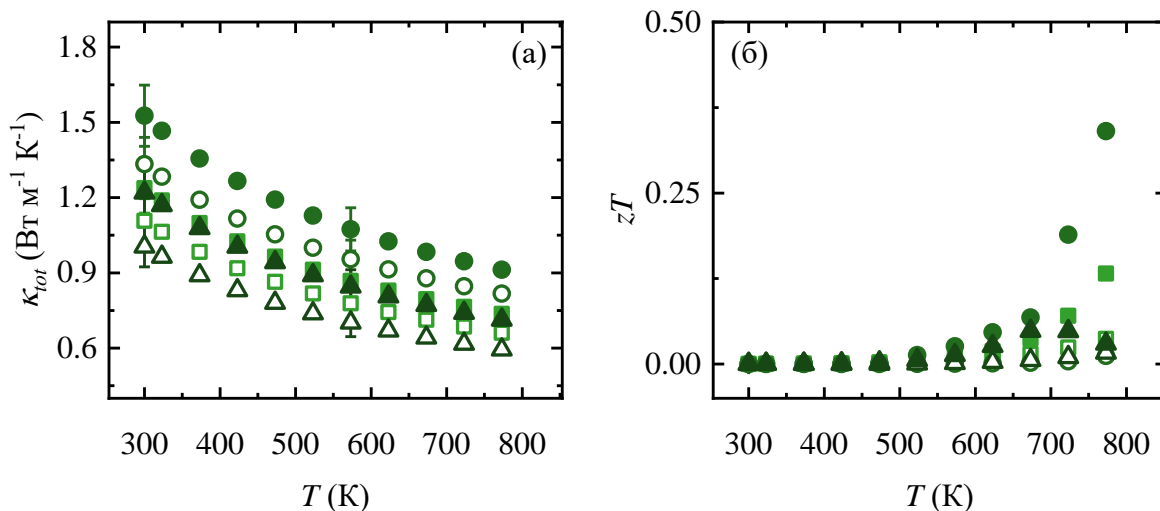


Рисунок 11 – Дифрактограммы образцов состава $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0, 0.05$ и -0.05) после (а) ВЭР, (б) ИПС, полученных методом ВЭР

Метод высокоэнергетического размола был продемонстрирован как эффективный и быстрый метод синтеза оксиселенидов $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$, позволяющий получать однофазные образцы без вторичных или фаз прекурсоров всего за 25 минут. Для стехиометрических составов селена этот метод показал потенциал для улучшения добротности материала. Также показано, что доминирующим механизмом рассеяния фононов является рассеяние на точечных дефектах, введённых как механическим размолом так и заниженным содержанием селена. Отмечено, что за счёт оптимизации тепло- и электротранспортных свойств с помощью варьирования количества селена удалось повысить zT материала до почти 3 раза по сравнению со значениями для образца с нормальным содержанием селена. Обнаружено, что при измерении образцов в перпендикулярном направлении относительно оси прессования, материал демонстрирует лучшие транспортные свойства, за счет меньшей степени рассеяния фононов за счёт наличия разного числа границ зёрен.



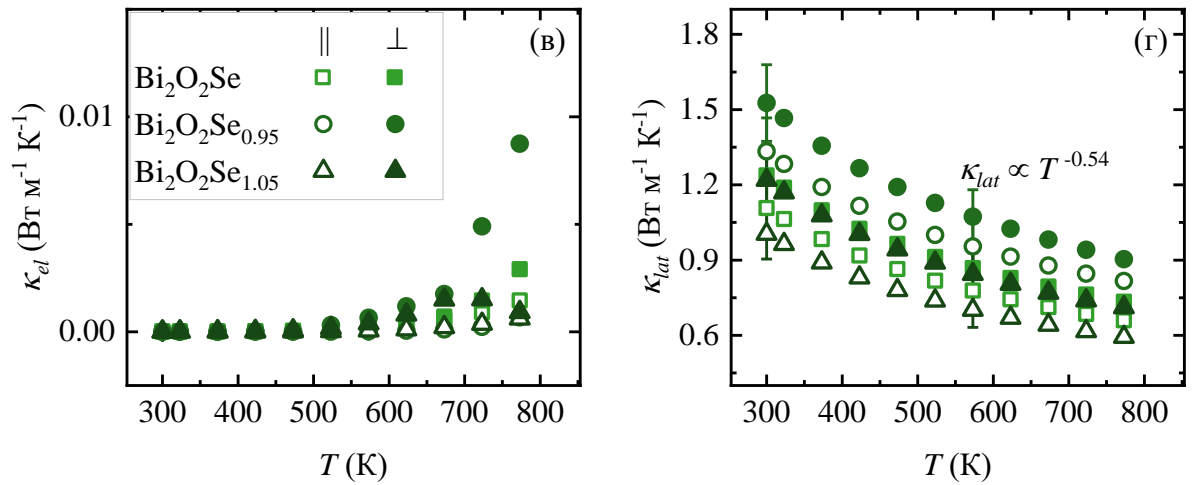
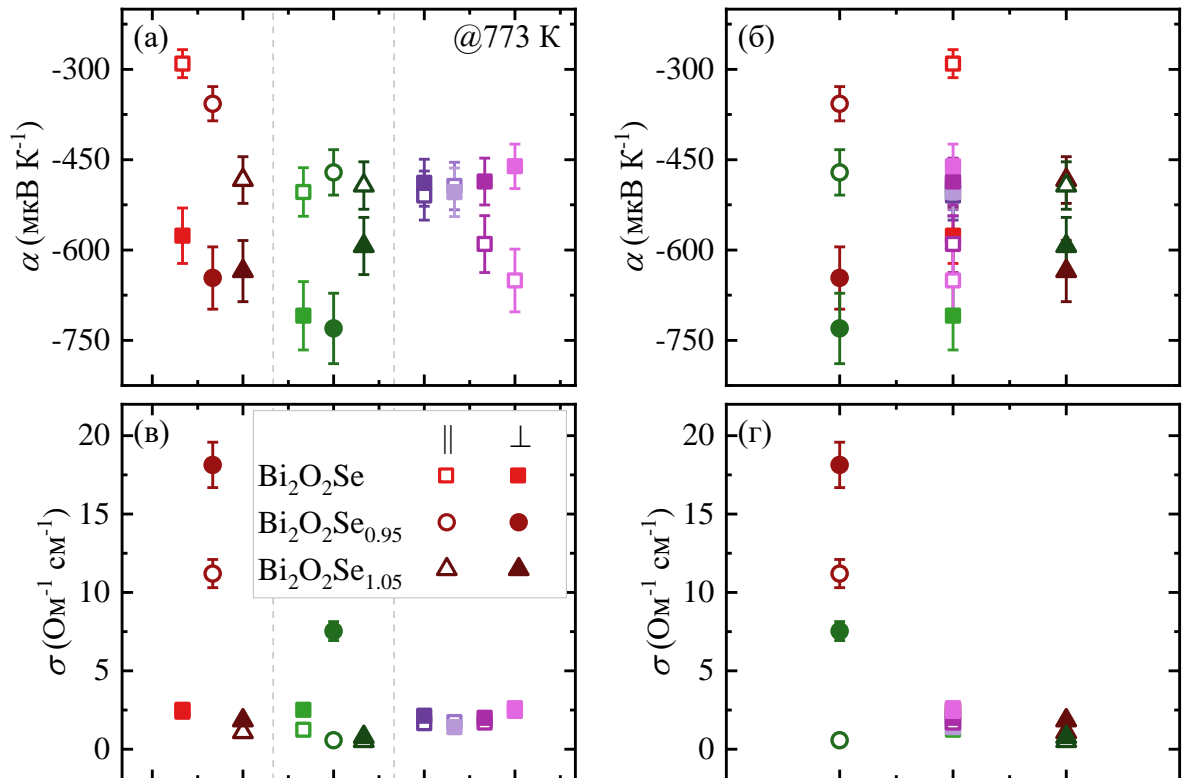


Рисунок 12 – Температурные зависимости (а) общей теплопроводности (б) термоэлектрической добротности, (в) электронной теплопроводности, (г) решёточной теплопроводности образцов $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0, -0.05, 0.05$), полученных методом 2ТФС+МР

В пятой заключительной главе подчеркивается важнейшая роль содержания селена, методологии синтеза и анизотропии материала в формировании термоэлектрических характеристик оксиселенидов $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ (рисунок 13).



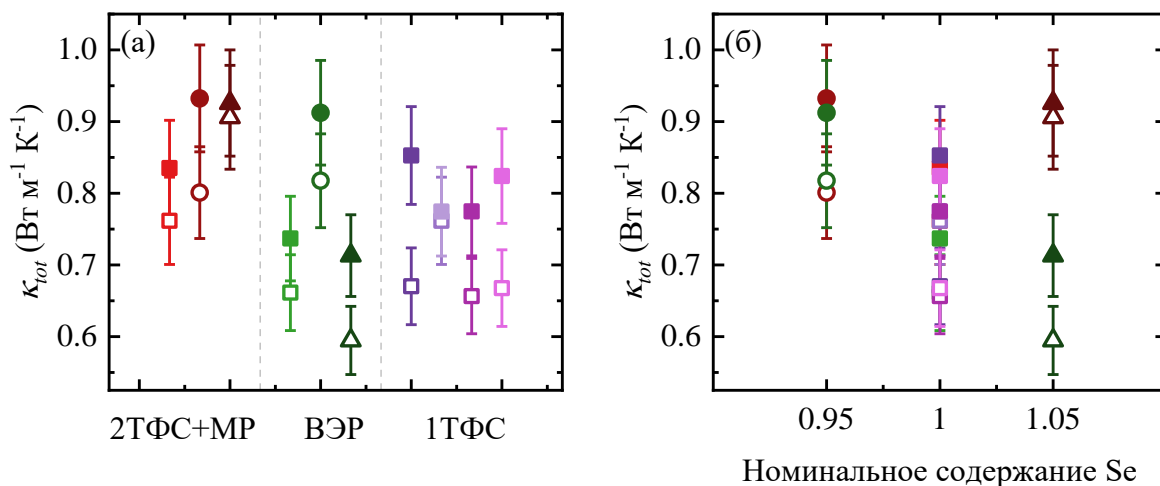


Рисунок 13 – Зависимости от метода синтеза и концентрации Se (а,б) коэффициента Зеебека, (в,г) удельной электропроводности, (д,е) общей теплопроводности оксиселенидов $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0, 0.05$ и -0.05)

Результаты подчеркивают преимущества высокоэнергетического измельчения как эффективного по времени метода синтеза, особенно для достижения высокого качества материала и улучшенных термоэлектрических свойств. Образование вакансий селена как ключевого фактора электропроводности еще больше подчеркивает важность дефектной инженерии в оптимизации термоэлектрических материалов. Также подчеркивается, что для всех методов получения эффект анизотропии наиболее заметен в образцах с высокой концентрацией V_{Se} , достигаемой за счет введения недостатка селена, использования ВЭР и повышенных температур ТФС. Наиболее оптимальными электротранспортными характеристиками обладают образцы, измерение которых проводилось в перпендикулярном направлении относительно оси прессования во время ИПС, так как в этом случае рассеяния происходит в меньшей степени из-за более низкой плотности границ зерен.

Основные результаты и выводы

1. Систематическое исследование оксиселенидов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SeO}$ ($x = 0; 0.02; 0.06$ и 0.08) p -типа проводимости, полученных методом твердофазного синтеза с промежуточным механическим разломом, позволило определить корреляции между размером зерна, гетеровалентным замещением висмута и термоэлектрическими характеристиками. Показано, что уменьшение размера зерна снижает теплопроводность за счет усиления рассеяния фононов, при этом фактор мощности сохраняет практически постоянные значения. Подтверждено, что микроструктурные характеристики и связанная с ними теплопроводность решетки являются доминирующими факторами, влияющими на термоэлектрическую добротность. Таким образом, одновременно оптимизируя количество

границ зерен и концентрацию носителей заряда, было достигнуто четырехкратное увеличения значений zT (порядка 0.75 при 773 К) по сравнению с по сравнению с нелегированным составом.

2. В процессе механохимического синтеза оксиселенидов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0; 0.075; 0.125$ и 0.175) было обнаружено, что увеличение соотношения масс порошка к массе размольных тел эффективно снижает конечные размеры зерна в образцах, консолидированных методом искрового плазменного спекания. Это микроструктурное изменение имеет два дополнительных эффекта: (i) снижение теплопроводности решетки из-за увеличенного фононного граничного рассеяния и (ii) повышение электропроводности из-за вакансий меди, возникающих в процессе механического размола, которые генерируют дополнительные носители заряда. Метод высокоэнергетического размола позволяет производить оптимально легированные барием оксиселениды BiCuSeO с термоэлектрическими характеристиками, сопоставимыми с теми же составами полученными другими традиционными способами.

3. Детальное исследование параметров синтеза, среди которых выделены температура, атмосфера, а также содержание селена, позволило оценить их влияние на структурные и термоэлектрические свойства оксиселенидов $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ n -типа проводимости. Было обнаружено, что концентрация носителей заряда напрямую коррелирует с плотностью вакансий селена, что позволяет увеличить электропроводность на несколько порядков из-за контролируемого дефицита селена. Такой подход дал максимальное значение zT 0.6, что представляет собой шестикратное улучшение по сравнению с ранее опубликованными в литературе значениями для нелегированного $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Кроме того, температура твердофазной реакции была определена как ключевой параметр для управления подвижностью носителей заряда, которая в первую очередь контролируется явлениями рассеяния на границах зерен.

4. Был разработан и оптимизирован метод механохимического синтеза для оксиселенидов на основе висмута как p -, так и n -типа, который обеспечивает производство фазово-чистого порошка за 25 минут, что на порядки меньше по сравнению с традиционными методами. Было впервые продемонстрировано, что состав $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, полученный быстрым методом высокоэнергетического размола, демонстрирует термоэлектрическую эффективность в районе 0.13, что вдвое превышает значения zT , образцов, изготовленных традиционным методом твердофазного синтеза с идентичным составом.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертационной работы

1. Быстрый синтез Ва-легированных оксиселенидов BiCuSeO методом высокоэнергетического размола / Ханина А.С. // 76-е Дни науки НИТУ «МИСиС»: Сборник тезисов. Том 1. – Москва, 2021. – С. 203.
2. Синтез оксиселенидов BiCuSeO методом высокоэнергетического размола / Ханина А.С., Сергиенко И.А. // Ломоносов-2021: Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021». – Москва, 2021.
3. Ba-doped BiCuSeO oxyselenides synthesized via scalable mechanochemical synthesis / A. Khanina, I. Serhiienko, A. Novitskii, A. Voronin, V. Khovaylo // Virtual Conference on Thermoelectrics (VCT2021)
4. Механохимический синтез оксиселенидов BiCuSeO: особенности, механизм фазообразования и термоэлектрические свойства / А.С. Ханина, А.П. Новицкий, И. Сергиенко, А.И. Воронин, В.В. Ховайло // XVII Межгосударственная Конференция термоэлектрики и их применения – 2021 (ISCTA-2021): Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2021. – С. 38.
5. Инженерия дефектов в оксиселенидах на основе Bi для n- и p-типа / А.С. Ханина, А.П. Новицкий, И. Сергиенко, А.И. Воронин, В.В. Ховайло // XVIII Межгосударственная Конференция термоэлектрики и их применения – 2023 (ISCTA-2023): Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2023 – С. 37.
6. Влияние микроструктуры на термоэлектрические свойства оксиселенидов Bi₂O₂Se / А.С. Ханина, Е.В. Чернышова, А.И. Воронин, В.В. Ховайло // XXIII Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-23): Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2023. – С. 132.
7. Thermoelectric Properties of Bi_{1-x}Pb_xCu_{1-x}SeO Oxyselenides / Khanina A.S., Novitskii A.P., Pashkova D.S., Voronin A.I., Mori T., Khovaylo V.V. // Physical Chemistry Chemical Physics. 26. №. 1 (2024) 13006–13011
8. Mechanochemical Synthesis of Ba-Doped BiCuSeO Oxyselenides: Influence of Processing Conditions on Phase Formation / Khanina A.S., Sviridova T.A., Ivanova A.S., Voronin A.I., Khovaylo V.V. // RSC Mechanochemistry. 3. №. 1. (2026) 106–114

Список цитированной литературы

1. Васильев А. В. Применение Термоэлектрических Генераторов. Комсомольский-на-Амуре государственный университет, 2023. С. 306–309.

2. Ioffe A. F. и др. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling // *Phys. Today*. 1959. Т. 12, № 5. С. 42–42.
3. Zhao L. D. и др. Bi_{1-x}Sr_xCuSeO oxyselenides as promising thermoelectric materials // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Т. 97, № 9. С. 092118.
4. Ruleova P. и др. Thermoelectric properties of Bi₂O₂Se // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Т. 119, № 1. С. 299–302.
5. Li J. и др. A high thermoelectric figure of merit $ZT > 1$ in Ba heavily doped BiCuSeO oxyselenides // *Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry*, 2012. Т. 5, № 9. С. 8543–8547.
6. Yanling P., Shengkai G. Sr-doping oxide BiCuSeO thermoelectric material and preparation method thereof: пат. CN102655204A USA. 2012.
7. Li F. и др. Polycrystalline BiCuSeO oxide as a potential thermoelectric material // *Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry*, 2012. Т. 5, № 5. С. 7188–7195.
8. Pei Y.-L. и др. High thermoelectric performance of oxyselenides: intrinsically low thermal conductivity of Ca-doped BiCuSeO: 5 // *NPG Asia Mater. Nature Publishing Group*, 2013. Т. 5, № 5. С. e47–e47.
9. Li Z. и др. Dual Vacancies: An Effective Strategy Realizing Synergistic Optimization of Thermoelectric Property in BiCuSeO // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2015. Т. 137, № 20. С. 6587–6593.
10. Sui J. и др. Texturation boosts the thermoelectric performance of BiCuSeO oxyselenides // *Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry*, 2013. Т. 6, № 10. С. 2916–2920.
11. Pan L. и др. Influence of Pb doping on the electrical transport properties of BiCuSeO // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Т. 102, № 2. С. 023902.
12. Venkatasubramanian R. и др. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit: 6856 // *Nature. Nature Publishing Group*, 2001. Т. 413, № 6856. С. 597–602.
13. Pan L. и др. Graphite Nanosheets as Multifunctional Nano-inclusions to Boost the Thermoelectric Performance of the Shear-Exfoliated Bi₂O₂Se // *Adv. Funct. Mater.* 2022. Т. 32, № 30. С. 2202927.
14. Tan G. и др. Valence Band Modification and High Thermoelectric Performance in SnTe Heavily Alloyed with MnTe // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2015. Т. 137, № 35. С. 11507–11516.
15. Heremans J. P. и др. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States // *Science. American Association for the Advancement of Science*, 2008. Т. 321, № 5888. С. 554–557.

16. Zhao L.-D. и др. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe // Science. American Association for the Advancement of Science, 2016. Т. 351, № 6269. С. 141–144.
17. Tan G. и др. Non-equilibrium processing leads to record high thermoelectric figure of merit in PbTe-SrTe: 1 // Nat. Commun. Nature Publishing Group, 2016. Т. 7, № 1. С. 12167.
18. Zhao L.-D. и др. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals: 7496 // Nature. Nature Publishing Group, 2014. Т. 508, № 7496. С. 373–377.
19. Liu W.-S. и др. Effects of Sb compensation on microstructure, thermoelectric properties and point defect of CoSb₃ compound // J. Phys. Appl. Phys. 2007. Т. 40, № 21. С. 6784.
20. Ivanova A. и др. Thermoelectric properties of In₁Co₄Sb_{12+δ}: role of in situ formed InSb precipitates, Sb overstoichiometry, and processing conditions // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry, 2023. Т. 11, № 5. С. 2334–2342.
21. Tan G. и др. Realization of high thermoelectric performance in *p*-type unfilled ternary skutterudites FeSb_{2+x}Te_{1-x} via band structure modification and significant point defect scattering // Acta Mater. 2013. Т. 61, № 20. С. 7693–7704.
22. Tan G., Zheng Y., Tang X. High thermoelectric performance of nonequilibrium synthesized CeFe₄Sb₁₂ composite with multi-scaled nanostructures // Appl. Phys. Lett. 2013. Т. 103, № 18. С. 183904.
23. Shi X. и др. Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in *n*-type Ba_xYb_yCo₄Sb₁₂ double-filled skutterudites // Appl. Phys. Lett. 2008. Т. 92, № 18. С. 182101.
24. Biswas K., Zhao L.-D., Kanatzidis M. G. Tellurium-Free Thermoelectric: The Anisotropic *n*-Type Semiconductor Bi₂S₃ // Adv. Energy Mater. 2012. Т. 2, № 6. С. 634–638.
25. Chung D.-Y. и др. CsBi₄Te₆: A High-Performance Thermoelectric Material for Low-Temperature Applications // Science. American Association for the Advancement of Science, 2000. Т. 287, № 5455. С. 1024–1027.
26. Kim S. I. и др. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics // Science. American Association for the Advancement of Science, 2015. Т. 348, № 6230. С. 109–114.
27. Zhang K. и др. Synthesis and thermoelectric properties of Bi₂O₂Se nanosheets // Mater. Res. Bull. 2013. Т. 48, № 10. С. 3968–3972.
28. Zhan B. и др. Enhanced Thermoelectric Properties of Bi₂O₂Se Ceramics by Bi Deficiencies // J. Am. Ceram. Soc. 2015. Т. 98, № 8. С. 2465–2469.
29. Wang J. и др. Thermoelectric properties of Bi₂O₂Se single crystals // Appl. Phys. Lett. 2021. Т. 119, № 8. С. 081901.

30. Liu Z. и др. High thermoelectric performance of α -MgAgSb for power generation // Energy Environ. Sci. 2018. Т. 11, № 1. С. 23–44.
31. Zhu B. и др. Realizing record high performance in *n*-type Bi₂Te₃-based thermoelectric materials // Energy Environ. Sci. 2020. Т. 13, № 7. С. 2106–2114.
32. Heo J. и др. Enhanced Thermoelectric Performance of Synthetic Tetrahedrites // Chem. Mater. 2014. Т. 26, № 6. С. 2047–2051.
33. Rogl G. и др. New bulk *p*-type skutterudites DD_{0.7}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12-x} (*X* = Ge, Sn) reaching *ZT* > 1.3 // Acta Mater. 2015. Т. 91. С. 227–238.
34. Fu C. и др. Realizing high figure of merit in heavy-band *p*-type half-Heusler thermoelectric materials // Nat. Commun. 2015. Т. 6, № 1. С. 8144.
35. Biswas K. и др. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures: 7416 // Nature. Nature Publishing Group, 2012. Т. 489, № 7416. С. 414–418.
36. Pei Y. и др. High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe // Energy Environ. Sci. 2011. Т. 4, № 6. С. 2085.
37. Joshi G. и др. Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured *p*-type Silicon Germanium Bulk Alloys // Nano Lett. American Chemical Society, 2008. Т. 8, № 12. С. 4670–4674.
38. Ito M., Furumoto D. Microstructure and thermoelectric properties of Na_{*x*}Co₂O₄/Ag composite synthesized by the polymerized complex method // J. Alloys Compd. 2008. Т. 450, № 1–2. С. 517–520.
39. Saini S. и др. Terbium Ion Doping in Ca₃Co₄O₉: A Step towards High-Performance Thermoelectric Materials // Sci. Rep. 2017. Т. 7, № 1. С. 44621.
40. Wang H. и др. Tuning bands of PbSe for better thermoelectric efficiency // Energy Env. Sci. 2014. Т. 7, № 2. С. 804–811.
41. Gu Y. и др. Rational Electronic and Structural Designs Advance BiCuSeO Thermoelectrics // Adv. Funct. Mater. 2021. Т. 31, № 25. С. 2101289.
42. Toriyama M. Y. и др. Defect chemistry and doping of BiCuSeO // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry, 2021. Т. 9, № 36. С. 20685–20694.
43. Ханина А.С. Быстрый синтез Ва-легированных оксиселенидов BiCuSeO методом высокоэнергетического размола // Сборник тезисов. Москва: НИТУ МИСИС, 2021. Т. 1. С. 203.
44. Ханина А. С., Сергиенко И. Синтез оксиселенидов BiCuSeO методом высокоэнергетического размола // Материалы Международного молодёжного научного форума. Москва: МГУ, 2021.

45. Khanina A., Serhiienko I., Novitskii A., Voronin A., Khovaylo V. Ba-doped BiCuSeO oxyselenides synthesized via scalable mechanochemical synthesis // Virtual Conference on Thermoelectrics. 2021.
46. Ханина А.С. и др. Механохимический синтез оксиселенидов BiCuSeO: особенности, механизм фазообразования и термоэлектрические свойства // XVII Межгосударственная Конференция термоэлектрики и их применения: Тезисы докладов. Санкт-Петербург, 2021. С. 38.
47. Ханина А.С. и др. Инженерия дефектов в оксиселенидах на основе Bi для n- и p-типа // XVIII Межгосударственная Конференция термоэлектрики и их применения: Тезисы докладов. Санкт-Петербург, 2023. С. 37.
48. Ханина А.С. и др. Влияние микроструктуры на термоэлектрические свойства оксиселенидов Bi₂O₂Se // XXIII Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества: Тезисы докладов. Екатеринбург, 2023. С. 132.
49. Khanina A. и др. Thermoelectric properties of Bi_{1-x}Pb_xCu_{1-x}SeO oxyselenides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. Т. 26, № 17. С. 13006–13011.
50. Khanina A. и др. Mechanochemical synthesis of Ba-doped BiCuSeO oxyselenides: influence of processing conditions on phase formation // RSC Mechanochemistry. 2026. Т. 3, № 1. С. 106–114.
51. Novitskii A. и др. Influence of Bi Substitution with Rare-Earth Elements on the Transport Properties of BiCuSeO Oxyselenides // ACS Appl. Energy Mater. American Chemical Society, 2022. Т. 5, № 6. С. 7830–7841.
52. Lei Y. и др. Synergistic optimization of electrical-thermal properties of dual vacancy Bi_{1-x-y}Pb_yCu_{1-x}SeO by improving mobility and reducing lattice thermal conductivity // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. Т. 42, № 16. С. 7475–7480.
53. Chen Y.-X. и др. Highly enhanced thermoelectric performance in BiCuSeO ceramics realized by Pb doping and introducing Cu deficiencies // J. Am. Ceram. Soc. 2019. Т. 102, № 10. С. 5989–5996.
54. Gu Y. и др. High thermoelectric performance of BiCuSeO via minimizing the electronegativity difference in Bi–O layer // Mater. Today Phys. 2022. Т. 24. С. 100688.
55. Lan J.-L. и др. Enhanced Thermoelectric Properties of Pb-doped BiCuSeO Ceramics // Adv. Mater. 2013. Т. 25, № 36. С. 5086–5090.
56. Lei Y. и др. Microwave synthesis combined with SPS sintering to fabricate Pb doped p-type BiCuSeO oxyselenides thermoelectric bulks in a few minutes // Scr. Mater. 2021. Т. 199. С. 113885.

57. Li F. и др. Synergetic Tuning of the Electrical and Thermal Transport Properties via Pb/Ag Dual Doping in BiCuSeO // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2019. Т. 11, № 49. С. 45737–45745.
58. Liang X. и др. Raising the thermoelectric performance in Pb/In-codoped BiCuSeO by alleviating the contradiction between carrier mobility and lattice thermal conductivity // Mater. Today Phys. 2023. Т. 34. С. 101084.
59. Liu Y. и др. Thermoelectric Properties of Pb-Doped BiCuSeO Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2013. Т. 96, № 9. С. 2710–2713.
60. Pan L. и др. Realization of *n*-type and enhanced thermoelectric performance of p-type BiCuSeO by controlled iron incorporation // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry, 2018. Т. 6, № 27. С. 13340–13349.
61. Ren G.-К. и др. Complex electronic structure and compositing effect in high performance thermoelectric BiCuSeO: 1 // Nat. Commun. Nature Publishing Group, 2019. Т. 10, № 1. С. 2814.
62. Ren G.-К. и др. Enhanced thermoelectric properties in Pb-doped BiCuSeO oxyselenides prepared by ultrafast synthesis // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2015. Т. 5, № 85. С. 69878–69885.
63. Xu R. и др. Realizing Plain Optimization of the Thermoelectric Properties in BiCuSeO Oxide via Self-Substitution-Induced Lattice Dislocations // Research. American Association for the Advancement of Science, 2023. Т. 6. С. 0123.
64. Zhu H. и др. Efficient interlayer charge release for high-performance layered thermoelectrics // Natl. Sci. Rev. 2021. Т. 8, № 2. С. nwaa085.
65. Kim H.-S. и др. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement // APL Mater. 2015. Т. 3, № 4. С. 041506.
66. Pan L. и др. Significant Optimization of Electron-Phonon Transport of *n*-Type Bi₂O₂Se by Mechanical Manipulation of Se Vacancies via Shear Exfoliation // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. Т. 11, № 24. С. 21603–21609.
67. Barreteau C. и др. Structural and Electronic Transport Properties in Sr-Doped BiCuSeO // Chem. Mater. 2012. Т. 24. С. 3168–3178.