

УДК 537.312:538.911'956

Doi: 10.31772/2712-8970-2024-25-2-264-271

**Для цитирования:** Ситников М. Н., Харьков А. М., Аплеснин С. С. Термоэмиссионный и пирозлектрический ток в халькогенидах марганца // Сибирский аэрокосмический журнал. 2024. Т. 25, № 2. С. 264–271. Doi: 10.31772/2712-8970-2024-25-2-264-271.

**For citation:** Sitnikov M. N., Kharkov A. M., Aplesnin S. S. [Thermal emission and pyroelectric current in manganese chalcogenides]. *Siberian Aerospace Journal*. 2024, Vol. 25, No. 2, P. 264–271. Doi: 10.31772/2712-8970-2024-25-2-264-271.

## Термоэмиссионный и пирозлектрический ток в халькогенидах марганца

М. Н. Ситников, А. М. Харьков\*, С. С. Аплеснин

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева  
Российская Федерация, 660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

\*E-mail: khark.anton@mail.ru

*Исследуются халькогениды марганца, перспективные для изготовления термоэлементов. Измеряется ток в интервале температур 80–500 К и в отсутствие внешнего напряжения, который может быть вызван градиентом температуры (термоЭДС), изменением электрической поляризации (пирозлектрический ток), возникновением разности потенциалов при деформации образца (пьезозлектрический ток) или термоэлектронной эмиссией (термоэмиссионный ток). Найдены температуры аномалий тока и их связь с термоэмиссионным током и током поляризации. Изменение электрической поляризации по температуре вызовет пирозлектрический ток. Компенсация избыточного электрического заряда приведет к локальной электрической поляризации. Частичная декомпенсация вызовет образование электрического поля в образце. Определены критические температуры исчезновения электрической поляризации для разных концентраций. В области концентрации протекания ионов тулия по решетке установлен активационный характер термоэмиссионного тока и найдена энергия активации. Пирозлектрический ток имеет меньшую величину по сравнению с термоэмиссионным током. Механизм тока обусловлен эмиссией электронов с глубоких ловушек, и температуры максимумов термоэмиссионного тока коррелируют с температурами исчезновения ИК поглощения. Вычислена плотность электрического тока и ее величина от типа замещенного редкоземельного элемента.*

*Ключевые слова:* полупроводники, термоэмиссионный ток, пирозлектрический ток.

## Thermal emission and pyroelectric current in manganese chalcogenides

M. N. Sitnikov, A. M. Kharkov\*, S. S. Aplesnin

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology  
31, Krasnoyarskii rabochii prospekt, Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation

\*E-mail: khark.anton@mail.ru

*Manganese chalcogenides, which are promising for the manufacture of thermoelements, are being studied. The current is measured in the temperature range of 80–500 K, in the absence of external voltage, which can be caused by a temperature gradient (thermopower), a change in electrical polarization (pyroelectric current), piezoelectric current (when the sample is deformed, a potential difference arises) or thermionic emission (thermal emission current). Temperatures of current anomalies and their relationship with thermionic current and polarization current are found. A change in electrical polarization with*

*temperature will cause a pyroelectric current. Compensation for excess electrical charge will result in local electrical polarization. Partial decompensation will cause the formation of an electric field in the sample. The critical temperatures for the disappearance of electric polarization were determined for different concentrations. In the region of concentration of thulium ions flowing through the lattice, the activation nature of the thermionic current was established and the activation energy was found. The pyroelectric current has a smaller value compared to the thermionic current. The current mechanism is determined by the emission of electrons from deep traps and the temperatures of the maximum thermionic current correlate with the temperatures at which IR absorption disappears. The electric current density and its value depend on the type of substituted rare earth element are calculated.*

*Keywords: semiconductors, thermal emission current, pyroelectric current.*

### **Введение**

Накопители электрической энергии используются в аэрокосмической отрасли. В основном используются аккумуляторные батареи и суперконденсаторы [1–3]. Для изготовления суперконденсаторов необходимо использовать материал с большой диэлектрической проницаемостью, которая зависит от электрической поляризации [4–8]. Полупроводники с миграционной и дипольной поляризацией могут найти применение в конденсаторах [9–11]. Другой аспект заключается в альтернативных источниках энергии, преобразовании тепловой энергии в электрическую [12–15].

Нестехиометрическое замещение ионов марганца тулием образует электрически неоднородные состояния в образце [16–17]. Гибридизация волновых функций катионов сопровождается участием иона халькогена, что приведет к зарядовой щели. Избыточный заряд на  $Tm^{3+}$  компенсируется смещением анионов и свободными носителями тока. На границе раздела нанодоменов  $TmSe$  возникает электрическая поляризация с p-n переходом. При поглощении фононов электронами в области p-n перехода возникнет термоэмиссионный ток.

В качестве перспективных материалов рассмотрим халькогениды, ряд которых используется для изготовления термоэлементов [18–20]. Халькогениды марганца, замещенные 3d-элементами, рассмотрим в качестве источников тока.

### **Пироэлектрический ток в селениде марганца, замещенного тулием**

Ток в отсутствие внешнего напряжения может быть вызван градиентом температуры (термоЭДС), изменением электрической поляризации (пироэлектрический ток), возникновением разности потенциалов при деформации образца (пьезоэлектрический ток) или термоэлектронной эмиссией (термоэмиссионный ток).

Халькогениды с переменной валентностью обладают уникальными свойствами – транспортными, магнитными и термоэлектрическими [21–23]. Изменение валентности иона меняет электронную структуру и приводит к деформации решетки [24]. Валентность меняется как по температуре, так и с ростом давления [25]. Компенсация избыточного электрического заряда приведет к локальной электрической поляризации. Частичная декомпенсация вызовет образование электрического поля в образце и дипольную поляризацию. Изменение электрической поляризации по температуре вызовет пироэлектрический ток  $j_p = (dP/dT) (dT/dt)$ . Ток в нулевом электрическом поле имеет вид:

$$j = \sigma E_{in} \pm \frac{dP}{dt}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – проводимость образца;  $E_{in}$  – внутреннее электрическое поле.

Ток в нулевом электрическом поле измерен на электрометре 6517В/Е и представлен на рис. 1, а для  $Tm_{0,04}Mn_{0,95}Se$ . При нагревании ток меняет знак при 110 К с отрицательного на положительный. Ток проходит через максимум при 220 К, достигает минимума при 285 К и резко возрастает выше комнатной температуры. Интегрирование тока даст поляризацию  $P \sim \int j dT$ ,

относительное значение которой изображено на рис. 1, б. Электрическая поляризация в этом образце исчезает в интервале 220–240 К.

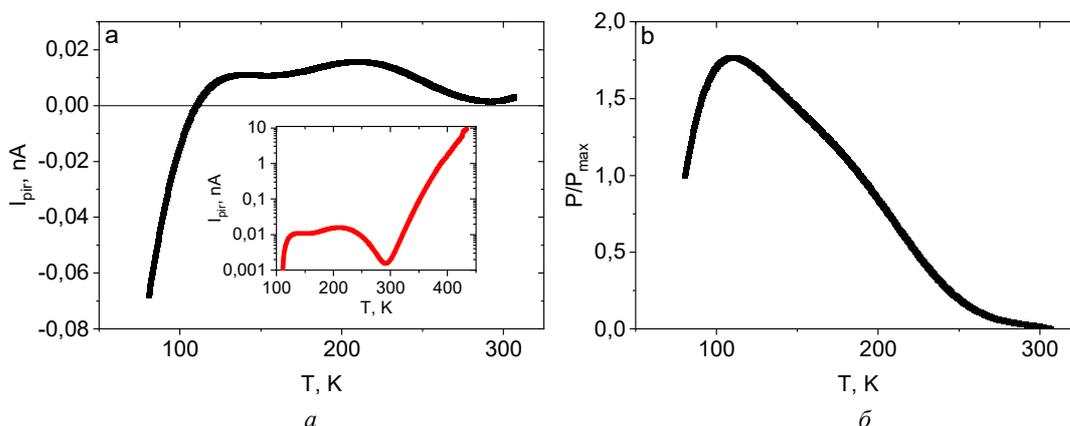


Рис. 1. Температурная зависимость пиротока (а) и относительное изменение поляризации (б) для  $Tm_{0,04}Mn_{0,95}Se$ . Вставка: Температурная зависимость пиротока для  $Tm_{0,04}Mn_{0,95}Se$

Fig. 1. Temperature dependence of the pyrocurrent (a) and relative change in polarization (b) for  $Tm_{0,04}Mn_{0,95}Se$ . Inset: Temperature dependence of the pyrocurrent for  $Tm_{0,04}Mn_{0,95}Se$

Выделим два интервала температур до 240 К, где ток обусловлен изменением поляризации и выше этой температуры появляется термоэмиссионный ток.

С ростом концентрации ток обнаруживает максимум при 480 К в  $Tm_{0,08}Mn_{0,9}Se$ , который связан с электрической поляризацией (рис. 2). Возможно образование дипольной поляризации при низких температурах, которая при нагревании исчезает и возникает миграционная поляризация. Пироэлектрический ток достигает величины 10 нА, плотность тока  $j = 0,2 \text{ мкА/см}^2$ .

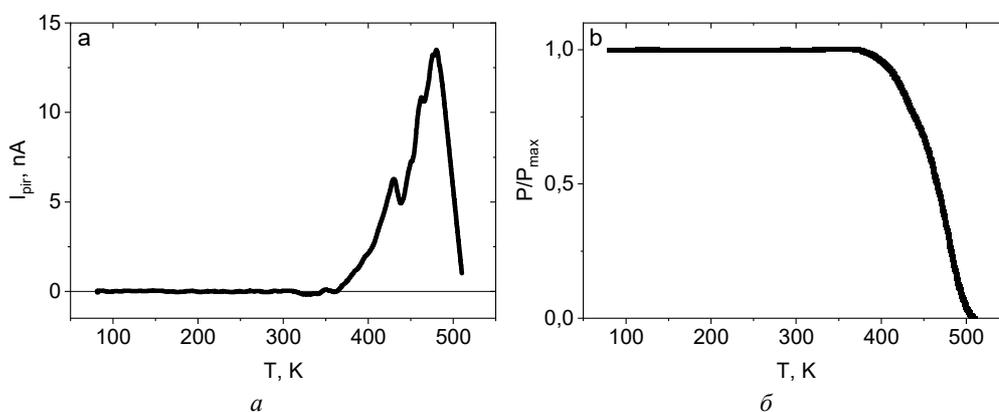


Рис. 2. Температурная зависимость пиротока (а) и относительное изменение поляризации (б) для  $Tm_{0,08}Mn_{0,9}Se$

Fig. 2. Temperature dependence of the pyrocurrent (a) and relative change in polarization (b) for  $Tm_{0,08}Mn_{0,9}Se$

В случае замещения ионов марганца титаном в области концентрации протекания ионов титана по решетке, ток меняет знак выше комнатной температуры и имеет два небольших максимума при  $T = 110$  и  $280$  К (рис. 3).

При высоких температурах плотность тока составляет  $j = 0,05 \text{ мА/см}^2$ . В модели свободного электронного газа  $j = env$  концентрация электронов экспоненциально растет при нагревании  $n = n_0 \exp(-\Delta E/T)$ . Ток хорошо описывается экспоненциальной зависимостью, изображенной на рис. 3, б, с энергией активации  $\Delta E = 0,82 \text{ эВ}$ . Волновые функции электронов на ионах титана

перерываются и формируют примесную подзону. В результате тепловых флуктуаций электроны переходят из примесной подзоны в зону проводимости и в электрическом поле дефектов появляется электрический ток.

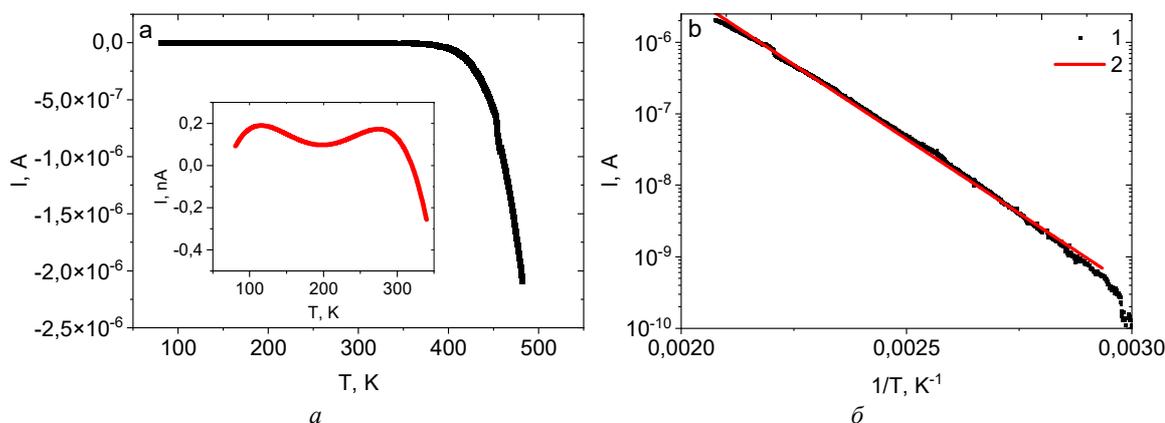


Рис. 3. Температурная зависимость тока (а) и экспоненциальная зависимость тока от обратной температуры (б) для  $Tm_{0,2}Mn_{0,8}Se$ .

Вставка: Температурная зависимость тока для  $Tm_{0,2}Mn_{0,8}Se$

Fig. 3. Temperature dependence of the current (a) and exponential dependence of the current on the inverse temperature (b) for  $Tm_{0,2}Mn_{0,8}Se$ .

Inset: Temperature dependence of the current for  $Tm_{0,2}Mn_{0,8}Se$

#### Термоэмиссионный ток в сульфиде марганца, замещенного тулием

Рассмотрим, как влияет анион халькогена на ток в нулевом поле и чем он вызван. На рис. 4 приведена температурная зависимость тока для твердых растворов  $Tm_xMn_{1-x}S$  с  $x = 0,05; 0,15$  в интервале температур 80–380 К. Максимальное значение тока достигается при температурах 320 К для  $x = 0,05$  и 355 К для  $x = 0,15$ . Эти максимумы обусловлены эмиссией электронов с глубоких ловушек, и температуры максимумов термоэмиссионного тока коррелируют с температурами исчезновения ИК поглощения на частоте  $\omega_1 = 3116 \text{ см}^{-1}$  [26].

Для состава с  $x = 0,15$  знак термоЭДС меняется при  $T = 350 \text{ К}$ , что возможно вызвано усилением термоэмиссионного тока. Возможно, при этой температуре происходит диссоциация вибронных состояний, образованных сильным взаимодействием электронов и мод колебаний октаэдра.

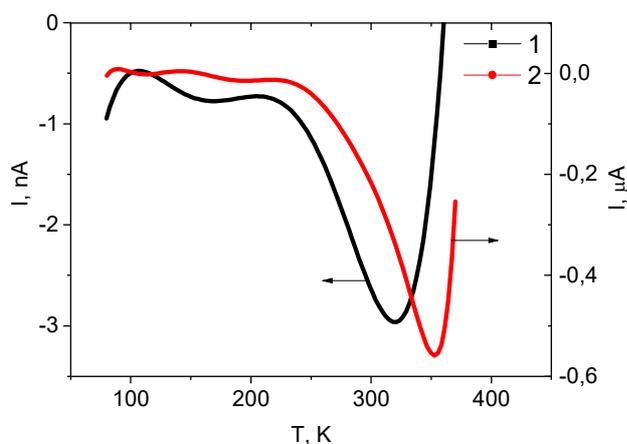


Рис. 4. Температурная зависимость термоэмиссионного тока для образцов  $Tm_xMn_{1-x}S$  с  $x = 0,05$  (1);  $0,15$  (2)

Fig. 4. Temperature dependence of the thermionic current for samples  $Tm_xMn_{1-x}S$  with  $x = 0.05$  (1);  $0.15$  (2)

Замещение марганца ионами переменной валентности вызывает локальную деформацию решетки, которая сопровождается изменением величины заряда иона. Как изменится ток в нулевом внешнем электрическом поле при замещении марганца редкоземельным ионом с постоянной валентностью, например гольмием. На рис. 5 дан ток для  $\text{Ho}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{S}$ . Величина тока уменьшается по сравнению с током в  $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с  $x = 0,05; 0,15$ , имеется дополнительный максимум при 205 К и острый пик при 348 К. Замещение гольмием усиливает электрическую неоднородность, избыточный заряд компенсируется дырками и создает волну зарядовой плотности. В результате на поверхности образца возникает разность потенциалов и внутреннее электрическое поле  $E_{\text{in}}$ . Изменение электрической поляризации индуцирует пироток  $j_p = dP/dt$ . Поляризация, полученная интегрированием тока, изображена на рис. 5, б. При нагревании  $P(T)$  имеет аномалию при 200 К и исчезает выше  $T = 350$  К.

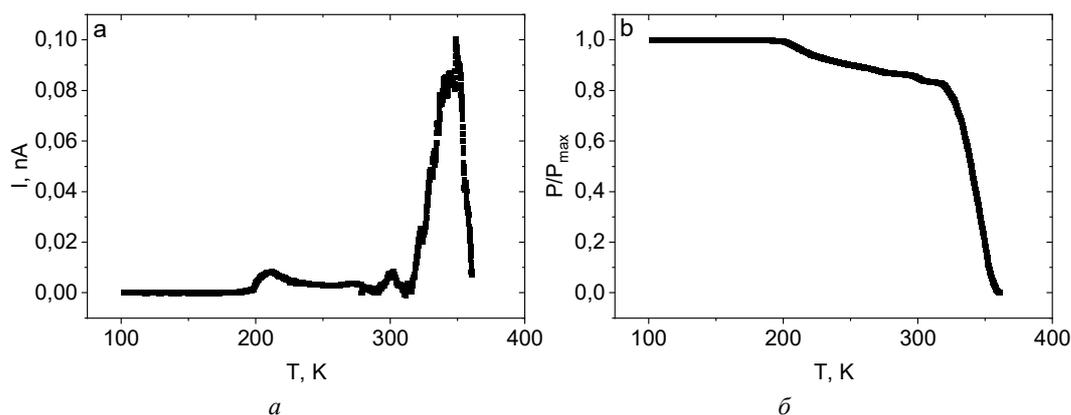


Рис. 5. Температурная зависимость тока (а) и относительное изменение поляризации (б) для  $\text{Ho}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{S}$

Fig. 5. Temperature dependence of the current (a) and relative change in polarization (b) for  $\text{Ho}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{S}$

Поляризация возникает за счет смещения ионов серы из октаэдрических позиций, меняется угол между связями магнитных ионов и лигандом, влияющими на величину обменного поля. В результате это вызовет изменение магнитных характеристик.

### Заключение

Аномалии на температурной зависимости тока в нулевом внешнем поле позволяют выделить эмиссионный ток и пироток, обусловленный электрической поляризацией. В селенидах твердых растворов ниже концентрации протекания найден пирозлектрический ток, также как и при замещении ионами гольмия. В сульфидах марганца, замещенного тулием, образуются глубокие ловушки, которые являются источником термоэмиссионного тока.

### Благодарности

Работа поддержана Российским научным фондом, Правительством Красноярского края и проектом Красноярского научного фонда № 23-22-10016.

### Acknowledgements

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation N 23-22-10016, the Krasnoyarsk Regional Science Foundation.

### Библиографические ссылки

1. Castro-Gutiérrez J., Celzard A., Fierro V. Energy Storage in Supercapacitors: Focus on Tannin-Derived Carbon Electrodes // Front. Mater. 2020. Vol. 7. P. 217.

2. Electrocatalytic and supercapacitor performance of phosphorous and nitrogen co-doped porous carbons synthesized from aminated tannins / V. G. Bairi, U. B. Nasini et al. // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 182. P. 987.
3. Advances in high-voltage supercapacitors for energy storage systems: materials and electrolyte tailoring to implementation / J. M. Lim, Y. S. Jang et al. // *Nanoscale Adv.* 2023. Vol. 5. P. 615–626.
4. Dielectric gels with ultra-high dielectric constant, low elastic modulus, and excellent transparency / L. Shi, R. Yang, S. Lu et al. // *NPG Asia Mater* 2018. Vol. 10. P. 821–826.
5. An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant / Q. M. Zhang et al. // *Nature* 2002. Vol. 419. P. 284–287.
6. Dielectric and electrical properties of polymorphic bismuth pyrostannate  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  / L. V. Udod et al. // *Phys. Sol. St.* 2014. Vol. 56, No. 7. P. 1315–1319.
7. Magnetodielectric effect and spin state of iron ions in iron-substituted bismuth pyrostannate / L. V. Udod, S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov et al. // *Eur. Phys. J. Plus* 2020. Vol. 135. P. 776.
8. Effect of the Electrical Inhomogeneity on the Magnetocapacitance Sign Change in the  $\text{Ho}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  Semiconductors upon Temperature and Frequency Variation / S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov, A. M. Kharkov, H. Abdelbaki // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2023. Vol. 34. P. 284.
9. Aplesnin S. S., Kharkov A. M., Filipson G. Yu. Magnetic capacitance in variable-valence manganese sulfides // *Phys. Status Solidi B.* 2020. Vol. 257, № 5. P. 1900637.
10. Dielectric and transport properties, electric polarization at the sequential structural phase transitions in iron-substituted bismuth pyrostannate / S. S. Aplesnin, L. V. Udod, M. N. Sitnikov, O. B. Romanova // *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47, № 2. P. 1704–1711.
11. Defect-induced dipole polarization engineering of electromagnetic wave absorbers: Insights and perspectives / C. Gong, J. Ding et al. // *Composites Part B: Engineering* 2023. Vol. 252. P. 110479.
12. Исследование магнитоэлектрического эффекта и термоЭДС в композитном железозамещенном пиростанате висмута  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  / Л. В. Удод, С. С. Аплеснин, М. Н. Ситников, О. Б. Романова // *ФТТ.* 2023. Т. 65, Вып. 8. С. 1361–1367.
13. Aplesnin S. S., Kharkov A. M., Sitnikov M. N. Regulation of the thermopower and ultrasound by magnetic field in manganese sulfide doped with variable-valence ions // *Eur. Phys. J. Plus.* 2024. Vol. 139. P. 247.
14. Ultralow thermal conductivity and high thermopower of a novel high-entropy  $(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Pb}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$  with tungsten bronze structure / M. Zhu, D. Ma et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2024. Vol. 44, Is. 4. P. 2198–2205.
15. High performance ( $ZT > 1$ ) n-type oxide thermoelectric composites from earth abundant materials / M. Acharya, S. S. Jana, M. Ranjan, T. Maiti // *Nano Energy* 2021. Vol. 84. P. 105905.
16. Electroacoustic and asymmetry of the I–V characteristic induced by ultrasound in the  $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Re} = \text{Tm}, \text{Yb}$ ) / S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov, O. B. Romanova et al. // *Eur. Phys. J. Plus.* 2022. Vol. 137. P. 226.
17. Structural and electronic transitions in thulium-substituted manganese selenide / O. B. Romanova, S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov et al. // *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48, Is. 20. P. 29822–29828.
18. Thermoelectric properties of efficient thermoelectric materials on the basis of bismuth and antimony chalcogenides for multisection thermoelements / M. Shtern, M. Rogachev et al. // *J. All. Comp.* 2021. Vol. 877. P. 160328.
19. Thermoelectric Silver-Based Chalcogenides / S. Y. Tee, D. Ponsford, C. L. Lay et al. // *Adv Sci.* 2022. Vol. 9, No. 36. P. 2204624.
20. A record thermoelectric efficiency in tellurium-free modules for low-grade waste heat recovery / Z. Bu, X. Zhang, Y. Hu et al. // *Nat. Commun.* 2022. Vol. 13. P. 237.
21. Insight into the structural, vibrational and thermodynamic properties of  $\text{SmX}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) chalcogenides: First-principles investigations / A. Bakar, A. Afaq et al. // *Phys. B: Cond. Matt.* 2020. Vol. 576. P. 411715.

22. Pressure-Induced Valence Anomaly in TmTe Probed by Resonant Inelastic X-Ray Scattering / I. Jarrige, J.-P. Rueff, S. R. Shieh et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 127401.
23. Electronic structure and spectroscopic properties of thulium monochalcogenides / S. Lebègue, G. Santi, A. Svane et al. // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72. P. 245102.
24. Electronic configuration mixing in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  / M. Avignon, S. Ghatak, J. Coey et al. // *JMMM.* 1976. Vol. 3. P. 88.
25. Reim W., Wachter P. First Observation of a Magnetic-Exchange-Induced Valence Transition // *Phys. Rev. Lett.* 1985. Vol. 55. P. 871.
26. Influence of induced electrical polarization on the magnetoresistance and magnetoimpedance in the spin-disordered  $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  solid solution / S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov, A. M. Kharkov et al. // *Phys. Status Solidi B.* 2019. Vol. 256. P. 1900043.

## References

1. Castro-Gutiérrez J., Celzard A., Fierro V. Energy Storage in Supercapacitors: Focus on Tannin-Derived Carbon Electrodes. *Front. Mater.* 2020, Vol. 7, P. 217.
2. Bairi V. G., Nasini U. B. et al. Electrocatalytic and supercapacitor performance of phosphorous and nitrogen co-doped porous carbons synthesized from aminated tannins. *Electrochim. Acta.* 2015, Vol. 182, P. 987.
3. Lim J. M., Jang Y. S. et al. Advances in high-voltage supercapacitors for energy storage systems: materials and electrolyte tailoring to implementation. *Nanoscale Adv.* 2023, Vol. 5, P. 615–626.
4. Shi L., Yang R., Lu S. et al. Dielectric gels with ultra-high dielectric constant, low elastic modulus, and excellent transparency. *NPG Asia Mater.* 2018, Vol. 10, P. 821–826.
5. Zhang Q. M. et al. An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant. *Nature* 2002, Vol. 419, P. 284–287.
6. Udod L. V. et al. Dielectric and electrical properties of polymorphic bismuth pyrostannate  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . *Phys. Sol. St.* 2014, Vol. 56, No. 7, P. 1315–1319.
7. Udod L. V., Aplesnin S. S., Sitnikov M. N. et al. Magnetodielectric effect and spin state of iron ions in iron-substituted bismuth pyrostannate. *Eur. Phys. J. Plus* 2020, Vol. 135, P. 776.
8. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Kharkov A. M., Abdelbaki H. Effect of the Electrical Inhomogeneity on the Magnetocapacitance Sign Change in the  $\text{Ho}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  Semiconductors upon Temperature and Frequency Variation. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2023, Vol. 34, P. 284.
9. Aplesnin S. S., Kharkov A. M., Filipson G. Yu. Magnetic capacitance in variable-valence manganese sulfides. *Phys. Status Solidi B.* 2020, Vol. 257, No. 5, P. 1900637.
10. Aplesnin S. S., Udod L. V., Sitnikov M. N., Romanova O. B. Dielectric and transport properties, electric polarization at the sequential structural phase transitions in iron-substituted bismuth pyrostannate. *Ceram. Int.* 2021, Vol. 47, No. 2, P. 1704–1711.
11. Gong C., Ding J. et al. Defect-induced dipole polarization engineering of electromagnetic wave absorbers: Insights and perspectives. *Composites Part B: Engineering.* 2023, Vol. 252, P. 110479.
12. Udod L. V., Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Romanova O. B. [Study of the magnetoelectric effect and thermopower in composite iron-substituted bismuth pyrostatate  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ]. *FTT.* 2023, Vol. 65, Is. 8, P. 1361–1367 (In Russ.).
13. Aplesnin S. S., Kharkov A. M., Sitnikov M. N. Regulation of the thermopower and ultrasound by magnetic field in manganese sulfide doped with variable-valence ions. *Eur. Phys. J. Plus.* 2024, Vol. 139, P. 247.
14. Zhu M., Ma D. et al. Ultralow thermal conductivity and high thermopower of a novel high-entropy  $(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Pb}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$  with tungsten bronze structure. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2024, Vol. 44, Is. 4, P. 2198–2205.
15. Acharya M., Jana S. S., Ranjan M., Maiti T. High performance ( $\text{ZT} > 1$ ) n-type oxide thermoelectric composites from earth abundant materials. *Nano Energy.* 2021, Vol. 84, P. 105905.

16. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Romanova O. B. et al. Electro-sound and asymmetry of the I–V characteristic induced by ultrasound in the  $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  (Re = Tm, Yb). *Eur. Phys. J. Plus.* 2022, Vol. 137, P. 226.
17. Romanova O. B., Aplesnin S. S., Sitnikov M. N. et al. Structural and electronic transitions in thulium-substituted manganese selenide. *Ceram. Int.* 2022, Vol. 48, Is. 20, P. 29822–29828.
18. Shtern M., Rogachev M. et al. Thermoelectric properties of efficient thermoelectric materials on the basis of bismuth and antimony chalcogenides for multisection thermoelements. *J. All. Comp.* 2021, Vol. 877, P. 160328.
19. Tee S. Y., Ponsford D., Lay C. L. et al. Thermoelectric Silver-Based Chalcogenides. *Adv Sci.* 2022, Vol. 9, No. 36, P. 2204624.
20. Bu Z., Zhang X., Hu Y. et al. A record thermoelectric efficiency in tellurium-free modules for low-grade waste heat recovery. *Nat. Commun.* 2022, Vol. 13, P. 237.
21. Bakar A., Afaq A. et al. Insight into the structural, vibrational and thermodynamic properties of  $\text{SmX}$  (X = S, Se, Te) chalcogenides: First-principles investigations. *Phys. B: Cond. Matt.* 2020, Vol. 576, P. 411715.
22. Jarrige I., Rueff J.-P., Shieh S. R. et al. Pressure-Induced Valence Anomaly in TmTe Probed by Resonant Inelastic X-Ray Scattering. *Phys. Rev. Lett.* 2008, Vol. 101, P. 127401.
23. Lebègue S., Santi G., Svane A. et al. Electronic structure and spectroscopic properties of thulium monochalcogenides. *Phys. Rev. B.* 2005, Vol. 72, P. 245102.
24. Avignon M., Ghatak S., Coey J. et al. Electronic configuration mixing in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ . *JMMM.* 1976, Vol. 3, P. 88.
25. Reim W., Wachter P. First Observation of a Magnetic-Exchange-Induced Valence Transition. *Phys. Rev. Lett.* 1985, Vol. 55, P. 871.
26. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Kharkov A. M. et al. Influence of induced electrical polarization on the magnetoresistance and magnetoimpedance in the spin-disordered  $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  solid solution. *Phys. Status Solidi B.* 2019, Vol. 256, P. 1900043.

© Ситников М. Н., Харьков А. М., Аплеснин С. С., 2024

---

**Ситников Максим Николаевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. E-mail: kineru@mail.ru.

**Харьков Антон Михайлович** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. E-mail: khark.anton@mail.ru.

**Аплеснин Сергей Степанович** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. E-mail: aplesnin@sibsau.ru .

**Sitnikov Maksim Nikolaevich** – Cand. Sc., Associate Professor of the Department of Physics; Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. E-mail: kineru@mail.ru.

**Kharkov Anton Mikhailovich** – Cand. Sc., Associate Professor of the Department of Physics; Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. E-mail: khark.anton@mail.ru.

**Aplesnin Sergey Stepanovich** – Dr. Sc., Professor of the Department of Physics; Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. E-mail: aplesnin@sibsau.ru.

---