

03,13

## Влияние параметров искрового плазменного спекания на термоэлектрические свойства материалов на основе твердого раствора $Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$ n-типа

© А.А. Михайлова<sup>1,2</sup>, К.А. Щербакова<sup>1,2</sup>, Е.В. Аргунов<sup>1</sup>, А.А. Маркин<sup>2</sup>, А.Р. Ахмадеев<sup>2</sup>,  
В.А. Дыбов<sup>2</sup>, М.В. Арапьев<sup>3</sup>, Н.Ю. Табачкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Университет науки и технологий МИСИС,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности  
(АО „Гиредмет“),  
Москва, Россия

<sup>3</sup> School of Chemical Engineering, University of Birmingham,  
United Kingdom

E-mail: aluona\_mikhailova\_style@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 мая 2025 г.

В окончательной редакции 3 сентября 2025 г.

Принята к публикации 22 сентября 2025 г.

Методом механохимического синтеза с последующим искровым плазменным спеканием получены образцы на основе твердого раствора  $Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$ . Выявлены закономерности влияния параметров процесса компактирования на электро- и теплофизические свойства образцов. Установлено, что применение двустадийного режима нагрева способствует увеличению электропроводности до 325 S/cm при температуре 390 K, одновременно обеспечивая снижение решёточной теплопроводности до 0.49 W/(m·K). В совокупности данные изменения позволяют достичь максимального значения термоэлектрической добротности  $zT$ , равного 1.38 при температуре 732 K.

**Ключевые слова:** термоэлектрические материалы, фазы Цинтля, коэффициент Зеебека, электропроводность, теплопроводность.

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61614.149-25

### 1. Введение

Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) являются универсальными устройствами для утилизации бросового тепла и выработки электроэнергии. В настоящее время для изготовления ТЭГ используются теллуриды свинца и германия [1], однако ряд термоэлектрических материалов (ТЭМ) содержит токсичные для окружающей среды элементы, такие как свинец, кадмий, мышьяк и др., а теллур и германий относятся к дорогостоящим элементам [2]. В связи с этим одной из основных задач является поиск перспективных ТЭМ на основе экологичных и дешевых компонентов.

Главной характеристикой, определяющей качество ТЭМ, является безразмерный параметр, называемый термоэлектрической добротностью, который описывается формулой [3]

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T, \quad (1)$$

где  $\sigma$ , S/cm — удельная электропроводность;  $\alpha$ ,  $\mu\text{V}/\text{K}$  — коэффициент Зеебека;  $\kappa = \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{el}}$  — общая теплопроводность, где  $\kappa_{\text{lat}}$  и  $\kappa_{\text{el}}$  — решёточная и электронная составляющие теплопроводности соответственно,  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ;  $T$  — абсолютная температура, K.

Одними из перспективных среднетемпературных ТЭМ являются фазы Цинтля. Фазы Цинтля — интерметаллические соединения, образованные щелочными и щелочноземельными металлами [4–6] и элементами групп 13–15 периодической таблицы, которые образуют анионные кластеры.

В последнее время интерес вызывают ТЭМ на основе твердого раствора  $Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$ , являющееся классическими представителями фазы Цинтля. Из литературных данных известно, что материал имеет высокое теоретическое значение добротности 2.1 при температуре 750 K [7]. По сравнению с другими среднетемпературными ТЭМ, материалы на основе  $Mg_3Sb_2$  более экологичны и не содержат дорогостоящих элементов. В чистом виде  $Mg_3Sb_2$  обладает дырочным типом проводимости, из-за высокой равновесной концентрации вакансий магния ( $V_{\text{Mg}}$ ) [2,8], и долгое время рассматривался как перспективный материал p-типа с  $zT < 1$  [9,10]. В 2016 г. группа ученых [11] успешно получила антимонид магния n-типа проводимости, за счет легирования теллуром и добавления избыточного магния, который снижает концентрацию  $V_{\text{Mg}}$ ; полученное соединение имело значение  $zT$  равное 1.5 при 716 K.

Однаковая гексагональная структура  $Mg_3Sb_2$  и  $Mg_3Bi_2$  с пространственной группой симметрии  $P\bar{3}m1$

позволяет образовывать непрерывный ряд твердых растворов без фазового расслоения [12]. В большинстве случаев при образовании твердого раствора подвижность носителей заряда снижается из-за рассеяния на структурном беспорядке. В твердом растворе  $Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$  подвижность носителей заряда увеличивается из-за меньшей эффективной массы электронов  $Mg_3Bi_2$ , чем в  $Mg_3Sb_2$ . В образующемся твердом растворе происходит уменьшение средней эффективной массы электронов, что увеличивает подвижность и, соответственно, электропроводность. К тому же рассеяние фононов при замещении сурьмы висмутом снижает теплопроводность без значительного увеличения рассеяния носителей заряда, что способствует сохранению высокой подвижности [11].

Спекание порошка, полученного механохимическим синтезом (МХС) — основным способом получения  $Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$ , является важным этапом в изготовлении объемных ТЭМ, т.к. на данном этапе определяется направление, скорость и температуру прессования, а также скорость вторичной рекристаллизации. На стадии прессования происходит формирование микроструктуры объемного ТЭМ, что оказывает влияние на термоэлектрические свойства. Процесс компактирования проводится такими методами, как горячее прессование (ГП) [10,13,14] и искровое плазменное спекание (ИПС) [11,12]. Метод ИПС основан на одновременном воздействии на материал импульсного постоянного тока высокой интенсивности и одноосного давления; при этом образцы спекаются в течение короткого времени при относительно более низкой температуре по сравнению с ГП, что позволяет избежать роста зерен, который ухудшает теплофизические свойства материала.

В таблице А1 приложения представлены литературные данные различных режимов спекания ТЭМ на основе  $Mg_3Sb_2$  и значения их пиковой термоэлектрической добротности. На основании изученных данных подобраны режимы ИПС, которые реализованы в ходе данной работы. Двустадийный процесс спекания изучен в статье [15] без описания микроструктуры полученных образцов. Более того (см. таблицу А1 приложения), отсутствует информация о сравнении двустадийного и одностадийного спекания порошков одного и того же состава.

Цель настоящей работы — определение оптимальных параметров искрового плазменного спекания ТЭМ на основе твердого раствора  $Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$  и изучение их влияния на термоэлектрические свойства.

## 2. Экспериментальная часть

Образцы твердого раствора  $Mg_{3.2}Sb_{1.5}Bi_{0.5}$  легированные Te и Cu получены методом МХС в планетарно-шаровой мельнице (ПШМ) Retsch PM 400 MA. Исходные компоненты предварительно измельчались в ступке,

после чего в стехиометрическом соотношении помещались в стакан из нержавеющей стали в инертной атмосфере аргона с добавлением н-гексана (химической чистоты) как среды для синтеза. Соотношение материала к размольным шарам с диаметром от 5 до 15 mm из нержавеющей стали составило от 1:5 до 1:10 соответственно. Время МХС составило от 3 до 5 h, а скорость вращения стаканов — 300–600 грт. После помола гексан выпаривался в сушильном шкафу при комнатной температуре в течение 8 h, а полученный порошок просеивался через 250- $\mu$ m сито для разделения агломератов. Консолидация порошков проводилась методом ИПС на установке SPS-511S (Dr. Sinter Lab., Japan). Полученный порошок засыпался в графитовую пресс-форму с диаметром 20 mm. Загрузка и выгрузка производилась в перчаточном боксе в инертной атмосфере аргона. Полученные образцы отжигались в кварцевых тиглях в течение 24 h при температуре 400–600 °C в атмосфере аргона для устранения остаточных напряжений.

Для измерения свойств подготавливались образцы в виде столбика  $3 \times 3 \times 12$  mm<sup>3</sup> и диска с диаметром 12.6 mm и толщиной 1.5 mm.

Фазовый анализ выполнялся методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра D2 Phaser CuK $\alpha$  (Bruker, USA). Уточнение параметров решетки проводилось методом Ритвельда в программе Full-Prof. Исследование микроструктуры проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Quanta FEG 250 (FEI, USA).

Измерение электрического сопротивления проводилось четырехзондовым методом, одновременно коэффициент Зеебека измерялся дифференциальным методом. Измерения проводились в атмосфере гелия на установке ZEM-3 (ULVAC Riko, Japan). Температуропроводность измерялась методом лазерной вспышки на установке LFA 457 (Netzsch, Germany) в атмосфере аргона. Удельная теплоемкость рассчитывалась по формуле Дебая в программе Mathcad 15. Плотность образцов измерялась методом гидростатического взвешивания. Теплопроводность рассчитывалась по формуле [16]

$$\alpha = D_t C_p d, \quad (2)$$

где  $D_t$ , mm<sup>2</sup>/s — температуропроводность;  $C_p$ , J/(K · kg) — удельная теплоемкость;  $d$ , g · cm<sup>-3</sup> — плотность.

Погрешности в измерении коэффициента Зеебека и удельной электропроводности, а также рассчитанное значение общей теплопроводности составили около 5 %. Все измерения проводились в температурном диапазоне 390–770 K.

## 3. Обсуждение результатов

Выбор режимов для ИПС проводился на основании анализа литературных данных соединений аналогичного

Таблица 1. Режимы ИПС

№	Маркировка, MPa·°C·min	Давление $P$ , MPa	Температура $T$ , °C	Время $t$ , min
1	50-650-10	50	650	10
2	60-700-5	60	700	5
3	60-400-8-800-4	60	400, 800	8, 4
4	50-800-10	50	800	10
5	45-680-8	45	680	8
6	50-750-5	50	750	5

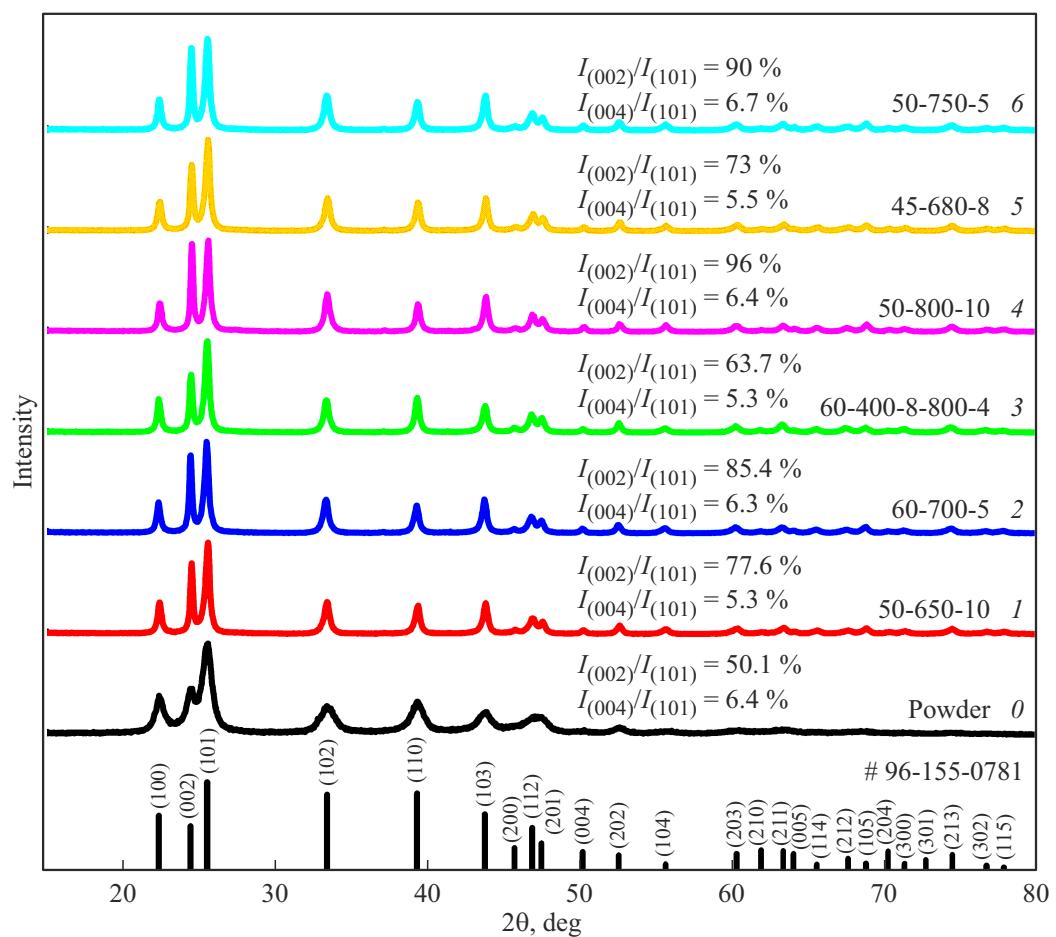


Рис. 1. Дифрактограммы порошка после МХС (кривая 0) и компактированных образцов твердого раствора  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2\text{-Mg}_3\text{Bi}_2$  (кривые 1–6), полученных при различных режимах ИПС.

состава, основные параметры которых приведены в таблице А1 приложения. Режимы ИПС, использовавшиеся в рамках данной работы, и соответствующие им маркировки представлены в таблице 1.

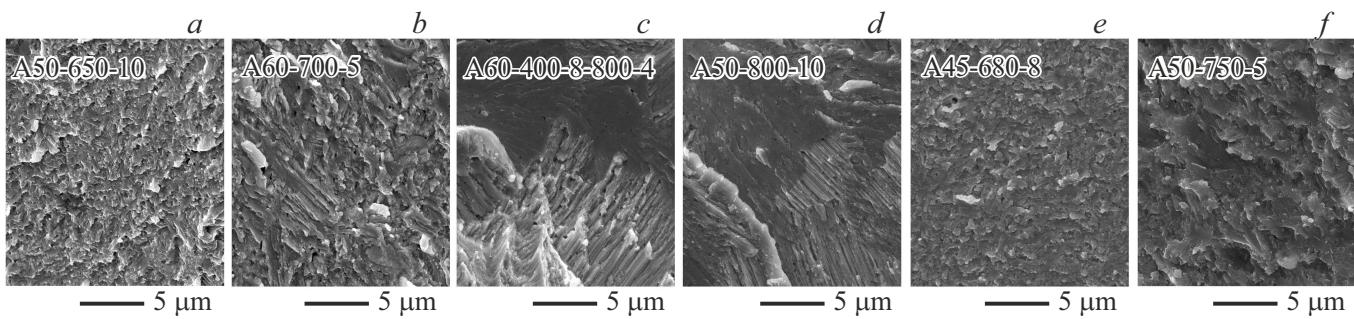
На рис. 1 представлены дифрактограммы порошка после МХС и образцов полученных при различных режимах ИПС после отжига.

Из представленных результатов (рис. 1, кривая 0) следует, что фазовый состав порошка после МХС со-

ответствует  $\alpha$ -фазе  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ , пики от других фаз не наблюдаются. Результаты исследования дифрактограмм образцов при различных режимах спекания (рис. 1, кривые 1–6) также показали, что дифракционные пики всех образцов соответствуют стандартным данным для  $\alpha$ -фазы  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ , т.е. после ИПС и термического отжига не происходит фазовых изменений. Во всех синтезированных образцах обнаружена преимущественная ориентация зерен в направлении  $\langle 001 \rangle$ . Для коли-

**Таблица 2.** Результаты анализа кристаллических параметров  $a$  и  $c$ , плотности  $d$ , относительной плотности  $d_r$  и ОКР ( $D_{CSR}$ ) полученных образцов

Маркировка, MPa- $^{\circ}\text{C}$ -min	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$d, \text{g/cm}^3$	$d_r, \%$	$D_{CSR}, \text{nm}$
50-650-10	4.583	7.273	4.403	97.7	29
60-700-5	4.587	7.280	4.377	97.1	30
60-400-8-800-4	4.580	7.266	4.381	97.2	28
50-800-10	4.587	7.279	4.391	97.4	30
45-680-8	4.587	7.278	4.402	97.6	27
50-750-5	4.585	7.274	4.398	97.6	29



**Рис. 2.** СЭМ-изображения сколов образцов твердого раствора  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2\text{-Mg}_3\text{Bi}_2$ , полученных при различных режимах ИПС.

чественной оценки преимущественной ориентации зерен произведены расчеты относительной интенсивности пиков порошкового материала. Полученные результаты согласуются с данными, представленными в работе [17]. Образец 60-400-8-800-4, компактированный в процессе двустадийного спекания (рис. 1, кривая 3), демонстрирует менее выраженную преимущественную ориентацию зерен в направлении  $\langle 001 \rangle$ , в сравнении с другими образцами, полученными в одностадийном процессе.

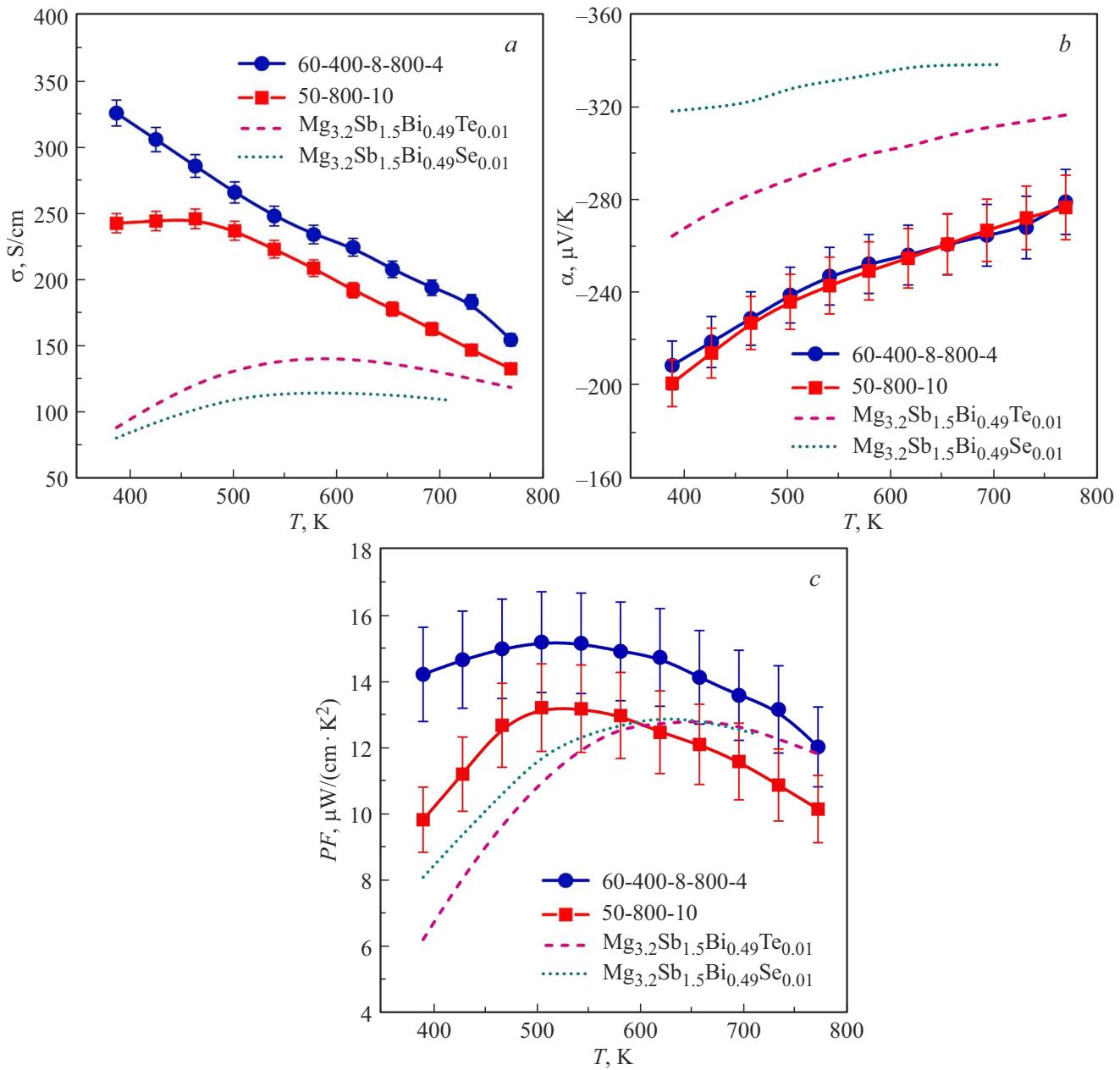
Данные кристаллических параметров, плотности и область когерентного рассеяния (ОКР) полученных образцов представлены в таблице 2.

Данные кристаллографических параметров решетки, рассчитанные методом Ритвельда, согласуются с карточкой № 96-155-0781. Разница в параметрах решетки синтезированных образцов, предположительно, объясняются вероятностью встраивания меди в междоузельные позиции [18] кристаллической решётки антимонида магния, замещением позиций самого магния [19] или совмещением описанных процессов. Плотности всех полученных образцов выше 97 %. Размер ОКР образцов лежит в диапазоне от 27 до 30 nm, что соответствует погрешности расчетов.

Для установления влияния режимов ИПС на микроструктуру получаемых материалов исследовали сколы образцов методом СЭМ. Снимки сколов полученных образцов представлены на рис. 2.

Из результата анализа микроструктуры сколов образцов следует, что размер агломератов зерен образцов на рис. 2, *a*, *b*, *e* и *f* равен единицам микрометров (спекание при 650–750  $^{\circ}\text{C}$ ), а другие два образца на рис. 2, *c* и *d* имеют размер десятки микрометров (спекание при 800  $^{\circ}\text{C}$ ). Анализ морфологии и микроструктуры сколов образцов выявил прямую зависимость их строения от температуры спекания. Для образцов, спеченных в диапазоне 650–750  $^{\circ}\text{C}$ , микроструктура эволюционирует от равномерной равноосной при 650–680  $^{\circ}\text{C}$  к более крупной, однородной и пластинчатой при 750  $^{\circ}\text{C}$ . Кардинальное изменение наблюдается при 800  $^{\circ}\text{C}$ , где формируется столбчатая структура. Данная структура не обнаруживается при более низких температурах, что можно объяснить эффектом жидкофазного спекания при высокой температуре [20], который благоприятствует формированию крупного и анизотропного зерна. Столбчатая структура способствует увеличению электропроводности материала вдоль преимущественного направления из-за увеличения длины свободного пробега [21].

На картах распределения элементов (рис. A1–A6 приложения) видно, что для образцов 50-650-10 и 50-750-5 наблюдается неоднородное распределение. Образцы с режимами ИПС 60-700-5 и 45-680-8 имеют более равномерное распределение элементов, однако присутствуют дефекты поверхности. Для образцов с режимами ИПС 60-400-8-800-4 и 50-800-10 характерно равномерное распределение и однородная поверхность.



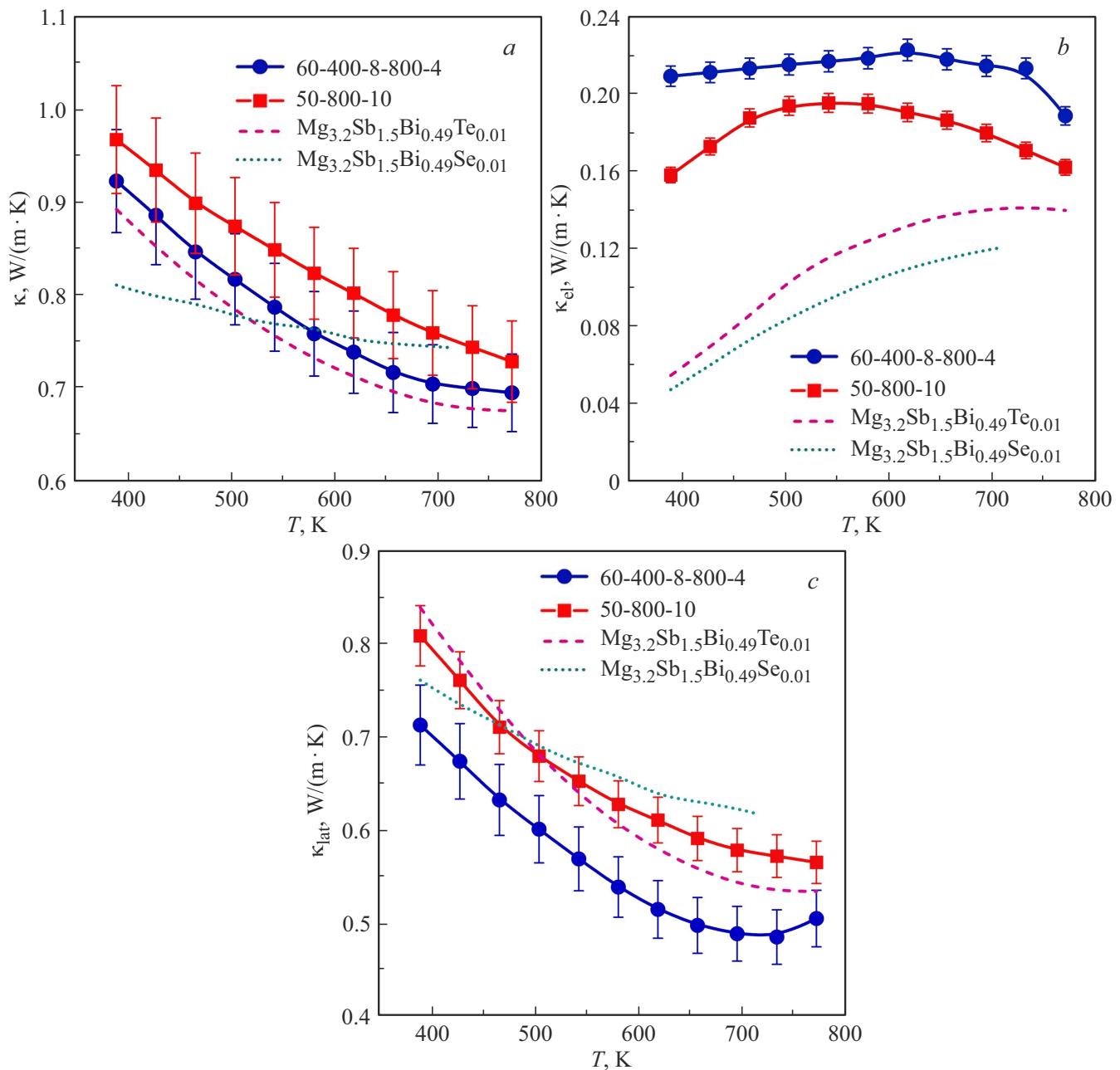
**Рис. 3.** Температурные зависимости *a*) удельной электропроводности, *b*) коэффициента Зеебека и *c*) фактора мощности образцов твердого раствора  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2\text{-Mg}_3\text{Bi}_2$  обозначены сплошными линиями. Литературные данные [19,22] обозначены пунктирными линиями.

Поэтому образцы с режимами ИПС 60-400-8-800-4 и 50-800-10, характеризующиеся столбчатой структурой, преимущественной ориентацией зерен вдоль направления  $\langle 001 \rangle$ , а также наиболее равномерным распределением элементов, выбраны для дальнейшего изучения термоэлектрических свойств.

Рис. 3, *a* демонстрирует температурную зависимость удельной электропроводности  $\sigma$  двух исследуемых образцов. В температурном диапазоне 373–500 K образец 50-800-10 проявляет полупроводниковый характер проводимости с максимумом 250 S/cm при 473 K, тогда как образец 60-400-8-800-4 демонстрирует метал-

лическое поведение. При температурах выше 500 K зависимости  $\sigma$  для обоих образцов становятся идентичными, уменьшаясь практически линейно с ростом температуры, что соответствует металлическому типу проводимости.

На рис. 3, *b* приведена температурная зависимость коэффициента Зеебека  $\alpha$ . В изученном температурном диапазоне значения  $\alpha$  для обоих образцов демонстрируют схожий характер поведения, варьируясь в интервале от  $-200$  до  $-280 \mu\text{V/K}$ . Наблюдается практически линейный рост абсолютного значения коэффициента Зеебека с увеличением температуры. Такая зависимость



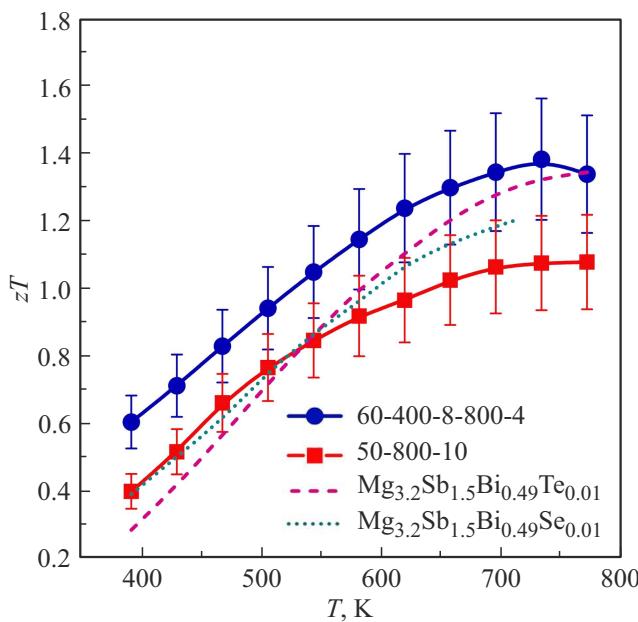
**Рис. 4.** Температурные зависимости *a*) общей; *b*) электронной и *c*) решеточной теплопроводностей образцов твердого раствора  $Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$  обозначены сплошными линиями. Литературные данные [19,22] обозначены пунктирными линиями.

согласуется с типичным поведением металлов или вырожденных полупроводников, где преобладает рассеяние носителей заряда на акустических фононах.

На рис. 3, *c* представлена температурная зависимость фактора мощности ( $PF = S^2\sigma$ ) исследуемых образцов. Анализ данных показывает преимущество двустадийного режима спекания: образец 60-400-8-800-4 демонстрирует более высокие значения  $PF$  по сравнению с одностадийным образцом 50-800-10 во всем изученном температурном диапазоне. Полученные значения обусловлены синергетическим эффектом электрофизических характеристик. Максимальные значения фактора мощности

достигаются при 504 К и составляют  $15.2 \mu W/(cm \cdot K^2)$  для двустадийного образца и  $13.2 \mu W/(cm \cdot K^2)$  для одностадийного.

На рис. 4, *a* представлена температурная зависимость общей теплопроводности исследованных образцов. Измеренные значения  $\kappa$  для всех образцов варьируются в диапазоне  $0.67$ – $0.97 W/(m \cdot K)$ , что соответствует ультранизкой теплопроводности в изученном температурном интервале. Анализ температурных зависимостей показывает качественное сходство в поведении теплопроводности экспериментальных образцов и данных работ [19,22], что проявляется в идентичном наклоне



**Рис. 5.** Температурные зависимости термоэлектрической добротности для образцов твердого раствора  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2\text{-Mg}_3\text{Bi}_2$  обозначены сплошными линиями. Литературные данные [19,22] обозначены пунктирными линиями.

температуры кривых  $\kappa(T)$ . Такое совпадение может свидетельствовать о схожих механизмах переноса тепла в данных материалах.

На рис. 4, *b* представлены данные электронной теплопроводности исследуемых образцов. Анализ результатов показал, что одностадийный образец демонстрирует значения  $\kappa_{\text{el}}$  ниже, чем значения образца, полученного двустадийным методом. Полученный результат обусловлен тем, что электронная составляющая теплопроводности прямо пропорциональна электропроводности через закон Видемана–Франца:

$$\frac{\kappa_{\text{el}}}{\sigma} = LT, \quad (3)$$

где  $L$ ,  $10^{-8}\text{W}\Omega\text{K}^{-2}$  — число Лоренца, рассчитанное по эмпирическому выражению [23]:

$$L = 1.5 + \exp\left(-\frac{|S|}{116}\right). \quad (4)$$

На рис. 4, *c* представлена температурная зависимость решеточной теплопроводности исследованных образцов. Образец 60-400-8-800-4 демонстрирует немонотонное поведение  $\kappa_{\text{lat}}(T)$ : первоначальное снижение теплопроводности в низкотемпературной области сменяется ее ростом при повышении температуры. Такая особенность может быть объяснена конкуренцией двух механизмов: доминированием фононного рассеяния при низких температурах, приводящего к уменьшению  $\kappa_{\text{lat}}$ , и активацией биполярной диффузии при повышенных температурах, обуславливающей рост теплопроводности. В отличие от этого, образец 50-800-10 показывает традиционное

монотонное уменьшение решеточной теплопроводности с ростом температуры во всем исследованном диапазоне.

На рис. 5 представлены температурные зависимости термоэлектрической добротности для исследуемых образцов. Одностадийный образец имеет значения  $zT$  в диапазоне 0.4–1.1 во всем изученном температурном интервале. Напротив, двустадийный образец достигает максимального значения  $zT = 1.38$  при 732 К, что является значительным улучшением термоэлектрических характеристик. Улучшение параметра добротности обусловлено синергетическим эффектом: во-первых, за счет оптимизации электропроводности, во-вторых, подавления фононной составляющей теплопроводности. Такая оптимизация транспортных свойств достигнута путем рационального выбора параметров компактирования, включая температурный режим и продолжительность спекания. Полученные результаты демонстрируют эффективность использования двустадийного синтеза для улучшения термоэлектрических характеристик материала.

#### 4. Заключение

Методом механохимического синтеза с последующим искровым плазменным спеканием получен однофазный термоэлектрический материал на основе твердого раствора  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2\text{-Mg}_3\text{Bi}_2$ . Проведенный комплексный анализ микроструктурных характеристик образцов, синтезированных при различных режимах спекания, позволил найти оптимальные условия формирования материала.

Принципиально важным является установленная зависимость: применение двустадийного режима спекания позволяет повысить электропроводность материала при одновременном снижении решеточной составляющей теплопроводности, что достигается за счет подавления роста зерен, оптимизации дефектной структуры, управления фононным спектром рассеяния.

В результате проведенной оптимизации достигнуто значение термоэлектрической добротности  $zT = 1.38$  при 732 К для исследуемой системы  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2\text{-Mg}_3\text{Bi}_2$ . Полученные результаты демонстрируют перспективность разработанной методики синтеза для создания высокоеффективных термоэлектрических материалов данного класса.

#### Благодарности

Коллектив авторов выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов Б.Р. Сенатулину, И.В. Чепкасову, М.Ю. Штерну и М.А. Серединой.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Список литературы

- [1] G.J. Snyder, E.S. Toberer. *Nature Mater.* **7**, 2, 105 (2008).
- [2] Novel Thermoelectric Materials and Device Design Concepts / Eds S. Skipidarov, M. Nikitin. Springer Nature Switzerland AG, Cham (2019). 327 c.
- [3] А.Ф. Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы. Изд-во АН СССР, М.-Л. (1956).
- [4] S.M. Kauzlarich, S.R. Brown, G.J. Snyder. *Dalton Trans.* **21**, 2099 (2007).
- [5] R. Nesper. *Prog. Solid State Chem.* **20**, 1, 1 (1990).
- [6] Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions / Ed. S.M. Kauzlarich. VCH Publishers, Inc., New York. (1996). 340 c.
- [7] F. Meng, S. Sun, J. Ma, C. Chronister, J. He, W. Li. *Mater. Today Phys.* **13**, 100217 (2020).
- [8] S. Ohno, K. Imasato, S. Anand, H. Tamaki, S.D. Kang, P. Gorai, H.K. Sato, E.S. Toberer, T. Kanno, G.J. Snyder. *Joule* **2**, 1, 141 (2018).
- [9] C. Chen, X. Li, S. Li, X. Wang, Z. Zhang, J. Sui, F. Cao, X. Liu, Q. Zhang. *J. Mater. Sci.* **53**, 23, 16001 (2018).
- [10] J. Shuai, Y. Wang, H.S. Kim, Z. Liu, J. Sun, S. Chen, J. Sui, Z. Ren. *Acta Materialia* **93**, 187 (2015).
- [11] H. Tamaki, H.K. Sato, T. Kanno. *Adv. Mater.* **28**, 46, 10182 (2016).
- [12] J. Zhang, L. Song, S.H. Pedersen, H. Yin, T.-H. Le, B.B. Iversen. *Nature Commun.* **8**, 1, 13901 (2017).
- [13] J. Zhang, L. Song, B.B. Iversen. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 9, 10964 (2021).
- [14] M. Wood, J.J. Kuo, K. Imasato, G.J. Snyder. *Adv. Mater.* **31**, 35, 1902337 (2019).
- [15] Y. Wang, X. Zhang, Y. Liu, Y. Wang, H. Liu, J. Zhang. *J. Materiomics* **6**, 1, 216 (2020).
- [16] H. Shang, Z. Liang, C. Xu, S. Song, D. Huang, H. Gu, J. Mao, Z. Ren, F. Ding. *Acta Materialia* **201**, 572 (2020).
- [17] L. Hu, Q. Zhang, Z. Shan, L. Wang, Y. Zheng, J. Fan. *Scripta Materialia* **235**, 115629 (2023).
- [18] P. Gorai, B.R. Ortiz, E.S. Toberer, V. Stevanović. *J. Mater. Chem. A* **6**, 28, 13806 (2018).
- [19] X. Yang, H. Ni, X. Yu, B. Cao, J. Xing, Q. Chen, L. Xi, J. Liu, J. Zhang, K. Guo, J.-T. Zhao. *J. Materiomics* **10**, 1, 154 (2024).
- [20] М.Д. Михайлова. Современные проблемы материаловедения нанокомпозитные материалы. Изд-во Политехн. ун-та, СПб (2010).
- [21] К.В. Шалимова. Физика полупроводников. Энергоатомиздат, М. (1985). 392 с.
- [22] L. Yu, W. Li, Z. Zhang, S. Wei, J. Li, Z. Ji, J. Zhuo, G. Lu, W. Song, S. Zheng. *Mater. Today Phys.* **26**, 100721 (2022).
- [23] H.-S. Kim, Z.M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G.J. Snyder. *Appl. Mater.* **3**, 4, 041506 (2015).

## Приложение

**Таблица А1.** Литературные данные о режимах ИПС для материалов на основе  $Mg_3Sb_2$

№	Соединение	$T, K$	$P, MPA$	$t, min$	$z T_{max}$	$T_{max}, K$	Ref.
1	$Mg_{3.2}Sb_{1.99}Te_{0.01}$	953	50	8	0.78	773	[1]
2	$Mg_{3.17}Y_{0.03}Sb_2$	953	50	Данных нет	0.83	773	[2]
3	$Mg_{3.5}Gd_{0.04}Sb_{1.97}Te_{0.03}$	673	60	10	1.33	725	[3]
	$Mg_{3.5}Ho_{0.04}Sb_{1.97}Te_{0.03}$	1073		4	1.11		
4	$Mg_{3.185}Co_{0.015}(Sb_{0.3}Bi_{0.7})_{1.99}Te_{0.01}$	723	50	10	1.03	525	[4]
5	$Mg_3Sb_{1.8}Bi_{0.2}$	1073	50	10	0.60	750	[5]
6	$Mg_{3.2}Nd_{0.03}Sb_{1.5}Bi_{0.5}$	923	50	5	1.8	725	[6]
7	$Mg_{3.2}Sb_{1.5}Bi_{0.49}Se_{0.01}$	923	50	5	1.21	723	[7]
	$Mg_{3.18}Pr_{0.02}Sb_{1.5}Bi_{0.49}Se_{0.01}$				1.67		
	$Mg_{3.18}Nd_{0.02}Sb_{1.5}Bi_{0.49}Se_{0.01}$				1.74		
8	$Mg_3Sb_{1.97}La_{0.03}$	973	40	15	0.93	770	[8]
	$Mg_3Sb_{1.95}Sc_{0.05}$				0.80		
9	$Mg_3Sb_{1.95}Te_{0.05}$	973	40	15	$\sim 1.0$	768	[9]
10	$Mg_{3.2}Sb_{1.5}Bi_{0.49}Te_{0.01}Cu_{0.01}$	973	60	5	1.9	773	[10]
11	$Mg_{3.24}Sb_{1.5}Bi_{0.49}Te_{0.01}$	1023	45	15	$\sim 1.71$	773	[11]
12	$Mg_{3.2}In_{0.005}Sb_{1.5}Bi_{0.49}Te_{0.01}$	973	60	20	$\sim 2.0$	723	[12]

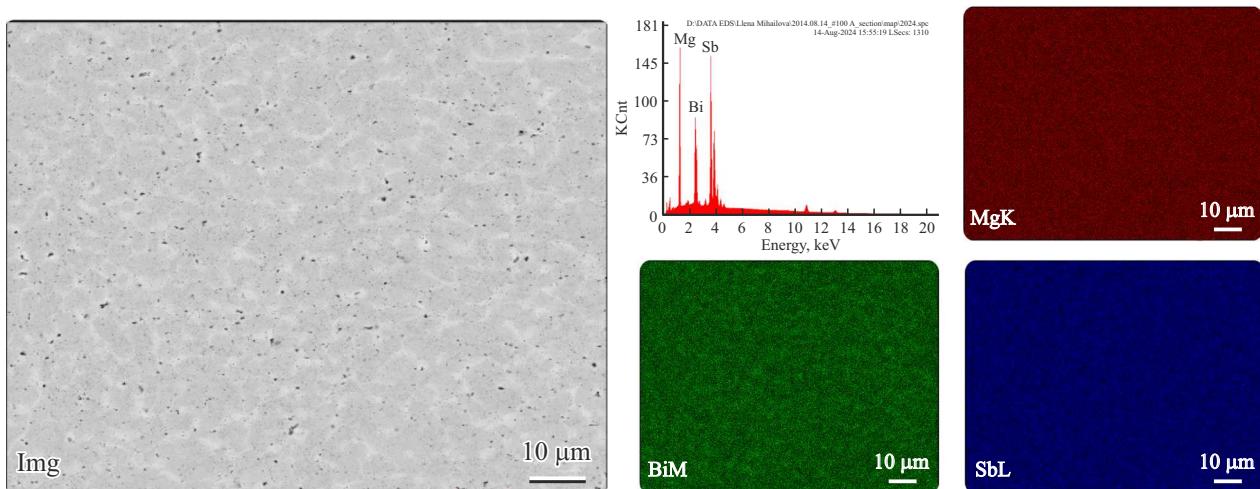


Рис. А.1. Результат элементного анализа поверхности образца с режимом ИПС (50-650-10) на СЭМ.

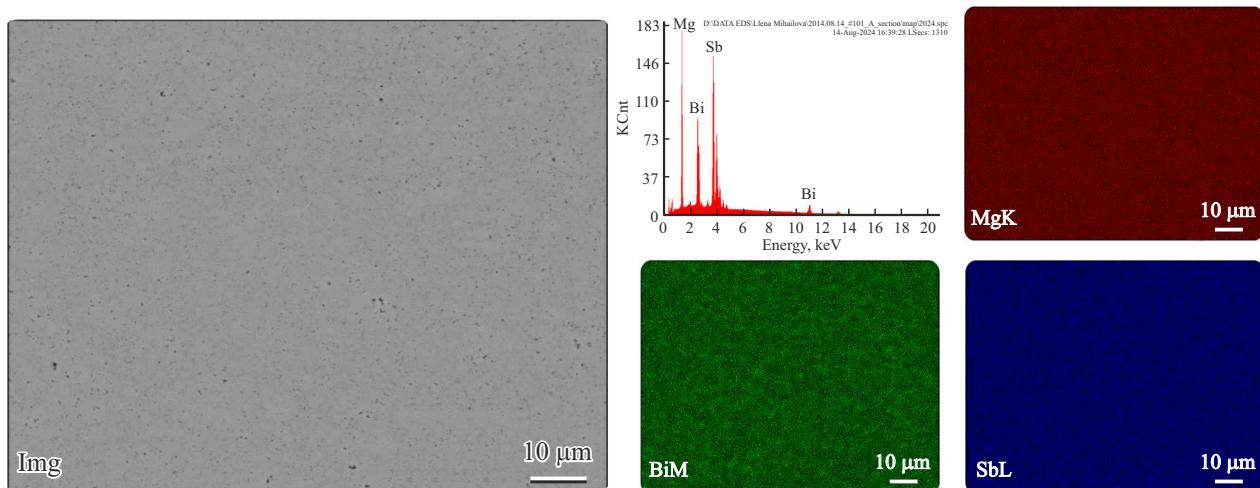


Рис. А.2. Результат элементного анализа поверхности образца с режимом ИПС (60-700-5) на СЭМ.

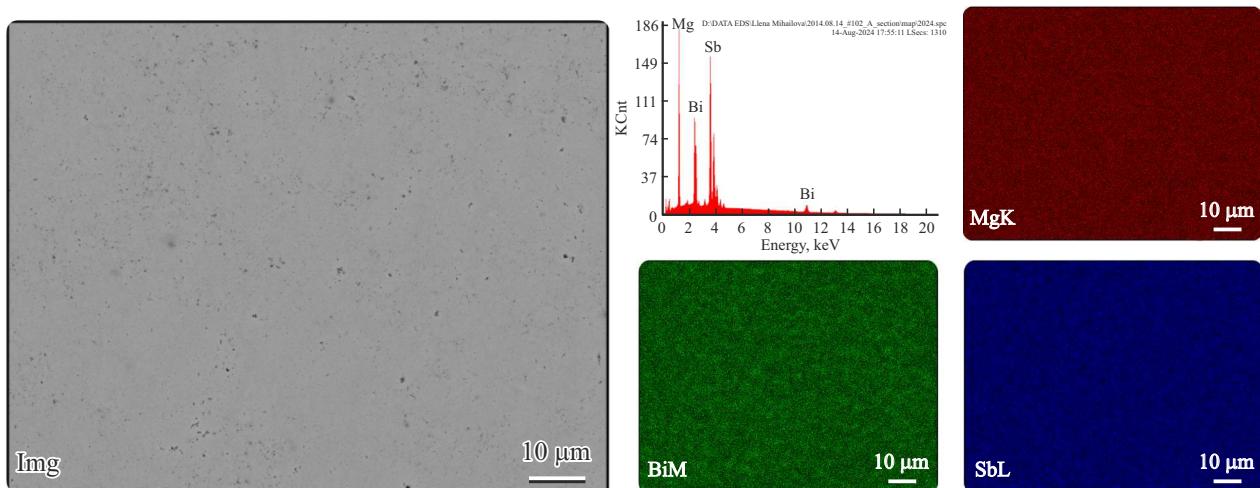


Рис. А.3. Результат элементного анализа поверхности образца с режимом ИПС (60-400-8-800-4) на СЭМ.

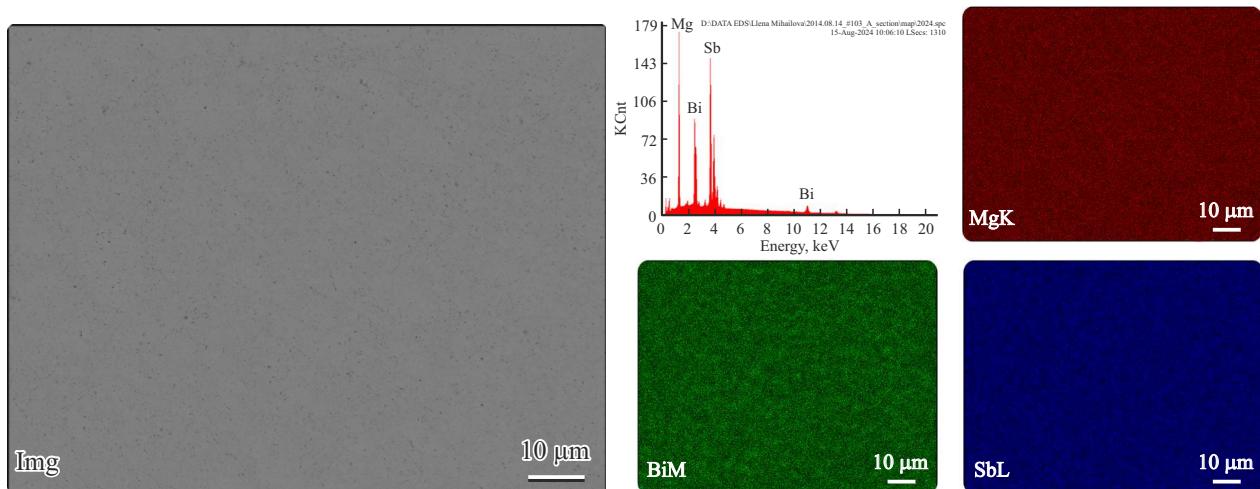


Рис. А.4. Результат элементного анализа поверхности образца с режимом ИПС (50-800-10) на СЭМ.

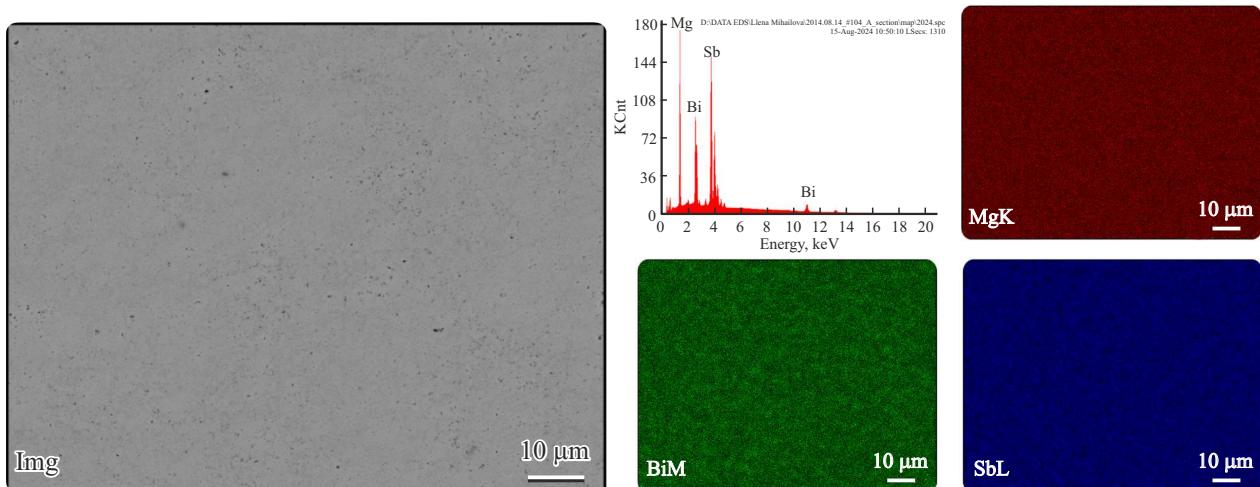


Рис. А.5. Результат элементного анализа поверхности образца с режимом ИПС (45-680-8) на СЭМ.

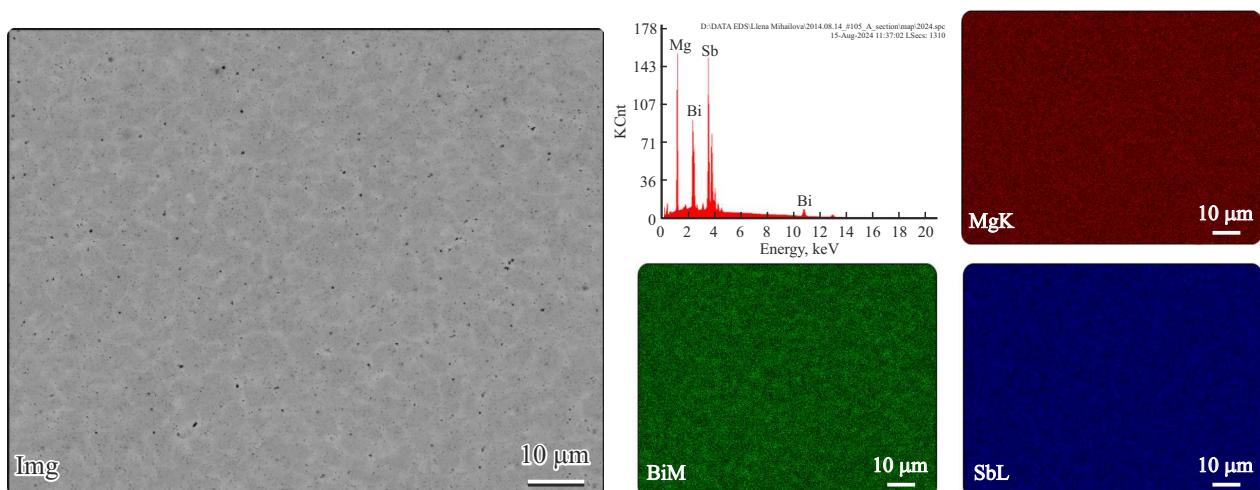


Рис. А.6. Результат элементного анализа поверхности образца с режимом ИПС (50-750-5) на СЭМ.

## Дополнительный список литературы

- [1] Y. Wang, X. Zhang, Y. Wang, H. Liu, J. Zhang. *Phys. Status Solidi A* **216**, 6, 1800811 (2019).
- [2] Y. Wang, X. Zhang, Y. Liu, Y. Wang, H. Liu, J. Zhang. *J. Materomics* **6**, 1, 216 (2020).
- [3] J. Zhang, L. Song, B.B. Iversen. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **13**, 9, 10964 (2021).
- [4] Y. Chen, C. Wang, Z. Ma, L. Li, S. Li, J. Wang. *Curr. Appl. Phys.* **21**, 25 (2021).
- [5] A. Bhardwaj, A. Rajput, A.K. Shukla, J.J. Pulikkotil, A.K. Srivastava, A. Dhar, G. Gupta, S. Auluck, D.K. Misra, R.C. Budhani. *RSC Adv.* **3**, 22, 8504 (2013).
- [6] J. Li, S. Zhang, F. Jia, S. Zheng, X. Shi, D. Jiang, S. Wang, G. Lu, L. Wu, Z.-G. Chen. *Mater. Today Phys.* **15**, 100269 (2020).
- [7] L. Yu, W. Li, Z. Zhang, S. Wei, J. Li, Z. Ji, J. Zhuo, G. Lu, W. Song, S. Zheng. *Mater. Today Phys.* **26**, 100721 (2022).
- [8] J. Tani, H. Ishikawa. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **31**, 10, 7724 (2020).
- [9] J. Tani, H. Ishikawa. *Phys. B: Condens. Matter* **588**, 412173 (2020).
- [10] Z. Liu, N. Sato, W. Gao, J. Yi, K. Yubuta, N. Kawamoto, M. Mitome, K. Kurashima, Y. Owada, K. Nagase, C.-H. Lee, J. Yi, K. Tsuchiya, T. Mori. *Joule* **5**, 5, 1196 (2021).
- [11] L. Hu, Q. Zhang, Z. Shan, L. Wang, Y. Zheng, J. Fan. *Scripta Materialia* **235**, 115629 (2023).
- [12] L. Wang, W. Zhang, S.Y. Back, N. Kawamoto, D.H. Nguyen, T. Mori. *Nature Commun.* **15**, 1, 6800 (2024).

Редактор Е.В. Толстикова