

**RADA NAUKOWA DISCYPLINY
INŻYNIERIA MATERIAŁOWA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
UL. WOŁOSKA 141
02-507 WARSZAWA**

za pośrednictwem:

Rady Doskonałości Naukowej
pl. Defilad 1
00-901 Warszawa
(Pałac Kultury i Nauki, p. XXIV, pok. 2401)

RAFAŁ ZYBAŁA

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ**

Wniosek

z dnia 21.11.2023

o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego
w dziedzinie **nauk inżynieryjno – technicznych** w dyscyplinie **inżynieria materiałowa**

Określenie osiągnięcia naukowego będącego podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Wytwarzanie i charakterystyka nanostrukturalnych form materiałów termoelektrycznych.

Wnoszę – na podstawie art. 221 ust. 10 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 zm.) – aby komisja habilitacyjna podejmowała uchwałę w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w głosowaniu **tajnym/jawnym**

Zostałem poinformowany, że:

Administratorem w odniesieniu do danych osobowych pozyskanych w ramach postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego jest Przewodniczący Rady Doskonałości Naukowej z siedzibą w Warszawie (pl. Defilad 1, XXIV piętro, 00-901 Warszawa).

Kontakt za pośrednictwem e-mail: kamila.turcotte@pwr.edu.pl, tel. 22 656 60 98 lub w siedzibie organu. Dane osobowe będą przetwarzane w oparciu o przesłankę wskazaną w art. 6 ust. 1 lit. c) Rozporządzenia UE 2016/679 z dnia z dnia 27 kwietnia 2016 r. w związku z art. 220 - 221 oraz art. 232 – 240 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, w celu przeprowadzenie postępowania o nadanie stopnia doktora habilitowanego oraz realizacji praw i obowiązków oraz środków odwoławczych przewidzianych w tym postępowaniu. Szczegółowa informacja na temat przetwarzania danych osobowych w postępowaniu dostępna jest na stronie www.rektorat.pl/komunikacja/ogloszenia



PODPIS ZAUFANY
RAFAŁ
ZYBAŁA

.....
(podpis wnioskodawcy)

Załączniki:

Załącznik nr 1: Dane wnioskodawcy w języku polskim;

Załącznik nr 2: Kopia dokumentu potwierdzającego posiadanie stopnia doktora;

Załącznik nr 3: Autoreferat w języku polskim;

Załącznik nr 4: Wykaz osiągnięć naukowych albo artystycznych, stanowiący znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny w języku polskim;

Załącznik nr 5: Główne osiągnięcie naukowe – publikacje;

Załącznik nr 6: Oświadczenia współautorów o zakresie ich prac w publikacjach współautorskich w języku polskim;

Dane wnioskodawcy

1. Imię i Nazwisko:

Rafał Zybała

2. Miejsce pracy:

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej

ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

3. Adres korespondencyjny:



4. Nr telefonu: +48



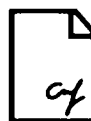
5. Adres e-mail:



6. Numer PESEL:



7. Numer i seria dokumentu tożsamości w przypadku braku nadania numeru PESEL: --



PODPIS ZAUFANY
RAFAŁ
ZYBAŁA

.....
(podpis wnioskodawcy)



Wydany w Rzeczypospolitej Polskiej

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

DYPLOM

mgr inż. Rafał Zybała

urodzony [REDACTED]

NA PODSTAWIE PRZEDSTAWIONEJ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ:

Wysokotemperaturowy segmentowy moduł termoelektryczny

oraz po złożeniu wymaganych egzaminów uzyskał stopień naukowy

DOKTORA

nauk technicznych

W DYSCYPLINIE: inżynieria materiałowa

Nadany uchwałą Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH z dnia 22 marca 2013 r.

PROMOTOR W PRZEWODZIE DOKTORSKIM:

dr hab. inż. Krzysztof Wojciechowski, prof. nadzw. AGH

Krzysztof Wojciechowski

Promotor

RECENZENCI W PRZEWODZIE DOKTORSKIM:

prof. dr hab. inż. Stanisław Błażewicz

prof. dr hab. Bogdan Wendler

Stanisław Błażewicz

Nr 5180

Kraków, 16.04.2013 r.

ZALĄCZNIK 3

AUTOREFERAT

Dr inż. Rafał Zybała
Autoreferat

Wytwarzanie i charakterystyka nanostrukturalnych form materiałów termoelektrycznych

Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

1. IMIĘ I NAZWISKO.....	4
2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE LUB ARTYSTYCZNE.....	4
3. INFORMACJA O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH LUB ARTYSTYCZNYCH.....	5
4. OMÓWIENIE MERYTORYCZNE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY Z DNIA 20 LIPCA 2018 R.	6
4.1. SPIS PRAC STANOWIĄCYCH CYKL ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH.....	6
4.2. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH ORAZ UZYSKANYCH CEŁÓW PRAC BADAWCZYCH.....	11
4.3. OMÓWIENIE MERYTORYCZNE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH Z OKRESU CAŁEJ KARIERY NAUKOWEJ.....	27
4.3.1. DORÓBEK PUBLIKACYJNY O ZASIĘGU MIĘDZYNARODOWYM (WG BAZY SCOPUS).....	27
4.3.2. UDZIAŁ W KRAJOWYCH I MIĘDZYNARODOWYCH KONFERENCJACH NAUKOWYCH.....	32
5. INFORMACJA O WYKAZYWANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ ALBO ARTYSTYCZNĄ REALIZOWANĄ W WIĘCEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI, INSTYTUCJI NAUKOWEJ LUB INSTYTUCJI KULTURY, W SZCZEGÓLNOŚCI ZAGRANICZNEJ	35
5.1. SIŁC BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT MIKROELEKTRONIKI I FOTONIKI.....	35
5.2. RWTH AACHEN UNIVERSITY, NIEMCY.....	36
5.3. WSPÓŁPRACA NAUKOWO-BADAWCZA W RAMACH PARTNERSTW, KONSORCJÓW LUB SIECI	37
6. INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ LUB SZTUKĘ.....	39
6.1. OSIĄGNIĘCIA DYDAKTYCZNE	39
6.2. DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA.....	42
6.3. DZIAŁANIA POPULARYZUJĄCE I UPOWSZECZNIAJĄCE WYNIKI BADAŃ NAUKOWYCH	43
7. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH.....	44
7.1. PRZEBIEG KARIERY NAUKOWEJ	44
7.2. WSKAZNIKI BIBLIOGRAFICZNE	49
7.3. NAGRODY I WYROŻNIENIA ZA REALIZOWANE PRACE NAUKOWO-BADAWCZE	50
7.4. PATENTY.....	51
7.5. REALIZACJA KRAJOWYCH I MIĘDZYNARODOWYCH PROJEKTÓW BADAWCZYCH.....	52
7.6. INNE ARTYKUŁY	56
7.7. DZIAŁALNOŚĆ RECENZENCKA	58
7.8. WSPÓŁPRACA Z PRZEMYSŁEM	59

1. Imię i nazwisko

Rafał Zybała

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne

22.03.2013

Doktor nauk technicznych

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Dziedzina: Nauki Techniczne

Dyscyplina: Inżynieria Materiałowa

Tytuł rozprawy: *Wysokotemperaturowy segmentowy modul termoelektryczny*

Promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Wojciechowski,

Recenzent: prof. dr hab. Bogdan Wendler,

Recenzent: prof. dr hab. inż. Stanisław Błażewicz

08.07.2008

Magister inżynier

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Kierunek: Inżynieria Materiałowa

Specjalność: Materiały dla Elektroniki

Tytuł pracy dyplomowej: *Konstrukcja stanowiska pomiarowego oraz badania przewodnictwa cieplnego materiałów metodą 3-omega*

Promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Wojciechowski

Recenzent: prof. dr hab. Mieczysław Rękas

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych

- 04.10.2021 – obecnie** **Politechnika Warszawska**
Wydział Inżynierii Materiałowej
Zakład Projektowania Materiałów
Stanowisko: Starszy Specjalista - Naukowo Badawczy
- 01.04.2013 – obecnie** **Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki (dawniej Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych),**
Centrum Materiałów Funkcjonalnych
Grupa Badawcza „*Materiały dla Energetyki*”
od 01.2023 Lider Grupy Badawczej „*Materiały dla Energetyki*”
od 01.2022 na stanowisku: Lider Obszaru ds. Materiałów Funkcjonalnych
w latach 2013 – 2020 kierownik projektu B+R oraz wykonawca w projektach, w Zakładzie Kompozytów Ceramiczno-Metalowych i Złączy
- 01.01.2018 – 29.10.2020** **Politechnika Warszawska**
Uczelniane Centrum Badawcze „*Materiały Funkcjonalne*”
Stanowisko: Adiunkt (kierownik projektu)
- 01.10.2014 – 31.12.2017** **Politechnika Warszawska**
Wydział Inżynierii Materiałowej
Zakład Projektowania Materiałów
Stanowisko: Technolog (kierownik projektu – Postdoc)
- 01.10.2004 – 13.03.2013** **Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie**
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Laboratorium Badań Termoelektrycznych
Członek personelu badawczego, realizacja działalności naukowo-badawczej i dydaktycznej

4. Omówienie merytoryczne osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r.

Głównym osiągnięciem naukowym (habilitacyjnym) stanowiącym znaczny wkład w rozwój dyscypliny naukowej inżynieria materiałowa, zarówno w aspekcie badań podstawowych jak i badań technologicznych zakończonych zastosowaniami praktycznymi, jest autorski cykl powiązanych tematycznie oryginalnych artykułów naukowych pt. *Wytwarzanie i charakterystyka nanostrukturalnych form materiałów termoelektrycznych*.

4.1. Spis prac stanowiących cykl artykułów naukowych

Cykl powiązanych tematycznie 8 artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych.

Artykuły opublikowane w czasopismach naukowych, posiadających IF i zarejestrowanych w bazie JCR (wykaz czasopism naukowych wg listy MEN lub wcześniej MNiSW).

A1. R. Zybała, *Preparation and characterization of nanostructured (GeTe)_{1-x}(AgSbTe)_x(AgSbSe)_{1-x} thermoelectric materials*, Synthetic Metals 270 (2020) 116606. doi:10.1016/j.synthmet.2020.116606.

IF – 3.266; PM – 70, **autor korespondencyjny**

Praca jednoautorska.

Publikację przygotowałem w ramach kierowanego przeze mnie projektu SONATA pt. *Wpływ nanostrukturyzacji i domieszkowania na właściwości termoelektryczne nowych materiałów z grupy LAST i TAGS* (UMO 2016/23/D-ST8/02686) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

A2. R. Zybała, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, M.J. Kruszewski, M. Jasiński, M. Rajska, L. Ciupiński, *Characterization of nanostructured bulk cobalt triantimonide doped with tellurium and indium prepared by pulsed plasma in liquid method*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 68 (2020) 125–134. doi:10.24425/bpasts.2020.131835.

IF – 1.662; PM – 100, **autor korespondencyjny**

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji manuskryptu, przeglądzie literaturowym, zaplanowaniu eksperymentów, nadzorowaniu prac eksperymentalnych, udziale w wytworzeniu nanomateriałów termoelektrycznych z wykorzystaniem innowacyjnej metody plazmy impulsowej w cieczy przeprowadzeniu obserwacji z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej (SEM), analizie i interpretacji

uzyskanych wyników, przygotowaniu pierwszej wersji artykułu, opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów, recenzji i pracach edytorskich, przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu.

Opisane powyżej badania wykonałem w ramach kierowanych przeze mnie projektów FUGA pt. *Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy* (UMO 2014/12/S/ST8/00582) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, PBS pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii* (PBS3/A5/49/2015) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz SONATA pt. *Wpływ nanostrukturyzacji i domieszkowania na właściwości termoelektryczne nowych materiałów z grupy LAST i TAGS* (UMO 2016/23/D/ST8/02686) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

A3. B. Buchole, K. Kaszyca, P. Śpiwak, K. Mars, M.J. Kruszewski, Ł. Ciupiński, K. Kowiorski, **R. Zybała**, *Thermoelectric properties of bismuth-doped magnesium silicide obtained by the self-propagating high-temperature synthesis*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 70 (2022). doi:10.24425/bpasts.2022.141007.

IF – 1.515; PM – 100, **autor korespondencyjny**

Mój wkład w powstanie artykułu polegał na opracowaniu koncepcji manuskryptu, nadzorowaniu prac eksperymentalnych, przygotowaniu materiałów termoelektrycznych z wykorzystaniem metody SHS, wykonaniu analiz i opracowaniu uzyskanych wyników, udziale w przygotowaniu manuskryptu, opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów, przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu.

Publikację przygotowałem w ramach realizowanego przeze mnie projektu międzynarodowego pt. *Thermoelectric Transport Properties in Si-based and Ge-based Nanostructured Bulk Materials* (PL- TW/IV/19/2016) finansowanego po stronie polskiej przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz kierowanego przeze mnie projektu SONATA pt. *Wpływ nanostrukturyzacji i domieszkowania na właściwości termoelektryczne nowych materiałów z grupy LAST i TAGS* (UMO 2016/23/D/ST8/02686) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

A4. G. Gąbka, **R. Zybała**, P. Bujak, A. Ostrowski, M. Chmielewski, W. Lisowski, J.W. Sobczak, A. Proń, *Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-Type CuFeS₂ Nanocrystals for Thermoelectric Applications*, European Journal of Inorganic Chemistry (2017) 3150–3153. doi:10.1002/ejic.201700611.

IF – 2.507; PM = 35,

Mój wkład w powstanie publikacji polegał na udziale w opracowaniu koncepcji artykułu, przygotowaniu przeglądu literaturowego dotyczącego materiałów termoelektrycznych, opracowaniu parametrów otrzymywania gęstych polikrystalicznych spieków z nanokryształów CuFeS_2 z wykorzystaniem metody spiekania SPS, przeprowadzeniu pomiarów parametrów termoelektrycznych w funkcji temperatury, wykonaniu analizy mikroskopowej SEM, udziale w przygotowaniu pierwszej wersji tekstu manuskryptu oraz interpretacji uzyskanych wyników badań.

Opisane powyżej badania wykonałem w ramach kierowanego przeze mnie projektu FUGA pt. *Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy* (UMO 2014/12/S/ST8/00582) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

A5. R. Zybała, K. Mars, A. Mikula, J. Bogusławski, G. Soboń, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, L. Ciupiński, K. Pietrzak, *Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications*, Archives of Metallurgy and Materials 62 (2017) 1067–1070. doi:10.1515/amm-2017-0155.

IF = 0.625; PM = 30, **autor korespondencyjny**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji artykułu, przygotowaniu przeglądu literaturowego, zaplanowaniu eksperymentu, syntezie materiałów, przeprowadzeniu obserwacji z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), wykonaniu badań właściwości termoelektrycznych, analizie i opracowaniu uzyskanych wyników, przygotowaniu pierwszej wersji tekstu manuskryptu, interpretacji uzyskanych wyników badań i opracowaniu graficznemu, przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów, a także ostatecznej wersji artykułu. Opisane powyżej badania wykonałem w ramach kierowanych przeze mnie projektów FUGA pt. *Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy* (UMO 2014/12/S/ST8/00582) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki oraz PBS pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii* (PBS3/A5/49/2015) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Publikacja ta powstała w oparciu o wyniki wieloletnich badań przeprowadzonych we współpracy naukowców z wiodących ośrodków naukowo-badawczych.

A6. R. Zybała, M. Schmidt, K. Kaszyca, L. Ciupiński, M.J. Kruszewski, K. Pietrzak, *Method and Apparatus for Determining Operational Parameters of Thermoelectric Modules*, Journal of Electronic Materials 45 (2016) 5223–5231. doi:10.1007/s11664-016-4712-1.

IF = 1.579; PM = 30, **autor korespondencyjny**

Mój wkład w powstanie publikacji polegał na opracowaniu koncepcji artykułu, przygotowaniu przeglądu literaturowego, zaplanowaniu eksperymentu, analizie danych od producentów modułów, udziale w opracowaniu modelu bilansu energetycznego i przygotowaniu aparatury pomiarowej, wykonaniu pomiarów modułów termoelektrycznych, przygotowaniu pierwszej wersji tekstu manuskryptu, interpretacji uzyskanych wyników badań, opracowaniu graficznym, przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów, recenzji i edytowaniu manuskryptu, przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu.

Publikację przygotowałem w ramach kierowanego przeze mnie projektu PBS pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii* (PBS3/A5/49/2015) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

A7. R. Zybala, K. Kaszyca, M. Schmidt, M. Chmielewski, *The Properties of Bi₂Te₃-Cu Joints Obtained by SPS/FAST Method*, Journal of Electronic Materials 48 (2019) 3859–3865. doi:10.1007/s11664-019-07120-x

IF = 1.774; PM = 40, **autor korespondencyjny**

Mój wkład w powstanie artykułu polegał na opracowaniu koncepcji manuskryptu, udziale w przygotowaniu przeglądu literaturowego, zaplanowaniu eksperymentu, syntezie materiałów termoelektrycznych, optymalizacji procesu napylania magnetronowego (PVD) dla warstw dyfuzyjnych, wykonaniu złączy z wykorzystaniem metody FAST/SPS, przeprowadzeniu obserwacji z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), udziale w opracowaniu metodyki badawczej, nadzorowaniu pozostałych prac eksperymentalnych, analizie i opracowaniu uzyskanych wyników, przygotowaniu pierwszej wersji manuskryptu, opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów, recenzji i pracach edytorskich, przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu.

Publikację przygotowałem w ramach kierowanych przeze mnie projektów PBS pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii* (PBS3/A5/49/2015) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz SONATA pt. *Wpływ nanostrukturacji i domieszkowania na właściwości termoelektryczne nowych materiałów z grupy LAST i TAGS* (UMO 2016/23/D/ST8/02686) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

A.8. J. Boguslawski, G. Sobon, **R. Zybala**, J. Sotor, *Dissipative soliton generation in Er-doped fiber laser mode-locked by Sb₂Te₃ topological insulator*, Optics Letter 45 (2015) 2786–2789. doi:10.1364/OL.40.002786.

IF = 3.040; PM = 35,

Mój wkład w powstanie artykułu polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji artykułu, przygotowaniu przeglądu literaturowego dotyczącego zagadnień związanych z inżynierią materiałową, zaplanowaniu eksperymentu, syntezie materiału półprzewodnikowego, wykonaniu targetu, optymalizacji procesu napyłania magnetronowego (PVD) dla warstw z materiału Sb_2Te_3 , przeprowadzeniu obserwacji z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), przeprowadzeniu analizy z wykorzystaniem spektroskopii Ramana, przeprowadzeniu analizy z wykorzystaniem techniki rentgenowskiej (XRD) dla warstw metodą GID, udziale w przygotowaniu pierwszej wersji tekstu manuskryptu, udział w interpretacji uzyskanych wyników badań, przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów z zakresu wytwarzanych warstw i przeprowadzonych badań, udziale w recenzji i edytowaniu manuskryptu, udziale w przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu. Mój wkład w przygotowanie publikacji dotyczył wytwarzania i charakteryzacji materiałów, i został zrealizowany w ramach kierowanego przeze mnie projektu FUGA pt. *Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy* (UMO 2014/12/S/ST8/00582) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Objaśnienia skrótów używanych dla powyższych prac:

A – artykuł opublikowany w czasopiśmie posiadającym Impact Factor (IF), znajdującym się w bazie JCR oraz znajdującym się na liście czasopism punktowanych (PM).

Sumaryczny Impact Factor (IF) czasopism, w których zamieściłem artykuły ujęte w cyklu powiązanych publikacji wynosi **15,968**. Sumaryczna liczba punktów (PM) wg list MEiN (lub wcześniej MNiSW) dla artykułów ujętych w cyklu powiązanych publikacji wynosi **435** (w tym 165 wg punktacji do 2019 r. oraz 270 wg nowej punktacji od 2019 r.).

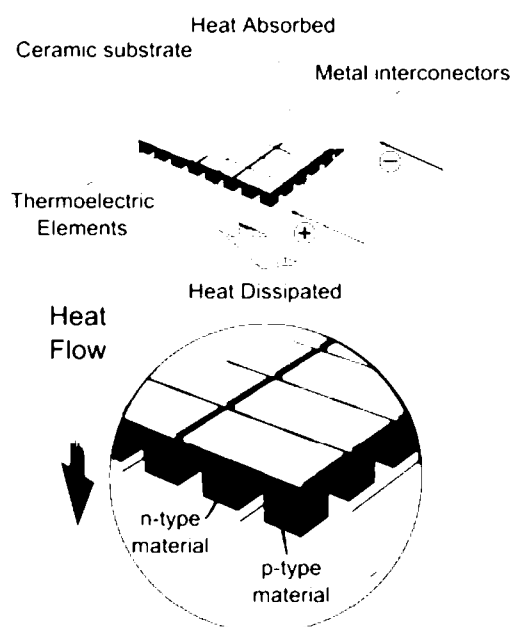
Wartości współczynników Impact Factor (IF) oraz punktację czasopism wg list Ministerstwa Edukacji i Nauki (PM) podałem zgodnie z rokiem ukazania się artykułów. Kopie wymienionych prac stanowiących jednotematyczny zbiór publikacji zamieściłem w Załączniku nr 5. Oświadczenia wszystkich współautorów publikacji potwierdzające ich indywidualny wkład w powstanie dorobku stanowiącego osiągnięcie i wymienionych w punkcie 4.1., znajdują się w Załączniku nr 6.

4.2. Omówienie osiągnięć naukowych oraz uzyskanych celów prac badawczych

Osiągnięcia naukowe stanowiące podstawę dla niniejszego wniosku stanowią połączenie badań podstawowych dotyczących określenia właściwości fizykochemicznych nowych funkcjonalnych nanomateriałów termoelektrycznych z badaniami o charakterze technologicznym, mającymi na celu ich praktyczne zastosowanie. Elementem znamionowym tych badań, w aspekcie nauk technicznych, jest zaproponowanie innowacyjnych technologii wytwarzania materiałów termoelektrycznych, ich sposobu łączenia oraz zbadanie charakterystyki modułów termoelektrycznych.

Zapotrzebowanie na energię ostatnich lat nieustannie się zwiększa, podczas gdy zasoby podstawowych surowców energetycznych (np. ropy, węgla czy gazu ziemnego) szybko maleją. W wyniku nieprzerwanego wzrostu zużycia surowców energetycznych, rośnie również emisja gazów cieplarnianych, a także koszty produkcji energii. Dla zrównoważonego rozwoju niezbędne jest ograniczenie wykorzystywania zasobów paliw kopalnych przy jednoczesnej inwestycji w energię odnawialną. Należy podkreślić, że znaczna część wytwarzanej energii nie jest wykorzystywana w umiejętny sposób. Całkowite zużycie energii pierwotnej (w Polsce) w latach 2008–2018 wzrosło z 98,1 Mtoe do 105,7 Mtoe [1], co daje przyrost na poziomie 0,8%/rok. Wg najnowszych danych, w 2020 roku, w Polsce ogółem zużycie energii pierwotnej nieznacznie zmalało i wynosiło 96,9 Mtoe [2]. W tym samym roku, w Europie, Polska zajmowała 1 miejsce pod względem wydobycia węgla kamiennego, 3 pod względem wydobycia węgla brunatnego i 7 pod względem produkcji energii elektrycznej. Jednocześnie uzależnienie od importu energii w 2020 roku wynosiło 42,8% [2]. Na podstawie wieloletnich opracowań, raportów [3] i danych analitycznych można wywnioskować, że tylko ok. 33% energii zawartej w jej pierwotnych źródłach (np. ropie naftowej, gazie ziemnym i węglu) było w praktyczny sposób wykorzystane w zastosowaniach mieszkalnych, komercyjnych, przemysłowych lub do celów transportowych. Jednak aż 67% tej energii zostało utracone, głównie w postaci ciepła rozpraszanego w atmosferze. Należy podkreślić, że straty w poszczególnych sektorach konsumpcji energii są zróżnicowane. Dla przykładu w sektorze transportowym, tylko 20% - 30% zużywanej energii było bezpośrednio zamienione na pracę mechaniczną, podczas gdy pozostałe 70% - 80% zostało utracone głównie przez gorące gazy wylotowe lub przez ciepło oddane przez chłodnice w pojazdach samochodowych. Ponieważ zapotrzebowanie na energię wciąż wzrasta, odzyskanie przynajmniej części ciepła odpadowego poprzez przekształcenie go w użyteczną energię elektryczną byłoby niezwykle korzystne.

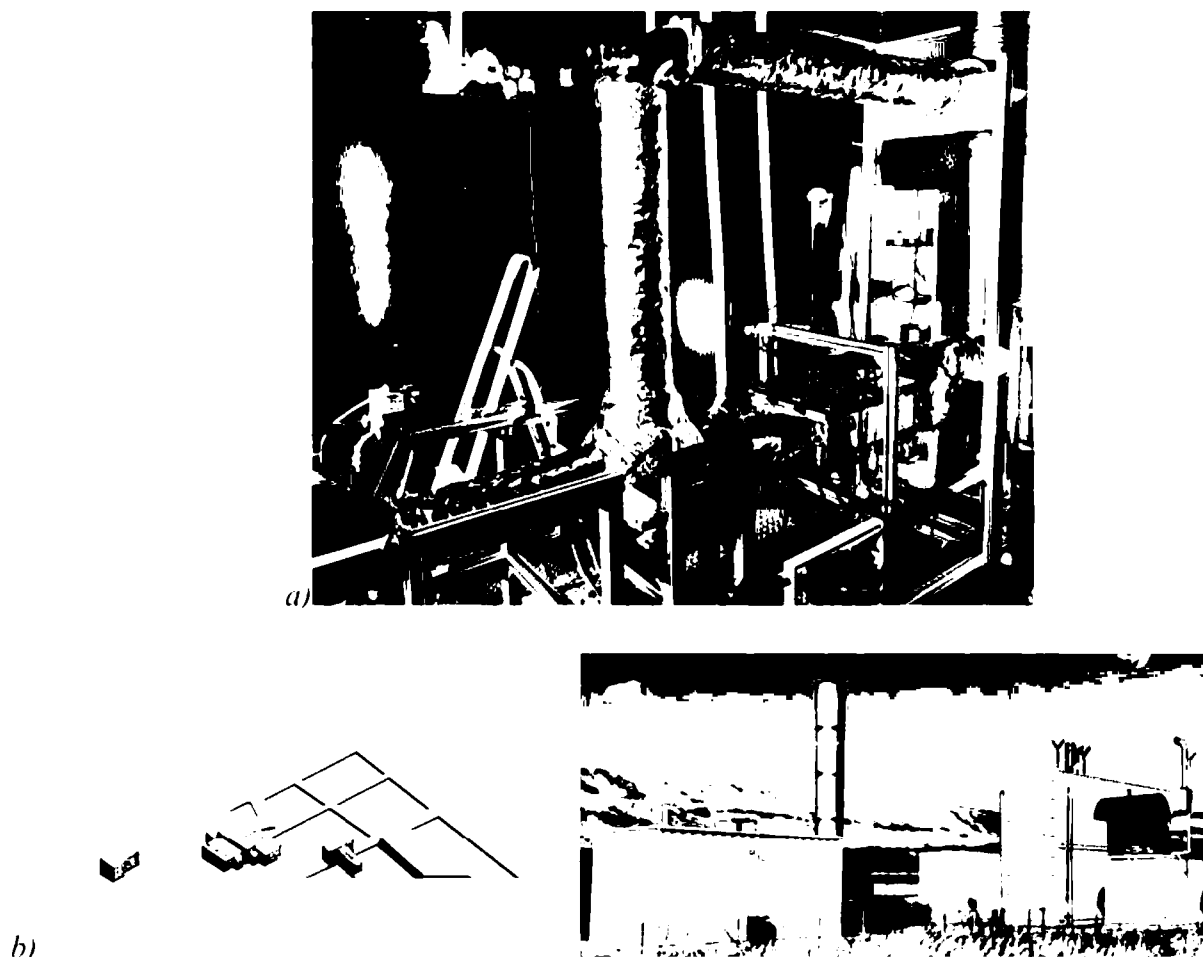
Jedną z możliwości wykorzystania takiej utraconej energii cieplnej jest jej zamiana na energię elektryczną przy zastosowaniu modułów termoelektrycznych (rys. 1). Do wyboru tematyki badawczej, której wyniki prezentowane są w niniejszym wniosku, doprowadziło mnie zainteresowanie zagadnieniami naukowymi dotyczącymi wytwarzania oraz badania właściwości materiałów termoelektrycznych, a także projektowania, konstrukcji i wyznaczenia charakterystyk modułów termoelektrycznych, w taki sposób, aby jeszcze bardziej efektywnie z nich korzystać. Schemat ideowy obrazujący budowę standardowego modułu termoelektrycznego, przeznaczonego do generowania energii elektrycznej przedstawiłem na rysunku 1. Moduł zbudowany jest z dwóch kluczowych półprzewodnikowych elementów typu p i n połączonych szeregowo za pomocą metalicznych elektrod. Cały szereg połączonych elementów zamknięty jest pomiędzy ceramicznymi płytkami, stanowiącymi izolację elektryczną oraz podstawy konstrukcyjne.



Rys. 1. Przykładowy schemat budowy modułu termoelektrycznego [4]

Udaną próbę połączenia nowej technologii (generatora TEG) z istniejącymi nowoczesnymi instalacjami energetycznymi przeprowadziłem w trakcie realizacji projektu badawczego *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii* (2015 – 2018, kierownik projektu: dr inż. Rafał Zybala). Zaprojektowany i wykonany w projekcie TERMOMOD (finansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu PBS3 i firmę NOVAGO Sp. z o.o.) generator termoelektryczny TEG, wykorzystujący ciepło ze spalnego biogazu, bezpośrednio, w modułach termoelektrycznych przetwarzał energię

cieplną na energię elektryczną. Był to generator prototypowy (stanowisko testowe), w którym zainstalowałem komercyjne oraz wytworzone w projekcie innowacyjne moduły termoelektryczne. Generator TEG stał się niezbędnym ogniwem projektu, gdyż umożliwił przetestowanie modułów termoelektrycznych nie tylko w warunkach laboratoryjnych, ale także w rzeczywistych warunkach przemysłowych [5].



Rys. 2. Generator termoelektryczny (a) skonstruowany w Łukasiewicz-IMIF (dawnej ITME) – w czasie testów wydajnościowych prowadzonych w instalacji biogazowej CHP (b) (ang. Combined Heat and Power) firmy NOVAGO w Mławie [5].

Działanie generatorów termoelektrycznych TEG (rys. 2) polega na odebraniu energii cieplnej ze źródła poprzez odpowiednio skonstruowany wymiennik i przeprowadzeniu strumienia ciepła przez optymalnie skonfigurowane materiały termoelektryczne, które zamieniają część energii cieplnej bezpośrednio na energię elektryczną. Generatory termoelektryczne wykazują się wieloma pożądanymi – z punktu widzenia współczesnych technologii – cechami: małą masą, prostotą konstrukcji, bezgłośną pracą, wyjątkową trwałością

i niezawodnością, a także stosunkowo niskimi kosztami wytwarzania. Tego typu urządzenia stosowane są dziś do zasilania np. sond kosmicznych, stacji meteorologicznych czy też w specjalistycznym sprzęcie wojskowym [6].

Cel naukowy

Głównym celem naukowym prowadzonych przeze mnie na przestrzeni ostatnich lat badań było projektowanie nowych materiałów termoelektrycznych, rozwijanie metod ich wytwarzania oraz określenie wpływu procesów nanostrukturyzacji na ich właściwości termoelektrycznych. W mojej pracy wykorzystywałem nanotechnologię i procesy nanostrukturyzacji materii, zawsze mając na celu wytworzenie materiałów mogących znaleźć zastosowanie w modułach termoelektrycznych. Nieoczekiwanym, ale niezwykle interesującym efektem mej pracy naukowej było również zastosowanie opracowanych przeze mnie nowych materiałów w optoelektronice.

Zdefiniowany cel naukowy w pełni zrealizowałem, w szczególności opracowując nowe techniki eksperymentalne. Do pełnej realizacji celu naukowego, wykorzystałem także szereg nowoczesnych technologii wytwarzania i nanostrukturyzacji materiałów termoelektrycznych oraz przeprowadziłem szereg szczegółowych badań ich właściwości fizyko-chemicznych, niezbędnych do ich całościowego scharakteryzowania i w efekcie, pozwalających na uzyskanie kompletnego materiału badawczego. Tak określony plan badawczy wymagał połączenia wielu metod badawczych współczesnej inżynierii materiałowej z elementami chemii, fizyki ciała stałego oraz inżynierii elektrycznej. Prezentowane osiągnięcie habilitacyjne przynależy więc do domeny inżynierii materiałowej, ale ma też po części charakter multidyscyplinarny.

Osiągnięcie założonego celu wymagało autorskiego opracowania pionierskiej metody wytwarzania materiałów termoelektrycznych z użyciem plazmy impulsowej w cieczy PPL (ang. *Pulsed Plasma in Liquid*) [7]. Opracowałem również nowatorskie metody otrzymywania nanoproszków metali i nanomateriałów termoelektrycznych w postaci nanokrystalicznej oraz przebadalem wytworzone z nich materiały, co oprócz osiągnięcia założonego celu praktycznego pozwoliło mi szczegółowo określić wpływ metody wytwarzania na ich właściwości termoelektryczne.

W czasie realizacji prac badawczych, o charakterze technologicznym, wytworzyłem złącza metaliczna elektroda – materiał termoelektryczny, wykorzystując wspomnianą już innowacyjną metodę spiekania wspomaganego przepływem prądu SPS zaadaptowaną do tego celu. Parametry użytkowe opracowanych złącz, określiłem przy pomocy skonstruowanej

przeze mnie aparatury badawczej, tzw. mikrosondy termoelektrycznej, służącej m.in. do określenia rezystancji złącz i powierzchniowej wartości współczynnika Seebecka. Badania te jednoznacznie potwierdziły wysoką jakość wytworzonych złącz. Kolejny kluczowy problem technologiczny podjęty przeze mnie w trakcie prac dotyczył opracowania metody badawczej i wykonania aparatury, służącej do oceny kluczowych parametrów operacyjnych modułów termoelektrycznych.

Material badawczy

W trakcie moich badań, przedstawionych jako osiągnięcie habilitacyjne, wytworzyłem nowe materiały termoelektryczne z użyciem różnych metod (w tym metod stosowanych przy preparatyce i przetwarzaniu nanokrystalicznych form materii). Dla wszystkich wytworzonych materiałów, zarówno niedomieszkowanych jak i domieszkowanych, dokonałem szczegółowej charakterystyki, przede wszystkim ich właściwości termoelektrycznych, ale także struktury krystalicznej, morfologii *etc.*

Moje badania obejmowały materiały termoelektryczne otrzymane z następujących grup związków:

- tellurku antymonu (III) Sb_2Te_3 i tellurku bizmutu (III) Bi_2Te_3
- trójantrymonku kobaltu CoSb_3
- związków z grupy TAGS (AgSbSe_2 , AgSbTe_2 , GeTe oraz ich roztwory stałe)
- trójskładnikowych siarczków miedzi i żelaza o stechiometrii zbliżonej do stechiometrii chalkopiryty (CuFeS_2)
- krzemku magnezu Mg_2Si .

Większość wytworzonych i badanych przeze mnie materiałów termoelektrycznych nie występuje naturalnie w przyrodzie. Są to nieorganiczne związki syntetyczne, powstałe w wyniku rozwoju chemii nieorganicznej i chemii ciała stałego. Rozwój ich badań nastąpił m.in. w wyniku odkrycia ich cennych właściwości fizycznych, w tym termoelektrycznych, ale także w niektórych przypadkach – optycznych. Prace związane z kontrolowaną modyfikacją ich właściwości oraz ich przetwarzaniem w technologicznie użyteczne formy stały się domeną inżynierii materiałowej. W ten nurt wpisują się również moje prace, w których badam wpływ nie tylko składu chemicznego, w tym niezwykle istotnego stopnia domieszkowania w/w związków, ale także parametrów ich przetwarzania na strukturę, morfologię i właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów termoelektrycznych.

Omówienie prac

Omówione przeze mnie w autoreferacie wyniki prac badawczych dotyczą trzech różnych aspektów technologii i inżynierii materiałów termoelektrycznych, oznaczonych skrótowo **B1**, **B2** i **B3**.

B1 ma charakter zarówno badań podstawowych jak i technologicznych i obejmuje określenie wpływu stosowanej metody preparatywnej, wynikającego z niej składu chemicznego oraz warunków przetwarzania badanych związków na właściwości końcowe otrzymanych z nich materiałów termoelektrycznych [**A1**, **A2**, **A3**, **A4**, **A5**, **A8**];

B2 ma charakter technologiczny i dotyczy opracowania odpowiednich procedur oceny modułów termoelektrycznych oraz opracowania metod wytwarzania i szczegółowej oceny złącz: materiał termoelektryczny – elektroda metaliczna [**A6**, **A7**];

B3 dotyczy wykorzystania innych niż termoelektryczne zastosowań opracowanych materiałów, w tym w optoelektronice [**A5**, **A8**].

Działalność naukową w ramach obszaru **B1**, rozwijałem w oparciu o oryginalne, autorskie techniki badawcze, które przyczyniły się do rozwoju takich dyscyplin jak inżynieria materiałowa a także fizyka ciała stałego czy chemia nieorganiczna i chemia ciała stałego. Wg najlepszej mojej wiedzy, w moich pracach badawczych jako pierwszy na świecie zastosowałem nowatorską metodę plazmy impulsowej w cieczy PPL do otrzymania nanoproszków materiałów termoelektrycznych. Hipoteza badawcza zakładała istotną poprawę parametrów termoelektrycznych materiałów nanostrukturalnych otrzymywanych metodą PPL w stosunku do materiałów otrzymywanych klasycznymi technikami metalurgii proszków – szczególnie ze względu na obniżenie składowej sieciowej przewodnictwa cieplnego. Realizacja cyklu badań naukowych nad nowymi metodami wytwarzania i wpływem nanostrukturyzacji na właściwości fizykochemiczne różnych materiałów termoelektrycznych zawarty w artykułach [**A1**, **A2**, **A3**, **A4**, **A5**, **A8**], była możliwa m.in. dzięki przyznanym mi przez Narodowe Centrum Nauki subwencjom badawczym: *Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy*, projekt ten zrealizowałem jako kierownik na Wydziale Inżynierii Materiałowej, Politechniki Warszawskiej w ramach stażu naukowego po uzyskaniu stopnia naukowego doktora (FUGA w latach 2014 – 2017) oraz *Wpływ nanostrukturyzacji i domieszkowania na właściwości termoelektryczne nowych materiałów z grupy LAST i TAGS*, projekt ten zrealizowałem jako kierownik w Uczelnianym

Centrum Badawczym „Materiały Funkcjonalne”, Politechniki Warszawskiej, w ramach konkursu SONATA w latach 2017 – 2021.

W kolejnym zagadnieniu badawczym o bardziej technologicznym charakterze **B2**, skupiłem się m.in. na możliwości oceny jakości materiałów termoelektrycznych i złączy w ich docelowym miejscu zastosowania – tj. module termoelektrycznym, opracowałem metodykę badawczą oraz wykonałem specjalną aparaturę, która pozwalała na zarejestrowanie wszystkich niezbędnych charakterystyk wydajnościowych modułów termoelektrycznych [A6].

Jednocześnie, opracowałem sposób wytwarzania i określenia charakterystyki złączy pomiędzy materiałami termoelektrycznymi a elektrodami metalicznymi. Poza opracowaniem sposobu łączenia materiałów TE z elektrodami, istotnym zadaniem było także dobranie odpowiednich barier dyfuzyjnych oraz metod badawczych, w celu określenia jakości otrzymanych złączy [A7]. Badania te wykonywałem w ramach kierowanego przeze mnie projektu PBS3 pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii*, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w latach 2015 – 2018. Projekt ten realizowany był w konsorcjum trzech podmiotów Łukasiewicz-IMIF (dawniej ITME - lider), Uczelnianym Centrum Badawczym „Materiały Funkcjonalne”, Politechniki Warszawskiej oraz firmy NOVAGO sp. z o.o.

Trzeci nurt badawczy **B3** związany był z wykorzystaniem innych niż termoelektryczne właściwości otrzymanych przeze mnie materiałów. Głównym celem tych badań, było opracowanie i wytworzenie odpowiednich warstw izolatora topologicznego (głównie tellurku antymonu (III) - Sb_2Te_3) na podłożach optycznych, metodą napyłania próżniowego PVD (ang. *Physical Vapour Deposition*). Było to pionierskie w owym czasie zadanie naukowe, które zrealizowałem we współpracy z zespołem prof. Krzysztofa Abramskiego z Politechniki Wrocławskiej w ramach projektu pt. *Izolatory topologiczne jako nowa klasa nasycalnych absorberów dla laserów światłowodowych* (projekt OPUS realizowany w latach 2015 – 2018, finansowany przez NCN). W badaniach tych byłem odpowiedzialny za pełen zakres prac dotyczących inżynierii materiałowej – od preparatyki materiałów termoelektrycznych do wytworzenia warstw materiałów TE metodą PVD na podłożach optycznych i ich niezbędnej charakteryzacji. Badania nad wykorzystaniem cienkich warstw tellurku antymonu (Sb_2Te_3) jako izolatorów topologicznych na podłożach optycznych opisaliśmy w artykułach [A5, A8].

Szczegółowe omówienie przeprowadzonych badań i osiągniętych rezultatów.

Działania naukowe wykonane w ramach **B1** dotyczyły oceny wpływu warunków otrzymywania i w konsekwencji składu chemicznego na właściwości materiałów termoelektrycznych w ich końcowej formie po przetworzeniu, przy czym prace [A5, A8] dotyczyły tellurku bizmutu (III), o postaci polikrystalicznej do zastosowań termoelektrycznych, i w formie cienkich warstw do zastosowań w optoelektronice [B3]. Jednocześnie kolejne prace badawcze [A1, A2, A3, A4] wykonane w ramach działania badawczego **B1** dotyczyły wyłącznie badań kolejnych grup materiałów termoelektrycznych.

W artykule [A1] opisany został proces wytwarzania i charakteryzacji nowo opracowanych nanostrukturalnych materiałów termoelektrycznych z grupy TAGS. W pierwszej kolejności zsyntezowane zostały materiały termoelektryczne o ogólnym wzorze $(\text{GeTe})_{75}(\text{AgSbTe}_2)_x(\text{AgSbSe}_2)_y$. Materiały te wykonałem techniką przetapiania i syntezy w stanie stałym, w ampulach kwarcowych. Przebieg syntezy wykonywałem w oryginalny sposób wieloetapowej reakcji w celu otrzymania jednorodnych materiałów oraz w celu zbadania wpływu warunków syntezy na właściwości transportowe. Wspomniana „wieloetapowość” polegała m.in. na wykonaniu niezależnych syntez tellurku germanu GeTe oraz AgSbTe₂ czy AgSbSe₂, które następnie w odpowiednich proporcjach mieszałem i poddawałem kolejnym etapom syntezy. Taka forma syntezy materiałów docelowych wynikała z nowatorskiego podejścia do zdefiniowanego zagadnienia naukowego. Otrzymane materiały termoelektryczne poddawałem rentgenowskiej analizie fazowej XRD, jednocześnie wyznaczając wielkość parametru sieci dla wybranych materiałów. W wyniku użycia nowatorskiej wieloetapowej metody syntezy nastąpiła zakładana nanostrukturyzacja niektórych faz materiałów, którą potwierdziłem wykonując analizę XRD i jednocześnie nastąpiło pożądane obniżenie przewodności cieplnej wytworzonych materiałów termoelektrycznych. Badania przewodnictwa cieplnego materiałów termoelektrycznych przeprowadziłem impulsową metodą laserową LFA (ang. *Laser Flash Method*) w funkcji temperatury. Jednocześnie doszło do stopniowego wzrostu przewodności elektrycznej, także w przypadku domieszkowanych próbek TAGS co skutkowało zasadniczo wzrostem właściwości termoelektrycznych, czyli kluczowym parametrem ZT . Opisane w artykule badania były wynikiem kolejnego ważnego działania w samodzielnej realizacji moich celów naukowych, gdyż były efektem realizacji projektu naukowego SONATA pt. *Wpływ nanostrukturyzacji i domieszkowania na właściwości termoelektryczne nowych materiałów*

z grupy *LAST* i *TAGS*. Projekt ten zrealizowany został pod moim kierownictwem w Uczelnianym Centrum Badawczym „*Materialy Funkcjonalne*”, Politechniki Warszawskiej w latach 2017 – 2021.

W publikacji [A2] zaprezentowałem charakteryzację nanostrukturalnego objętościowego trójtantymonku kobaltu domieszkowanego tellurem i indem, przygotowanego z użyciem nowatorskiej metody plazmy impulsowej w cieczy PPL. Badania rozpocząłem od wytworzenia CoSb_3 z domieszkami indu lub telluru techniką bezpośredniej syntezy, z udziałem fazy ciekłej w ampulach kwarcowych. Otrzymane prze mnie polikrystaliczne wlewki zostały sproszkowane i zagęszczone metodą SPS w celu uformowania elektrod użytych w procesie PPL. Wielkość krystalitów w przygotowanych nanoproszkach znajdowała się w przedziale od 10 do 30 nm (które łączyły się w większe aglomeraty). Tak wytworzone nanomateriały zostały ponownie skonsolidowane przy użyciu szybkiego spiekania metodą SPS. Do analizy otrzymanych materiałów wykorzystałem m.in. takie metody badawcze jak dyfrakcja rentgenowska (XRD), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa (STEM). Przewodność elektryczną i współczynnik Seebecka mierzyłem jednocześnie, standardową metodą czterosondową w funkcji temperatury. Zastosowana nowatorska metoda preparatyki pozwoliła mi na uzyskanie nanomateriału CoSb_3 o znacznie niższym przewodnictwie cieplnym ($10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ dla czystego CoSb_3 i $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ dla nanostrukturalnej próbki w temperaturze pokojowej). Pomimo osiągnięcia zamierzonego celu naukowego tj. znaczącego obniżenia przewodnictwa cieplnego, nie udało mi się poprawić współczynnika efektywności termoelektrycznej ZT , ze względu na spadek przewodnictwa elektrycznego. Jednak jednym z najbardziej obiecujących i najintensywniej badanych zjawisk, w ciągu ostatnich dwóch dekad, jest zastosowanie technik nanostrukturyzacji materiałów termoelektrycznych w celu poprawy ich kluczowego parametru jakim jest współczynnik ZT .

W pracy [A3] zastosowałem kolejną nowatorską metodę samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS (ang. *Self-propagating High-temperature Synthesis*) do wytworzenia krzemku magnezu domieszkowanego bizmutem. Domieszkowanie jest jednym z najczęściej stosowanych sposobów, w celu znacznej poprawy właściwości termoelektrycznych wielu różnych materiałów. Potwierdzono, że wprowadzając atomy bizmutu w miejsca atomów magnezy w związku Mg_2Si , można znacząco zwiększyć koncentrację nośników i tym samym zintensyfikować efekt rozpraszania fononów, co skutkuje znaczącym zwiększeniem wartości współczynnika ZT . Krzemek magnezu pozyskał uwagę

naukowców ze względu na swoją nietoksyczność, niską gęstość i niewielki koszt wytworzenia. W artykule przedstawiono najnowszą próbę zastosowania ultraszybkiej samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS materiału, a następnie spiekania metodą SPS jako procesu syntezy domieszkowanego Mg_2Si . Materiały z różnym stopniem domieszkowania bizmutem zostały wytworzone, a następnie dokładnie przeanalizowane metodami dyfrakcji rentgenowskiej XRD, skaningowej mikroskopii elektronowej SEM ze zintegrowanym spektrometrem dyspersji energii EDS (ang. *Energy Dispersive Spectrometer*). Do pomiaru gęstości zastosowałem metodę Archimedes’a. Przewodność cieplną zmierzyłem z wykorzystaniem metody LFA a przewodnictwo elektryczne zmierzyłem standardową metodą czterosondową. Współczynnik Seebecka obliczyłem na podstawie zmierzonego napięcia Seebecka w próbce poddanej gradientowi temperatury. Analiza strukturalna wykazała, że faza Mg_2Si jest dominująca, a faza Bi_2Mg_3 znajduje się na granicach ziaren. Domieszkowanie bizmutem skutecznie zwiększyło wartość współczynnika ZT dla każdej koncentracji domieszki. Domieszkowanie bizmutem silnie wpłynęło na wszystkie właściwości termoelektryczne. Odnotowałem znaczny wzrost przewodnictwa elektrycznego i cieplnego. Atomy Bi spowodowały jednak znaczne obniżenie wartości bezwzględnej współczynnika Seebecka w odniesieniu do nie domieszkowanego Mg_2Si , zwłaszcza w niższej temperaturze. Największą wartość parametru ZT temperaturze 770 K uzyskano dla 3% domieszki Bi. Jest to jest godne uwagi osiągnięcie, szczególnie w porównaniu do innych prac, zważając na fakt, że dzięki zastosowaniu metody SHS cały proces wytwarzania był bardzo szybki, bez konieczności stosowania długotrwałego procesu wygrzewania w celu ujednoludnienia i poprawy właściwości końcowych materiału. Publikacja została przygotowana w ramach realizowanej przeze mnie części, dotyczącej krzemku magnezu, w projekcie międzynarodowym pt. *Thermoelectric Transport Properties in Si-based and Ge-based Nanostructured Bulk Materials*, finansowanego po stronie polskiej przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Publikacja [A4] dotyczy preparatyki niestechiometrycznych nanokryształów półprzewodników trójskładnikowych Cu-Fe-S o składzie zbliżonym do chalkopiryty (CuFeS_2), ale wykazujących pewien niedomiar siarki. W zależności od składu, stechiometrii powierzchni i rodzaju ligandów stabilizujących ich formę koloidalną, nanomateriały siarczkowe mogą być półprzewodnikami typu p lub n i w konsekwencji wykazywać dodatnią lub ujemną wartość współczynnika Seebecka. Praca [A4] zawiera szereg elementów nowości naukowej. Pierwszą z nich jest opracowanie nowej metody otrzymywania nanokryształów o stechiometrii zbliżonej do stechiometrii chalkopiryty. W metodzie tej stosując proste, handlowo dostępne prekursor

zarówno obu metali jak i siarki można w sposób odtwarzalny otrzymać nanokryształy o postaci wielościągów i wielkości w zakresie od 5 nm do 15 nm. Po drugie, opracowaliśmy metodę usuwania pierwotnych ligandów organicznych, niezbędnych do stabilizacji formy koloidalnej nanokryształów, poprzez ich wymianę na ligandy nieorganiczne. W wymianie tej zastosowaliśmy po raz pierwszy tetrafluoroboran trietylu. Odczynnika tego stosowanego w chemii organicznej do reakcji alkilowania, użyto tu do zupełnie innego celu. Wymiana ligandów miała kluczowe znaczenia dla późniejszych operacji wytwarzania litych materiałów termoelektrycznych, gdyż pozwoliła na spiekanie nanokryształów pod ciśnieniem, z wykorzystaniem metody SPS, bez ubocznych efektów pirolizy substancji organicznych obniżających jakość spieków. Cechą charakterystyczną procesu spiekania był brak rozrostu kryształitów, gdyż wyznaczone z równania Scherrera wielkości kryształitów w proszku przed spiekaniem i spieczonym materiale były praktycznie takie same. Otrzymałem więc lity materiał o gęstości zbliżonej do gęstości teoretycznej i wielkości kryształitów w zakresie 5 – 15 nm. Innym, ważnym wyróżnikiem tego nowego materiału była ujemna wartość współczynnika Seebecka (wartość 240 $\mu\text{V/K}$, $T=340\text{K}$). Według mojej najlepszej wiedzy, była to w owym czasie pierwsza opublikowana praca badawcza dotycząca materiałów termoelektrycznych typu *n* wytwarzanych z trójskładnikowych nanokryształów Cu-Fe-S. Nieliczne, wcześniej badane chalkopirytowe materiały termoelektryczne, wytworzone z nanokryształów CuFeS_2 (bez usuwania ligandów organicznych), charakteryzowały się dodatnią wartością współczynnika Seebecka (materiały typu *p*) oraz znacznie niższymi wartościami współczynnika efektywności termoelektrycznej ZT [8]. Podsumowując, przedstawione w [A4] badania są nowatorskie w ujęciu technologicznym (nowa metoda preparatyki nanokryształów, nowa procedura wymiany ligandów przy użyciu niestosowanych dotąd odczynników, co w połączeniu ze spiekaniem pozwoliło na otrzymanie litych materiałów termoelektrycznych), wnoszą również wkład do nauk podstawowych (fizyka ciała stałego), pokazując iż możliwe jest otrzymanie nanokrystalicznych materiałów trójskładnikowych Cu-Fe-S typu *n*.

Tellurek antymonu jako samoistny półprzewodnik, charakteryzujący się doskonałymi właściwościami elektrycznymi, jest szeroko stosowany jako niskotemperaturowy materiał termoelektryczny. Jednocześnie, ze względu na nietypowe właściwości (ściśle związane ze strukturą), tellurek antymonu wykazuje nieliniowe właściwości optyczne, w tym absorpcję nasyconą. Dlatego w kolejnej pracy dotyczącej tego materiałów na bazie Sb_2Te_3 [A5] przedstawiłem kompleksowy opis badań dotyczący nanostrukturyzacji, domieszkowania oraz możliwości syntezy Sb_2Te_3 w różnych formach (polikrystalicznej, monokrystalicznej lub cienkiej warstwy). Takie oryginalne podejście pozwoliło mi również na interesujące

zastosowanie Sb_2Te_3 w urządzeniach optycznych (np. modulatorach nieliniowych, w szczególności absorberach nasycających dla ultraszybkich laserów). W publikacji opisałem przebadany polikrystaliczny tellurek antymonu domieszkowany bizmutem odpowiednio do zastosowań termoelektrycznych oraz czysty do zastosowań optoelektrycznych. Przeprowadziłem nowatorskie badania anizotropii Sb_2Te_3 i jej wpływu na właściwości termoelektryczne, w szczególności na kluczowy parametr jakim jest współczynnik efektywności termoelektrycznej ZT (ang. *figure of merit*). Do zastosowań optycznych formowałem i badałem cienkie warstwy materiału naniesionego metodą PVD na niepowlekaną okna z fluorku wapnia (CaF_2) o transmisji od światła widzialnego do $8\text{ }\mu\text{m}$. Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że tellurek antymonu ma również potencjał do zastosowania w nowatorskich nieliniowych urządzeniach optycznych, w szczególności w szerokopasmowych i uniwersalnych absorberach nasycających dla laserów włókowych.

Jednym z najważniejszych działań w samodzielnej realizacji moich celów naukowych, skupiających się na rozwoju dziedziny inżynierii materiałowej, była realizacja projektu naukowego pt. *Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy*. Projekt ten zrealizowany został pod moim kierownictwem na Wydziale Inżynierii Materiałowej, Politechniki Warszawskiej w ramach stażu naukowego po uzyskaniu stopnia naukowego doktora FUGA (NCN) w latach 2014 – 2017, który zakładał (zgodnie z regulaminem) zmianę jednostki na nową - inną niż dotychczasowe miejsce zatrudnienia bądź studiów. Celem naukowym zrealizowanych i po części opisanych badań [A2] było poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów wytworzonych innowacyjną metodą plazmy impulsowej w cieczy PPL (ang. *Pulsed Plasma in Liquid*). Według aktualnej wiedzy autora były to pionierskie badania, w skali światowej, gdzie zaimplementowałem nowatorską metodę wytwarzania nanomateriałów PPL do otrzymania nanoproszków materiałów termoelektrycznych. Hipoteza badawcza zakładała istotną poprawę parametrów termoelektrycznych materiałów nanostrukturalnych otrzymywanych metodą PPL w stosunku do materiałów otrzymywanych klasycznymi technikami metalurgii proszków – szczególnie ze względu na obniżenie składowej sieciowej przewodnictwa cieplnego.

Drugi z kolei wątek badawczy [B2] dotyczy już nie tylko kwestii wytwarzania i charakterystyki pod względem kluczowych właściwości fizyko-chemicznych materiałów termoelektrycznych, lecz posiada charakter bardziej technologiczny i rozwija wątek możliwości aplikacyjny dla materiałów TE.

Docelowym miejscem aplikacji materiałów termoelektrycznych jest wspomniany we wstępie moduł termoelektryczny. W celu możliwości oceny jakości wszystkich złączy i materiałów termoelektrycznych użytych do budowy modułu termoelektrycznego, opracowałem nowatorską metodykę badawczą oraz zbudowałem prototypową aparaturę badawczą [A6]. Aparatura ta pozwoliła wykonać wszystkie niezbędne charakterystyki wydajnościowe modułów termoelektrycznych, przeznaczonych do zastosowań w generatorach termoelektrycznych (TEG).

Idea metody i wykonanej aparatury opiera się na bardzo precyzyjnych pomiarach strumienia ciepła przechodzącego przez moduł termoelektryczny, zarówno po jego gorącej, jak i zimnej stronie. Właściwości elektryczne modułu, w różnych warunkach temperatury i obciążenia, zostały wykorzystane do oszacowania sprawności konwersji energii na podstawie analizy zachowania energii elektrycznej i cieplnej. Wykonałem pełną charakterystykę obciążenia cieplnego i elektrycznego modułów TE, wykorzystując jako obciążenie elektronicznie sterowane źródło prądu. Wykonane pomiary potwierdziły, że skonstruowana aparatura jest bardzo dokładna, stabilna i daje powtarzalne wyniki, dlatego jest wiarygodnym narzędziem do weryfikacji różnego rodzaju modułów TE w przyszłości użytych do budowy i rozwoju generatorów termoelektrycznych.

Wytwarzanie i badanie złączy materiał TE - elektroda oraz opracowanie metodyki i aparatury badawczej służącej do badań wydajnościowych modułów termoelektrycznych wykonywałem w ramach kierowanego przeze mnie projektu PBS3 pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii*, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w latach 2015 - 2018. Projekt ten realizowany był w konsorcjum trzech podmiotów Łukasiewicz IMIF (dawniej ITME - lider), Uczelnianym Centrum Badawczym „Materiały Funkcjonalne”, Politechniki Warszawskiej oraz firmy NOVAGO sp. z o.o.

W publikacji [A7] skupiłem się m.in. na sposobie wytwarzania i charakteryzacji złączy pomiędzy materiałami termoelektrycznymi (Bi_2Te_3) a elektrodami metalicznymi (Cu). Opracowałem innowacyjną technologię łączenia materiałów TE z elektrodami za pomocą stanowiska badawczego do spiekania materiałów metodą SPS. Innym istotnym zrealizowanym przeze mnie zadaniem badawczym było także dobranie odpowiednich barier dyfuzyjnych oraz metod badawczych, w celu określenia jakości otrzymanych złączy. Opracowanie odpowiedniej technologii łączenia jest jednym z najważniejszych wyzwań związanych z produkcją modułów termoelektrycznych i ich części. Wytwarzane złącza muszą charakteryzować się nie tylko dużą wytrzymałością mechaniczną i dobrą adhezją, ale także wysoką przewodnością elektryczną,

wysokim przewodnictwem cieplnym oraz ze względu na warunki pracy, długotrwałą stabilnością chemiczną i temperaturową. W artykule przedstawiono wyniki badań złącza niskotemperaturowego wykonanego techniką lutowania oporowego, z materiałów Bi_2Te_3 /lut/miedź otrzymanego przy użyciu różnych lutów bezołowiowych (na bazie Au, Sn i Sb). Uzyskane wyniki eksperymentalne pozwoliły mi na ocenę jakości wytworzonych złączy pod względem chemicznym (analiza SEM/EDS) oraz pod względem właściwości elektrycznych (liniowa analiza rezystancji i współczynnika Seebecka). Otrzymane złącza, pomimo zastosowania metalicznych barier dyfuzyjnych pomiędzy materiałem termoelektrycznym a lutowiem, posiadały rekordowo niską wartość rezystancji. Otrzymane bardzo pozytywne wyniki przy użyciu nowo opracowanych technologii przyczyniły się do przygotowania, na ich podstawie, zgłoszenia patentowego pt. *Sposób wytwarzania modułów termoelektrycznych w jednoetapowym procesie łączenia elementów przy wykorzystaniu techniki spiekania typu FAST/SPS i urządzenie realizujące ten sposób*, którego jestem pierwszym autorem i głównym twórcą. Zgłoszenie to uzyskało status patentu dnia 08.11.2021 udzielonego przez Urząd Patentowy RP.

Trzeci etap badawczy [B3] dotyczy tellurku bizmutu (III), o postaci polikrystalicznej do zastosowań termoelektrycznych (opisane powyżej [A5]), i w formie cienkich warstw do zastosowań w optoelektronice [A8].

W artykule [A8] opisałem generację dyssypatywnych solitonów w laserze światłowodowym z domieszką Er, modulowanym przez izolator topologiczny tj. tellurek antymonu (Sb_2Te_3) w reżimie bliskim zeru dyspersji. Nowatorskim osiągnięciem było zastosowanie przeze mnie warstw materiału Sb_2Te_3 , które osadziłem na bocznie polerowanym włóknie (w kształcie litery D) przy użyciu techniki napyłania magnetronowego PVD. W tym celu zsyntezowałem materiał, przygotowałem z niego target oraz opracowałem unikatowy system napyłania i montażu włókien światłowodowych, bocznie polerowanych, w aparaturze próżniowej. W ramach tej pracy przeprowadziłem charakteryzację otrzymanych warstw pod względem jednorodności chemicznej (spektroskopia Ramana i analiza XRD) i jakościowej (analiza SEM). Oryginalny sposób nanoszenia warstw materiału termoelektrycznego o wysokiej jakości (czystości) o różnych grubościach (od kilku nm do kilku μm) oraz o różnych szerokościach (od 1 do 5 mm) na elementy optycznie czynne (np. włókna światłowodowe) pozwolił na rozpoczęcie szeregu kolejnych prac badawczych dotyczących zastosowania tellurku antymonu jako materiału wykazującego silny wpływ na właściwości optyczne.

Kolejnych 8 artykułów opisujących zagadnienie z zakresu podjętych prze mnie działań badawczych dotyczących zastosowania Sb_2Te_3 w optoelektronice **B3**, które powstały w wyniku współpracy z zespołem prof. Grzegorza Sobonia i prof. Jarosława Sotora z Politechniki Wrocławskiej, wymieniłem w pkt. 4.3.1 Autoreferatu.

Podsumowanie

Przedstawione przeze mnie oryginalne wyniki prac naukowo – badawczych, w odniesieniu do aktualnego stanu wiedzy oraz techniki, w kontekście *Wytwarzania i charakterystyki nanostrukturalnych form materiałów termoelektrycznych* są wynikiem innowacyjnego podejścia do rozwoju technologii termoelektrycznych, który nie mógłby nastąpić bez rozwiązania problemów związanych zarówno z projektowaniem jak i otrzymywaniem materiałów funkcyjnych o zbadanych właściwościach fizykochemicznych i transportowych.

Istotny wkład w rozwój dyscypliny nauki „Inżynieria Materiałowa” polegał na:

- (1) opracowaniu autorskiej metody wytwarzania nanomateriałów termoelektrycznych przy zastosowaniu plazmy impulsowej w cieczy PPL (ang. *Pulsed Plasma in Liquid*);
- (2) opracowaniu i wykorzystaniu innowacyjnych technik i nanoprocesów, pozwalających na wytworzenie nanokrystalicznych form materiałów półprzewodnikowych (np. samorozwijająca się synteza wysokotemperaturowa SHS);
- (3) zastosowaniu nowatorskich metod badawczych (np. mikrosondy termoelektrycznej do powierzchniowego pomiaru współczynnika Seebecka), jak i wielu standardowych technik pomiarowych przy charakteryzacji właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych i fizykochemicznych wytwarzanych materiałów termoelektrycznych;
- (4) opracowaniu nowatorskiej metody wytwarzania i badań charakterystyki złącz pomiędzy materiałami termoelektrycznymi a elektrodami metalicznymi w celu zbudowania kompletnego modułu termoelektrycznego;
- (5) opracowaniu autorskiej metodyki badawczej, wykonaniu specjalistycznej aparatury oraz przeprowadzeniu szeregu badań dotyczących charakterystyk wydajnościowych, zakupionych i wytworzonych modułów termoelektrycznych, co niezwykle istotne, również w rzeczywistych warunkach eksploatacyjnych;
- (6) zaprojektowaniu oraz zbudowaniu pierwszego w Polsce i jednego z pierwszych na świecie generatorów termoelektrycznych TEG zasilanych biogazem do celów konwersji ciepła odpadowego na energię elektryczną;

- (7) opracowaniu technologii otrzymywania warstw i nanowarstw materiałów termoelektrycznych przeznaczonych do zastosowań w optoelektronice (np. jako izolatory topologiczne).

W czasie przeprowadzania prac naukowych i badawczych oraz realizacji projektów i przygotowywania artykułów miałem przyjemność współpracować z interdyscyplinarnym zespołem naukowców z różnych jednostek badawczych (omówionych i wymienionych w pkt. 5 Autoreferatu). Pośród współautorów publikacji tworzących cykl powiązanych tematycznie publikacji znajdują się studenci i doktoranci z Politechniki Warszawskiej, AGH w Krakowie, RWTH w Akwizgranie oraz Politechniki Wrocławskiej, którzy wzięli aktywny udział w pracach naukowo-badawczych realizowanych w prowadzonych przeze mnie projektach. Realizacja zagadnień naukowych i badawczych pozwoliła mi spełnić także funkcję dydaktyczną, umożliwiając studentom, a szczególnie moim dyplomantom i magistrantom, zdobycie nowej wiedzy na temat różnych technik wytwarzania i charakterystyki materiałów termoelektrycznych, co wpisuje się w zakres tematyczny zagadnień dotyczących dyscypliny Inżynieria Materiałowa.

Literatura

- [1] Departament Przedsiębiorstw GUS, *Efektywność wykorzystania energii w latach 2008-2018*, publikacja z dnia 29.06.2020, www.stat.gov.pl.
- [2] Główny Urząd Statystyczny, *Energia 2022*, publikacja z dnia 21.06.2022, www.stat.gov.pl.
- [3] Lawrence Livermore National Laboratory, *Annual Energy Review 2020*, (2022), <https://publicaffairs.llnl.gov/news/energy/energy.html> (dostęp 31.03.2022)
- [4] K.T. Wojciechowski, J. Merkiś, P. Fuć, J. Tomankiewicz, R. Zybala, J. Leszczynski, P. Lijewski, P. Nieroda, *Prototypical thermoelectric generator for waste heat conversion from combustion engines*, Combust. Engines Engines, 154 (2013) 60-71.
- [5] R. Zybala, *Generator termoelektryczny TEG do konwersji energii cieplnej*, Magazyn Biomasa (2018), <https://magazynbiomasa.pl/generator-termoelektryczny-teg-do-konwersji-energii-cieplnej/> (dostęp 21.04.2023).
- [6] N. Jaziri, A. Boughamoura, J. Müller, B. Mezghani, F. Tounsi, M. Ismail, *A comprehensive review of Thermoelectric Generators: Technologies and common applications*, Energy Reports, 6 (2020) 264–287. Doi:10.1016/j.egyr.2019.12.011.
- [7] Omurzak, J. Jasnakunov, N. Mairykova, A. Abdykerimova, A. Maatkasymova, S. Sulaimankulova, M. Matsuda, M. Nishida, H. Ihara, T. Mashimo, *Synthesis Method of Nanomaterials by Pulsed Plasma in Liquid*, J. Nanosci. Nanotechnol. 7 (2007) 3157–3159. Doi:10.1166/jnn.2007.804.
- [8] D. Liang, R. Ma, S. Jiao, G. Pang, S. Feng, *A facile synthetic approach for copper iron sulfidenanocrystals with enhanced thermoelectric performance*, Nanoscale 4 (2012), 6265–6268, <https://doi.org/10.1039/C2NR31193C>.

4.3. Omówienie merytoryczne pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych z okresu całej kariery naukowej

Swoją działalność naukową rozpocząłem w październiku 2004 r. włączając się w realizację projektu pt. *Otrzymywanie i charakterystyka związków z grupy skutterudytów jako materiałów do generatorów termoelektrycznych* (projekt KBN Nr 4 T08D 030 24), którego kierownikiem na AGH w Krakowie był prof. Krzysztof Wojciechowski. Poniżej przedstawiam wybrane publikacje będące efektem mojej działalności naukowej w latach 2004 – 2023, niewchodzące w skład zbioru prac przedstawionych jako osiągnięcie habilitacyjne tzn. omówionych w pkt. 4.1 i 4.2 Autoreferatu. Praktycznie wszystkie dotyczą otrzymywania i badania właściwości nowych materiałów funkcjonalnych.

4.3.1. Dorobek publikacyjny o zasięgu międzynarodowym (wg bazy SCOPUS)

Po uzyskaniu stopnia doktora

1. Izabela Zglobicka, Anna Dobkowska, Aleksandra Zielińska, Ewa Borucińska, Mirosław J. Kruszewski, Rafał Zybała, Joanna Idaszek, Jakub Jaroszewicz, Krystian Paradowski, Bogusława Adameczyk-Cieślak, Marcin Pisarek, Wojciech Święszkowski, Krzysztof J. Kurzydłowski, *In-depth analysis of the influence of bio-silica filler (Didymosphenia geminata frustules) on the properties of Mg matrix composites*, Journal of Magnesium and Alloys, (2023) <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.08.001>.
2. K. Kowiorski, A. Chlanda, M. Heljak, M. Djas, B. Bucholc, K. Kaszyca, A. Strojny-Nędza, R. Zybała, M. Małek, W. Święszkowski, M. Chmielewski, *Compositing Graphene with Carbon Fibres Enables Improved Dynamical Thermo-Mechanical Behavior of Papers Produced at a Large Scale*, Carbon N. Y. 206 (2023) 26–36. doi:10.2139/ssrn.4257421.
3. Z.V. Parlak, N. Labude-Weber, K. Neuhaus, C. Schmidt, A.D. Morgan, R. Zybała, J. Gonzalez-Julian, S. Neuss, K. Schickle, *Unveiling the main factors triggering the coagulation at the SiC-blood interface*, J. Biomed. Mater. Res. Part A. (2023). doi:10.1002/JBM.A.37533.
4. M. Chmielewski, R. Zybała, A. Strojny-Nędza, A. Piątkowska, A. Dobrowolski, J. Jagiello, R. Diduszko, P. Bazarnik, S. Nosewicz, *Microstructural Evolution of Ni-SiC Composites Manufactured by Spark Plasma Sintering*, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. (2023) 1–17. doi:10.1007/s11661-023-06999-w.
5. K. Nowik, R. Zybała, Z. Oksiuta, *Formation and Microstructural Evolution of Ferritic ODS Steel Powders during Mechanical Alloying*, Mater. 2023, Vol. 16, Page 765. 16 (2023) 765. doi:10.3390/MA16020765.

6. R. Zybała, B. Bucholc, K. Kaszyca, K. Kowiorski, D. Soboń, W. Żórawski, D. Moszczyńska, R. Molak, Z. Pakieła, *Properties of Cold Sprayed Titanium and Titanium Alloy Coatings after Laser Surface Treatment*, Mater. 2022, Vol. 15, Page 9014. 15 (2022) 9014. doi:10.3390/MA15249014.
7. I. Zglobicka, R. Zybała, K. Kaszyca, R. Molak, M. Wiecezorek, K. Recko, B. Fiedoruk, K.J. Kurzydłowski, *Titanium matrix composites reinforced with biogenic filler*, Sci. Reports 2022 121. 12 (2022) 1–10. doi:10.1038/s41598-022-12855-5.
8. M.J. Kruszewski, K. Cymerman, R. Zybała, M. Chmielewski, M. Kowalczyk, J. Zdunek, Ł. Ciupiński, *High homogeneity and ultralow lattice thermal conductivity in Se/Te-doped skutterudites obtained by self-propagating high-temperature synthesis and pulse plasma sintering*, J. Alloys Compd. 909 (2022) 164796. doi:10.1016/j.jallcom.2022.164796.
9. G. Desante, N. Labude, S. Rütten, S. Römer, R. Kaufmann, R. Zybała, J. Jagiello, L. Lipińska, A. Chlanda, R. Telle, S. Neuss, K. Schickle, *Graphene oxide nanofilm to functionalize bioinert high strength ceramics*, Appl. Surf. Sci. 566 (2021) 150670. doi:10.1016/j.apsusc.2021.150670.
10. F. Dąbrowski, Ł. Ciupiński, J. Zdunek, W. Chromiński, M. Kruszewski, R. Zybała, A. Michalski, K.J. Kurzydłowski, *Microstructure and Thermoelectric Properties of Doped FeSi₂ with Addition of B₄C Nanoparticles*, Arch. Metall. Mater. 66 (2021) 1157–1162. doi:10.24425/AMM.2021.136436.
11. G.M. Goldschmidt, M. Krok-Borkowicz, R. Zybała, E. Pamuła, R. Telle, G. Conrads, K. Schickle, *Biomimetic in situ precipitation of calcium phosphate containing silver nanoparticles on zirconia ceramic materials for surface functionalization in terms of antimicrobial and osteoconductive properties*, Dent. Mater. 37 (2021) 10–18. doi:10.1016/j.dental.2020.09.018.
12. M.J. Kruszewski, Ł. Ciupiński, R. Zybała, *Review of rapid fabrication methods of skutterudite materials*, Mater. Today Proc. 44 (2021) 3475–3482. doi:10.1016/j.matpr.2020.05.808.
13. Z. V. Parlak, N. Labude, S. Rütten, C. Preisinger, J. Niessen, A. Aretz, R. Zybała, R. Telle, S. Neuss, K. Schickle, *Toward Innovative Hemocompatible Surfaces: Crystallographic Plane Impact on Platelet Activation*, ACS Biomater. Sci. Eng. (2020) doi:10.1021/aesbiomaterials.0c00609.
14. Z.V. Parlak, S. Wein, R. Zybała, E. Tymicki, K. Kaszyca, S. Rütten, N. Labude, R. Telle, K. Schickle, S. Neuss, *High-strength ceramics as innovative candidates for cardiovascular implants*, J. Biomater. Appl. 34 (2019) 585–596. doi:10.1177/0885328219861602.

15. J. Leszczyński, P. Nieroda, J. Nieroda, R. Zybala, M. Król, A. Łącz, K. Kaszyca, A. Mikula, M. Schmidt, M. Sitarz, A. Koleżyński, *Si-O-C amorphous coatings for high temperature protection of $\text{In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudite for thermoelectric applications*, J. Appl. Phys. 125 (2019) 215113. doi:10.1063/1.5097284.
16. F. Dąbrowski, Ł. Ciupiński, J. Zdunek, J. Kruszewski, R. Zybala, A. Michalski, K. Jan Kurzydłowski, *Microstructure and thermoelectric properties of p and n type doped $\beta\text{-FeSi}_2$ fabricated by mechanical alloying and pulse plasma sintering*, Mater. Today Proc. 8 (2019) 531–539. doi:10.1016/j.matpr.2019.02.050.
17. J. Bogusławski, G. Soboń, R. Zybala, J. Sotor, *Towards an optimum saturable absorber for the multi-gigahertz harmonic mode locking of fiber lasers*, Photonics Res. 7 (2019) 1094. doi:10.1364/prj.7.001094.
18. G.S. Nayak, R. Zybala, R. Kozinski, M. Woluntarski, R. Telle, K. Schickle, *Immobilization of reduced graphene oxide nano-flakes on inert ceramic surfaces using self-assembled monolayer technique*, Mater. Lett. 225 (2018) 109–112. doi:10.1016/j.matlet.2018.05.004.
19. P. Loiko, J. Bogusławski, J.M. Serres, E. Kifle, M. Kowalczyk, X. Mateos, J. Sotor, R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, K. Kaszyca, M. Aguiló, F. Díaz, U. Griebner, V. Petrov, *Sb_2Te_3 thin film for the passive Q-switching of a $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$ laser*, Opt. Mater. Express. 8 (2018) 1723. doi:10.1364/OME.8.001723.
20. R. Zybala, M. Schmidt, P. Kamińska, M.J. Kruszewski, J. Grzonka, K. Pietrzak, Ł. Ciupiński, *Skutterudite (CoSb_3) thermoelectric nanomaterials fabricated by Pulse Plasma in Liquid*, Mater. Today Proc. 5 (2018) 10316–10322. doi:10.1016/J.MATPR.2017.12.279.
21. K. Kaszyca, M. Schmidt, M. Chmielewski, K. Pietrzak, R. Zybala, *Joining of thermoelectric material with metallic electrode using spark plasma Sintering (SPS) technique*, Mater. Today Proc. 5 (2018) 10277–10282. doi:10.1016/j.matpr.2017.12.274.
22. P. Loiko, J. Bogusławski, J.M. Serres, E. Kifle, M. Kowalczyk, X. Mateos Ferre, J. Sotor, R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, M. Aguiló, F. Díaz, U. Griebner, *$\text{Tm}:\text{GdVO}_4$ microchip laser Q-switched by a Sb_2Te_3 topological insulator*, in: W.A. Clarkson, R.K. Shori (Eds.), Solid State Lasers XXVII Technol. Devices, SPIE, 2018: p. 10. doi:10.1117/12.2291132.
23. M. Chmielewski, K. Pietrzak, A. Strojny-Nędza, K. Kaszyca, R. Zybala, P. Bazarnik, M. Lewandowska, S. Nosewicz, *Microstructure and thermal properties of Cu-SiC composite materials depending on the sintering technique*, Sci. Sinter. 49 (2017) 11–22. doi:10.2298/SOS1701011C.

24. M. Chmielewski, K. Pietrzak, M. Teodoreczyk, S. Nosewicz, D. Jarząbek, R. Zybala, P. Bazarnik, M. Lewandowska, A. Strojny-Nędza, *Effect of metallic coating on the properties of copper-silicon carbide composites*, Appl. Surf. Sci. 421 (2017) 159–169. doi:10.1016/j.apsusc.2016.12.130.
25. J. Tarka, J. Boguslawski, R. Zybala, M. Kowalczyk, G. Sobon, J. Sotor, *2 μ m ultrafast fiber laser modelocked by mechanically exfoliated Sb_2Te_3* , Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. 9728 (2016) 972820. doi:10.1117/12.2213496.
26. K. Pietrzak, N. Sobczak, M. Chmielewski, M. Homa, A. Gazda, R. Zybala, A. Strojny-Nędza, *Effects of Carbon Allotropic Forms on Microstructure and Thermal Properties of Cu-C Composites Produced by SPS*, J. Mater. Eng. Perform. 25 (2016) 3077–3083. doi:10.1007/s11665-015-1851-0.
27. M. Rajska, B. Wójtowicz, L. Klita, L. Zych, R. Zybala, *The use of CeO_2 - Co_3O_4 oxides as a catalyst for the reduction of N_2O emission*, E3S Web Conf. 10 (2016) 00130. doi:10.1051/e3sconf/20161000130.
28. M.J. Kruszcwski, R. Zybala, Ciupiński, M. Chmielewski, B. Adameczyk-Cieślak, A. Michalski, M. Rajska, K.J. Kurzydłowski, *Microstructure and Thermoelectric Properties of Bulk Cobalt Antimonide ($CoSb_3$) Skutterudites Obtained by Pulse Plasma Sintering*, J. Electron. Mater. 45 (2016) 1369–1376. doi:10.1007/s11664-015-4037-5.
29. M. Kowalczyk, J. Boguslawski, D. Stachowiak, J. Tarka, R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, G.J. Sobon, J.Z. Sotor, K.M. Abramski, *All-normal dispersion Yb-doped fiber laser mode-locked by Sb_2Te_3 topological insulator*, Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. 9893 (2016) 98930T. doi:10.1117/12.2225893.
30. J. Boguslawski, G. Sobon, K. Tarnowski, R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, K.M. Abramski, J. Sotor, *All-polarization-maintaining-fiber laser Q-switched by evanescent field interaction with Sb_2Te_3 saturable absorber*, Opt. Eng. 55 (2016) 081316. doi:10.1117/1.OE.55.8.081316.
31. M. Rajska, P. Długosz, R. Zybala, *Effect of Support Structure in Au/Al_2O_3 - TiO_2 Catalysts in Low-Temperature CO Oxidation*, E3S Web Conf. 10 (2016) 00131. doi:10.1051/e3sconf/20161000131.
32. M. Kowalczyk, J. Boguslawski, R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, G. Soboń, J. Sotor, *Sb_2Te_3 -deposited D-shaped fiber as a saturable absorber for mode-locked Yb-doped fiber lasers*, Opt. Mater. Express. 6 (2016) 2273. doi:10.1364/OME.6.002273.

33. J. Boguslawski, G. Soboń, R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, K.M. Abramski, J. Sotor, *Investigation on pulse shaping in fiber laser hybrid mode-locked by Sb_2Te_3 saturable absorber*, Opt. Express. 23 (2015) 29014. doi:10.1364/OE.23.029014.
34. M. Fijalkowski, A. Karczemska, J.M. Lysko, R. Zybala, M. Kozanecki, P. Filipeczak, V. Ralchenko, M. Walock, A. Stanishevsky, S. Mitura, *Nanostructured diamond device for biomedical applications*, J. Nanosci. Nanotechnol. 15 (2015) 1006–1013. doi:10.1166/jnn.2015.9743.
35. J. Boguslawski, J. Sotor, G. Sobon, R. Zybala, M. Kowalczyk, J. Tarka, D. Sliwinska, K.M. Abramski, *Sub-200 fs dissipative soliton Er-doped fiber laser mode-locked by Sb_2Te_3 topological insulator*, in: Opt. InfoBase Conf. Pap., 2015: p. 105111. doi:CFP5-978-1-4673-7475-0.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

1. R. Zybala, K.T. Wojciechowski, *Anisotropy analysis of thermoelectric properties of $Bi_2Te_{2.9}Se_{0.1}$ prepared by SPS method*, AIP Conf. Proc. 1449 (2012) 393–396. doi:10.1063/1.4731579.
2. K.T. Wojciechowski, R. Zybala, J. Leszczynski, P. Nieroda, M. Schmidt, J. Merkisz, P. Lijewski, P. Fuć, *Analysis of possibilities of waste heat recovery in off-road vehicles*, AIP Conf. Proc. 1449 (2012) 501–504. doi:10.1063/1.4731603.
3. K.T. Wojciechowski, R. Zybala, J. Leszczynski, P. Nieroda, M. Schmidt, R. Gajerski, E. Aleksandrova, *Performance characterization of high-efficiency segmented $Bi_2Te_3/CoSb_3$ unicouples for thermoelectric generators*, AIP Conf. Proc. 1449 (2012) 467–470. doi:10.1063/1.4731597.
4. P. Nieroda, R. Zybala, K.T. Wojciechowski, *Development of the method for the preparation of Mg_2Si by SPS technique*, AIP Conf. Proc. 1449 (2012) 199–202. doi:10.1063/1.4731531.
5. K.T. Wojciechowski, R. Zybala, R. Mania, *High temperature $CoSb_3$ -Cu junctions*, Microelectron. Reliab. 51 (2011) 1198–1202. doi:10.1016/j.microrel.2011.03.033.
6. K.T. Wojciechowski, M. Schmidt, R. Zybala, J. Merkisz, P. Fuć, P. Lijewski, *Comparison of waste heat recovery from the exhaust of a spark ignition and a diesel engine*, J. Electron. Mater. 39 (2010) 2034–2038. doi:10.1007/s11664-009-1010-1.
7. K. Wojciechowski, M. Koza, R. Zybala, J. Tobola, M. Schmidt, A. Olech, *Influence of Doping on Structural and Thermoelectric Properties of $AgSbSe_2$* , J. Electron. Mater. 9 (2010) 2053–2058. doi:10.1007/s11664-009-1008-8.

8. M. Schmidt, R. Zybala, K.T. Wojciechowski, *Structural and thermoelectric properties of AgSbSe₂-AgSbTe₂ system*, in: 11th Int. Conf. Exhib. Eur. Ceram. Soc. (2009) 281–286.
9. R. Zybala, K. Wojciechowski, M. Schmidt, R. Mania, *Junctions and diffusion barriers for high temperature thermoelectric modules*, in: 11th Int. Conf. Exhib. Eur. Ceram. Soc. (2009) 341–344.
10. K. Wojciechowski, J. Tobola, M. Schmidt, R. Zybala, *Crystal structure, electronic and transport properties of AgSbSe₂ and AgSbTe₂*, J. Phys. Chem. Solids. 69 (2008) 2748–2755. doi:10.1016/j.jpcs.2008.06.148.

4.3.2. Udział w krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych

Wygłoszone referaty

Po uzyskaniu stopnia doktora

1. R. Zybala, B. Bucholec, K. Kaszyca, K. Kowiorski, A. Strojny-Nędza, D. Soboń, M. Chmielewski, R. Molak, W. Żórawski, Z. Pakieła, *Residual stress measurement and properties investigation of cold sprayed titanium and titanium alloy coatings after laser surface treatment*, 4th International Conference on Materials: Advanced and Emerging Materials, 2022, Barcelona, Hiszpania
2. R. Zybala, *Nowoczesne materiały i technologie termoelektryczne*, Forum Inteligentnego Rozwoju, 2021, Toruń, Polska (**wykład na zaproszenie**)
3. R. Zybala, K. Kaszyca, M. Schmidt, M. Kruszewski, Ł. Ciupiński, *Preparation and characterization of nanostructured (GeTe)_{1-x}(AgSbTe₂)_x(AgSbSe₂)_y thermoelectric materials*, 62 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego PTChem, 2019, Warszawa, Polska (**wykład na zaproszenie**)
4. R. Zybala, K. Kaszyca, M. Kruszewski, K. Mars, Ł. Ciupiński, M. Chmielewski, P. Śpiewak, *Optimization of doped Mg₂Si thermoelectric properties obtained by SHS method*, 38th International and 4th Asian Conference on Thermoelectrics, 2019 Gyeongju, Korea
5. R. Zybala, K. Kaszyca, M. Schmidt, R. Zieliński, M. Kruszewski, W. Piesik, K. Pietrzak, Ł. Ciupiński, *Prototypical thermoelectric generator TEG for waste heat conversion from biogas-fired burner*, 38th International and 4th Asian Conference on Thermoelectrics, 2019, Gyeongju, Korea

6. R. Zybala, K. Kaszyca, M. Schmidt, R. Zieliński, K. Rudzki, M. Kruszewski, W. Piesik, K. Pietrzak, Ł. Ciupiński, *Prototypical thermoelectric generator TEG for waste heat conversion from biogas-fired burner*, 37th International and 16th European Conference on Thermoelectrics, 2018, Caen, Francja
7. R. Zybala, M. Chmielewski, K. Kaszyca, R. Zieliński, A. Strojny-Nędza, M. Schmidt, M. Kruszewski, K. Pietrzak, *Wytwarzanie materiałów zaawansowanych techniką SPS*, I Ogólnopolskie Seminarium Spark Plasma Sintering, 2018, Poznań, Polska
8. R. Zybala, K. Kaszyca, M. Schmidt, A. Strojny-Nędza, K. Pietrzak, Ł. Ciupiński, *Measurements for Thermoelectric Modules under Constants Heat Flux*, 15th European Conference on Thermoelectrics, 2017, Padwa, Włochy
9. R. Zybala, M. Schmidt, M. Chmielewski, A. Strojny-Nędza, K. Kaszyca, K. Pietrzak, Ł. Ciupiński, *Przewodnictwo cieplne nanomateriału CoSb_3 otrzymanego metodą plazmy impulsowej w cieczy (PPL)*, II Seminarium analizy termicznej, 2016, Zakopane, Polska

Przed uzyskaniem stopnia doktora

1. R. Zybala, K. Wojciechowski, *Development of high-efficiency segmented $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CoSb}_3$ thermocouples*, Polish-Japanese Seminar, 2012, Kraków, Polska
2. R. Zybala, K. Wojciechowski, *Anisotropy analysis of thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ prepared by SPS method*, The 9th European Conference on Thermoelectrics, 2011, Thessaloniki, Grecja
3. K. Wojciechowski, R. Zybala, M. Schmidt, *Apparatus for characterization of thermoelectric modules for power generation*, The 28th International Conference on Thermoelectrics and The 7th European Conference on Thermoelectrics, 2009, Freiburg, Niemcy

Prezentacje posterowe

Po uzyskaniu stopnia doktora

1. R. Zybala, B. Bucholec, K. Kowiorski, G. Kuderski, A. Strojny-Nędza, M. Chmielewski, K. Krzyżak, A. Majcher, K. Kaszyca, *Development of thermoelectric generator for low-temperature waste heat recovery*, The 19th European Conference on Thermoelectrics, ECT 2023, Praga, Czechy
2. R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Kruszewski, K. Pietrzak, Ł. Ciupiński, *Syntheses of Te-doped and In-doped CoSb_3 Thermoelectric Nanoparticles fabricated by Pulse*

Plasma in Liquid, 9th International Conference on Materials for Advanced Technologies ICMAT 2017, Singapur

3. R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Kruszewski, K. Pietrzak, L. Ciupiński, *Skutterudite (CoSb₃) thermoelectric nanomaterials fabricated by pulse plasma in liquid*, 14th European Conference on Thermoelectrics, 2016, Lizbona, Portugalia
4. R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, J. Bogusławski, G. Soboń, J. Sotor, M. Schmidt, M. Chmielewski, L. Ciupiński, K. Pietrzak, *Synthesis and characterization of antimony telluride for thermoelectric and optoelectronic applications*, International Symposium on Novel and Nano Materials, 2016, Budapeszt, Węgry
5. R. Zybala, M. Rajska, K. Kaszyca, M. J. Kruszewski, L. Ciupinski, *Fabrication of CoSb₃ Skutterudite Thermoelectric Nanomaterials by Pulse Plasma in Liquid*, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics, 2015, Drezno, Niemcy

Przed uzyskaniem stopnia doktora

1. R. Zybala, K. T. Wojciechowski, *Analiza anizotropii właściwości termoelektrycznych polikrystalicznego Bi₂Te_{2.9}Se_{0.1} otrzymanego metodą SPS*, VIII Konferencja Polskiego Towarzystwa Ceramicznego, 2011, Zakopane, Polska
2. R. Zybala, R. Mania, K. T. Wojciechowski, *Fabrication and characterization of high temperature junctions between CoSb₃ and the copper electrode*, X Conference "Electronic Technology" ELTE 2010 connected with 34th International Microelectronics and Packaging IMAPS-CPMT, 2010, Wrocław, Polska
3. R. Zybala, K. Wojciechowski, M. Schmidt, R. Mania, *Junctions and anti-diffusion barriers for high temperature thermoelectric module*, 11th International conference and exhibition of the European Ceramic Society ECERS 2009, Kraków, Polska
4. R. Zybala, W. Kucza, R. Gajerski, E. Godlewska, R. Mania, K. Wojciechowski, *Charakterystyka właściwości cieplnych warstw ochronnych metodą 3-omega*, XI Ogólnopolskie Seminarium Techniki Jonowe połączone z Zimową Szkołą Nanoinżynierii Powierzchni, 2009, Szklarska Poręba, Polska
5. R. Zybala, K. Wojciechowski, R. Mania, *Warstwy dyfuzyjne w złączach CoSb₃/Cu otrzymane techniką rozpylania magnetronowego*, Konferencja i zjazd Polskiego Towarzystwa Ceramicznego, 2010, Zakopane, Polska
6. R. Zybala, K. Wojciechowski, R. Mania, J. Morgiel, *Characterisation of DLC layers prepared by the reactive magnetron sputtering method*, 4th International conference on

Vacuum and Plasma Surface Engineering, jointly with The international workshop on Science and applications of nanoscale diamond materials VaPSE, 2009, Liberec-Hejnice, Czechy

7. R. Zybała, K. Zawadzka, K. Wojciechowski, *Otrzymywanie i badanie właściwości fizykochemicznych tellurku ołowiu PbTe oraz selenku ołowiu PbSe domieszkowanych kobaltom*, XI Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem 2008, Sulejów, Polska
8. K. Wojciechowski, R. Zybała, R. Mania, K. Mars, *The 3-omega method for thermal conductivity measurements of thermoelectric materials*, 5th European Conference on Thermoelectrics, 2007, Odessa, Ukraina
9. K. Wojciechowski, E. Godlewska, R. Mania, K. Mars, R. Zybała, *3-omega method for thermal conductivity measurements*, IX Conference Electronic Technology, 2007, Kraków, Polska
10. K. Wojciechowski, R. Zybała, R. Mania, K. Mars, *Zastosowanie metody Ω do pomiarów przewodnictwa cieplnego*, X Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego PTChem 2007, Tylmanowa, Polska

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

Profil wykonywanych przez mnie prac naukowych i badawczych praktycznie w całym przebiegu mojej kariery naukowej posiada charakter interdysecyplinarny. Potwierdzeniem tej istotnej aktywności naukowej realizowanej w więcej niż jednej instytucji naukowej jest zbiór wspólnych publikacji oraz wspólnie realizowanych projektów naukowo-badawczych, w tym międzynarodowych.

5.1. Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki.

Okres zatrudnienia	Nazwa uczelni lub instytucji
od 2013	Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki, Warszawa, Polska

Pracę z Łukasiewicz – Instytutem Mikroelektroniki i Fotoniki (Łukasiewicz-IMIF, dawniej Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ITME) rozpocząłem w kwietniu 2013 r. niedługo po ukończeniu studiów doktoranckich na AGH w Krakowie. W pierwszym roku współpracy, realizowanej wówczas w Zakładzie Kompozytów Ceramiczno-Metalowych i Złączy (pod kierownictwem prof. Katarzyny Pietrzak), wykonałem projekt i zbudowałem prototypowe urządzenie badawcze w ramach prac badawczo-rozwojowych pt. *Zaprojektowanie*

i zbudowanie stanowiska do iskrowego spiekania proszków techniką SPS. Od kwietnia 2015 r. do sierpnia 2018 r. byłem kierownikiem projektu pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii*, finansowanego w ramach Programu Badań Stosowanych 3 przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Projekt ten realizowany był w konsorcjum trzech podmiotów Łukasiewicz-IMIF (lider), Politechnika Warszawska Uczelniane Centrum Badawcze *Materiały Funkcjonalne* oraz firmy NOVAGO Sp. z o.o. Głównym celem projektu było skonstruowanie innowacyjnego modułu termoelektrycznego do konwersji energii oraz zaprojektowanie, skonstruowanie i uruchomienie prototypowego generatora termoelektrycznego TEG przeznaczonego do rzeczywistych testów wytworzonych modułów TE w warunkach przemysłowych (w firmie NOVAGO). Efektem tej ponad dziesięcioletniej współpracy są m.in. liczne publikacje naukowe w wysoko punktowanych czasopismach naukowych (punkty 4.1 i 4.3.1 Autoreferatu), realizowane projekty naukowe i badawczo-rozwojowe (punkt 7.5 Autoreferatu) oraz prezentowane na międzynarodowych konferencjach referaty (punkt 4.3.2 Autoreferatu). Obecnie w Instytucie pełnię funkcję lidera Grupy Badawczej *Materiały dla Energetyki*, która liczy 17 osób.

5.2. RWTH Aachen University, Niemcy

Okres współpracy	Nazwa uczelni lub instytucji
od 2016	RWTH Aachen University, Institute of Mineral Engineering (Akwizgran, Niemcy)

Swoją współpracę z Institute of Mineral Engineering, Uniwersytetem RWTH w Akwizgranie rozpocząłem w maju 2016 r., z zespołem dr hab. inż. Karoliny Schickle. W sierpniu 2016 r. na RWTH w Akwizgranie, odbyłem szkolenie z zakresu „Technologii Produkcji Generatywnej”. Nasza współpraca dotyczy w szczególności zagadnień z zakresu inżynierii materiałów ceramicznych do zastosowań medycznych, różnych form węgla (w tym grafenu) do zastosowań medycznych oraz materiałów termoelektrycznych do konwersji energii. W tym czasie miałem okazję współpracować w ramach kilku projektów pod kierownictwem dr hab. inż. Schickle, m.in. tj. *Antimikrobiell, osteoinduktiv, hämokompatibel - Anwendungsorientierte Gestaltung von hochleistungskeramischen Oberflächen durch Immobilisierung von Graphenoxid-Nanoflocken*, Contract No. OPSF456, 08.2018-07.2019, finansowanego przez agencję DFG, oraz *Excelent Initiative* finansowanego przez Excellence Initiative of the German federal and state governments. W okresie od 12.2018 do 02. 2019 odbyłem w RWTH staż naukowy, którego celem było rozszerzenie zakresu współpracy w dziedzinie materiałów termoelektrycznych do konwersji energii. W czasie współpracy

wielokrotnie odwiedzałem Instytut Ceramiki i Szkła w Akwizgranie, gdzie również miałem przyjemność wygłaszać referaty zaproszone dla pracowników czy studentów RWTH. Jednocześnie mawiałem wielokrotnie przyjemność przyjmować z wizytą dr hab. inż. Schiekle wraz z jej współpracownikami i studentami w Warszawie. Efektami tej wieloletniej współpracy są m.in. liczne publikacje naukowe w wysoko punktowanych czasopismach naukowych (punkt 4.3.1 Autoreferatu), realizowane wspólnie projekty naukowo-badawcze oraz prezentowane na międzynarodowych konferencjach referaty. Uzyskane wspólnie wyniki badań istotnie wpłynęły na mój rozwój naukowy, a także były podstawą do przygotowania wniosku projektowego w ramach Polsko-Niemieckiej inicjatywy finansowej i konkursu BEETHOVEN Narodowego Centrum Nauki oraz German Research Foundation. Kontynuowanie współpracy z zespołem, z Institute of Mineral Engineering, RWTH Uniwersytecie w Akwizgranie dotyczy podejmowania nowych tematów naukowo-badawczych z zakresu projektowania, wytwarzania i charakterystyki innowacyjnych materiałów inżynierskich i funkcjonalnych.

5.3. Współpraca naukowo-badawcza w ramach partnerstw, konsorcjów lub sieci

Poza wspomnianymi wcześniej trzema jednostkami (PW, Łukasiewicz-IMIF oraz RWTH) podejmowana przeze mnie współpraca naukowo-badawcza dotycząca wielu dyscyplin naukowych (inżynieria materiałowa, inżynieria chemiczna, inżynieria mechaniczna, nauki chemiczne i fizyczne) wynika z wysokiej interdyscyplinarności podejmowanych projektów. Realizowane projekty oraz prace naukowo-badawcze zaowocowały wieloma publikacjami naukowymi, a także projektami naukowymi i badawczo-rozwojowymi, z przedstawicielami następujących uczelni i jednostek naukowo-badawczych w ramach partnerstw, konsorcjów lub sieci (innych niż wyżej wymienione):

- 1) Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie (stała współpraca od 2004 r.);
- 2) Politechnika Wrocławska (stała współpraca od 2014 r.);
- 3) Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN (stała współpraca od 2016 r.);
- 4) National Central University – Taiwan;
- 5) Politechnika Białostocka;
- 6) Slovak Academy of Sciences;
- 7) Technical University of Liberec;
- 8) Politechnika Lubelska;
- 9) Politechnika Świętokrzyska;

- 10) Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN;
- 11) Sieć Badawcza Łukasiewicz – Poznański Instytut Technologiczny;
- 12) Sieć Badawcza Łukasiewicz – Krakowski Instytut Technologiczny;
- 13) Sieć Badawcza Łukasiewicz – Warszawski Instytut Technologiczny;
- 14) Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji w Radomiu;
- 15) Sieć Badawcza Łukasiewicz – Górnośląski Instytut Technologiczny;
- 16) Narodowe Centrum Badań Jądrowych.

Krajowe i zagraniczne staże po uzyskaniu stopnia doktora

10.2014-06.2017	Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej odbyłem krajowy staż po uzyskaniu stopnia naukowego doktora (POSTDOC), w ramach którego kierowałem projektem naukowym pt. <i>Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy</i> finansowanym w ramach konkursu FUGA (NCN) (UMO-2014/12/S/ST8/00582).
06-27.03.2015	Warszawski Uniwersytet Medyczny , ukończyłem szkolenie z zakresu współpracy naukowców z przedsiębiorcami <i>Idea 2 Business</i> realizowanego w ramach projektu <i>BASTION From Basic to Translational Research in Oncology</i> .
12.2018-02.2019	RWTH Aachen University, Institute of Mineral Engineering (Akwizgran, Niemcy) gdzie odbyłem zagraniczny staż naukowy, w ramach realizowanego projektu SONATA (NCN), którego celem było rozszerzenie zakresu współpracy w dziedzinie materiałów termoelektrycznych do konwersji energii oraz przygotowanie wstępnych badań do projektu naukowego dotyczącego wykorzystania monokryształów SiC i grafenu płatkowego do zastosowań biomedycznych.
10.2021-09.2023	Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej krajowy staż finansowany w ramach Projektu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” w którym byłem głównym wykonawcą projektu pt. <i>Zbadanie wpływu warunków otrzymywania na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne materiałów konstrukcyjnych na bazie tytanu, wytwarzanych nowoczesnymi technikami przyrostowymi: natryskiwania cieplnego zimnym gazem (Cold Spray) i selektywnego przetapiania laserowego (Selective Laser Melting)</i> .

Krajowe i zagraniczne staże przed uzyskaniem stopnia doktora

07-08.2006	Wyższa Szkoła Oficerska Sił Powietrznych w Dęblinie, gdzie ukończyłem Kurs Szkolenia Rezerw.
09.2006	Huta Szkła „PILKINGTON POLSKA Sp. Z.o.o” w Sandomierzu, gdzie odbyłem staż technologiczny.
04.2008 04.2010	Akademia Górniczo-Hutniczej im St. Staszica w Krakowie, wraz z instytucjami partnerskimi, uczestniczyłem w V i VI Szkole Analizy Termicznej.

Krajowe i zagraniczne pobyty naukowe (wizyty studyjne) po uzyskaniu stopnia doktora

08-12.08.2016	RWTH Aachen University, Institute of Mineral Engineering (Akwizgran, Niemcy) szkolenie z zakresu <i>Technologii Produkcji Generatywnej</i> prowadzone przez dr hab. inż. Karolinę Schickle. W czasie szkolenia poruszone zostały zagadnienia dotyczące możliwości zastosowania używanych w Instytucie technik do wytwarzania próbek z proszków materiałów termoelektrycznych.
12-17.11.2018	National Central University, Institute of Materials Science and Engineering (Taoyuan, Tajwan) wizyta studyjna w ramach dwustronnego projektu polsko-tajwańskiego <i>Thermoelectric Transport Properties in Si-based and Ge-based Nanostructured Bulk Materials</i> (NCBiR, PL-TW/IV/19/2016). Celem wizyty było podsumowanie wspólnie realizowanych prac B+R wymiana wiedzy i doświadczenia.
2015-2023	AGH w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki wieloletnia współpraca naukowa połączona z kilkunastoma wizytami studyjnymi (od 1 do 4 dni), w trakcie których wykonywałem badania nad materiałami termoelektrycznymi m.in. z dr. inż. Krzysztofem Marsem. W czasie tych wizyt studyjnych wykonywałem takie prace naukowo-badawcze jak optymalizacja procesu napyłania magnetronowego PVD dla warstw materiałów TE czy wytwarzanie materiałów TE z wykorzystaniem samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS w aparaturze RHP (ang. <i>Rapid Hot Pressing</i>).

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

6.1. Osiągnięcia dydaktyczne

W mojej działalności naukowo-badawczej ważną rolę odgrywają także obowiązki dydaktyczne działalność organizacyjna oraz popularyzacja nauki. Poniżej przedstawiam wybrane aktywności związane z tą działalnością.

Po uzyskaniu stopnia doktora

Od 2014 roku prowadzę w Instytucie Łukasiewicz-IMIF coroczne wykłady dla studentów kierunku inżynieria materiałowa z Wydziału Inżynierii Materiałowej PW oraz kierunku fizyka z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. W ramach tych wykładów prezentuję podstawy teoretyczne dotyczące zjawisk fizycznych występujących w materiałach termoelektrycznych oraz przedstawiam najnowsze wyniki badań realizowanych w moim zespole dotyczących materiałów i modułów termoelektrycznych.

Dwukrotnie miałem przyjemność poprowadzić wykłady gościnne dla studentów kierunku inżynieria materiałowa z Uniwersytetu RWTH w Akwizgranie (01.2019 i 01.2023), na których prezentowałem historię dotyczącą odkrywania efektów termoelektrycznych, podstawy teoretyczne dotyczące zjawisk fizycznych występujących w materiałach termoelektrycznych oraz przedstawiłem najnowsze wyniki realizowanych badań nad materiałami TE.

Od 09.2019 r. jestem promotorem pomocniczym mgr. inż. Kamila Kaszycy, który realizuje doktorat wdrożeniowy pt. *Innowacyjne materiały półprzewodnikowe dla przemysłu elektroenergetycznego*, w Szkole Doktorskiej AGH w Krakowie. Obecnie jako student IV roku przedłożył do recenzji pracę doktorską. Jednocześnie jako pracownik Łukasiewicz-IMIF, mgr. Kaszyca w okresie od 09.2018 do 09.2022 realizował pod moją opieką naukową projekt naukowy pt. *Wpływ domieszkowania atomami pierwiastków o wysokiej masie atomowej na właściwości fizyko-chemiczne materiałów półprzewodnikowych*, finansowany w ramach konkursu PRELUDIUM (NCN, UMO-2017/27/N/ST8/01797).

Od 09.2022 r. jestem opiekunem z ramienia pracodawcy Łukasiewicz-IMIF nad doktoratem wdrożeniowym mgr. inż. Bartosza Bucholca, który realizuje doktorat wdrożeniowy pt. *Nanostrukturyzowane kompozyty hybrydowe o podstawie ferrytycznej dla przemysłu energetycznego*, w Szkole Doktorskiej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN. Wcześniej (od 06.2021 do 07.2022) jako student studiów magisterskich na Wydziale Inżynierii Materiałowej PW, mgr Bucholc realizował pod moją opieką merytoryczną (funkcja formalna – konsultant) pracę magisterską pt. *Nierównowagowa synteza materiałów termoelektrycznych z grupy LAST z dodatkiem nanocząstek ZrO_2* , w której badania były finansowane w ramach z mojego projektu naukowego pt. *Wpływ nanostrukturyzacji i domieszkowania na właściwości termoelektryczne nowych materiałów z grupy LAST i TAGS* (SONATA, NCN).

W okresie od 02.2015 do 08.2016 byłem opiekunem merytorycznym (funkcja formalna konsultant) studentki studiów magisterskich na Wydziale Inżynierii Materiałowej PW mgr inż. Pauliny Kamińskiej, która zrealizowała pracę magisterską pt. *Wytwarzanie i charakterystyka nanokrystalicznych materiałów termoelektrycznych metodą plazmy impulsowej w cieczy*, w której badania były finansowane w ramach z mojego projektu naukowego pt. *Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy* (FUGA, NCN).

Od 2015 roku opiekowałem się corocznie dwoma - trzema, studentami m.in. z Wydziałów Chemii i Fizyki UW oraz z Wydziałów Inżynierii Materiałowej, a także Chemicznego i Fizyki PW, którzy odbywali w Łukasiewicz – Instytucie Mikroelektroniki i Fotoniki praktyki studenckie lub staże w przemyśle.

W ramach kierowanego przeze mnie projektu pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii* (PBS3, NCBiR) powstało szereg prac dyplomowych, w których badania były częściowo finansowane z projektu, ponieważ promotorzy i studenci podejmowali bezpośrednio tematykę związaną z realizowanym we współpracy ze mną projektem.

- Dr inż. Franciszek Dąbrowski *Wpływ domieszek i dodatku nanocząstek B₄C na właściwości termoelektryczne dwukrzemku żelaza*, Politechnika Warszawska, 2018, doktor nauk technicznych.
- Mgr inż. Agnieszka Gutowska *Poprawa właściwości termoelektrycznych skutterudytów Ce₃Fe₄₋₅Co₅Sb₁₂ poprzez zwiększenie zawartości kobaltu*, AGH w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, 2017, Magister.
- Inż. Justyna Mazur *Wpływ utleniania na mikrostrukturę materiałów termoelektrycznych dla generacji energii elektrycznej*, AGH w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, 2017, Inżynier.
- Inż. Justyna Burchel, *Degradacja materiałów dla wysokotemperaturowych segmentowych generatorów termoelektrycznych*, AGH w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, 2017, Inżynier.
- Inż. Mateusz Sarzęga, *Wpływ obróbki cieplnej na właściwości warstw tellurku antymonu*, AGH w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, 2017, Inżynier.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

W trakcie studiów doktoranckich na AGH w Krakowie, brałem czynny udział w prowadzeniu zajęć dydaktycznych m.in. przedmiotu *Thermoelectric materials and devices* – wykładanego w j. angielskim dla studentów studiów międzynarodowych, laboratoriach z *Chemii ogólnej*, zajęciach *Mikrotechnologii materiałowych*, *Chemii budowlanej* oraz *Seminarium Magisterskim* w pełnym wymaganym wymiarze godzin. Podczas przygotowywania zajęć z moim udziałem, powstały trzy niepublikowane skrypty dla studentów studiów stacjonarnych Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie. W ramach działalności dydaktycznej sprawowałem także opiekę nad dwoma studentami (Andrzejem Mikułą i Mikołajem Mitką) w ramach działalności koła naukowego *Nucleus*. W latach 2007 – 2012 wielokrotnie reprezentowałem Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie na różnych *Festiwalach Nauki* organizowanych w Krakowie oraz na spotkaniach z młodzieżą z Uniwersytetu w Fachhochschule Münster (Niemcy) w ramach wymiany międzywydziałowej.

6.2. Działalność organizacyjna

Poniżej przedstawiam wybrane aktywności związane z prowadzoną prze mnie działalnością organizacyjną.

Po uzyskaniu stopnia doktora

- W 2023 r. uczestnictwo w Komitecie organizacyjnym międzynarodowej konferencji *IInd Conference on FAST/SPS From Research to Industry*, Warsaw, Poland
- Od 2023 r. redaktor specjalnego wydania *Functional Materials Sintered by FAST/SPS From Research to Industry* dla czasopisma z listy JCR Materials
- Od 2022 r. członek Polskiego Towarzystwa Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej (PTMTS)
- W 2022 r. promocja Grupy Badawczej *Materiały Funkcjonalne* oraz Instytutu Łukasiewicz-IMIF na *Innowatorium Łukasiewicza*, 2022, Poznań, Polska
- Od 2021 r. członek komisji rekrutacyjnej pracowników pionu badawczego w Instytucie Łukasiewicz-IMIF
- W 2021 r. uczestnictwo w Komitecie organizacyjnym międzynarodowej konferencji *Ist Conference on FAST/SPS From Research to Industry*, Poznan, Poland

- członkiem stowarzyszenia z zakresu zarządzania projektami *IPMA International Project Management Association*
- W 2019 r. uczestnictwo w Komitecie organizacyjnym *II Ogólnopolskiego Seminarium Spark Plasma Sintering*, Warszawa, Polska
- W latach 2017 – 2019 członek zespołu ekspertów z zakresu inżynierii materiałowej dla *Warszawskiego Akceleratora dla Startupów Technologicznych WAW.ac*
- Od 2008 r. członek *Polskiego Towarzystwa Próżniowego PTP*
- Od 2007 r. członek stowarzyszeń międzynarodowych zrzeszających osoby zajmujące się termoelektrycznością *ICT International Thermoelectric Society* oraz *ECT European Thermoelectric Society*.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

- W latach 2004 – 2012 członek *koła naukowego Nucleus* Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie
- W latach 2007 – 2012 członek *Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego*.

6.3. Działania popularyzujące i upowszechniające wyniki badań naukowych

W ramach podjętych prze mnie działań mających na celu popularyzację i upowszechnianie wyników badań naukowych, zrealizowałem szereg wystąpień i wywiadów dla różnych magazynów popularnonaukowych portali internetowych zajmujących się tematyką innowacyjnych technologii czy działów marketingu i promocji jednostek, z którymi mam przyjemność współpracować. Za całokształt prac związanych z podejmowanymi działaniami naukowymi oraz popularyzującymi zostałem wyróżniony odznaczeniem *Zasłużony dla Inteligentnego Rozwoju 2021* przyznawanym przez kapitułę Centrum Inteligentnego Rozwoju. Poniżej przedstawiam wybrane aktywności związane z podjętymi działaniami w tym zakresie.

- Wywiad dla działu marketingu Instytutu Łukasiewicz-IMIF pt. *O ciekawym sposobie zamiany energii cieplnej na elektryczną i hodowli pysznych krewetek białych* (publikacja 17.03.2023)
- Wykład promujący wyniki projektu COTEG oraz działalności realizowanej na Politechnice Warszawskiej i w Instytucie Łukasiewicz-IMIF pt. *Nowoczesne materiały i technologie termoelektryczne* zaprezentowany na *Forum Inteligentnego Rozwoju 2021*, Toruń, (prezentacja i publikacja 28.09.2021)

- Wykład zaproszony promujący wyniki badań oraz działalności naukowej realizowanej na Politechnice Warszawskiej i w Instytucie Łukasiewicz-IMIF pt. *Nowoczesne materiały i technologie termoelektryczne* zaprezentowany na *Seminarium Akademickiego Centrum Materiałów i Nanotechnologii*, Kraków, (prezentacja 21.03.2019)
- Wywiad i nagranie wideo dla portalu Innowacje Newseria pt. *Polscy naukowcy pracują nad generatorem wytwarzającym energię elektryczną z marnowanego ciepła*, (publikacja 26.01.2018)
- Wykład promujący wyniki projektu TERMOMOD pt. *Generator termoelektryczny TEG do konwersji energii cieplnej*, zrealizowany dla magazynu BIOMASA (publikacja 21.12.2018).

7. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

7.1. Przebieg kariery naukowej

Jestem absolwentem Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Studia magisterskie na tym Wydziale rozpocząłem w 2003 roku. Już od drugiego roku studiów aktywnie włączyłem się w pracę naukowo-badawczą zespołu Wydziałowego Laboratorium Badań Termoelektrycznych (poprzednio Laboratorium Fizykochemii Półprzewodników) przy Katedrze Chemii Nieorganicznej WiMiC w ramach działalności studenckiego koła naukowego *Nucleus*. Zainspirowany przez swojego opiekuna naukowego prof. Krzysztofa Wojciechowskiego zainteresowałem się m.in. właściwościami, syntezą oraz metodami badań materiałów termoelektrycznych, a także projektowaniem i konstrukcją nowoczesnych aparatur pomiarowych.

W ramach pierwszych prac badawczych prowadzonych w zespole, zajmowałem się otrzymywaniem, z wykorzystaniem metody Bridgmana, materiałów termoelektrycznych z grupy selenków, tellurków i antymonków metali przejściowych oraz charakteryzacją ich właściwości strukturalnych i fizykochemicznych. W trakcie prowadzonych badań miałem okazję zapoznać się z szeregiem metod badań z zakresu analizy termicznej (DTA, TGA, DSC, LFA, DIL) analizy strukturalnej i mikrostrukturalnej (XRD, SEM, EDS) oraz z zakresu własności elektrycznych (pomiaru przewodnictwa elektrycznego metodą 4-sondową i Van der Pauwa oraz wyznaczanie współczynnika Seebecka). Za referat pt. *Otrzymywanie monokryształów półprzewodników Bi_2Te_3 i Sb_2Te_3 metodą Bridgmana*, prezentujący wyniki moich prac, zdobyłem w 2006 r. I nagrodę na XLIV Sesji Studenckich Kół Naukowych Pionu

Hutniczego WIMiC AGH. Wyniki tych prac badawczych zostały opublikowane jako pierwsze w mojej karierze w Zeszytach Studenckiego Towarzystwa Naukowego AGH.

Moja praca magisterska dotyczyła skonstruowania i uruchomienia unikatowej aparatury do pomiarów przewodnictwa cieplnego metodą *3-omega*. Metoda ta przeznaczona jest w szczególności do charakteryzowania właściwości cieplnych warstw a także litych materiałów metalicznych o wysokim przewodnictwie cieplnym oraz ceramicznych materiałów izolacyjnych. Wyniki tych prac prezentowałem na czterech konferencjach oraz opublikowałem łącznie w sześciu artykułach o zasięgu międzynarodowym i krajowym. W 2005 r. zostałem laureatem II miejsca XLIII Sesji Studenckich Kół Naukowych Pionu Hutniczego WIMiC AGH za referat pt. *Przystosowanie metody 3-omega do pomiarów przewodnictwa cieplnego grubych warstw i materiałów litych*. W lipcu 2008 roku obroniłem z wyróżnieniem pracę magisterską pt. *Konstrukcja stanowiska pomiarowego oraz badania przewodnictwa cieplnego materiałów metodą 3-omega*, pod opieką prof. dr hab. inż. Krzysztofa Wojciechowskiego.

W październiku 2008 rozpocząłem stacjonarne studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH z zakresu teorii, technologii procesów wytwarzania i charakteryzacji modułów termoelektrycznych pod opieką naukową prof. Andrzeja Maleckiego. Prace badawcze wykonywałem natomiast pod opieką prof. dr. hab. inż. Krzysztofa Wojciechowskiego. W okresie studiów doktoranckich moje główne zainteresowania koncentrowały się wokół zagadnień związanych z zaprojektowaniem i wykonaniem wydajnego modułu termoelektrycznego przeznaczonego do konwersji energii odnawialnej. Podjęte badania prowadzone były w ramach dwóch projektów, pierwszego finansowanego z Norweskiego Mechanizmu Finansowego oraz projektu promotorskiego, w których uczestniczyłem jako główny wykonawca.

W swojej pracy doktorskiej pierwsze zadanie, którego realizacji się podjąłem, dotyczyło konstrukcji i uruchomienia unikatowej na skalę światową aparatury do charakteryzacji modułów przeznaczonych do generatorów termoelektrycznych. Wyniki swoich badań prezentowałem na międzynarodowej konferencji *The 28th International Conference on Thermoelectrics* w 2009 r. we Freiburgu z referatem pt. *Apparatus for characterization of thermoelectric modules for power generation*. W tym samym roku opracowałem, wraz ze współautorami, swoje pierwsze zgłoszenie patentowe pt. *Urządzenie do wyznaczania charakterystyk modułu termoelektrycznego*, które obecnie posiada status patentu.

W celu przeprowadzenia badań jednorodności rozkładu współczynnika Seebecka α oraz rezystancji właściwej ρ zarówno segmentów, poszczególnych złącz jak i całych elementów termoelektrycznych opracowałem i wykonałem prototypową Skaningową Mikrosondę

Termoelektryczną STM do punktowej charakterystyki właściwości termoelektrycznych materiałów i złącz. Przy wytwarzaniu ochronnych barier dyfuzyjnych na materiałach termoelektrycznych metodą PVD, współpracowałem nad nową konstrukcją wyrzutni magnetronowej, objętej kolejnym patentem. Wytworzony w trakcie realizacji pracy doktorskiej wysokotemperaturowy segmentowy moduł termoelektryczny, który posiadał dwukrotnie wyższą sprawność w porównaniu do modułów produkowanych komercyjnie uważam za jedno z moich największych dotychczasowych osiągnięć badawczych. Co więcej, przeprowadzone pomiary wykazały, że gęstość mocy wykonanego modułu segmentowego była nawet pięciokrotnie wyższa, w stosunku do najlepszych komercyjnie dostępnych modułów jednosegmentowych. Dla porównania tak wysoka sprawność i gęstość mocy modułów termoelektrycznych, została osiągnięta tylko w nielicznych światowych laboratoriach (NASA, Caltech, JPL), a moduły te znalazły zastosowanie w specjalistycznych misjach kosmicznych (np. zasilanie łazika Curiosity).

Za swoją aktywność naukową w latach 2010–2012 zostałem wyróżnionym stypendystą w ramach projektu DOCTUS – Małopolskiego funduszu stypendialnego dla doktorantów w Małopolsce. Przez całe studia doktoranckie byłem także beneficjentem stypendium Rektora dla najlepszych doktorantów AGH – w tym dwa ostatnie lata zajmowałem pierwsze miejsce na liście rankingowej.

Swoje badania naukowe związane z pracą dokorską zakończyłem zgodnie z harmonogramem czteroletnich studiów i przygotowałem rozprawę pt. *Wysokotemperaturowy segmentowy moduł termoelektryczny*, której promotorem był prof. dr hab. inż. Krzysztof Wojciechowski a recenzentami prof. dr hab. Bogdan Wendler i prof. dr hab. inż. Stanisław Błażewicz. Pracę dokorską obroniłem 11.03.2013 z wyróżnieniem nadanym przez Radę Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie w dniu 22.03.2013. W 2014 roku moja praca doktorska została także wyróżniona w prestiżowym Konkursie o Nagrodę ABB za najlepszą pracę dyplomową.

Po uzyskaniu stopnia doktora przenieśliśmy się z rodziną do Warszawy, gdzie rozpocząłem współpracę z kierowanym wówczas przez prof. Katarzynę Pietrzak *Zakładem Kompozytów Ceramiczno-Metalowych i Złączy* Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie (obecnie Łukasiewicz-IMIF), gdzie rozpocząłem nowy rozdział pracy naukowej związany z opracowywaniem nowych technologii wytwarzania, charakteryzacji i łączenia nowoczesnych materiałów zaawansowanych.

W październiku 2014 r. zostałem pracownikiem Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, gdzie kierowałem projektem naukowym pt. *Poznanie mechanizmu*

powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy realizując staż doktorski finansowany w ramach konkursu FUGA przez Narodowe Centrum Nauki (w 2014 przyznano tylko szesnaście takich projektów w Polsce z dziedziny nauk technicznych). Projekt ten został zakończony i pozytywnie rozliczony w 2017 r. a uzyskane w nim wyniki badań zostały opublikowane łącznie w 15 publikacjach w renomowanych czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym w tym 11 z listy JCR oraz 6 abstraktach.

W marcu 2015 r. rozpocząłem kierowanie projektem badawczo-rozwojowym pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii* realizowanym przez konsorcjum trzech podmiotów Łukasiewicz-IMIF (lider), Uczelnianym Centrum Badawczym „Materiały Funkcjonalne”, Politechniki Warszawskiej oraz firmy NOVAGO sp. z o.o. Projekt ten był realizowany w ramach Programu Badań Stosowanych III i finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Projekt został zakończony i pozytywnie rozliczony w 2018 r. a wykonany w ramach jego założeń, pierwszy w Polsce prototypowy, zasilany biogazem, generator termoelektryczny TEG oraz przeprowadzone na nim badania modułów termoelektrycznych w warunkach przemysłowych, uważam za ogromny sukces i spełnienie naukowych wyzwań projektu.

Podczas swojej pracy naukowej kierowałem 4 projektami (m.in. FUGA, PBS oraz SONATA) oraz brałem udział jako główny wykonawca łącznie w 30 projektach naukowych i badawczo-rozwojowych finansowanych m.in. ze środków NCN, NCBiR, MEiN, MJWPU, Dotacji Celowej Sieci Badawczej Łukasiewicz oraz funduszy Norweskich i europejskich. Lista realizowanych przeze mnie projektów jest przedstawiona w pkt. 7.5 Autoreferatu.

Mając na uwadze potrzebę podnoszenia swoich kwalifikacji, szczególnie w zakresie zarządzania w latach 2016 – 2023 odbyłem cykl certyfikowanych szkoleń z zakresu współpracy z przemysłem i zarządzania projektami. We wrześniu br. brałem udział w I Kongresie Energetyki Jądrowej organizowanym przez IGEOS Nuclear oraz AGH w Krakowie. W maju 2023 r. uczestniczyłem w 11 Międzynarodowej Szkole Energetyki Jądrowej organizowaną przez Ministerstwo Klimatu i Środowiska, Narodowe Centrum Badań Jądrowych oraz Politechnikę Warszawską. W grudniu 2022 r. ukończyłem Program Zarządzania Talentami NEED FOR TEAM TO CREATE WITH PASSION organizowany na rzecz podmiotów tworzących Sieć Badawczą Łukasiewicz przez Queen Hedvig Academy. W czerwcu 2019 r. ukończyłem szkolenie IPMA – *Certyfikowany Project Manager* i zdałem egzamin uzyskując certyfikat IPMA-D wydawany przez International Project Management Association. Od tego czasu jestem też czynnym członkiem stowarzyszenia IPMA. W marcu 2015 roku ukończyłem szkolenie na Warszawskim Uniwersytecie Medycznym z zakresu współpracy naukowców

z przedsiębiorcami *Idea 2 Business* realizowanego w ramach projektu *BASTION From Basic to Translational Research in Oncology*.

Wyniki moich prac badawczych, były przeze mnie osobiście prezentowane na 27 konferencjach krajowych i międzynarodowych odbywających się w Polsce, Niemczech, Francji, Singapurze, Korei Południowej, Węgrzech, Grecji, Włoszech, Hiszpanii, Portugalii, Czechach i Ukrainie. W 2017 roku otrzymałem nagrodę za najlepszy poster przyznaną na międzynarodowym kongresie ICMAT2017 MRS w Singapurze. W 2022 roku otrzymałem wraz ze współautorami nagrodę za najlepszą prezentację przyznaną na międzynarodowej konferencji materiałowej ISNNM2022 w Korei. Wyniki swoich prac badawczych zaprezentowałem w ramach licznych konferencji (12 referatów i 15 prezentacji posterowych). Kompletne zestawienie wygłoszonych prze mnie referatów oraz prezentacji posterowych przedstawiłem w pkt. 4.3.2 Autoreferatu.

Wieloletnie doświadczenie z zakresu technologii wytwarzania i różnych metod analizy właściwości fizyko-chemicznych i elektrycznych materiałów funkcjonalnych było również podstawą do rozpoczęcia własnych działalności gospodarczych jak i nawiązania współpracy z wieloma przedsiębiorstwami. Firmy tworzące innowacyjne rozwiązania technologiczne, w których utworzeniu brałem udział oraz zestawienie firm, z którymi współpracowałem lub współpracuję zaprezentowałem w pkt. 7.8 Autoreferatu.

W czasie mojej działalności naukowej brałem czynny udział w procesie dydaktycznym realizowanym na AGH w Krakowie, Politechnice Warszawskiej oraz w Łukasiewicz-IMiF, prowadząc zajęcia w formie laboratoriów, zajęć projektowych oraz wykładów zaproszonych dla studentów studiów stacjonarnych drugiego i trzeciego stopnia w tym także dla studentów zagranicznych. Dotychczas byłem konsultantem (opiekunem) 2 prac magisterskich. Obecnie jestem promotorem pomocniczym i opiekunem z ramienia przemysłu w 2 doktoratach wdrożeniowych.

Od 2016 roku w ramach swojej działalności naukowej przygotowałam 15 recenzji publikacji w czasopiśmie wyszczególnionych w pkt. 7.7 Autoreferatu.

Ponadto od 2008 roku jestem członkiem *Polskiego Towarzystwa Próżniowego*, od 2022 r. jestem członkiem *Polskiego Towarzystwa Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej*. Od 2007 roku jestem członkiem stowarzyszeń międzynarodowych zrzeszających osoby zajmujące się termoelektrycznością *ICT International Thermoelectric Society* oraz *ECT European Thermoelectric Society*.

W czasie realizacji moich prac naukowych zostałem autorem i współautorem 53 publikacji naukowych o zasięgu międzynarodowym (16 przed i 37 po uzyskaniu stopnia

naukowego doktora), w tym 37, w czasopismach indeksowanych na liście JCR. Publikacje zostały przedstawione w pkt. 4.1, 4.3.1 i 7.7 Autoreferatu oraz zestawionych raz jeszcze w załączniku nr 4 pt. *Wykaz osiągnięć naukowych albo artystycznych, stanowiących znaczny wkład w rozwój dyscypliny inżynieria materiałowa.*

7.2. Wskaźniki bibliometryczne

Poniżej przedstawiam tabelaryczne/iłościovie zestawienie (Tabela 1) odnoszące się do mojego dorobku naukowego na dzień 31.10.2023.

Tabela1. Ilościowe zestawienie dorobku naukowego i technicznego na dzień 31.10.2023

<i>Rodzaj wskaźnika</i>	<i>Liczba</i>		
	<i>Przed doktoratem</i>	<i>Po doktoracie</i>	<i>Razem</i>
Publikacje w czasopismach wyszczególnionych w bazie JCR (część A listy MEiN)	4	33	37
Liczba publikacji punktowanych (listy A, B i C MEiN)	16	37	53
Inne artykuły, pokonferencyjne i w czasopismach nie wyszczególnionych w bazie JCR ani na listach MEiN	6	7	13
Publikacje w pracach zbiorowych i monografiach	1	0	1
Patenty	0	4	4
Zgłoszenia patentowe	3	1	4
Wygłoszone referaty	3	9	12
Prezentacje posterowe	10	4	14
Sumaryczny IF	5,328	122,246	127,574
Punkty wg list MEiN	211	2594	2805
Cytowania wg bazy Web of Science (bez autocytowań)	752 (647)		
Cytowania wg bazy Scopus (bez autocytowań)	814 (705)		
Cytowania wg bazy Google Scholar (bez autocytowań)	1098 (954)		
Indeks Hirscha (WoS / Scopus / Google Scholar)	17 / 17 / 20		

7.3. Nagrody i wyróżnienia za realizowane prace naukowo badawcze

Po uzyskaniu stopnia doktora

1. Nagroda za najlepszą prezentację przyznana na międzynarodowej konferencji *The 17th International Symposium on Novel and Nano Materials ISNNM2022* w Korei (11.2022)
2. Laureat odznaczenia *Zasłużony dla Inteligentnego Rozwoju* przyznanego przez kapitułę Centrum Inteligentnego Rozwoju (09.2021)
3. Laureat *Polskiej Nagrody Inteligentnego Rozwoju 2020* w kategorii Naukowiec Przyszłości, przyznanej przez kapitułę Centrum Inteligentnego Rozwoju (11.2020)
4. Nagroda za najlepszy poster przyznana na międzynarodowym kongresie *9th International Conference on Materials for Advanced Technologies ICMAT2017 – MRS* w Singapurze (06.2017)
5. Nagroda za najlepszą pracę doktorską, przyznana w prestiżowym Konkursie o Nagrodę ABB (05.2014)

Przed uzyskaniem stopnia doktora

1. Stypendium w ramach projektu *DOCTUS – Małopolskiego funduszu stypendialnego dla doktorantów w Małopolsce*, w latach 2010 – 2012
2. Projakościowe stypendium Rektora dla najlepszych doktorantów AGH w Krakowie w roku akademickim 2011/2012
3. Stypendium naukowe dla najlepszych doktorantów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie w roku akademickim 2011/2012
4. Stypendium doktoranckie Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie w roku akademickim 2011/2012
5. Projakościowe stypendium Rektora dla najlepszych doktorantów AGH w Krakowie w roku akademickim 2010/2011
6. Stypendium naukowe dla najlepszych doktorantów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie w roku akademickim 2010/2011
7. Stypendium doktoranckie Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie w roku akademickim 2010/2011
8. Stypendium naukowe dla najlepszych doktorantów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie w roku akademickim 2009/2010
9. Stypendium doktoranckie Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie w roku akademickim 2009/2010

10. Stypendium naukowe dla najlepszych doktorantów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie w roku akademickim 2008/2009
11. Stypendium naukowe dla najlepszych studentów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie w roku akademickim 2007/2008
12. Laureat I miejsca za referat *Otrzymywanie monokryształów półprzewodników Bi_2Te_3 i Sb_2Te_3 metodą Bridgmana* – nagroda otrzymana na sesji studenckich kół naukowych pionu hutniczego AGH w Krakowie (05.2007)
13. Laureat II miejsca za referat *Przystosowanie metody "3 omega" do pomiarów przewodnictwa cieplnego grubych warstw i materiałów litych* – nagroda otrzymana na sesji studenckich kół naukowych pionu hutniczego AGH w Krakowie (05.2006)

7.4. Patenty

1. **R. Zybala**, K. Kaszyca, R. Zieliński, M. Schmidt, M. Chmielewski, M. Kruszewski, Ł. Ciupiński, K. Pietrzak, *Sposób wytwarzania modułów termoelektrycznych w jednoetapowym procesie łączenia elementów przy wykorzystaniu techniki spiekania typu FAST/SPS i urządzenie realizujące ten sposób*, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, data zgłoszenia 27.11.2018, nr patentu PL239106 (B1), data udzielenia patentu 08.11.2021
2. K. Wojciechowski, **R. Zybala**, M. Schmidt, *Urządzenie do wyznaczania charakterystyk modułu termoelektrycznego*, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, data zgłoszenia 14.06.2010, nr patentu PL217331 (B1), data udzielenia patentu 31.07.2014
3. K. Wojciechowski, **R. Zybala**, R. Mania, *Wyrzutnia magnetronowa*, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, data zgłoszenia 28.10.2010, nr patentu PL218274 (B1), data udzielenia patentu 31.10.2014
4. K. Wojciechowski, M. Schmidt, **R. Zybala**, *Sposób pomiaru współczynnika Seebecka*, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, data zgłoszenia 29.11.2010, nr patentu PL218266 (B1), data udzielenia patentu 31.10.2014.

7.5. Realizacja krajowych i międzynarodowych projektów badawczych

Projekty realizowane po uzyskaniu stopnia doktora

Pelniona funkcja: kierownik i autor projektu

1. ***Stanowisko do spiekania materiałów zaawansowanych techniką SPS, projekt współfinansowany przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (39/566149/SPUB/SN/2023).*** Projekt realizowany jest w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Mikroelektroniki i Fotoniki.

Okres realizacji: 07.2023 – 08.2025

Budżet projektu: 1 305 600 zł, w tym kwota dofinansowania MNiE 1 008 000 zł

2. ***Wpływ nanostrukturyzacji i domieszkowania na właściwości termoelektryczne nowych materiałów z grupy LAST i TAGS, projekt SONATA finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (UMO-2016/23/D/ST8/02686).*** Projekt realizowany był w Uczelnianym Centrum Badawczym „Materiały Funkcjonalne”, Politechniki Warszawskiej.

Okres realizacji: 10.2017 – 10.2021

Budżet projektu: 698 800 zł

3. ***Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii, Program Badań Stosowanych III współfinansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (PBS3/A5/49/2015).*** Projekt realizowany był przez powołane konsorcjum naukowo-badawcze trzech podmiotów: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki (lider), Uczelniane Centrum Badawcze Materiały Funkcjonalne Politechniki Warszawskiej oraz firmę NOVAGO sp. z o.o.

Okres realizacji: 03.2015 – 08.2018

Budżet projektu: 4 255 381 zł, w tym kwota dofinansowania NCBiR 3 310 000 zł

4. ***Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy, projekt FUGA finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (UMO-2014/12/S/ST8/00582).*** Projekt realizowany na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Okres realizacji: 10.2014 – 06.2017

Budżet projektu: 538 000 zł

Pełniona funkcja: wykonawca projektu, w trakcie realizacji

1. *Typszereg termogeneratorów do odzysku niskotemperaturowego ciepła odpadowego z przemysłowych instalacji technologicznych COTEG*, projekt finansowany w ramach Dotacji Celowej Sieci Badawczej Łukasiewicz (umowa nr 2/L-ITeF/CL/2021). Projekt realizowany jest w ramach krajowego konsorcjum badawczego Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji, Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych oraz Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki.
Okres realizacji od 03.2021
2. *Warstwy termoprzewodzące nowej generacji dla elektroniki oraz technologia ich wytwarzania HeDiMat2*, projekt finansowany w ramach Dotacji Celowej Sieci Badawczej Łukasiewicz (umowa nr 2/L-IMP/CL/2021). Projekt realizowany jest w ramach krajowego konsorcjum badawczego Łukasiewicz – Warszawski Instytut Technologiczny oraz Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki. Okres realizacji od 08.2021
3. *Wieloskalowa analiza deformacji oraz zniszczenia nowych hybrydowych kompozytów na podstawie metalowej. Badania doświadczalne oraz modelowanie numeryczne*, projekt OPUS finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (UMO-2020/37/B/ST8/03907). Projekt realizowany w ramach krajowego konsorcjum naukowego Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN oraz Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki.
Okres realizacji od 02.2021
4. *Nowy wielopolowy wieloskalowy model spiekania wspomaganego polem elektrycznym*, projekt OPUS finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (UMO-2019/35/B/ST8/03158). Projekt realizowany w ramach krajowego konsorcjum naukowego Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN oraz Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki.
Okres realizacji od 08.2020
5. *Advanced Glass Interposer with Carbon Copper Composite Metallization GINCO*, projekt realizowany w ramach międzynarodowej inicjatywy CORNET gdzie Polska część projektu finansowana jest przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (CORNET/32/94/GINCO/2022). Projekt realizowany we współpracy z dr hab. inż. Izabelą Zgłobicką, z Politechniki Białostockiej. Okres realizacji od 05.2022.
6. *Implementation of activities described in the Roadmap to Fusion during Horizon 2020 through a Joint programme of the members of the EUROfusion consortium*, EURATOM-Horizont 2020, COFUND-EJP - COFUND (European Joint Programme 633053),
Okres realizacji od 01.2014

Pelniona funkcja: wykonawca, zrealizowane

1. *Zbadanie wpływu warunków otrzymywania na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne materiałów konstrukcyjnych na bazie tytanu, wytwarzanych nowoczesnymi technikami przyrostowymi: natryskiwania cieplnego zimnym gazem (Cold Spray) i selektywnego przetapiania laserowego (Selective Laser Melting).* Projekt POSTDOC PW finansowany w ramach programu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza* realizowanego w Politechnice Warszawskiej. Okres realizacji: od 10.2021 – 09.2023
2. *Wpływ domieszkowania atomami pierwiastków o wysokiej masie atomowej na właściwości fizykochemiczne materiałów półprzewodnikowych.* PRELUDIUM, NCN, (UMO-2017/27/N/ST8/01797). Opiekun naukowy. Okres realizacji: 09.2018 – 09.2022
3. *New metal matrix composites reinforced with natural diatoms MECODIA,* projekt realizowany w ramach międzynarodowej inicjatywy CORNET, gdzie Polska część projektu finansowana jest przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (CORNET26/3/2020). Projekt realizowany we współpracy z prof. Małgorzatą Grądzką-Dahlke, z Politechniki Białostockiej. Okres realizacji: od 01.2020 – 02.2023
4. *Opracowanie kompleksowych metod modyfikacji struktury i wytworzenia nowoczesnych warstw ochronnych zapewniających stabilność chemiczną i odporność na korozję nowych, wysokowydajnych materiałów termoelektrycznych do konwersji energii cieplnej na energię elektryczną,* OPUS, NCN, (UMO-2016/21/B/ST8/00409). Okres realizacji: 01.2017 – 01.2021
5. *Development of Si-based and Ge-based Nanostructured Thermoelectric Bulk Materials NanoTherSiGe,* Polsko-Tajwańska współpraca badawcza, (NCBiR PL-TW/IV/19/2016). Okres realizacji: 04.2017 – 03.2020
6. *Korelacja pomiędzy morfologią warstwy przejściowej a transportem ciepła w kompozytach Cu-SiC, w zależności od formy stosowanego materiału wzmocnienia.* OPUS, NCN (2014/13/B/ST8/04320). Okres realizacji: 01.2015 – 07.2018
7. *Izolatory topologiczne jako nowa klasa nasycalnych absorberów dla laserów światłowodowych,* OPUS, NCN, (UMO-2014/13/B/ST7/01699). Okres realizacji: 02.2015 – 05.2018
8. *Innovative Ni-Cr-Re coatings with enhanced corrosion and erosion resistance for high temperature applications in power generation industry,* M-ERA.NET, NCBiR (M-ERA.NET.2.4249), Okres realizacji: 10.2017 – 10.2020

9. *Nowoczesne, zawierające grafen, kompozyty na bazie miedzi i srebra przeznaczone dla przemysłu energetycznego i elektronicznego GRAMCOM*, GRAF-TECH, NCBiR (GRAF-TECH/NCBR/10/29/2013). Okres realizacji: 2013 – 2016
10. *Antimikrobiell, osteoinduktiv, hämokompatibel - Anwendungsorientierte Gestaltung von hochleistungskeramischen Oberflächen durch Immobilisierung von Graphenoxid-Nanoflocken*, ECR, RWTH Aachen (Contract No. OPSF456), Okres realizacji: 08.2018 – 07.2019
11. *Nanostrukturalne pokrycia barier cieplnych na wirujące i nieruchome elementy turbin gazowych*, POIR, NCBiR (POIR.01.01.01-00-0921/16). Okres realizacji: 02.2017 – 01.2020
12. *Wykorzystanie materiałów i konstrukcji inteligentnych do opracowania koncepcji i wykonania innowacyjnego systemu łożyskowania wirników mikroturbin energetycznych*, POIG, NCBiR (POIG.01.03.01-00-027/08). Okres realizacji: 01.2010 – 12.2013.

Projekty badawcze realizowane przed uzyskaniem stopnia doktora

Pełniona funkcja: wykonawca, zrealizowane

1. *Wysokotemperaturowy segmentowy moduł termoelektryczny*, projekt promotorski, KBN (2627/B/T02/2011/40), Okres realizacji: 03.2011 – 03.2013
2. *Badania termodynamiczne odzysku odpadowej energii gazów spalinowych z użyciem generatora TEG*, OPUS, NCN (UMO-2011/01/B/ST8/07241) Okres realizacji: 12.2011 – 12.2013
3. *Badania ewolucji własności cieplnych i strukturalnych paliw stałych w procesie spalania*, OPUS, NCN (UMO-4579/B/T02/2011/40), Okres realizacji: 2011 – 2013
4. *High-efficiency segmented thermoelectric element for automotive applications*, Honda Initiation Grant Europe (project no: 6100105). Okres realizacji: 2010 – 2011
5. *Opracowanie wysokotemperaturowych materiałów termoelektrycznych do zastosowań w motoryzacji*, KBN (N N507 449737). Okres realizacji: 2009 – 2011
6. *Investigation of novel composite materials to be used as components of thermoelectric generators for the conversion of renewable energy*, Mechanizm Finansowy Europejskiego Obszaru Gospodarczego oraz Norweski Mechanizm Finansowy (projekt PL 0089-SGE-00104- E-V2- EEG). Okres realizacji: 2007 – 2010

7. ***Poprawa ekologicznych właściwości spalinowych zespołów napędowych z zastosowaniem generatorów termoelektrycznych***, KBN (Nr 4 T12D 025 30). 2006 – 2007
8. ***Otrzymywanie i charakterystyka związków z grupy skutterudytów jako materiałów do generatorów termoelektrycznych***, KBN (Nr 4 T08D 030 24). Okres realizacji: 2003 – 2005.

7.6. Inne artykuły

Poniżej przedstawiam pozostałe efekty swojej działalności naukowej oprócz wymienionych w pkt. 4.1 oraz 4.3.1 Autoreferatu, dotyczące wyników badań opublikowanych m.in. w czasopismach pokonferencyjnych i polskich.

Po uzyskaniu stopnia doktora

1. K. Kaszyca, W. Danileczuk, R. Zybała, *Porous volumetric structures obtained by additive manufacturing technologies*, Materiały Elektroniczne (Electronic Materials) 47 (2019) 15-21.
2. R. Zybała, *Generator termoelektryczny TEG do konwersji energii cieplnej*, Magazyn Biomasa (2018). <https://magazynbiomasa.pl/generator-termoelektryczny-teg-do-konwersji-energii-cieplnej/>.
3. P. Kamińska, Ł. Ciupiński, R. Zybała, *Wytwarzanie i Charakteryzacja Nanokrystalicznych Materiałów Termoelektrycznych Metodą Plazmy Impulsowej w Cieczy*, Innowacje w Inżynierii Produkcji, Technologii Materiałów i Bezpieczeństwie. 10 (2017) 1-5.
4. R. Siedlec, C. Strąk, R. Zybała, *Morfologia złączy kompozytów Al/Al₂O₃ zgrzewanych tarciovo ze stopem Al 44200*, Przegląd Spawalnictwa 88 (2016). doi:10.26628/ps.v88i11.706.
5. M. Boniecki, P. Gołębiowski, W. Wesołowski, M. Woluntarski, R. Zybała, K. Kaszyca, A. Piątkowska, M. Romaniec, P. Ciepielewski, K. Krzyżak, *Kompozyt Al₂O₃-ZrO₂ wzmocniony płatkami grafenowymi*, Materiały Elektroniczne 44 (2016) 20-28.
6. M. Boniecki, Z. Librant, W. Wesołowski, P. Gołębiowski, R. Zybała, *Właściwości mechaniczne ceramiki Y₂O₃ wzmocnionej płatkami grafenowymi*, Materiały Elektroniczne 43 (2015) 15-24.
7. R. Zybała, K. Pietrzak, *Złącza elektryczne w modułach termoelektrycznych*, Materiały Elektroniczne 41 (2013) 9-17.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

1. K.T. Wojciechowski, J. Merkisz, P. Fuć, J. Tomankiewicz, R. Zybala, J. Leszczynski, P. Lijewski, P. Nieroda, *Prototypical thermoelectric generator for waste heat conversion from combustion engines*, Combustion Engines 154 (2013) 60-71.
2. K. T Wojciechowski, R. Zybala, J. Tomankiewicz, P. Fuc, P. Lijewski, J. Wojciechowski, J. Merkisz, *Influence of Back Pressure on Net Efficiency of TEG Generator mounted in the Exhaust System of a Diesel Engine*, published in book: Thermoelectrics Goes Automotive II, edited by Daniel Jänsch and Co-Authors, Expert Verlag (2013) 177-188.
3. P. Nieroda, R. Zybala, K.T. Wojciechowski, *Właściwości termoelektryczne Mg_2Si otrzymywanego techniką SPS*, Materiały Ceramiczne, 64, No. 4 (2012) 490-493
- A. Mikula, R. Zybala, *Optymalizacja warunków otrzymywania materiałów termoelektrycznych opartych na Bi_2Te_3 oraz Sb_2Te_3* , Zeszyty Studenckiego Towarzystwa Naukowego, AGH Kraków, nr 23 (2011) 221-226.
4. R. Zybala, K. Wojciechowski, M. Schmidt, R. Mania, *Junctions and anti-diffusion barriers for high temperature thermoelectric module*, Ceramic Materials 62 no. 4 (2010) 481-485.
5. M. Schmidt, R. Zybala, K. Wojciechowski, *Structural and thermoelectric properties of $AgSbSe_2$ - $AgSbTe_2$ system*, Ceramic Materials 62 no. 4 (2010) 465-470.
6. M. Schmidt, R. Zybala, K.T. Wojciechowski, *Otrzymywanie wybranych materiałów termoelektrycznych metodą krystalizacji kierunkowej i ich charakterystyka*, Materiały Ceramiczne (2010) 56-59.
7. R. Zybala, R. Mania, K. Wojciechowski, *Złącza $CoSb_3/Cu$ z barierami dyfuzyjnymi otrzymanymi techniką rozpylania magnetronowego*, Materiały Ceramiczne 62 (2010) 65-69.
8. P. Nieroda, R. Zybala, M. Schmidt, K. Wojciechowski, *Koncepcja szkieł fononowych – kryształów jako droga w poszukiwaniu nowych materiałów termoelektrycznych*, Zeszyty Studenckiego Towarzystwa Naukowego, AGH Kraków, nr 20 (2010) 191-197.
9. K. T. Wojciechowski, R. Zybala, R. Mania, J. Morgiel, *DLC layers prepared by the PVD magnetron sputtering technique*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 37 (2009) 726-729.
10. K. Wojciechowski, R. Zybala, R. Mania, *Application of DLC layers in 3-omega thermal conductivity method*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 37 (2009) 512-517.
11. K. Wojciechowski, R. Gajerski, J. Grzonka, R. Mania, K. Mars, J. Morgiel, R. Zybala, *Nanoproszki i warstwy z materiałów termoelektrycznych - otrzymywanie i charakterystyka*, Elektronika (2009) 65-67.

12. R. Zybala, K.T. Wojciechowski, W. Kucza, R. Gajerski, E. Godlewska, R. Mania, *Charakterystyka właściwości cieplnych warstw ochronnych metodą 3-omega*, Elektronika (2009) 22–24.
13. K.T. Wojciechowski, R. Mania, K. Mars, R. Zybala, *Zastosowanie metody 3 ω do pomiaru przewodnictwa cieplnego materiałów litych oraz warstw*, Elektronika (2007) 61-63.
14. R. Zybala, K. Wojciechowski, *Otrzymywanie monokryształów półprzewodników Bi₂Te₃ i Sb₂Te₃ metodą Bridgmana*, Zeszyty Studenckiego Towarzystwa, AGH-UST Kraków, nr 13 (2007) 179-185.

7.7. Działalność recenzencka

W ramach dotychczasowej pracy naukowej, od 2016 r. regularnie wykonuję recenzje artykułów naukowych, głównie tych ukazujących się w czasopismach indeksowanych na liście JCR. W tabeli poniżej przedstawiam listę wykonanych recenzji.

Lp.	Czasopismo	ISSN	IF	Liczba recenzji	Rok
1.	<i>Materials Letters</i>	0167-577X	3.574	1	2023
2.	<i>Synthetic Metals</i>	0379-6779	5.5	4	2019-2020
3.	<i>Journal of Electronic Materials</i>	0361-5235	2.047	2	2018-2020
4.	<i>Archives of Metallurgy and Materials</i>	1733-3490	0.663	1	2020
5.	<i>Materials Today: Proceedings</i>	2214-7853	-	1	2020
6.	<i>Journal of Alloys and Compounds</i>	0925-8388	6.371	1	2019
7.	<i>Journal of Saudi Chemical Society</i>	1319-6103	4.712	1	2018
8.	<i>High Temperature Materials and Processes</i>	2191-0324	1.121	1	2018
9.	<i>Journal of Physics and Chemistry of Solids</i>	0022-3697	4.383	2	2016-2017
10.	<i>Metallurgy and Foundry Engineering</i>	2300-8377	-	1	2016

W 2019 roku uczestniczyłem jako ekspert w projekcie badawczym *SMART PANEL badania jakościowe i analizy na potrzeby Procesu Przedsiębiorczego Odkrywania*, który był elementem projektu *Monitoring Krajowej Inteligentnej Specjalizacji*, Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014 – 2020, realizowanego przez Ministerstwo Przedsiębiorczości i Technologii w partnerstwie z Polską Agencją Rozwoju Przedsiębiorczości (PARP). Celem

projektu było stworzenie i wdrożenie systemu monitorowania i ewaluacji Krajowych Inteligentnych Specjalizacji (KIS).

Wykonywałem także recenzje merytoryczne projektów, na zlecenie Narodowego Centrum Nauki oraz Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej.

7.8. Współpraca z przemysłem

W okresie ostatnich 20 lat zbierałem doświadczenie z zakresu technologii wytwarzania materiałów, budowy prototypów aparatury pomiarowej i urządzeń badawczych oraz wiedzy dotyczącej różnych metod analizy właściwości fizyko-chemicznych i elektrycznych materiałów funkcjonalnych. Ta wiedza i doświadczenie były podstawą do rozpoczęcia prowadzenia własnych działalności gospodarczych o charakterze startupów jak i nawiązania współpracy z wieloma przedsiębiorstwami w roli eksperta czy wykonawcy usług badawczych.

Po uzyskaniu stopnia doktora

Własna działalność gospodarcza i innowacyjna.

1. W latach 2013 – 2018 prowadziłem jednoosobową działalność gospodarczą, w której na początkowym etapie skupiałem się na instalacji systemów solarnych i modernizacji domowych systemów CO. W kwietniu 2014 r. ukończyłem szkolenie z zakresu *Proekologicznych Rozwiązań w Budownictwie* (60 godz.) uczestnicząc w projekcie *Zielona Akademia* realizowanym w ramach *Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki*. W kolejnych latach wykonywałem usługi z zakresu inżynierii oraz specjalistycznego doradztwa technicznego.
2. W sierpniu 2018 roku powołana została spółka S4Mat sp. z o.o., w której jestem założycielem, głównym udziałowcem oraz pełnię funkcję prezesa. W ramach początkowej działalności firma miała prowadzić działalność związaną z masową produkcją materiałów termoelektrycznych a w 2020 r. otrzymała dofinansowanie na realizację projektu pt. *Opracowanie technologii wytwarzania innowacyjnych materiałów termoelektrycznych służących do konwersji energii z Mazowieckiej Jednostki Wdrażania Programów Unijnych*. Jednak ze względu na rozpoczęcie się równolegle pandemii oraz brak możliwości pozyskania inwestora projekt musiał zostać zakończony w 2021 r. Od tego czasu, prowadzona prze mnie spółka zajmuje się wykonywaniem usługi z zakresu inżynierii, budową prototypowej aparatury pomiarowej oraz specjalistycznym doradztwem technicznym. Ostatnie ważne zlecenie dotyczyło zaprojektowania i zbudowania *Sondy do powierzchniowego pomiaru rezystywności elektrycznej*.

3. W marcu 2023 roku powołana została spółka Polska Krewetka sp. z o.o., której jestem założycielem, głównym udziałowcem oraz członkiem zarządu. Prace nieformalne nad utworzeniem tego startupu rozpoczęliśmy ze współnikiem w marcu 2022. Zbudowałem specjalistyczne laboratorium, stworzyłem m.in. systemy napowietrzania, filtracji i monitorowania parametrów wody procesowej z rozwiniętą florą bakteryjną. W sierpniu uruchomiliśmy pierwszą w Polsce hodowlę krewetki białonogiej, w technologii „biofloc” do celów spożywczych. Obecnie po osiągnięciu *proof of concept* oraz po zgromadzeniu niezbędnego know-how, rozpoczęliśmy proces pozyskiwania inwestorów, w celu przeskalowania produkcji na skalę przemysłową.

W ramach współpracy z przemysłem po uzyskaniu stopnia doktora byłem głównym wykonawcą usług i projektów we współpracy z takimi przedsiębiorstwami jak:

- AIC S.A. (współpracuję jako ekspert na rzecz projektu *Opracowanie oraz wdrożenie wymiennika ciepła z warstwą termoelektryczną zdolnego do produkcji energii elektrycznej z ciepła odpadowego przez Spółkę AIC S.A.*, 2023)
- SEFACO S.A. (realizowałem wspólny projekt pt. *Innovative Ni-Cr-Re coating with enhanced corrosion and erosion resistance for high temperature applications in power generation industry*, 2016 – 2020)
- Warszawski Akcelerator dla Startupów Technologicznych WAW.ac (byłem ekspertem z zakresu inżynierii materiałowej w latach 2016 – 2019)
- Galactic sp. z o.o. (w ramach projektu pt. *Nanostrukturalne pokrycia barier cieplnych na wirujące i nieruchome elementy turbin gazowych*, 01.2018-06.2018 realizowałem staż przemysłowy, w ramach którego byłem odpowiedzialny za dobór wyposażenia działu badawczo rozwojowego w prototypowe urządzenie do prób i badań zmian morfologicznych nanostruktur w prasie HIP)
- Novago sp. z o.o. (kierowałem wspólnym projektem pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii*, 2015 – 2018).

Przed uzyskaniem stopnia doktora

W ramach współpracy z przemysłem przed uzyskaniem stopnia doktora miałem możliwość wykonywania jako główny wykonawca usług i projektów m.in. dla takich przedsiębiorstw jak:

- Holduct sp. z o.o. (realizowałem projekt pt. *Prototyp generatora termoelektrycznego do odzysku ciepła ze spalin*, 2012 – 2013)
- Honda europejski oddział B+R (realizowałem projekt pt. *High-efficiency segmented thermoelectric element for automotive applications*, 2010 - 2011)
- Sasol Technology Ltd. (realizowałem ekspertyzę badawczą pt. *Investigations of thermal properties of carbon*, 2009).



PODPIS ZAUFANY

RAFAŁ
ZYBAŁA

.....

.....
(podpis wnioskodawcy)

ZALĄCZNIK 4

**WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH ALBO ARTYSTYCZNYCH,
STANOWIĄCYCH ZNACZNY WKŁAD W ROZWÓJ OKREŚLONEJ DYSCYPLINY**

I. WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH ALBO ARTYSTYCZNYCH, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1. PKT 2 USTAWY

1. Monografia naukowa, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2a Ustawy; lub

-

2. Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2b Ustawy

Wartości współczynników Impact Factor (IF) oraz punktację czasopism wg list Ministerstwa Edukacji i Nauki (PM) podałem zgodnie z rokiem ukazania się artykułów. Kopie wymienionych prac stanowiących jednotematyczny zbiór publikacji zamieściłem w Załączniku nr 5. Oświadczenia wszystkich współautorów publikacji potwierdzające ich indywidualny wkład w powstanie dorobku stanowiącego osiągnięcie i wymienionych poniżej, znajdują się w Załączniku nr 6.

A1. R. Zybała, *Preparation and characterization of nanostructured (GeTe)_{1-x}(AgSbTe₂)_x(AgSbSe₂)_{1-x} thermoelectric materials*, Synthetic Metals 270 (2020) 116606. doi:10.1016/j.synthmet.2020.116606.

IF = 3.266; PM = 70, **autor korespondencyjny**

Praca jednoautorska.

Publikację przygotowałem w ramach kierowanego przeze mnie projektu SONATA pt. *Wpływ nanostrukturyzacji i domieszkowania na właściwości termoelektryczne nowych materiałów z grupy LAST i TAGS* (UMO 2016/23/D/ST8/02686) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

A2. R. Zybała, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, M.J. Kruszewski, M. Jasiński, M. Rajska, Ł. Ciupiński, *Characterization of nanostructured bulk cobalt triantimonide doped with tellurium and indium prepared by pulsed plasma in liquid method*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 68 (2020) 125–134. doi:10.24425/bpasts.2020.131835.

IF – 1.662; PM – 100, **autor korespondencyjny**

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji manuskryptu, przeglądzie literaturowym, zaplanowaniu eksperymentów, nadzorowaniu prac eksperymentalnych, udziale w wytworzeniu nanomateriałów termoelektrycznych z wykorzystaniem innowacyjnej metody plazmy impulsowej w cieczy przeprowadzeniu obserwacji z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej (SEM), analizie i interpretacji

uzyskanych wyników, przygotowaniu pierwszej wersji artykułu, opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów, recenzji i pracach edytorskich, przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu.

Opisane powyżej badania wykonałem w ramach kierowanych przeze mnie projektów FUGA pt. *Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy* (UMO 2014/12/S/ST8/00582) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, PBS pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii* (PBS3/A5/49/2015) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz SONATA pt. *Wpływ nanostrukturyzacji i domieszkowania na właściwości termoelektryczne nowych materiałów z grupy LAST i TAGS* (UMO 2016/23/D/ST8/02686) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

A3. B. Buchole, K. Kaszyca, P. Śpiwak, K. Mars, M.J. Kruszewski, Ł. Ciupiński, K. Kowiorski, **R. Zybala**, *Thermoelectric properties of bismuth-doped magnesium silicide obtained by the self-propagating high-temperature synthesis*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 70 (2022). doi:10.24425/bpasts.2022.141007.

IF – 1.515; PM – 100, **autor korespondencyjny**

Mój wkład w powstanie artykułu polegał na opracowaniu koncepcji manuskryptu, nadzorowaniu prac eksperymentalnych, przygotowaniu materiałów termoelektrycznych z wykorzystaniem metody SHS, wykonaniu analiz i opracowaniu uzyskanych wyników, udziale w przygotowaniu manuskryptu, opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów, przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu.

Publikację przygotowałem w ramach realizowanego przeze mnie projektu międzynarodowego pt. *Thermoelectric Transport Properties in Si-based and Ge-based Nanostructured Bulk Materials* (PL- TW/IV/19/2016) finansowanego po stronie polskiej przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz kierowanego przeze mnie projektu SONATA pt. *Wpływ nanostrukturyzacji i domieszkowania na właściwości termoelektryczne nowych materiałów z grupy LAST i TAGS* (UMO 2016/23/D/ST8/02686) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

A4. G. Gąbka, **R. Zybala**, P. Bujak, A. Ostrowski, M. Chmielewski, W. Lisowski, J.W. Sobczak, A. Proń, *Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-Type CuFeS₂ Nanocrystals for Thermoelectric Applications*, European Journal of Inorganic Chemistry (2017) 3150–3153. doi:10.1002/ejic.201700611.

IF = 2.507; PM = 35,

Mój wkład w powstanie publikacji polegał na udziale w opracowaniu koncepcji artykułu, przygotowaniu przeglądu literaturowego dotyczącego materiałów termoelektrycznych, opracowaniu parametrów otrzymywania gęstych polikrystalicznych spieków z nanokryształów CuFeS_2 z wykorzystaniem metody spiekania SPS, przeprowadzeniu pomiarów parametrów termoelektrycznych w funkcji temperatury, wykonaniu analizy mikroskopowej SEM, udziale w przygotowaniu pierwszej wersji tekstu manuskryptu oraz interpretacji uzyskanych wyników badań. Opisane powyżej badania wykonałem w ramach kierowanego przeze mnie projektu FUGA pt. *Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy* (UMO 2014/12/S/ST8/00582) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

A5. R. Zybała, K. Mars, A. Mikula, J. Bogusławski, G. Soboń, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, L. Ciupiński, K. Pietrzak, *Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications*, Archives of Metallurgy and Materials 62 (2017) 1067–1070. doi:10.1515/amm-2017-0155.

IF = 0.625; PM = 30, **autor korespondencyjny**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji artykułu, przygotowaniu przeglądu literaturowego, zaplanowaniu eksperymentu, syntezie materiałów, przeprowadzeniu obserwacji z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), wykonaniu badań właściwości termoelektrycznych, analizie i opracowaniu uzyskanych wyników, przygotowaniu pierwszej wersji tekstu manuskryptu, interpretacji uzyskanych wyników badań i opracowaniu graficznym, przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów, a także ostatecznej wersji artykułu.

Opisane powyżej badania wykonałem w ramach kierowanych przeze mnie projektów FUGA pt. *Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy* (UMO 2014/12/S/ST8/00582) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki oraz PBS pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii* (PBS3/A5/49/2015) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Publikacja ta powstała w oparciu o wyniki wieloletnich badań przeprowadzonych we współpracy naukowców z wiodących ośrodków naukowo-badawczych.

A6. R. Zybała, M. Schmidt, K. Kaszyca, L. Ciupiński, M.J. Kruszewski, K. Pietrzak, *Method and Apparatus for Determining Operational Parameters of Thermoelectric Modules*, Journal of Electronic Materials 45 (2016) 5223–5231. doi:10.1007/s11664-016-4712-1.

IF = 1.579; PM = 30, **autor korespondencyjny**

Mój wkład w powstanie publikacji polegał na opracowaniu koncepcji artykułu, przygotowaniu przeglądu literaturowego, zaplanowaniu eksperymentu, analizie danych od producentów modułów, udziale w opracowaniu modelu bilansu energetycznego i przygotowaniu aparatury pomiarowej, wykonaniu pomiarów modułów termoelektrycznych, przygotowaniu pierwszej wersji tekstu manuskryptu, interpretacji uzyskanych wyników badań, opracowaniu graficznym, przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów, recenzji i edytowaniu manuskryptu, przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu.

Publikację przygotowałem w ramach kierowanego przeze mnie projektu PBS pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii* (PBS3/A5/49/2015) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

A7. R. Zybala, K. Kaszyca, M. Schmidt, M. Chmielewski, *The Properties of Bi₂Te₃-Cu Joints Obtained by SPS/FAST Method*, Journal of Electronic Materials 48 (2019) 3859–3865. doi:10.1007/s11664-019-07120-x

IF = 1.774; PM = 40, **autor korespondencyjny**

Mój wkład w powstanie artykułu polegał na opracowaniu koncepcji manuskryptu, udziale w przygotowaniu przeglądu literaturowego, zaplanowaniu eksperymentu, syntezie materiałów termoelektrycznych, optymalizacji procesu napyłania magnetronowego (PVD) dla warstw dyfuzyjnych, wykonaniu złączy z wykorzystaniem metody FAST/SPS, przeprowadzeniu obserwacji z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), udziale w opracowaniu metodyki badawczej, nadzorowaniu pozostałych prac eksperymentalnych, analizie i opracowaniu uzyskanych wyników, przygotowaniu pierwszej wersji manuskryptu, opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów, recenzji i pracach edytorskich, przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu.

Publikację przygotowałem w ramach kierowanych przeze mnie projektów PBS pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii* (PBS3/A5/49/2015) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz SONATA pt. *Wpływ nanostrukturyzacji i domieszkowania na właściwości termoelektryczne nowych materiałów z grupy LAST i TAGS* (UMO 2016/23/D/ST8/02686) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

A.8. J. Boguslawski, G. Sobon, **R. Zybala**, J. Sotor, *Dissipative soliton generation in Er-doped fiber laser mode-locked by Sb₂Te₃ topological insulator*, Optics Letter 45 (2015) 2786–2789. doi:10.1364/OL.40.002786.

IF = 3.040; PM = 35,

Mój wkład w powstanie artykułu polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji artykułu, przygotowaniu przeglądu literaturowego dotyczącego zagadnień związanych z inżynierią materiałową, zaplanowaniu eksperymentu, syntezie materiału półprzewodnikowego, wykonaniu targetu, optymalizacji procesu napyłania magnetronowego (PVD) dla warstw z materiału Sb_2Te_3 , przeprowadzeniu obserwacji z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), przeprowadzeniu analizy z wykorzystaniem spektroskopii Ramana, przeprowadzeniu analizy z wykorzystaniem techniki rentgenowskiej (XRD) dla warstw metodą GLD, udziale w przygotowaniu pierwszej wersji tekstu manuskryptu, udział w interpretacji uzyskanych wyników badań, przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów z zakresu wytwarzanych warstw i przeprowadzonych badań, udziale w recenzji i edytowaniu manuskryptu, udziale w przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu. Mój wkład w przygotowanie publikacji dotyczył wytwarzania i charakteryzacji materiałów, i został zrealizowany w ramach kierowanego przeze mnie projektu FUGA pt. *Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy* (UMO 2014/12/S/ST8/00582) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

3. Wykaz zrealizowanych oryginalnych osiągnięć projektowych, konstrukcyjnych, technologicznych lub artystycznych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2c ustawy.

-

II. WYKAZ AKTYWNOŚCI NAUKOWEJ ALBO ARTYSTYCZNEJ

1. Wykaz opublikowanych monografii naukowych (z zaznaczeniem pozycji niewymienionych w pkt I.1).

-

2. Wykaz opublikowanych rozdziałów w monografiach naukowych.

Po uzyskaniu stopnia doktora

-

Przed uzyskaniem stopnia doktora

1. K. T. Wojciechowski, R. Zybala, J. Tomankiewicz, P. Fuc, P. Lijewski, J. Wojciechowski, J. Merkiś, Influence of Back Pressure on Net Efficiency of TEG Generator mounted in the Exhaust System of a Diesel Engine, published in book: Thermoelectrics Goes Automotive II, edited by Daniel Jänsch and Co-Authors, Expert Verlag (2013) 177-188.
 3. Wykaz członkostwa w redakcjach naukowych monografii.
-
4. Wykaz opublikowanych artykułów w czasopismach naukowych (z zaznaczeniem pozycji niewymienionych w pkt I.2).

1. Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie SCOPUS

Po uzyskaniu stopnia doktora

1. Izabela Zglobicka, Anna Dobkowska, Aleksandra Zielińska, Ewa Borucińska, Mirosław J. Kruszewski, Rafał Zybala, Joanna Idaszek, Jakub Jaroszewicz, Krystian Paradowski, Bogusława Adameczyk-Cieślak, Marcin Pisarek, Wojciech Świąszkowski, Krzysztof J. Kurzydłowski, *In-depth analysis of the influence of bio-silica filler (Didymosphenia geminata frustules) on the properties of Mg matrix composites*, Journal of Magnesium and Alloys, (2023) <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.08.001>.
2. K. Kowiorski, A. Chlanda, M. Heljak, M. Djas, B. Bucholc, K. Kaszyca, A. Strojny-Nędza, R. Zybala, M. Małek, W. Świąszkowski, M. Chmielewski, *Compositing Graphene with Carbon Fibres Enables Improved Dynamical Thermo-Mechanical Behavior of Papers Produced at a Large Scale*, Carbon N. Y. 206 (2023) 26–36. doi:10.2139/ssrn.4257421.
3. Z.V. Parlak, N. Labude-Weber, K. Neuhaus, C. Schmidt, A.D. Morgan, R. Zybala, J. Gonzalez-Julian, S. Neuss, K. Schickle, *Unveiling the main factors triggering the*

- coagulation at the SiC-blood interface*, J. Biomed. Mater. Res. Part A. (2023). doi:10.1002/JBM.A.37533.
4. M. Chmielewski, R. Zybała, A. Strojny-Nędzka, A. Piątkowska, A. Dobrowolski, J. Jagiello, R. Diduszko, P. Bazarnik, S. Nosewicz, *Microstructural Evolution of Ni-SiC Composites Manufactured by Spark Plasma Sintering*, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. (2023) 1–17. doi:10.1007/s11661-023-06999-w.
 5. K. Nowik, R. Zybała, Z. Oksiuta, *Formation and Microstructural Evolution of Ferritic ODS Steel Powders during Mechanical Alloying*, Mater. 2023, Vol. 16, Page 765. 16 (2023) 765. doi:10.3390/MA16020765.
 6. R. Zybała, B. Bucholc, K. Kaszyca, K. Kowiorski, D. Soboń, W. Żórawski, D. Moszczyńska, R. Molak, Z. Pakieła, *Properties of Cold Sprayed Titanium and Titanium Alloy Coatings after Laser Surface Treatment*, Mater. 2022, Vol. 15, Page 9014. 15 (2022) 9014. doi:10.3390/MA15249014.
 7. I. Zglobicka, R. Zybała, K. Kaszyca, R. Molak, M. Wieczorek, K. Recko, B. Fiedoruk, K.J. Kurzydłowski, *Titanium matrix composites reinforced with biogenic filler*, Sci. Reports 2022 121. 12 (2022) 1–10. doi:10.1038/s41598-022-12855-5.
 8. M.J. Kruszewski, K. Cymerman, R. Zybała, M. Chmielewski, M. Kowalczyk, J. Zdunek, Ł. Ciupiński, *High homogeneity and ultralow lattice thermal conductivity in Se/Te-doped skutterudites obtained by self-propagating high-temperature synthesis and pulse plasma sintering*, J. Alloys Compd. 909 (2022) 164796. doi:10.1016/j.jallcom.2022.164796.
 9. G. Desante, N. Labude, S. Rütten, S. Römer, R. Kaufmann, R. Zybała, J. Jagiello, L. Lipińska, A. Chlanda, R. Telle, S. Neuss, K. Schickle, *Graphene oxide nanofilm to functionalize bioinert high strength ceramics*, Appl. Surf. Sci. 566 (2021) 150670. doi:10.1016/j.apsusc.2021.150670.
 10. F. Dąbrowski, Ł. Ciupiński, J. Zdunek, W. Chromiński, M. Kruszewski, R. Zybała, A. Michalski, K.J. Kurzydłowski, *Microstructure and Thermoelectric Properties of Doped FeSi₂ with Addition of B₄C Nanoparticles*, Arch. Metall. Mater. 66 (2021) 1157–1162. doi:10.24425/AMM.2021.136436.
 11. G.M. Goldschmidt, M. Krok-Borkowicz, R. Zybała, E. Pamuła, R. Telle, G. Conrads, K. Schickle, *Biomimetic in situ precipitation of calcium phosphate containing silver nanoparticles on zirconia ceramic materials for surface functionalization in terms of antimicrobial and osteoconductive properties*, Dent. Mater. 37 (2021) 10–18. doi:10.1016/j.dental.2020.09.018.

12. M.J. Kruszewski, Ł. Ciupiński, R. Zybala, *Review of rapid fabrication methods of skutterudite materials*, Mater. Today Proc. 44 (2021) 3475–3482. doi:10.1016/j.matpr.2020.05.808.
13. Z. V. Parlak, N. Labude, S. Rütten, C. Preisinger, J. Niessen, A. Aretz, R. Zybala, R. Telle, S. Neuss, K. Schickle, *Toward Innovative Hemocompatible Surfaces: Crystallographic Plane Impact on Platelet Activation*, ACS Biomater. Sci. Eng. (2020) doi:10.1021/acsbiomaterials.0c00609.
14. Z.V. Parlak, S. Wein, R. Zybala, E. Tymicki, K. Kaszyca, S. Rütten, N. Labude, R. Telle, K. Schickle, S. Neuss, *High-strength ceramics as innovative candidates for cardiovascular implants*, J. Biomater. Appl. 34 (2019) 585–596. doi:10.1177/0885328219861602.
15. J. Leszczyński, P. Nieroda, J. Nieroda, R. Zybala, M. Król, A. Łącz, K. Kaszyca, A. Mikuła, M. Schmidt, M. Sitarz, A. Koleżyński, *Si-O-C amorphous coatings for high temperature protection of $\text{In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudite for thermoelectric applications*, J. Appl. Phys. 125 (2019) 215113. doi:10.1063/1.5097284.
16. F. Dąbrowski, Ł. Ciupiński, J. Zdunek, J. Kruszewski, R. Zybala, A. Michalski, K. Jan Kurzydłowski, *Microstructure and thermoelectric properties of p and n type doped $\beta\text{-FeSi}_2$ fabricated by mechanical alloying and pulse plasma sintering*, Mater. Today Proc. 8 (2019) 531–539. doi:10.1016/j.matpr.2019.02.050.
17. J. Bogusławski, G. Soboń, R. Zybala, J. Sotor, *Towards an optimum saturable absorber for the multi-gigahertz harmonic mode locking of fiber lasers*, Photonics Res. 7 (2019) 1094. doi:10.1364/prj.7.001094.
18. G.S. Nayak, R. Zybala, R. Kozinski, M. Woluntarski, R. Telle, K. Schickle, *Immobilization of reduced graphene oxide nano-flakes on inert ceramic surfaces using self-assembled monolayer technique*, Mater. Lett. 225 (2018) 109–112. doi:10.1016/j.matlet.2018.05.004.
19. P. Loiko, J. Bogusławski, J.M. Serres, E. Kifle, M. Kowalczyk, X. Mateos, J. Sotor, R. Zybala, K. Mars, A. Mikuła, K. Kaszyca, M. Aguiló, F. Diaz, U. Griebner, V. Petrov, *Sb_2Te_3 thin film for the passive Q-switching of a $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$ laser*, Opt. Mater. Express. 8 (2018) 1723. doi:10.1364/OME.8.001723.
20. R. Zybala, M. Schmidt, P. Kamińska, M.J. Kruszewski, J. Grzonka, K. Pietrzak, Ł. Ciupiński, *Skutterudite (CoSb_3) thermoelectric nanomaterials fabricated by Pulse Plasma in Liquid*, Mater. Today Proc. 5 (2018) 10316–10322. doi:10.1016/J.MATPR.2017.12.279.

21. K. Kaszyca, M. Schmidt, M. Chmielewski, K. Pietrzak, R. Zybala, *Joining of thermoelectric material with metallic electrode using spark plasma Sintering (SPS) technique*, Mater. Today Proc. 5 (2018) 10277–10282. doi:10.1016/j.matpr.2017.12.274.
22. P. Loiko, J. Boguslawski, J.M. Serres, E. Kifle, M. Kowalczyk, X. Mateos Ferre, J. Sotor, R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, M. Aguiló, F. Díaz, U. Griebner, *Tm:GdVO₄ microchip laser Q-switched by a Sb₂Te₃ topological insulator*, in: W.A. Clarkson, R.K. Shori (Eds.), Solid State Lasers XXVII Technol. Devices, SPIE. 2018: p. 10. doi:10.1117/12.2291132.
23. M. Chmielewski, K. Pietrzak, A. Strojny-Nędza, K. Kaszyca, R. Zybala, P. Bazarnik, M. Lewandowska, S. Nosewicz, *Microstructure and thermal properties of Cu-SiC composite materials depending on the sintering technique*, Sci. Sinter. 49 (2017) 11–22. doi:10.2298/SOS1701011C.
24. M. Chmielewski, K. Pietrzak, M. Teodorezyk, S. Nosewicz, D. Jarząbek, R. Zybala, P. Bazarnik, M. Lewandowska, A. Strojny-Nędza, *Effect of metallic coating on the properties of copper-silicon carbide composites*, Appl. Surf. Sci. 421 (2017) 159–169. doi:10.1016/j.apsusc.2016.12.130.
25. J. Tarka, J. Boguslawski, R. Zybala, M. Kowalczyk, G. Sobon, J. Sotor, *2 μm ultrafast fiber laser modelocked by mechanically exfoliated Sb₂Te₃*, Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. 9728 (2016) 972820. doi:10.1117/12.2213496.
26. K. Pietrzak, N. Sobczak, M. Chmielewski, M. Homa, A. Gazda, R. Zybala, A. Strojny-Nędza, *Effects of Carbon Allotropic Forms on Microstructure and Thermal Properties of Cu-C Composites Produced by SPS*, J. Mater. Eng. Perform. 25 (2016) 3077–3083. doi:10.1007/s11665-015-1851-0.
27. M. Rajska, B. Wójtowicz, Ł. Klita, Ł. Zych, R. Zybala, *The use of CeO₂-Co₃O₄ oxides as a catalyst for the reduction of N₂O emission*, E3S Web Conf. 10 (2016) 00130. doi:10.1051/e3sconf/20161000130.
28. M.J. Kruszewski, R. Zybala, Ciupiński, M. Chmielewski, B. Adamczyk-Cieślak, A. Michalski, M. Rajska, K.J. Kurzydłowski, *Microstructure and Thermoelectric Properties of Bulk Cobalt Antimonide (CoSb₃) Skutterudites Obtained by Pulse Plasma Sintering*, J. Electron. Mater. 45 (2016) 1369–1376. doi:10.1007/s11664-015-4037-5.
29. M. Kowalczyk, J. Boguslawski, D. Stachowiak, J. Tarka, R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, G.J. Sobon, J.Z. Sotor, K.M. Abramski, *All-normal dispersion Yb-doped*

- fiber laser mode-locked by Sb₂Te₃ topological insulator*, Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. 9893 (2016) 98930T. doi:10.1117/12.2225893.
30. J. Boguslawski, G. Sobon, K. Tarnowski, R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, K.M. Abramski, J. Sotor, *All-polarization-maintaining-fiber laser Q-switched by evanescent field interaction with Sb₂Te₃ saturable absorber*, Opt. Eng. 55 (2016) 081316. doi:10.1117/1.OE.55.8.081316.
 31. M. Rajska, P. Długosz, R. Zybala, *Effect of Support Structure in Au/Al₂O₃-TiO₂ Catalysts in Low-Temperature CO Oxidation*, E3S Web Conf. 10 (2016) 00131. doi:10.1051/e3sconf/20161000131.
 32. M. Kowalczyk, J. Boguslawski, R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, G. Soboń, J. Sotor, *Sb₂Te₃-deposited D-shaped fiber as a saturable absorber for mode-locked Yb-doped fiber lasers*, Opt. Mater. Express. 6 (2016) 2273. doi:10.1364/OME.6.002273.
 33. J. Boguslawski, G. Soboń, R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, K.M. Abramski, J. Sotor, *Investigation on pulse shaping in fiber laser hybrid mode-locked by Sb₂Te₃ saturable absorber*, Opt. Express. 23 (2015) 29014. doi:10.1364/OE.23.029014.
 34. M. Fijałkowski, A. Karczemski, J.M. Lysko, R. Zybala, M. Kozanecki, P. Filipeczak, V. Ralchenko, M. Walock, A. Stanishevsky, S. Mitura, *Nanostructured diamond device for biomedical applications*, J. Nanosci. Nanotechnol. 15 (2015) 1006–1013. doi:10.1166/jnn.2015.9743.
 35. J. Boguslawski, J. Sotor, G. Sobon, R. Zybala, M. Kowalczyk, J. Tarka, D. Sliwinski, K.M. Abramski, *Sub-200 fs dissipative soliton Er-doped fiber laser mode-locked by Sb₂Te₃ topological insulator*, in: Opt. InfoBase Conf. Pap., 2015: p. 105111. doi:CFP5-978-1-4673-7475-0.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

1. R. Zybala, K.T. Wojciechowski, *Anisotropy analysis of thermoelectric properties of Bi₂Te₂₋₉Se_{0.1} prepared by SPS method*, AIP Conf. Proc. 1449 (2012) 393–396. doi:10.1063/1.4731579.
2. K.T. Wojciechowski, R. Zybala, J. Leszczynski, P. Nieroda, M. Schmidt, J. Merkiś, P. Lijewski, P. Fuc, *Analysis of possibilities of waste heat recovery in off-road vehicles*, AIP Conf. Proc. 1449 (2012) 501–504. doi:10.1063/1.4731603.
3. K.T. Wojciechowski, R. Zybala, J. Leszczynski, P. Nieroda, M. Schmidt, R. Gajerski, E. Aleksandrova, *Performance characterization of high-efficiency*

- segmented Bi₂Te₃/CoSb₃ unicouples for thermoelectric generators*, AIP Conf. Proc. 1449 (2012) 467–470. doi:10.1063/1.4731597.
4. P. Nieroda, R. Zybala, K.T. Wojciechowski, *Development of the method for the preparation of Mg₂Si by SPS technique*, AIP Conf. Proc. 1449 (2012) 199–202. doi:10.1063/1.4731531.
 5. K.T. Wojciechowski, R. Zybala, R. Mania, *High temperature CoSb₃-Cu junctions*, Microelectron. Reliab. 51 (2011) 1198–1202. doi:10.1016/j.microrel.2011.03.033.
 6. K.T. Wojciechowski, M. Schmidt, R. Zybala, J. Merkisz, P. Fuć, P. Lijewski, *Comparison of waste heat recovery from the exhaust of a spark ignition and a diesel engine*, J. Electron. Mater. 39 (2010) 2034–2038. doi:10.1007/s11664-009-1010-1.
 7. K. Wojciechowski, M. Koza, R. Zybala, J. Tobola, M. Schmidt, A. Olech, *Influence of Doping on Structural and Thermoelectric Properties of AgSbSe₂*, J. Electron. Mater. 9 (2010) 2053–2058. doi:10.1007/s11664-009-1008-8.
 8. M. Schmidt, R. Zybala, K.T. Wojciechowski, *Structural and thermoelectric properties of AgSbSe₂-AgSbTe₂ system*, in: 11th Int. Conf. Exhib. Eur. Ceram. Soc. (2009) 281–286.
 9. R. Zybala, K. Wojciechowski, M. Schmidt, R. Mania, *Junctions and diffusion barriers for high temperature thermoelectric modules*, in: 11th Int. Conf. Exhib. Eur. Ceram. Soc. (2009) 341–344.
 10. K. Wojciechowski, J. Tobola, M. Schmidt, R. Zybala, *Crystal structure, electronic and transport properties of AgSbSe₂ and AgSbTe₂*, J. Phys. Chem. Solids. 69 (2008) 2748–2755. doi:10.1016/j.jpcs.2008.06.148.

2. Publikacje naukowe w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie, o której mowa w pkt. II.2.A

Po uzyskaniu stopnia doktora

1. K. Kaszyca, W. Danileczuk, R. Zybala, *Porous volumetric structures obtained by additive manufacturing technologies*, Materiały Elektroniczne (Electronic Materials) 47 (2019) 15–21.
2. R. Zybala, *Generator termoelektryczny TEG do konwersji energii cieplnej*, Magazyn Biomasa (2018). <https://magazynbiomasa.pl/generator-termoelektryczny-teg-do-konwersji-energii-cieplnej/>.
3. P. Kamińska, Ł. Ciupiński, R. Zybala, *Wytwarzanie i Charakteryzacja Nanokrystalicznych Materiałów Termoelektrycznych Metodą Plazmy Impulsowej*

w Cieczu, Innowacje w Inżynierii Produkcji, Technologii Materiałów i Bezpieczeństwie. 10 (2017) 1-5.

4. R. Siedlec, C. Strąk, R. Zybala, *Morfologia złączy kompozytów Al/Al₂O₃ zgrzewanych tarcioowo ze stopem Al 44200*, Przegląd Spawalnictwa 88 (2016). doi:10.26628/ps.v88i11.706.
5. M. Boniecki, P. Gołębiewski, W. Wesołowski, M. Woluntarski, R. Zybala, K. Kaszyca, A. Piątkowska, M. Romaniec, P. Ciepielewski, K. Krzyżak, *Kompozyt Al₂O₃-ZrO₂ wzmocniony płatkami grafenowymi*, Materiały Elektroniczne 44 (2016) 20-28.
6. M. Boniecki, Z. Librant, W. Wesołowski, P. Gołębiewski, R. Zybala, *Właściwości mechaniczne ceramiki Y₂O₃ wzmocnionej płatkami grafenowymi*, Materiały Elektroniczne 43 (2015) 15-24.
7. R. Zybala, K. Pietrzak, *Złącza elektryczne w modułach termoelektrycznych*, Materiały Elektroniczne 41 (2013) 9-17.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

1. K.T. Wojciechowski, J. Merkisz, P. Fuć, J. Tomankiewicz, R. Zybala, J. Leszczynski, P. Lijewski, P. Nieroda, *Prototypical thermoelectric generator for waste heat conversion from combustion engines*, Combustion Engines 154 (2013) 60-71.
2. P. Nieroda, R. Zybala, K.T. Wojciechowski, *Właściwości termoelektryczne Mg₂Si otrzymywanego techniką SPS*, Materiały Ceramiczne, 64, No. 4 (2012) 490-493
- A. Mikula, R. Zybala, *Optymalizacja warunków otrzymywania materiałów termoelektrycznych opartych na Bi₂Te₃ oraz Sb₂Te₃*, Zeszyty Studenckiego Towarzystwa Naukowego, AGH Kraków, nr 23 (2011) 221-226.
3. R. Zybala, K. Wojciechowski, M. Schmidt, R. Mania, *Junctions and anti-diffusion barriers for high temperature thermoelectric module*, Ceramic Materials 62 no. 4 (2010) 481-485.
4. M. Schmidt, R. Zybala, K. Wojciechowski, *Structural and thermoelectric properties of AgSbSe₂-AgSbTe₂ system*, Ceramic Materials 62 no. 4 (2010) 465-470.
5. M. Schmidt, R. Zybala, K.T. Wojciechowski, *Otrzymywanie wybranych materiałów termoelektrycznych metodą krystalizacji kierunkowej i ich charakterystyka*, Materiały Ceramiczne (2010) 56-59.
6. R. Zybala, R. Mania, K. Wojciechowski, *Złącza CoSb₃/Cu z barierami dyfuzyjnymi otrzymanymi techniką rozpylania magnetronowego*, Materiały Ceramiczne 62 (2010) 65-69.

7. P. Nieroda, R. Zybała, M. Schmidt, K. Wojciechowski, *Koncepcja szkieł fononowych kryształów jako droga w poszukiwaniu nowych materiałów termoelektrycznych*, Zeszyty Studenckiego Towarzystwa Naukowego, AGH Kraków, nr 20 (2010) 191-197.
8. K. T. Wojciechowski, R. Zybała, R. Mania, J. Morgiel, *DLC layers prepared by the PVD magnetron sputtering technique*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 37 (2009) 726-729.
9. K. Wojciechowski, R. Zybała, R. Mania, *Application of DLC layers in 3-omega thermal conductivity method*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 37 (2009) 512-517.
10. K. Wojciechowski, R. Gajerski, J. Grzonka, R. Mania, K. Mars, J. Morgiel, R. Zybała, *Nanoproszki i warstwy z materiałów termoelektrycznych - otrzymywanie i charakterystyka*, Elektronika (2009) 65-67.
11. R. Zybała, K.T. Wojciechowski, W. Kucza, R. Gajerski, E. Godlewska, R. Mania, *Charakterystyka właściwości cieplnych warstw ochronnych metodą 3-omega*, Elektronika (2009) 22-24.
12. K.T. Wojciechowski, R. Mania, K. Mars, R. Zybała, *Zastosowanie metody 3 ω do pomiaru przewodnictwa cieplnego materiałów litych oraz warstw*, Elektronika (2007) 61-63.
13. R. Zybała, K. Wojciechowski, *Otrzymywanie monokryształów półprzewodników Bi₂Te₃ i Sb₂Te₃ metodą Bridgmana*, Zeszyty Studenckiego Towarzystwa, AGH-UST Kraków, nr 13 (2007) 179-185.

5. Wykaz osiągnięć projektowych, konstrukcyjnych, technologicznych (z zaznaczeniem pozycji niewymienionych w pkt I.3).

-

6. Wykaz publicznych realizacji dzieł artystycznych (z zaznaczeniem pozycji niewymienionych w pkt I.3).

-

7. Wykaz wystąpień na krajowych lub międzynarodowych konferencjach naukowych lub artystycznych, z wyszczególnieniem przedstawionych wykładów na zaproszenie i wykładów plenarnych.

Wygłoszone referaty

Po uzyskaniu stopnia doktora

1. R. Zybała, B. Bucholc, K. Kaszyca, K. Kowiorski, A. Strojny-Nęcza, D. Soboń, M. Chmielewski, R. Molak, W. Żórawski, Z. Pakieła, *Residual stress measurement and properties investigation of cold sprayed titanium and titanium alloy coatings after laser surface treatment*, 4th International Conference on Materials: Advanced and Emerging Materials, 2022, Barcelona, Hiszpania
2. R. Zybała, *Nowoczesne materiały i technologie termoelektryczne*, Forum Inteligentnego Rozwoju, 2021, Toruń, Polska (**wykład na zaproszenie**)
3. R. Zybała, K. Kaszyca, M. Schmidt, M. Kruszewski, Ł. Ciupiński, *Preparation and characterization of nanostructured $(\text{GeTe})_{-5}(\text{AgSbTe}_2)_x(\text{AgSbSe}_2)_y$ thermoelectric materials*, 62 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego PTChem, 2019, Warszawa, Polska (**wykład na zaproszenie**)
4. R. Zybała, K. Kaszyca, M. Kruszewski, K. Mars, Ł. Ciupiński, M. Chmielewski, P. Śpiewak, *Optimization of doped Mg_2Si thermoelectric properties obtained by SHS method*, 38th International and 4th Asian Conference on Thermoelectrics, 2019 Gyeongju, Korea
5. R. Zybała, K. Kaszyca, M. Schmidt, R. Zieliński, M. Kruszewski, W. Piesik, K. Pietrzak, Ł. Ciupiński, *Prototypical thermoelectric generator TEG for waste heat conversion from biogas-fired burner*, 38th International and 4th Asian Conference on Thermoelectrics, 2019, Gyeongju, Korea
6. R. Zybała, K. Kaszyca, M. Schmidt, R. Zieliński, K. Rudzki, M. Kruszewski, W. Piesik, K. Pietrzak, Ł. Ciupiński, *Prototypical thermoelectric generator TEG for waste heat conversion from biogas-fired burner*, 37th International and 16th European Conference on Thermoelectrics, 2018, Caen, Francja
7. R. Zybała, M. Chmielewski, K. Kaszyca, R. Zieliński, A. Strojny-Nęcza, M. Schmidt, M. Kruszewski, K. Pietrzak, *Wytwarzanie materiałów zaawansowanych techniką SPS*, I Ogólnopolskie Seminarium Spark Plasma Sintering, 2018, Poznań, Polska
8. R. Zybała, K. Kaszyca, M. Schmidt, A. Strojny-Nęcza, K. Pietrzak, Ł. Ciupiński, *Measurements for Thermoelectric Modules under Constants Heat Flux*, 15th European Conference on Thermoelectrics, 2017, Padwa, Włochy

9. R. Zybala, M. Schmidt, M. Chmielewski, A. Strojny-Nędza, K. Kaszyca, K. Pietrzak, Ł. Ciupiński, *Przewodnictwo cieplne nanomateriału CoSb₃ otrzymanego metodą plazmy impulsowej w cieczy (PPL)*, II Seminarium analizy termicznej, 2016, Zakopane, Polska

Przed uzyskaniem stopnia doktora

1. R. Zybala, K. Wojciechowski, *Development of high-efficiency segmented Bi₂Te₃/CoSb₃ thermocouples*, Polish-Japanese Seminar, 2012, Kraków, Polska
2. R. Zybala, K. Wojciechowski, *Anisotropy analysis of thermoelectric properties of Bi₂Te_{2.9}Se_{0.1} prepared by SPS method*, The 9th European Conference on Thermoelectrics, 2011, Thessaloniki, Grecja
3. K. Wojciechowski, R. Zybala, M. Schmidt, *Apparatus for characterization of thermoelectric modules for power generation*, The 28th International Conference on Thermoelectrics and The 7th European Conference on Thermoelectrics, 2009, Freiburg, Niemcy

Prezentacje posterowe

Po uzyskaniu stopnia doktora

1. R. Zybala, B. Bucholtz, K. Kowiorski, G. Kuderski, A. Strojny-Nędza, M. Chmielewski, K. Krzyżak, A. Majcher, K. Kaszyca, *Development of thermoelectric generator for low-temperature waste heat recovery*, The 19th European Conference on Thermoelectrics, ECT 2023, Praga, Czechy
2. R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Kruszewski, K. Pietrzak, Ł. Ciupiński, *Syntheses of Te-doped and In-doped CoSb₃ Thermoelectric Nanoparticles fabricated by Pulse Plasma in Liquid*, 9th International Conference on Materials for Advanced Technologies ICMAT 2017, Singapur
3. R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Kruszewski, K. Pietrzak, Ł. Ciupiński, *Skutterudite (CoSb₃) thermoelectric nanomaterials fabricated by pulse plasma in liquid*, 14th European Conference on Thermoelectrics, 2016, Lizbona, Portugalia
4. R. Zybala, K. Mars, A. Mikuła, J. Bogusławski, G. Soboń, J. Sotor, M. Schmidt, M. Chmielewski, Ł. Ciupiński, K. Pietrzak, *Synthesis and characterization of antimony telluride for thermoelectric and optoelectronic applications*, International Symposium on Novel and Nano Materials, 2016, Budapeszt, Węgry

5. R. Zybala, M. Rajska, K. Kaszyca, M. J. Kruszewski, L. Ciupinski, *Fabrication of CoSb₃ Skutterudite Thermoelectric Nanomaterials by Pulse Plasma in Liquid*, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics, 2015, Drezno, Niemcy

Przed uzyskaniem stopnia doktora

1. R. Zybala, K. T. Wojciechowski, *Analiza anizotropii właściwości termoelektrycznych polikrystalicznego Bi₂Te_{2.9}Se_{0.1} otrzymanego metodą SPS*, VIII Konferencja Polskiego Towarzystwa Ceramicznego, 2011, Zakopane, Polska
2. R. Zybala, R. Mania, K. T. Wojciechowski, *Fabrication and characterization of high temperature junctions between CoSb₃ and the copper electrode*, X Conference "Electronic Technology" ELTE 2010 connected with 34th International Microelectronics and Packaging IMAPS-CPMT, 2010, Wrocław, Polska
3. R. Zybala, K. Wojciechowski, M. Schmidt, R. Mania, *Junctions and anti-diffusion barriers for high temperature thermoelectric module*, 11th International conference and exhibition of the European Ceramic Society ECERS 2009, Kraków, Polska
4. R. Zybala, W. Kucza, R. Gajerski, E. Godlewska, R. Mania, K. Wojciechowski, *Charakterystyka właściwości cieplnych warstw ochronnych metodą 3-omega*, XI Ogólnopolskie Seminarium Techniki Jonowe połączone z Zimową Szkołą Nanoinżynierii Powierzchni, 2009, Szklarska Poręba, Polska
5. R. Zybala, K. Wojciechowski, R. Mania, *Warstwy dyfuzyjne w złączach CoSb₃/Cu otrzymane techniką rozpylania magnetronowego*, Konferencja i zjazd Polskiego Towarzystwa Ceramicznego, 2010, Zakopane, Polska
6. R. Zybala, K. Wojciechowski, R. Mania, J. Morgiel, *Characterisation of DLC layers prepared by the reactive magnetron sputtering method*, 4th International conference on Vacuum and Plasma Surface Engineering, jointly with The international workshop on Science and applications of nanoscale diamond materials VaPSE, 2009, Liberec-Hejnice, Czechy
7. R. Zybala, K. Zawadzka, K. Wojciechowski, *Otrzymywanie i badanie właściwości fizykochemicznych tellurku ołowiu PbTe oraz selenku ołowiu PbSe domieszkowanych kobaltom*, XI Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem 2008, Sulejów, Polska
8. K. Wojciechowski, R. Zybala, R. Mania, K. Mars, *The 3-omega method for thermal conductivity measurements of thermoelectric materials*, 5th European Conference on Thermoelectrics, 2007, Odessa, Ukraina

9. K. Wojciechowski, E. Godlewska, R. Mania, K. Mars, R. Zybała, *3-omega method for thermal conductivity measurements*, IX Conference Electronic Technology, 2007, Kraków, Polska
 10. K. Wojciechowski, R. Zybała, R. Mania, K. Mars, *Zastosowanie metody Ω do pomiarów przewodnictwa cieplnego*, X Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego PTChem 2007, Tylmanowa, Polska
- 8. Wykaz udziału w komitetach organizacyjnych i naukowych konferencji krajowych lub międzynarodowych, z podaniem pełnionej funkcji.**
- W 2023 r. udział w Komitecie organizacyjnym międzynarodowej konferencji *IInd Conference on FAST/SPS From Research to Industry* (członek komitetu), Warszawa, Polska
 - W 2021 r. udział w Komitecie organizacyjnym międzynarodowej konferencji *Ist Conference on FAST/SPS From Research to Industry* (członek komitetu), Poznań, Polska
 - W 2019 r. udział w Komitecie organizacyjnym *II Ogólnopolskiego Seminarium Spark Plasma Sintering* (członek komitetu), Warszawa, Polska
- 9. Wykaz uczestnictwa w pracach zespołów badawczych realizujących projekty finansowane w drodze konkursów krajowych lub zagranicznych, z podziałem na projekty zrealizowane i będące w toku realizacji, oraz z uwzględnieniem informacji o pełnionej funkcji w ramach prac zespołów.**

Projekty realizowane po uzyskaniu stopnia doktora

Pełniona funkcja: kierownik i autor projektu

1. **Stanowisko do spiekania materiałów zaawansowanych techniką SPS, projekt finansowany przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (39/566149/SPUB/SN/2023)**
Projekt realizowany jest w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Mikroelektroniki i Fotoniki.
Okres realizacji: 07.2023 – **(w toku realizacji)**
Budżet projektu: 1 305 600 zł, w tym kwota dofinansowania MEN 1 008 000 zł
2. **Wpływ nanostrukturyzacji i domieszkowania na właściwości termoelektryczne nowych materiałów z grupy LAST i TAGS**

Projekt SONATA finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (UMO-2016/23/D/ST8/02686). Projekt realizowany był w Uczelnianym Centrum Badawczym „Materiały Funkcjonalne”, Politechniki Warszawskiej.

Okres realizacji: 10.2017 – 10.2021 (**zrealizowany**)

Budżet projektu: 698 800 zł

3. Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii, Program Badań Stosowanych III finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (PBS3/A5/49/2015)

Projekt realizowany był przez powołane konsorcjum naukowo-badawcze trzech podmiotów: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki (lider), Uczelniane Centrum Badawcze Materiały Funkcjonalne Politechniki Warszawskiej oraz firmę NOVAGO sp. z o.o.

Okres realizacji: 03.2015 – 08.2018 (**zrealizowany**)

Budżet projektu: 4 255 381 zł, w tym kwota dofinansowania NCBiR 3 310 000 zł

4. Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy

Projekt FUGA finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (UMO-2014/12/S/ST8/00582). Projekt realizowany na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Okres realizacji: 10.2014 – 06.2017 (**zrealizowany**)

Budżet projektu: 538 000 zł

Pełniona funkcja: wykonawca projektu, w trakcie realizacji

1. Typoszereg termogeneratorów do odzysku niskotemperaturowego ciepła odpadowego z przemysłowych instalacji technologicznych COTEG

Projekt finansowany w ramach Dotacji Celowej Sieci Badawczej Łukasiewicz (umowa nr 2/L-ITEE/CL/2021). Projekt realizowany jest w ramach krajowego konsorcjum badawczego Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji, Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntezy Chemicznych oraz Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki. Okres realizacji od 03.2021

2. Warstwy termoprzewodzące nowej generacji dla elektroniki oraz technologia ich wytwarzania HeDiMat2

Projekt finansowany w ramach Dotacji Celowej Sieci Badawczej Łukasiewicz (umowa nr 2/L-IMP/CL/2021). Projekt realizowany jest w ramach krajowego

konsorcjum badawczego Łukasiewicz – Warszawski Instytut Technologiczny oraz Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki. Okres realizacji: od 08.2021

3. **Wieloskalowa analiza deformacji oraz zniszczenia nowych hybrydowych kompozytów na podstawie metalowej. Badania doświadczalne oraz modelowanie numeryczne, projekt OPUS finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (UMO-2020/37/B/ST8/03907)**

Projekt realizowany w ramach krajowego konsorcjum naukowego Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN oraz Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki. Okres realizacji od 02.2021

4. **Nowy wielopolowy wieloskalowy model spiekania wspomaganego polem elektrycznym, projekt OPUS finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (UMO-2019/35/B/ST8/03158)**

Projekt realizowany w ramach krajowego konsorcjum naukowego Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN oraz Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki. Okres realizacji od 08.2020

5. **Advanced Glass Interposer with Carbon Copper Composite Metallization GINCO, projekt realizowany w ramach międzynarodowej inicjatywy CORNET gdzie Polska część projektu finansowana jest przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (CORNET/32/94/GINCO/2022)**

Projekt realizowany we współpracy z dr hab. inż. Izabelą Zgłobicką, z Politechniki Białostockiej. Okres realizacji od 05.2022

6. **Implementation of activities described in the Roadmap to Fusion during Horizon 2020 through a Joint programme of the members of the EUROfusion consortium, EURATOM-Horizont 2020, COFUND-EJP - COFUND (European Joint Programme 633053). Okres realizacji od 01.2014.**

Pełniona funkcja: wykonawca, zrealizowane

1. **Zbadanie wpływu warunków otrzymywania na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne materiałów konstrukcyjnych na bazie tytanu, wytwarzanych nowoczesnymi technikami przyrostowymi: natryskiwania ciepłego zimnym gazem (Cold Spray) i selektywnego przetapiania laserowego (Selective Laser Melting)**

Projekt POSTDOC PW finansowany w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza realizowanego w Politechnice Warszawskiej. Okres realizacji: od 10.2021 – 09.2023

2. **Wpływ domieszkowania atomami pierwiastków o wysokiej masie atomowej na właściwości fizykochemiczne materiałów półprzewodnikowych, PRELUDIUM, NCN, (UMO-2017/27/N/ST8/01797).** Opiekun naukowy.

Okres realizacji: 09.2018 – 09.2022

3. **New metal matrix composites reinforced with natural diatoms MECODIA,** projekt realizowany w ramach międzynarodowej inicjatywy CORNET, gdzie Polska część projektu finansowana była przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (CORNET26/3/2020).

Projekt realizowany we współpracy z prof. Małgorzatą Grądzka-Dahlke, z Politechniki Białostockiej. Okres realizacji: od 01.2020 – 02.2023

4. **Opracowanie kompleksowych metod modyfikacji struktury i wytworzenia nowoczesnych warstw ochronnych zapewniających stabilność chemiczną i odporność na korozję nowych, wysokowydajnych materiałów termoelektrycznych do konwersji energii cieplnej na energię elektryczną, OPUS, NCN, (UMO-2016/21/B/ST8/00409).** Okres realizacji: 01.2017 – 01.2021

5. **Development of Si-based and Ge-based Nanostructured Thermoelectric Bulk Materials NanoTherSiGe, Polsko-Tajwańska Współpraca Badawcza, (NCBiR PL-TW/IV/19/2016).** Okres realizacji: 04.2017 – 03.2020

6. **Korelacja pomiędzy morfologią warstwy przejściowej a transportem ciepła w kompozytach Cu-SiC, w zależności od formy stosowanego materiału wzmocnienia, OPUS, NCN (2014/13/B/ST8/04320).** Okres realizacji: 01.2015 – 07.2018

7. **Izolatory topologiczne jako nowa klasa nasycalnych absorberów dla laserów światłowodowych, OPUS, NCN, (UMO-2014/13/B/ST7/01699).** Okres realizacji: 02.2015 – 05.2018

8. **Innovative Ni-Cr-Re coatings with enhanced corrosion and erosion resistance for high temperature applications in power generation industry, M-ERA.NET, NCBiR (M-ERA.NET.2.4249).** Okres realizacji: 10.2017 – 10.2020

9. **Nowoczesne, zawierające grafen, kompozyty na bazie miedzi i srebra przeznaczone dla przemysłu energetycznego i elektronicznego GRAMCOM,**

**GRAF-TECH, NCBiR (GRAF-TECH/NCBR/10/29/2013). Okres realizacji: 2013
2016**

- 10. Antimikrobiell, osteoinduktiv, hämokompatibel – Anwendungsorientierte Gestaltung von hochleistungskeramischen Oberflächen durch Immobilisierung von Graphenoxid-Nanoflocken, ECR, RWTH Aachen (Contract No. OPSF456). Okres realizacji: 08.2018 – 07.2019**
- 11. Nanostrukturalne pokrycia barier cieplnych na wirujące i nieruchome elementy turbin gazowych, POIR, NCBiR (POIR.01.01.01-00-0921/16). Okres realizacji: 02.2017 – 01.2020**
- 12. Wykorzystanie materiałów i konstrukcji inteligentnych do opracowania koncepcji i wykonania innowacyjnego systemu łożyskowania wirników mikroturbin energetycznych, POIG, NCBiR (POIG.01.03.01-00-027/08). Okres realizacji: 01.2010 – 12.2013.**

Projekty badawcze realizowane przed uzyskaniem stopnia doktora

Pełniona funkcja: wykonawca, zrealizowane

- 1. Wysokotemperaturowy segmentowy moduł termoelektryczny, projekt promotorski, KBN (2627/B/T02/2011/40). Okres realizacji: 03.2011 – 03.2013**
- 2. Badania termodynamiczne odzysku odpadowej energii gazów spalinowych z użyciem generatora TEG, OPUS, NCN (UMO-2011/01/B/ST8/07241). Okres realizacji: 12.2011 – 12.2013**
- 3. Badania ewolucji własności cieplnych i strukturalnych paliw stałych w procesie spalania, OPUS, NCN (UMO-4579/B/T02/2011/40). Okres realizacji: 2011 – 2013**
- 4. High-efficiency segmented thermoelectric element for automotive applications, Honda Initiation Grant Europe (project no: 6100105). Okres realizacji: 2010 – 2011**
- 5. Opracowanie wysokotemperaturowych materiałów termoelektrycznych do zastosowań w motoryzacji, KBN (N N507 449737). Okres realizacji: 2009 – 2011**
- 6. Investigation of novel composite materials to be used as components of thermoelectric generators for the conversion of renewable energy, Mechanizm Finansowy Europejskiego Obszaru Gospodarczego oraz Norweski Mechanizm Finansowy (projekt PL 0089-SGE-00104- E-V2- EEG). Okres realizacji: 2007 – 2010**

7. **Poprawa ekologicznych właściwości spalinowych zespołów napędowych z zastosowaniem generatorów termoelektrycznych, KBN (Nr 4 T12D 025 30).**
Okres realizacji: 2006 – 2007
8. **Otrzymywanie i charakterystyka związków z grupy skutterudytów jako materiałów do generatorów termoelektrycznych, KBN (Nr 4 T08D 030 24).** Okres realizacji: 2003 – 2005.
10. **Wykaz członkostwa w międzynarodowych lub krajowych organizacjach i towarzystwach naukowych wraz z informacją o pełnionych funkcjach.**

Po uzyskaniu stopnia doktora

- Od 2022 r. członek *Polskiego Towarzystwa Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej* (PTMTS)
- Od 2008 r. członek *Polskiego Towarzystwa Próżniowego* (PTP)
- Od 2007 r. członek stowarzyszeń międzynarodowych zrzeszających osoby zajmujące się termoelektrycznością *ICT International Thermoelectric Society* oraz *ECT European Thermoelectric Society*.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

- W latach 2004 – 2012 członek koła naukowego *Nucleus* Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie
- W latach 2007 – 2012 członek *Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego*.

11. **Wykaz staży w instytucjach naukowych lub artystycznych, w tym zagranicznych, z podaniem miejsca, terminu, czasu trwania stażu i jego charakteru.**

Krajowe i zagraniczne staże po uzyskaniu stopnia doktora

10.2014-06.2017	Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej odbyłem krajowy staż po uzyskaniu stopnia naukowego doktora (POSTDOC), w ramach którego kierowałem projektem naukowym pt. <i>Poznanie mechanizmu powstawania nanomateriałów termoelektrycznych w metodzie plazmy impulsowej w cieczy</i> finansowanym w ramach konkursu FUGA (NCN) (UMO-2014/12/S/ST8/00582).
------------------------	--

06-27.03.2015	Warszawski Uniwersytet Medyczny , ukończyłem szkolenie z zakresu współpracy naukowców z przedsiębiorcami <i>Idea 2 Business</i> realizowanego w ramach projektu <i>BASTION From Basic to Translational Research in Oncology</i> .
12.2018-02.2019	RWTH Aachen University, Institute of Mineral Engineering (Akwizgran, Niemcy) gdzie odbyłem zagraniczny staż naukowy, w ramach realizowanego projektu SONATA (NCN), którego celem było rozszerzenie zakresu współpracy w dziedzinie materiałów termoelektrycznych do konwersji energii oraz przygotowanie wstępnych badań do projektu naukowego dotyczącego wykorzystania monokryształów SiC i grafenu płatkowego do zastosowań biomedycznych.
10.2021-09.2023	Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej krajowy staż naukowy finansowany w ramach Projektu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” w którym byłem głównym wykonawcą projektu pt. <i>Zbadanie wpływu warunków otrzymywania na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne materiałów konstrukcyjnych na bazie tytanu, wytwarzanych nowoczesnymi technikami przyrostowymi: natryskiwania cieplnego zimnym gazem (Cold Spray) i selektywnego przetapiania laserowego (Selective Laser Melting)</i> .

Krajowe i zagraniczne staże przed uzyskaniem stopnia doktora

07-08.2006	Wyższa Szkoła Oficerska Sił Powietrznych w Dęblinie , gdzie ukończyłem Kurs Szkolenia Rezerw.
09.2006	Huta Szkła „PILKINGTON POLSKA Sp. Z.o.o” w Sandomierzu , gdzie odbyłem staż technologiczny.
04.2008 04.2010	Akademia Górniczo-Hutniczej im St. Staszica w Krakowie , wraz z instytucjami partnerskimi, uczestniczyłem w V i VI Szkole Analizy Termicznej.

12. Wykaz członkostwa w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism wraz z informacją o pełnionych funkcjach (np. redaktora naczelnego, przewodniczącego rady naukowej, itp.).

- Redaktor specjalnego wydania *Functional Materials Sintered by FAST/SPS - From Research to Industry* dla czasopisma z listy JCR Materials (05.2023 – 05.2024)

13. Wykaz recenzowanych prac naukowych lub artystycznych, w szczególności publikowanych w czasopismach międzynarodowych.

Lista zrecenzowanych, w ramach mojej dotychczasowej pracy naukowej, artykułów w czasopismach (w tym indeksowanych na liście JCR) została przedstawiona poniżej.

Lp.	Czasopismo	ISSN	IF	Liczba recenzji	Rok
1.	<i>Materials Letters</i>	0167-577X	3.574	1	2023
2.	<i>Synthetic Metals</i>	0379-6779	5.5	4	2019-2020
3.	<i>Journal of Electronic Materials</i>	0361-5235	2.047	2	2018-2020
4.	<i>Archives of Metallurgy and Materials</i>	1733-3490	0.663	1	2020
5.	<i>Materials Today: Proceedings</i>	2214-7853	-	1	2020
6.	<i>Journal of Alloys and Compounds</i>	0925-8388	6.371	1	2019
7.	<i>Journal of Saudi Chemical Society</i>	1319-6103	4.712	1	2018
8.	<i>High Temperature Materials and Processes</i>	2191-0324	1.121	1	2018
9.	<i>Journal of Physics and Chemistry of Solids</i>	0022-3697	4.383	2	2016-2017
10.	<i>Metallurgy and Foundry Engineering</i>	2300-8377	-	1	2016

14. Wykaz uczestnictwa w programach europejskich lub innych programach międzynarodowych.

-

15. Wykaz udziału w zespołach badawczych, realizujących projekty inne niż określone w pkt. II.9.

-

16. Wykaz uczestnictwa w zespołach oceniających wnioski o finansowanie badań, wnioski o przyznanie nagród naukowych, wnioski w innych konkursach mających charakter naukowy lub dydaktyczny.

- Od 2021 uczestniczę w zespołach konkursowych przy zatrudnianiu pracowników etatowych i stypendystów pionu badawczego w Instytucie Łukasiewicz - IMIF.
- Od 2021 uczestniczę w zespołach oceniających wnioski o finansowanie badań na zlecenie Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej
- Od 2018 uczestniczę w zespołach oceniających wnioski o finansowanie badań na zlecenie Narodowego Centrum Nauki
- W latach 2014 – 2019 uczestniczyłem w zespole oceniającym projekty statutowe w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych ITME.

III. WSPÓŁPRACA Z OTOCZENIEM SPOŁECZNYM I GOSPODARCZYM

1. Wykaz dorobku technologicznego.

-

2. Współpraca z sektorem gospodarczym.

1. W sierpniu 2018 roku powołana została spółka technologiczna S4Mat sp. z o.o., której jestem założycielem, głównym udziałowcem oraz pełnię funkcję prezesa. W ramach początkowej działalności firma miała prowadzić działalność związaną z masową produkcją materiałów termoelektrycznych a w 2020 r. otrzymała dofinansowanie na realizację projektu pt. *Opracowanie technologii wytwarzania innowacyjnych materiałów termoelektrycznych służących do konwersji energii* z Mazowieckiej Jednostki Wdrażania Programów Unijnych. Jednak ze względu na rozpoczęcie się równolegle pandemii oraz brak możliwości pozyskania inwestora projekt musiał zostać zakończony w 2021 r. Od tego czasu, prowadzona prze mnie spółka zajmuje się wykonywaniem usługi z zakresu inżynierii, budową prototypowej aparatury pomiarowej oraz specjalistycznym doradztwem technicznym. Ostatnie ważne zlecenie dotyczyło zaprojektowania i zbudowania *Sondy do powierzchniowego pomiaru rezystywności elektrycznej*.
2. W marcu 2023 roku powołana została spółka technologiczna Polska Krewetka sp. z o.o., której jestem założycielem, głównym udziałowcem oraz członkiem zarządu. Prace nieformalne nad utworzeniem tego startupu rozpoczęliśmy ze współnikiem w marcu 2022. Zbudowałem specjalistyczne laboratorium, stworzyłem m.in. systemy napowietrzania, filtracji i monitorowania parametrów wody procesowej z rozwiniętą florą bakteryjną. W sierpniu uruchomiliśmy pierwszą w Polsce hodowlę krewetki białonogiej, w technologii „biofloc” do celów spożywczych. Obecnie po osiągnięciu *proof of concept* oraz po zgromadzeniu niezbędnego know-how, rozpoczęliśmy proces pozyskiwania inwestorów, w celu przeskalowania produkcji na skalę przemysłową.

3. Wykaz uzyskanych praw własności przemysłowej, w tym uzyskanych patentów krajowych lub międzynarodowych.

Wykaz uzyskanych patentów

1. R. Zybała, K. Kaszyca, R. Zieliński, M. Schmidt, M. Chmielewski, M. Kruszcwski, Ł. Ciupiński, K. Pietrzak, *Sposób wytwarzania modułów termoelektrycznych w jednoetapowym procesie łączenia elementów przy wykorzystaniu techniki spiekania typu FAST/SPS i urządzenie realizujące ten sposób*, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, data zgłoszenia 27.11.2018, nr patentu PL239106 (B1), data udzielenia patentu 08.11.2021
2. K. Wojciechowski, R. Zybała, M. Schmidt, *Urządzenie do wyznaczania charakterystyk modułu termoelektrycznego*, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, data zgłoszenia 14.06.2010, nr patentu PL217331 (B1), data udzielenia patentu 31.07.2014
3. K. Wojciechowski, R. Zybała, R. Mania, *Wyrzutnia magnetronowa*, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, data zgłoszenia 28.10.2010, nr patentu PL218274 (B1), data udzielenia patentu 31.10.2014
4. K. Wojciechowski, M. Schmidt, R. Zybała, *Sposób pomiaru współczynnika Seebecka*, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, data zgłoszenia 29.11.2010, nr patentu PL218266 (B1), data udzielenia patentu 31.10.2014.

4. Wykaz wdrożonych technologii

-

5. Wykaz wykonanych ekspertyz lub innych opracowań wykonanych na zamówienie instytucji publicznych lub przedsiębiorców.

W ramach współpracy z przemysłem byłem głównym wykonawcą usług (ekspertyz) i projektów B+R we współpracy z takimi przedsiębiorstwami jak:

Po uzyskaniu stopnia doktora

- AIC S.A. (współpracując jako ekspert na rzecz projektu *Opracowanie oraz wdrożenie wymiennika ciepła z warstwą termoelektryczną zdolnego do produkcji energii elektrycznej z ciepła odpadowego przez Spółkę AIC S.A.*, 2023)
- SEFACO S.A. (realizowałem projekt pt. *Innovative Ni-Cr-Re coating with enhanced corrosion and erosion resistance for high temperature applications in power generation industry*, 2016 – 2020)
- Galactic sp. z o.o. (w ramach projektu pt. *Nanostrukturalne powłoki barier cieplnych na wirujące i nieruchome elementy turbin gazowych*, 01.2018-06.2018 realizowałem

umowę, w ramach której byłem odpowiedzialny za dobór wyposażenia działu badawczo rozwojowego, w prototypowe urządzenie do prób i badań zmian morfologicznych nanostruktur w prasie HIP)

- Novago sp. z o.o. (kierowałem projektem pt. *Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii*, 2015 – 2018).

Przed uzyskaniem stopnia doktora

- Holduct sp. z o.o. (realizowałem projekt pt. *Prototyp generatora termoelektrycznego do odzysku ciepła ze spalin*, 2012 – 2013)
- Honda europejski oddział B+R (realizowałem projekt pt. *High-efficiency segmented thermoelectric element for automotive applications*, 2010 – 2011)
- Sasol Technology Ltd. (realizowałem ekspertyzę badawczą pt. *Investigations of thermal properties of carbon*, 2009).

6. Wykaz udziału w zespołach eksperckich lub konkursowych.

- W 2019 roku uczestniczyłem w zespole eksperckim zajmującym się projektem *SMART PANEL – badania jakościowe i analizy na potrzeby Procesu Przedsiębiorczego Odkrywania*, który był elementem projektu *Monitoring Krajowej Inteligentnej Specjalizacji, Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014 – 2020*, realizowanego przez Ministerstwo Przedsiębiorczości i Technologii w partnerstwie z Polską Agencją Rozwoju Przedsiębiorczości (PARP). Celem projektu było stworzenie i wdrożenie systemu monitorowania i ewaluacji Krajowych Inteligentnych Specjalizacji (KIS).
- W latach 2017 – 2019 byłem członkiem zespołu ekspertów z zakresu inżynierii materiałowej dla *Warszawskiego Akceleratora dla Startupów Technologicznych WAW.ac*.

7. Wykaz projektów artystycznych realizowanych ze środowiskami poza artystycznymi.

-

IV. DANE NAUKOMETRYCZNE

1. Impact Factor (w dziedzinach i dyscyplinach, w których parametr ten jest powszechnie używany jako wskaźnik naukometryczny).

Sumaryczny Impact Factor	127,574
--------------------------	---------

2. Liczba cytowań publikacji wnioskodawcy, z oddzielnym uwzględnieniem autocytowań.

Cytowania wg bazy	ogółem	bez autocytowań
Web of Science	752	647
Scopus	814	705
Google Scholar	1098	954

3. Indeks Hirscha.

Baza	indeks Hirscha
Web of Science	17
Scopus	17
Google Scholar	20

4. Informacja o liczbie punktów MEN

Sumaryczna liczba punktów MEN	2805
-------------------------------	------



.....
(podpis wnioskodawcy)

Research paper

Preparation and characterization of nanostructured (GeTe)₇₅(AgSbTe₂)_x(AgSbSe₂)_y thermoelectric materials

Rafał Zybala

^a University Research Centre "Functional Materials", Warsaw University of Technology, Woloska 141, 02-507 Warsaw, Poland^b Lukaszewicz Research Network, Institute of Electronic Materials Technology, Wolczynska 133, 01-919 Warsaw, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Thermoelectric materials
Se doped TAGS-75
Energy harvesting
TE nanomaterials
Spark plasma sintering

ABSTRACT

Thermoelectric materials (GeTe)_{100-x}(AgSbTe₂)_x, or TAGS, are known materials for middle-temperature range applications, because of their very good electrical and thermal properties. A GeTe-based TAGS material exhibits high thermal and electrical conductivity but its Seebeck coefficient is too low and can be optimized by optimal doping. One of the methods to decrease thermal conductivity is nano-structurization by introducing nano AgSbTe₂ inclusions into the matrix, however, that will also interfere with other thermoelectric properties. The influence of AgSbSe₂ addition on thermoelectric properties was analysed. For the purpose of this work AgSbSe₂, AgSbTe₂, GeTe and compositions (GeTe)₇₅(AgSbTe₂)_x(AgSbSe₂)_y was synthesised, where $x + y = 25$ and $y = (0, 0.26; 0.51, 1.25, 6.25)$. This paper describes the preparation and thermoelectric properties of materials, consolidated by rapid Spark Plasma Sintering (SPS). For optimally doped TAGS-75 with the addition of AgSbSe₂ ($y = 1.25$), the stabilization of the cubic structure was obtained, an increase of Seebeck coefficient by about 50% (from 50 to 100 μVK^{-1} at 325 K), thermal conductivity decrease by 20% (from 1.2 to 0.95 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 325 K), electrical conductivity decrease by about 50% ($1.8 \cdot 10^5$ to $9 \cdot 10^4 \text{ Sm}^{-1}$). Finally, the thermoelectric figure dimensionless of merit ZT increased by about 40% (323–625 K) and its maximum value reached $ZT = 1.2$ (at 625 K) for optimally doped material, while 0.7 at 625 K for undoped TAGS-75.

1. Introduction

Thermoelectric materials can be used for direct energy conversion from heat into electricity. The maximization of energy conversion can be obtained by tuning the ZT parameter that is derived from the material's physical properties like the Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivities. Optimized thermoelectric materials (TE) can be used for direct energy conversion from heat into electricity in thermoelectric generators (TEG). The generators can be used for clean energy supply and waste heat energy harvesting. High-efficiency TEGs and TEMs (Thermoelectric Module - Peltier Module) may differ, especially in terms of construction and material compositions, depending on the operational temperature. Generally, TEG should work with high-temperature gradients. The efficiency of the conversion process in such a module depends on the Carnot cycle efficiency and material properties, described by the thermoelectric figure-of-merit (ZT) that indirectly informs about module efficiency. The ZT parameter is derived from the electrical conductivity, (σ), Seebeck coefficient, (α), thermal conductivity, (λ), and thermodynamic temperature (T). The

thermoelectric dimensionless figure of merit can be written as

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\lambda} \quad (1)$$

To enhance this parameter, it is necessary to increase the Seebeck coefficient and electric conductivity and reduce the thermal conductivity of the TE material. Unfortunately, these material properties are interdependent. Thus, a viable strategy for maximizing ZT may consist of the initial minimization of the lattice thermal conductivity, e.g. by material nano structuration that increases phonon scattering, followed by minimization of the power factor ($Pf = \alpha^2 \sigma$) by controlling chemistry and optimal doping. For a wide range of applications, a bulk thermoelectric material with low lattice thermal conductivity and a high power factor is needed. To meet this need, modification of the material in the atomic, nano- and mesoscale is necessary. To satisfy this approach a significant portion of phonons should be scattered on lattice imperfections and grain boundaries to decrease thermal conductivity. Additionally, in the nanoscale, the thermoelectric properties may be improved by the creation of superlattices, quantum dots, nanowires and nanocomposites.

E-mail address:

Thermoelectric parameters of GeTe are presented in [17] where influence on thermoelectric properties is described by a phase change occurring in the material. The theoretical calculations describing rock salt-rhombohedral structural phase transition of GeTe are given in [18]. Measurements revealed that the transition takes place at 625 K. Below this temperature the rhombohedral and above this temperature the rock-salt structures are stable. Measurements reported in [19] show that the structure of germanium telluride can be assigned to the rhombohedral lattice. The transition can be also induced by increasing pressure. Under pressure 6.1 GPa, the XRD reflections (220) and (202) merges into a single peak indicating transformation to NaCl structure. GeTe has a typical crystal structure of R3m in atmospheric ambient conditions. The latest theoretical calculations predict that there are four possible crystal structures identified as R3m, P1, Cm, and Fm3m [20]. These structures may coexist at room temperature and are correlated with changes in resistivity at high temperatures. Grain boundary morphologies, including twin and small-angle grain boundaries, are ubiquitous in TAGS materials and are self-induced from the polymorphic phase transformation from Fm3m at high temperatures to R3m at low temperatures [21]. The calculations of GeTe thermoelectric properties dependence on the structure [22] show that the cubic phase has a higher Seebeck coefficient.

The AgSbSe₂ and AgSbTe₂ thermoelectric materials are isostructural and at room temperature have face-centred cubic NaCl-type structure [23]. These are good thermoelectric materials, because of low thermal conductivity. AgSbTe₂ has tendency to decompose into Ag₂Te and Sb₂Te₃ below 360 °C [24]. Additionally, Ag₂Te undergoes α/β phase transition. Created alloy between PbTe and GeTe [25] are promising materials for middle-temperature range applications.

2. Experimental

2.1. Preparation of the materials

For the synthesis, powdered high purity elements (99.99%) were used in amounts corresponding to the stoichiometric composition of the compound. The synthesis took place in a two-step process. Firstly, the substrates were mixed in a mechanical mortar grinder and synthesised in evacuated ($P_{vac} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ mbar) tight quartz ampoules. At the end of the first synthesis step, the ingots were ground in an agate mortar. From a part of such obtained powder, 5 samples: 1x AgSbSe₂ (R1), 2x AgSbTe₂ (R2 and R3) and 2x GeTe (R4 and R5) were prepared and denoted as "reference materials" – (R). The rest of the powder and GeTe, AgSbTe₂ and AgSbSe₂ prepared earlier were used for the second stage process where another 5 samples were fabricated denoted as "main materials" – (TAGSS) of the composition TAGSS-(GeTe)₇₅(AgSbTe₂)_x(AgSbSe₂)_y where $(x + y) = 25$ and $y = (0; 0.26; 0.51; 1.25; 6.25)$. The mixtures with proper composition to obtain TAGSS were placed in a closed quartz ampoule again for the main synthesis. The parameters of the synthesis processes are given in Table 1.

After synthesis, the materials were milled again and the prepared powder was placed in a graphite die for the sintering process under vacuum. The powders were consolidated by the spark plasma sintering (SPS) technique [26] to obtain bulk samples. Parameters of all sintering processes are given in Table 2.

Table 1
Synthesis parameters for (R) and (TAGSS) materials.

R synthesis	TAGSS synthesis
1) RT - 150 °C heating - 30 °C/min	RT - 750-30 °C/min
2) 150 - 750 °C heating - 5 °C/min	750-800-5 °C/min
3) 750 °C - maintained 4 h (rocking furnace)	800 °C - maintained 1 h (rocking furnace)
4) 750 °C - RT (free cooling)	800 °C - RT (free cooling)

Table 2

The sintering parameters for SPS process for (R) and (TAGSS) materials.

SPS AgSbSe ₂ and AgSbTe ₂ (R1, R2, R3)	SPS GeTe (R4, R5)	SPS TAGSS (GeTe) ₇₅ (AgSbTe ₂) _x (AgSbSe ₂) _y
1) RT - 150-100 °C/min	RT - 150-100 °C/min	RT - 150 °C, 100 °C/min ⁻¹
2) 150 °C - maintained 10 min then pressed 50 MPa	150 °C - maintained 10 min then pressed 50 MPa	150 °C - maintained 10 min then pressed 50 MPa
3) 150 - 410-50 °C/min	150-550-50 °C/min	150-450 °C, 50 °C/min ⁻¹
4) 410-430-10 °C/min	550-600-10 °C/min	450-500 °C, 10 °C/min ⁻¹
5) 430 °C - maintained 5 min then pressure released	600 °C - maintained 5 min then pressure released	500 °C - maintained 5 min then pressure released
6) 430-340-100 °C/min	600 °C - RT (free cooling)	500 °C - RT (free cooling)
7) 340-200-5 °C/min		
8) 200 °C - RT - (free cooling)		

2.2. Characterization of the materials

The structural and microstructural analyses of the powders and sinters at every step of the experiment were performed using an X-ray diffractometer (Bruker D8 Advance) and scanning electron microscope (SEM) equipped with energy dispersive spectrometer (EDX) (CrossBeam Auriga, Carl Zeiss setup). For the SEM observations, the metallographic section was prepared by first embedding the samples in epoxy resin and later polishing them with a diamond paste.

The electrical conductivity and the Seebeck coefficient of all of the samples were measured using the standard 4-wire method. The Seebeck coefficient was calculated from the Seebeck voltage measurement in the temperature gradient (SeebTest-PESS). The thermal conductivity of all materials was determined using the laser flash method (LFA 457-NETZSCH).

For the LFA method, total thermal conductivity was calculated using the equation:

$$\lambda_{tot} = C_p \cdot \rho \cdot \alpha \quad (2)$$

where: C_p – is specific heat [Jkg⁻¹K⁻¹], ρ – is density [kgm⁻³], α – is thermal diffusivity [m²s⁻¹].

The specific heat values were taken from Dulong-Petit law and their values were in line with literature data.

The electronic part of thermal conductivity was calculated from the Wiedemann-Franz law that denotes the electronic thermal conductivity (λ_{el}) with temperature (T) and electrical conductivity (σ) and Lorenz number (L) by the equation:

$$\lambda_{el} = L \cdot \sigma \cdot T \quad (3)$$

where: λ_{el} – electronic part of thermal conductivity [Wm⁻¹K⁻¹], L – Lorenz number [W Ω K⁻²], T – temperature [K], σ – electrical conductivity [Sm⁻¹].

As Lorenz number L [27] assumes different values, depending on reduced Fermi energy " η_F " scattering factor " r " and Fermi-Dirac integral " $\mathcal{F}_i(\eta_F)$ " that cannot be resolved analytically [28], for the calculation of the electrical part of thermal conductivity, the Lorenz number was taken from literature. For AgSbSe₂ and AgSbTe₂ was used $L \approx 0.7L_0$ value equal $1.7 \cdot 10^{-8}$ W Ω K⁻² [29], for TAGS-75 was used $L = 2.0 \cdot 10^{-8}$ W Ω K⁻² [30], for GeTe the L values from $2.3 \cdot 10^{-8}$ (300 K) to $1.9 \cdot 10^{-8}$ (600 K) from the work [31].

3. Results

The reference materials "R" are: AgSbSe₂ denoted as R1, AgSbTe₂ denoted as R2 and R3 as well as GeTe denoted as R4 and R5. The main

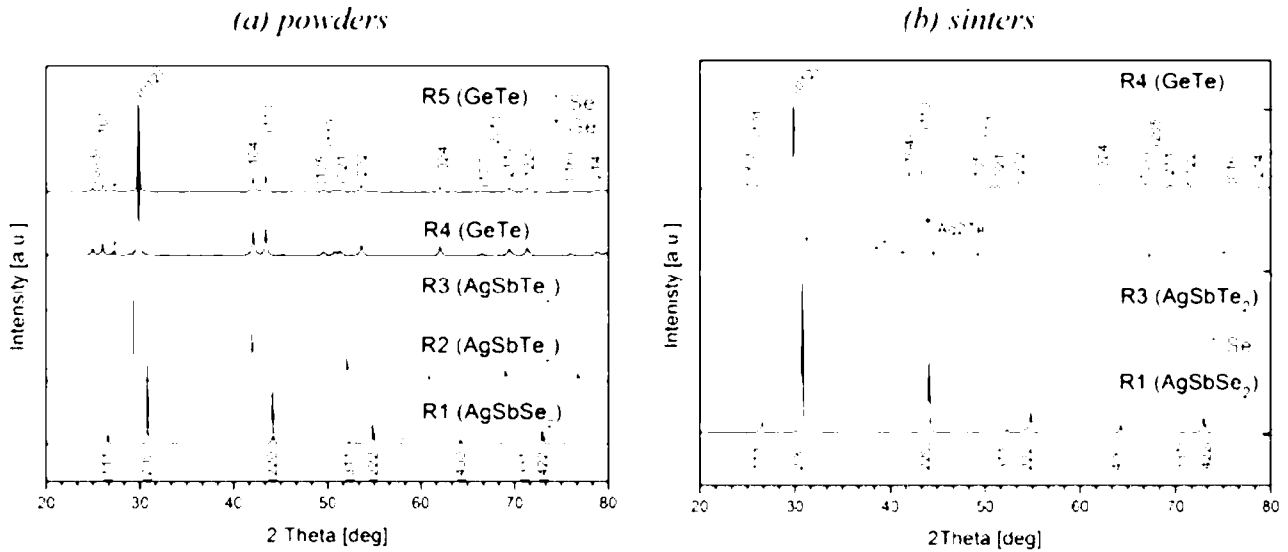


Fig. 1. XRD patterns for R1-R5 materials: (a) as synthesized powders, and (b) SPS sinters.

materials “TAGSS” are: TAGSS[000] for $y = 0$, TAGSS[026] for $y = 0.26$; TAGSS[051] for $y = 0.51$; TAGSS[125] for $y = 1.25$ and TAGSS[625] for $y = 6.25$ where the (y) is the amount of AgSbSe_2 in $(\text{GeTe})_{75}(\text{AgSbTe}_2)_x(\text{AgSbSe}_2)_y$; where $(x + y) = 25$.

3.1. XRD analysis

The XRD diffraction patterns for R1-R5 materials are presented in Fig. 1. The patterns for synthesised powders are plotted in Fig. 1(a) and those for sinters after SPS process are shown in Fig. 1(b). R1 sample (pure AgSbSe_2) XRD peaks correspond to the NaCl-type cubic structure with $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ space group. Because of the higher lattice parameter, R2 displays the same structure but shifted peaks concerning the sample R1. There are also small peaks corresponding to Ag_2Te phase (Fig. 1(b)). The peak at $2\theta \approx 31.5^\circ$ for R1 in Fig. 1(b) is identified as Se and the Se peak is much smaller than Ag_2Te or Sb_7Te_3 peak. Sample R4 shows a rhombohedral structure with $\text{R}\bar{3}\text{m}$ space group with dominating GeTe phase over a small amount of pure Ge. In sample R5 the signal from Ge phase is even weaker.

SPS sinter of R1 shows the same crystallographic structure as for

powder, but the peaks are more asymmetric and some Se phase peaks are visible. SPS sinter of R3 exhibits diffraction pattern much different to powder sample. The main constituents can be assigned to Ag_2Te and Sb_7Te_3 phases. XRD for sintered R4 sample looks similar to the powder one, with a dominating GeTe rhombohedral phase and a small amount of pure Ge.

Fig. 1(a and b) shows the XRD results for TAGSS materials. Again, the XRD diffraction patterns for powders after synthesis (a) and samples after SPS sintering process (b) are presented. The patterns for all TAGSS samples look similar. In powders and sinters the dominating phase is cubic $(\text{Ge}, \text{Sb})\text{Te}$, but it may also be a solid solution $(\text{Ge}, \text{Sb}, \text{Ag})\text{Te}$. The second phase is cubic Ag_8GeTe_6 . In samples after the SPS process, the same phases prevail, but the peaks are smaller and broader, especially for TAGSS[000] and TAGSS[026] samples, that may indicate the presence of some nanocrystalline phases. There is no visible split of the (220) peak, as in Fig. 1(b), however, the peaks have asymmetric shape and are broader.

Sintered samples real density measured by the Archimedes method in water and theoretical one calculated from XRD are presented in

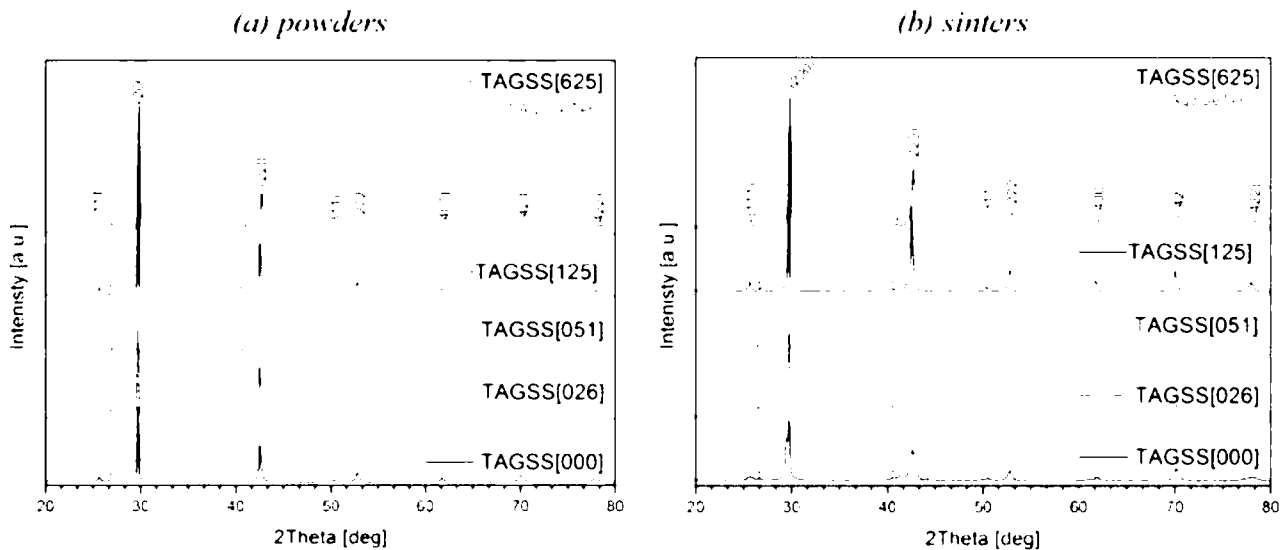


Fig. 2. XRD patterns for TAGSS materials: (a) as synthesized powders, and (b) SPS sinters.

Table 3

Estimated lattice parameters from XRD patterns and measured density for R and TAGSS materials.

Material	Lattice parameter [Å]	Density [g·cm ⁻³]	XRD density [g·cm ⁻³]
R1 (Fm3m)	a 5.792 ± 0.001	6.61 ± 0.02	6.62 (99.7%)
R2 (Fm3m)	a 6.079 ± 0.001	7.03 ± 0.02	7.17 (98.1%)
R5 (R3m)	a 4.165,	6.16 ± 0.01	6.22 (98.9%)
	c 10.671 ± 0.001		
TAGSS[000] (Fm3m)		6.46 ± 0.02	
TAGSS[026] (Fm3m)	–	6.47 ± 0.03	–
TAGSS[051] (Fm3m)	–	6.48 ± 0.01	–
TAGSS[125] (Fm3m)		6.54 ± 0.01	
TAGSS[625] (Fm3m)		6.47 ± 0.02	–

Densities of all SPS sintered samples were in the range 98.1–99.7% of theoretical density calculated from XRD diffraction patterns. The measured density of all TAGSS samples is the same within the measurements error. These densities are also high but they are not compared to theoretical values, due to the asymmetric shape of the diffraction pattern and the multiphase or amorphous nature of these samples.

3.2. SEM microstructure observation

SEM images for R materials are presented in the picture 3. R1 sintered material is homogeneous with a small number of inclusions and without porosity. R3 sinter is inhomogeneous with AgSbTe₂ as main phase and impurities corresponding to Ag₂Te and Sb₂Te₃ but all these phases are far from stoichiometry. Amount of impurities allowed to identify then using EDS analysis but was not sufficient for XRD identification. Similar observations are reported by Du et al. in the publication describing Se-doped p-type AgSbTe₂ thermoelectric compound [18]. Impurities are located at grain boundaries, and the material is without porosity. For R5 GeTe can be seen as the main phase with impurities of pure Ge and GeO located at grains boundaries.

SEM images for TAGSS materials are presented in Fig. 4. For all TAGSS samples, the same microstructure can be seen containing big grains of GeTe solution with AgSbTe₂ and impurities at grain boundaries

consisting of nonstoichiometric Ag₂Te, Sb₂Te₃ and inclusions of pure Ge and GeO (Fig. 4). The selenium dopant is located in the main phase and cannot be found in impurities (Fig. 4).

Conducted SEM/EDS study determined the multiphase structure of obtained samples. There are impurities identified within GeTe phase (Ge and GeO). Selenium is equally distributed. There are areas of AgTe occurrence. Despite the multiphase composition and impurities occurrence the material was studied for its thermoelectric properties.

3.3. Electrical properties

The Seebeck coefficient, α , for R and TAGSS is presented in Fig. 5a and b, respectively. The Seebeck coefficient for R samples in the measured temperature range (325–575 K) and TAGSS (325–625 K) is positive. The measurement errors were low, in the range 1–6 μVK^{-1} , and are not presented in the graphs for clarity. The R1 possess the highest Seebeck coefficient in comparison to other samples and measured temperature range exhibits 320–350 μVK^{-1} . Samples R2 and R3 exhibit similar values of Seebeck coefficient, that in both cases monotonically increase with temperature from 80 to 160 μVK^{-1} at 325 and 575 K, respectively. Samples R4 and R5 have Seebeck coefficient monotonically increasing with temperature but for R4 the values range from 30 to 80 μVK^{-1} whereas R5 values are higher by about the 20 μVK^{-1} for all measured points. TAGSS materials the Seebeck coefficient monotonically increases with temperature. TAGSS[000] values range from 50 to 100 μVK^{-1} at 325 and 625 K, respectively. A small addition of Se in the TAGSS[026] rises these values by about 15 μVK^{-1} . The highest increase was noticed for TAGSS[051] for which the values change with temperature from 100 to 160 μVK^{-1} . TAGSS[125] shows the same values and dependency as TAGSS[051] within the measurements error. Even higher Se content in TAGSS[625] brings the drop of the Seebeck coefficient of about 15 μVK^{-1} compared to TAGSS[51].

The electrical conductivity, σ , for R and TAGSS series are presented in Fig. 6a and b, respectively. The electrical conductivity of R1 increases with temperature. For the rest of R samples, electrical conductivity decreases with temperature indicating metallic character of conductance. Samples R2 and R3 show similar dependencies and values that are in the range of measurements error. The electrical conductivity of R4 and R5 show significant differences, with R4 values about one order of magnitude higher than that of R5. These differences should be attributed to differences in phase compositions and higher content of

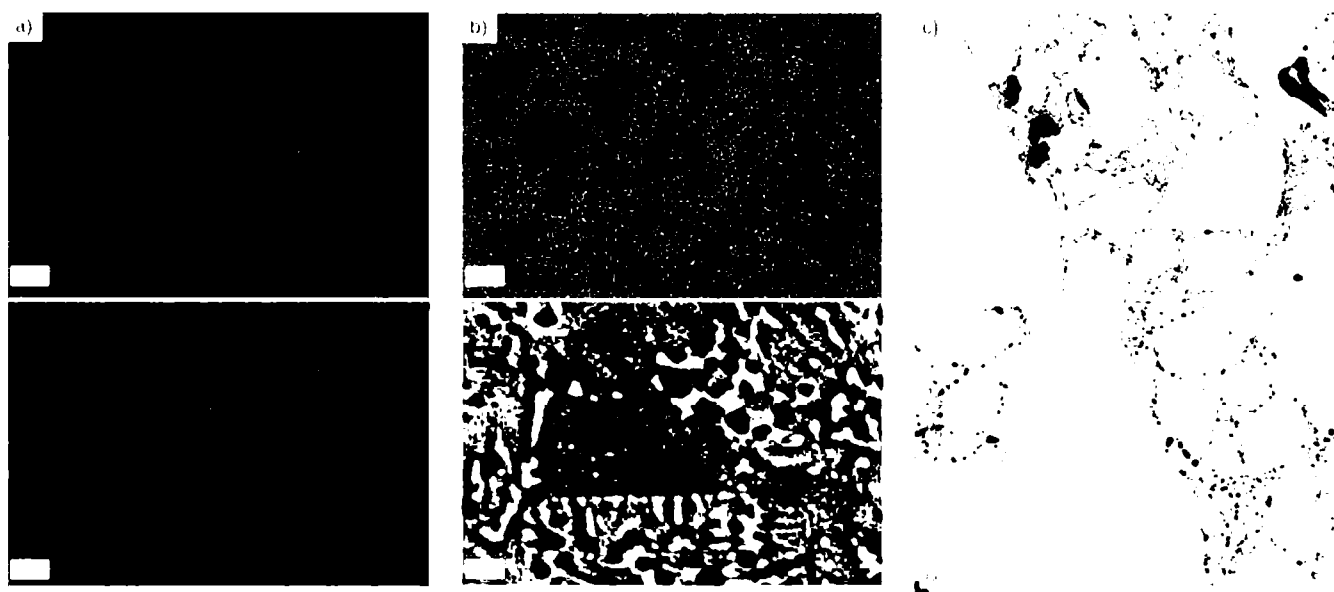


Fig. 3. SEM images of metallographic section for sinters: (a) R1, (b) R3, (c) R5.

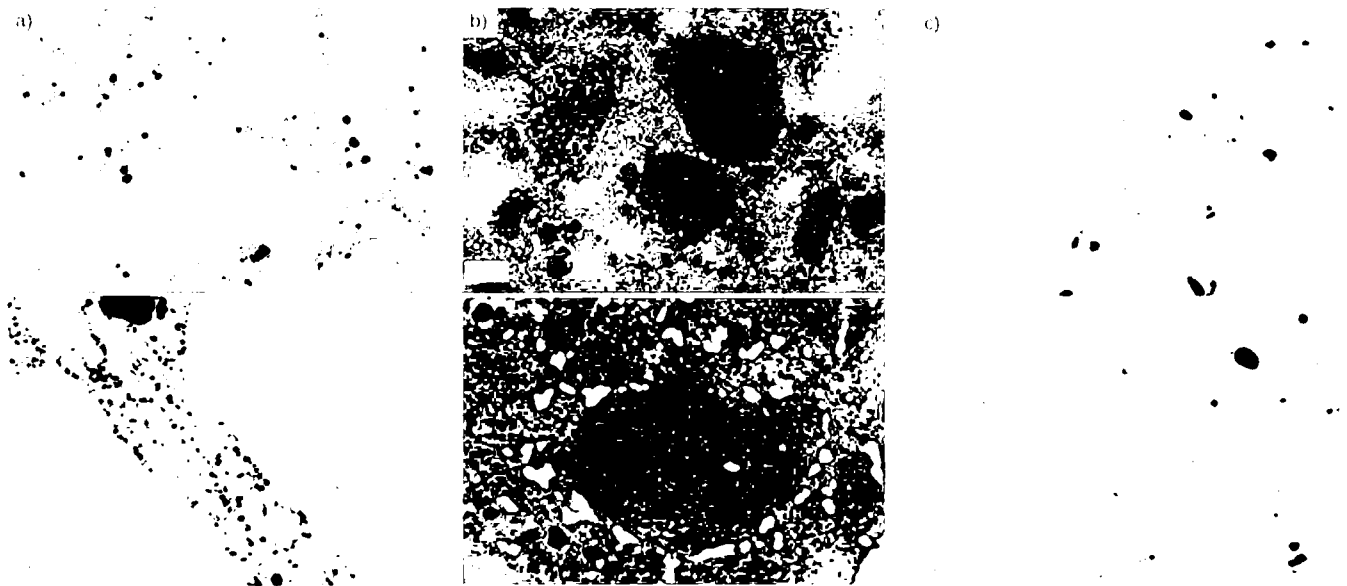


Fig. 4. SEM images of a metallographic section of sinters for TAGSS materials: (a) TAGSS[000], (b) TAGSS[051], (c) TAGSS[625].

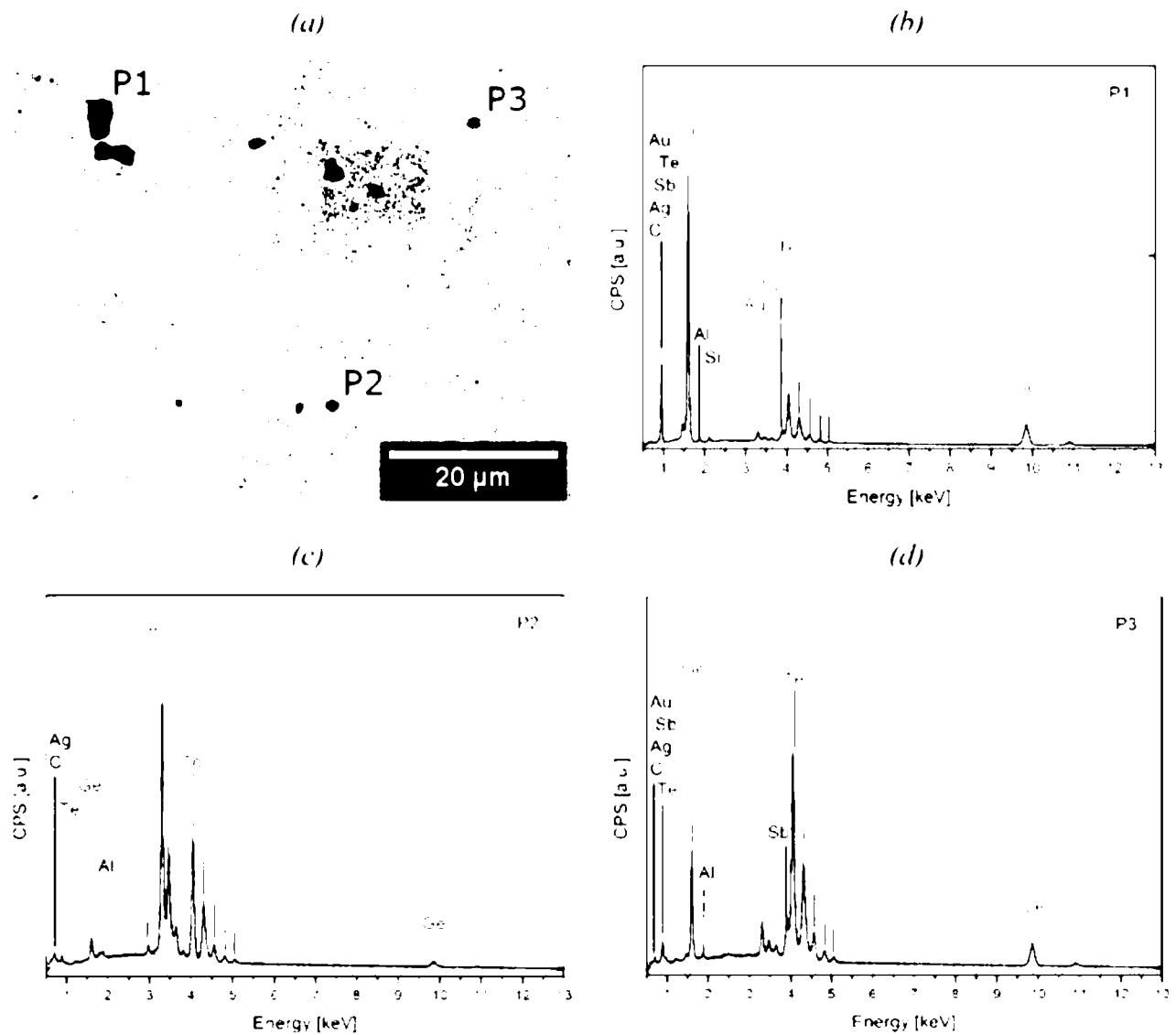


Fig. 5. EDS analysis of [TAGSS051] sample. (a) Localization of measurement points, (b, c, d) EDS analysis. (b) Oxygen is present at GeTe, there is lack of oxygen inside (c) and (d).

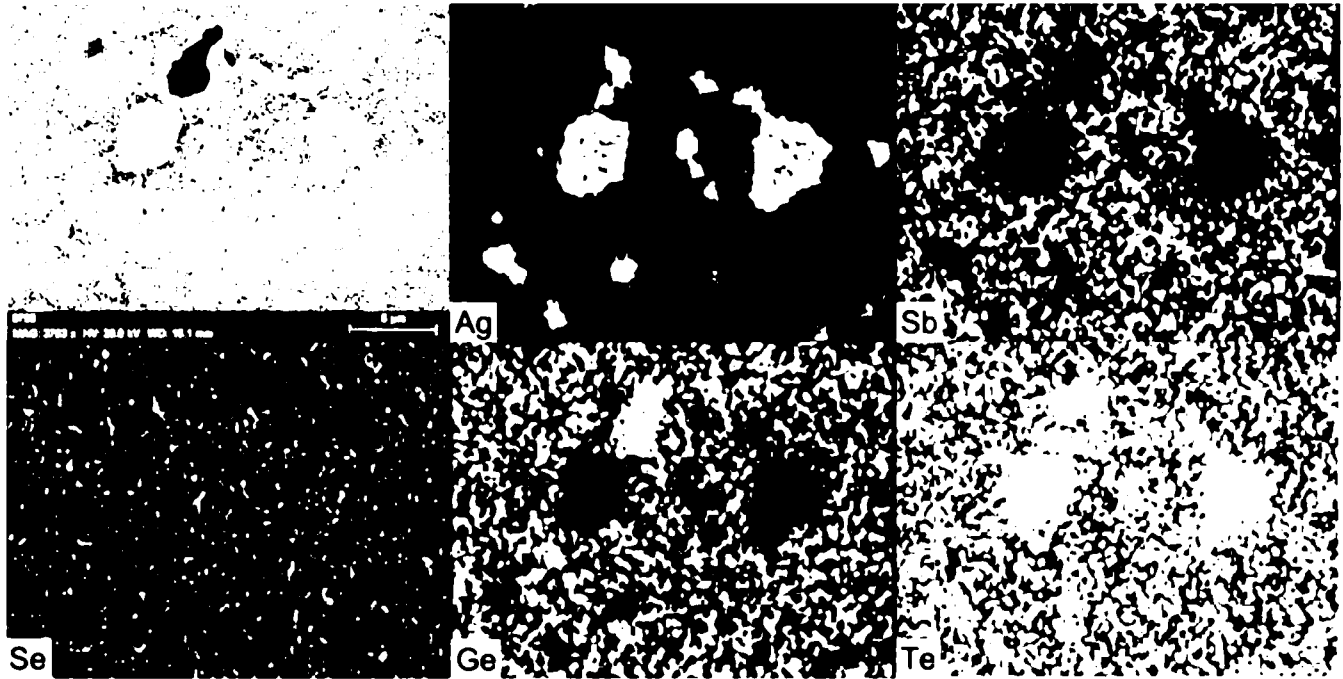


Fig. 6. SEM and EDS mapping of TAGSS[051] material after sintering.

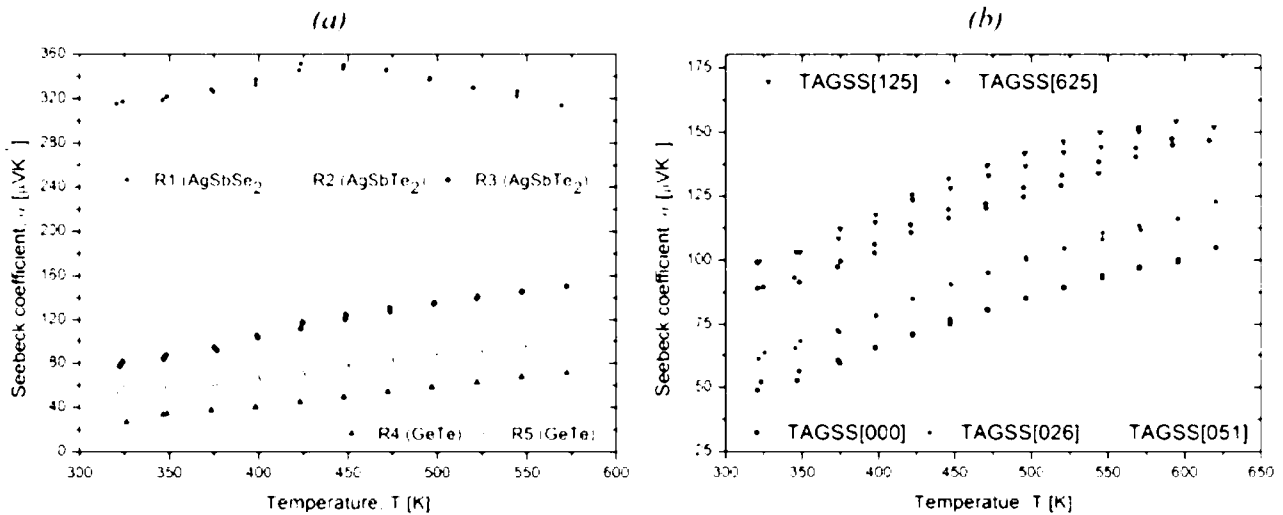


Fig. 7. Temperature dependences of Seebeck coefficient for R and TAGSS materials: (a) R1-R5; and (b) TAGSS[000] – TAGSS[625].

metallic Ge in R4.

For all TAGSS samples, electrical conductivity decreases with temperature, but for TAGSS[051] the change is insignificant. TAGSS[000] electrical conductivity decreases from $1.8 \cdot 10^5$ (325 K) to $1.2 \cdot 10^5$ (625) Sm^{-1} . The electrical conductivity of TAGSS[026] is almost two times lower, and the value for TAGSS [051] is the lowest. Further increase of Se content leads to the increase of electrical conductivity, but the values for TAGSS[125] and TAGSS[625] are still lower than that of TAGSS[026] or TAGSS[000]. Additionally, all samples display hysteresis that occurs during measurements, that may be explained with possible phase composition instability. Similar temperature instability was confirmed and described in the publication [16].

3.4. Thermal properties

Fig. 8 presents values of thermal conductivity, λ_{tot} , for R (a) and TAGSS materials (b). At room temperature for R materials, thermal

conductivity (TC) equals 4.5 for R4, 0.4 for R2 and $0.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ for R1. The TC strongly decreases with temperature for R4, very slightly for R1, and slightly increases for R2.

The electronic part of TC, λ_{el} , was calculated from the measured values of electrical conductivity. Fig. 9 depicts values of the electronic part of TC for R (a) and TAGSS materials (b), respectively. The electronic part of TC increases with temperature for R materials, except R4 for which a visible decrease and shift to a higher value for the data recorded during cooling can be seen. At room temperature, the lowest value of λ_{el} , slightly higher than 0, was noticed for R1, followed by R5 with the value of around 0.1, than R2 and R3 with $0.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

3.5. ZT parameter

The values of ZT parameter at the temperature range from 325 to 575 K for “R” and 325 – 625 K for “TAGSS” materials are presented in Fig. 10, a and b, respectively. R1 ZT increases monotonically from 0.2 at

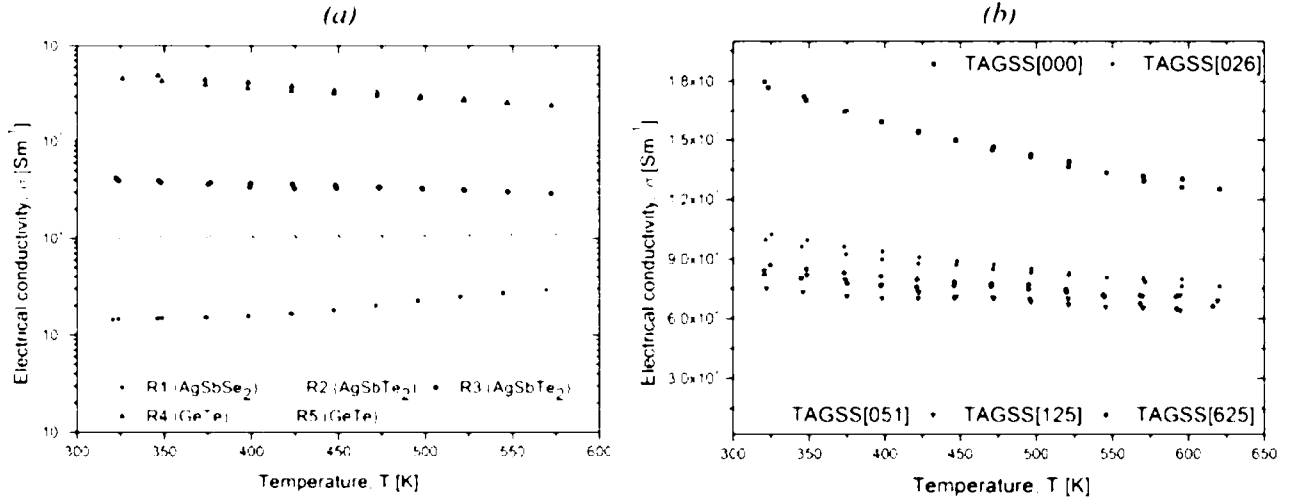


Fig. 8. Temperature dependence of electrical conductivity for: R (a) and TAGSS (b) materials.

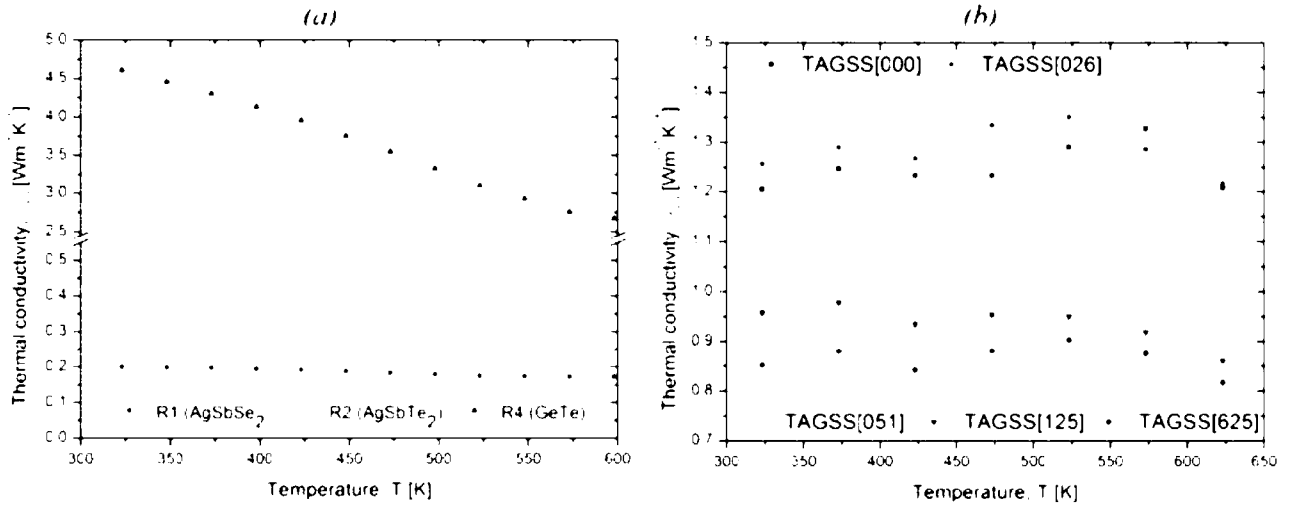


Fig. 9. Temperature dependence of thermal conductivity for: R (a) and TAGSS (b) materials.

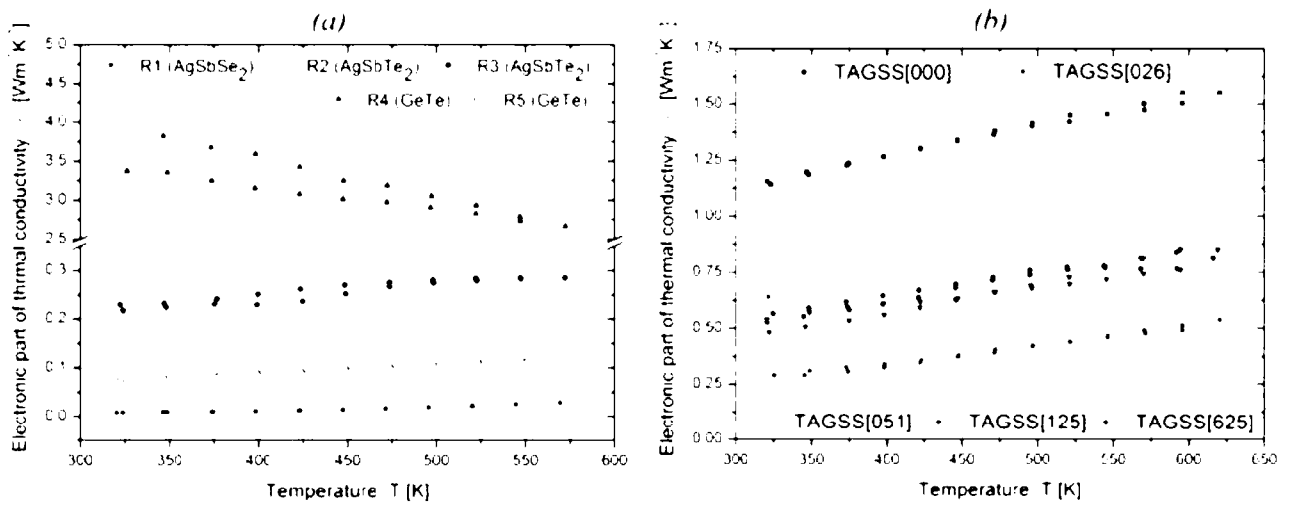


Fig. 10. The electronic part of thermal conductivity for: R (a) and TAGSS (b) materials.

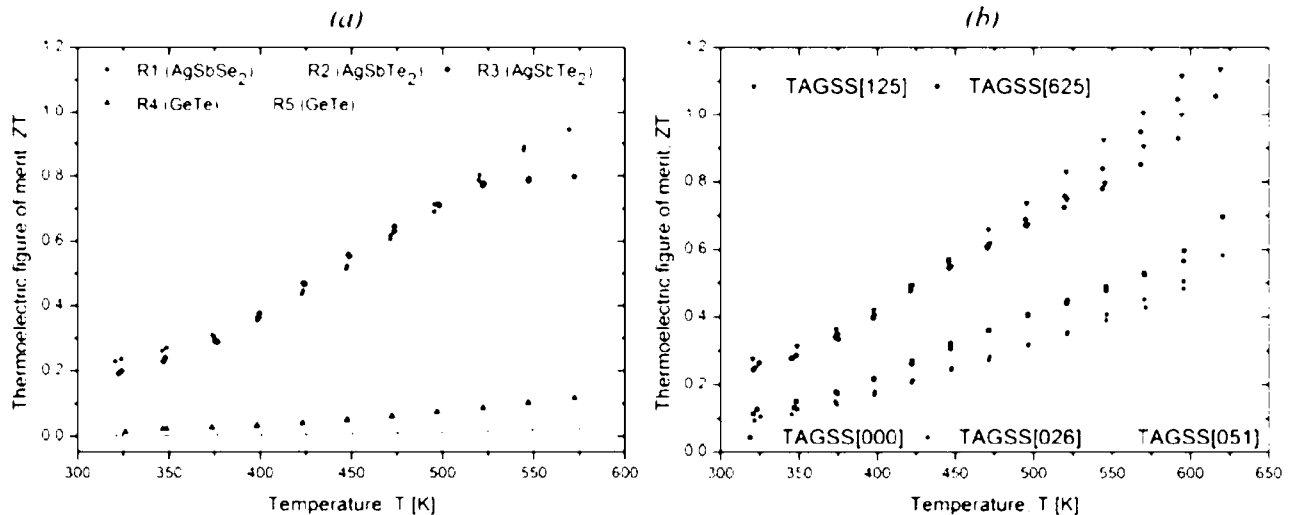


Fig. 11. Temperature dependence of ZT parameter for (a) R and (b) TAGSS materials.

300 K to 1.0 at 575 K. R2 and R3 values increase monotonically from 0.2 at 300 K to 0.7 at 500 K. At 575 K, both samples reach a maximum ZT 0.7–0.8 with the 12% difference between them. The R4 and R5 exhibit low ZT < 0.1 at the measured temperature range.

For all TAGSS samples, there is a visible increase in ZT value with temperature. TAGSS[000] ZT value rises from 0.1 at 325 K to 0.7 at 625 K. No hysteresis is recorded. TAGSS[026] values are lower. With further increasing Se content the ZT value increases. TAGSS[125] has the highest equal to 0.25 at 325 K and almost 1.2 at 625 K. TAGSS[625], with the highest Se content, displays similar ZT. Additionally, TAGSS[051] through TAGSS[625] exhibit visible hysteresis.

4. Discussion

The XRD measurements of reference materials revealed that AgSbSe₂ and AgSbTe₂ after synthesis possess NaCl-type cubic with Fm3m space group without precipitations. After the sintering process, AgSbTe₂ decompose into nonstoichiometric phases containing silver with tellurium as well as antimony with tellurium. These phases can be assigned to Ag₂Te and Sb₂Te, respectively. This decomposition process below 360 °C is known from the literature [30]. The GeTe material possesses a rhombohedral structure with R3m space group. The dominating GeTe rhombohedral phase and a small amount of pure Ge. Although both samples of GeTe material were synthesised in the same conditions, R5 has stronger signals from the main phase and the weaker signal from Ge. Measured densities reach about 98–99% of theoretical density calculated from XRD cell parameters. Some properties of reference materials found in the literature are presented in Table 4.

The TAGSS materials after synthesis possess NaCl-type cubic structure in all cases with Fm3m space group. Small amounts of pure Ge that does not react during the second step of the synthesis can be visible. All diffractograms look similar. The splitting of the (220) peak reported by others [31] was not observed. Also, the phase transition from high temperature cubic structure to the rhombohedral structure was not observed. The only difference observed is peaks shifting to higher angles with increasing the Se content. Especially for TAGSS[625], that indicates that Se was built into the structure. After the sintering process, materials with a small amount of Se display smaller and asymmetric peaks from the main phase. With increasing the Se content the peaks are larger and shift to higher angles that indicate that Se remains in the structure.

The SEM observations of sinters indicate that R1 material is homogeneous and without visible porosity. The observations for R3 agree with XRD data and SEM images reveal main AgSbTe₂ (big grains) phase with precipitates of Ag₂Te (brighter areas) and the areas richer in Sb. In the R5

Table 4

Parameters of references “R” materials.

Quantity	Value	AgSbSe ₂	AgSbTe ₂	GeTe
Structure		Fm-3 m	Fm-3 m	R3m, Fm3m
Mea. density		6.69 gcm ⁻³	7.12 gcm ⁻³	6.17 gcm ⁻³
Cryst. density		6.60 gcm ⁻³	7.12 gcm ⁻³	5.91 (sg 160) 6.13 gcm ⁻³ (sg 225)
Volume		129 : 6 GPa	45 : 2 GPa	49 : 2 GPa
Modulus				
Melting point		636 °C	556 °C	724 °C
Band gap		0.03 eV	0.09 eV	0.1–0.2 eV
Band gap (opt. mea.)		E _g ^{opt} = 1.2 eV	E _g ^{opt} = 0.71 eV E _g ^{opt} = 1.65 eV	0.73–0.95 eV
Resistivity		6.5 · 10 ⁻³ Ωm	7.0 · 10 ⁻³ Ωm	2.4 · 10 ⁻³ Ωm
Type of el. conduct.		p- in solid, n- in liquid	p- in solid, n- in liquid	p-type

sample, there are big grains of GeTe phase visible with nanosize Ge precipitations (black areas). For all TAGSS samples their microstructure looks similar. Big grains corresponding to GeTe with dissolved Sb and a small amount of Ag. There are also visible precipitations of Ag₂Te (bright areas) and pure Ge and GeO (black areas). There was no Se in precipitates and the whole content of selenium was used up in the matrix.

The Seebeck coefficient is positive in the measured temperature range for all samples. For references samples, the R1 sample has the highest values of Seebeck coefficient. Two samples (R2 and R3) of AgSbTe₂ have similar values and behaviour with temperature. There is a difference between R4 and R5 (both GeTe), and the first displays lower values, that may be related to higher Ge content visible in the XRD patterns. All TAGSS materials have the same temperature behaviour, but the values of Seebeck coefficient are increasing with Se content from TAGSS[000] to TAGSS[125]. Then a small decrease is visible for higher Se amount.

The R1 has lowest electrical conductivity which increases with temperature. R2 and R3 values are comparable and do not change with temperature. Similar behaviour is observed for the R5 sample, which has much lower values of electrical conductivity than R4. Again, it may be related to a higher content of pure Ge. For all the TAGSS materials samples metallic properties show up and the electrical conductivity decreases with temperature. The sample without selenium possesses the

highest conductivity. The values increase with Se content from TAGSS[000] to sample TAGSS[125] and then decreases.

The thermal conductivities of AgSbSe_2 and AgSbTe_2 are very low and at room temperature reach 0.2 and 0.4 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, respectively. These values are smaller than reported in [10]. It may be the result of this way of calculation, in which the thermal conductivity was calculated from thermal diffusivity assuming thermal capacity taken from Dulong-Petit law. For TAGSS materials, except TAGSS[026], the thermal conductivity decreases with selenium content. The calculated total thermal conductivity is also lower than reported in [10] and it may also be related to the same assumed thermal capacity. The electronic part of thermal conductivity calculated from Wiedemann-Franz law is quite large compared to total thermal conductivity, but it may be related to inadequate Lorenz numbers taken from literature. Nevertheless, the values for AgSbTe_2 and AgSbSe_2 are comparable to previous work [10]. The very high value for R4 may be related to the content of the metallic phase and very high electrical conductivity. For TAGSS materials the electronic part of thermal conductivity firstly drastically decreases with Se content and then increases. For TAGSS[125] and TAGSS[625], the values are comparable.

The thermoelectric dimensionless figure of merit, ZT , for R1, R2 and R3 has similar behaviour and comparable values that strongly increase with temperature. The values of this parameter are comparable to results presented in [10], but for pure AgSbSe_2 the ZT parameter is much higher than in previous work [10] and others' work [10]. The ZT parameter for GeTe is very small and the maximum value at 650 K is below 0.2. For TAGSS materials there is a significant improvement of ZT . For sample, without selenium, the value reaches 0.75 that is 3 times higher than for pure GeTe. Adding selenium to the system first decreases the ZT value (TAGSS[026]), but then improves the properties. Samples TAGSS[125] and TAGSS[625], exhibited similar values that are about 50% higher than those of TAGSS[000] (without selenium). The ZT parameter reaches its maximum value of about 1.2 at 625 K (maximum measurement temperature) and monotonically increases suggesting that the material can possess even better properties at higher temperatures. Presented results are comparable to ZT values presented in [10].

5. Conclusions

In this work, 5 samples were prepared: R1 - AgSbSe_2 , R2 and R3 - AgSbTe_2 and R4 and R5 made of GeTe. The properties and microstructures of these samples were evaluated. Then R materials were mixed in the proper proportions to obtain 5 samples (denoted as TAGSS[XXX] materials) with compositions TAGSS-(GeTe)₇₅(AgSbTe_2)_x(AgSbSe_2)_y, where ($x + y$) = 25 and y = (0; 0.26; 0.51; 1.25; 6.25). Prepared TAGSS materials possess cubic NaCl-type structure and their transition to rhombohedral phase at room temperature was not observed. In XRD diffractograms there are small amounts of pure Ge and GeO visible. Those are also visible in SEM images. There is also a precipitation of Ag_2Te phase visible. The Seebeck of the sintered materials increases with the Se content. TAGSS[051] Seebeck is $\alpha = 100 \mu\text{V K}^{-1}$ at RT and is about two times higher than for the pure material. Further increase of Se content results in a small decrease of Seebeck coefficient. Electrical conductivity decreases with Se content and for optimal compositions ($y = 1.25$ and 6.25) is two times lower than in the pure sample. Thermal conductivity decreases except for the first sample and the lowest values were noticed for TAGSS 625 equal $\sim 0.9 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$. The electronic part of thermal conductivity for optimal composition ranges from 0.5 to 0.75 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, at room temperature and 625 K, respectively. The introduction of Se to the structure leads to a significant improvement in the ZT parameter. The maximum value of ZT equal 1.2 was reached for TAGSS[125] and that value was 50% higher than for the pure material.

Funding

This scientific work was supported by the National Science Centre

(NCN, Poland) [grant number UMO-2016/23/D/ST8/02686]; and partially (thermal conductivity measurement) [grant number UMO-2017/27/N/ST8/01797].

Acknowledgements

Special thanks to Maksymilian Schmidt and Kamil Kaszyca for help in the preparation and characterization of materials.

Declaration of interests

The author declares that he has no known competing for financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] Y. Kiyota, T. Kawamoto, T. Mori, Low temperature properties of thermoelectric generators using molecular conductors, *Synth. Met.* 259 (2020), 116217.
- [2] K.I. Wojciechowski, R. Zybala, J. Leszczynski, P. Nieroda, M. Schmidt, R. Gajerski, E. Aleksandrova, Performance characterization of high-efficiency segmented Bi₂Te₃-CoSb₃ uncouples for thermoelectric generators, *AIP Conf. Proc.* 1449 (2012) 467–470.
- [3] F.P. Brito, L. Figueiredo, I.A. Rocha, A.P. Cruz, I.M. Gonçalves, J. Martins, M. J. Hall, Analysis of the effect of module thickness reduction on thermoelectric generator output, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 1711–1729.
- [4] R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, I. Ciupinski, M.J. Kruszewski, K. Pietrzak, Method and apparatus for determining operational parameters of thermoelectric modules, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 5223–5231.
- [5] A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen, Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 466–479.
- [6] R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, J. Boguslawski, G. Sobon, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, I. Ciupinski, K. Pietrzak, Synthesis and characterization of antimony telluride for thermoelectric and optoelectronic applications, *Arch. Metall. Mater.* 62 (2017) 1067–1070.
- [7] Z.G. Chen, G. Hana, I. Yanga, L. Cheng, J. Zou, Nanostructured thermoelectric materials: current research and future challenge, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 22 (2012) 535–549.
- [8] R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, M.J. Kruszewski, M. Jasinski, M. Rajska, Ciupinski, characterization of nanostructured bulk cobalt triantimonide doped with tellurium and indium prepared by pulsed plasma in liquid method, *Bull. Pol. Acad. Sci. Tech. Sci.* 68 (2020) 125–134.
- [9] J. Yu, Q. Sun, P. Jena, Recent advances in 2D thermoelectric materials, *Prog. Mater. Sci.* 83 (2016), 101740C.
- [10] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S.B. Cronin, T. Koga, J.Y. Ying, G. Chen, The promise of low-dimensional thermoelectric materials, *Microsc. Thermophys. Eng.* 3 (1999) 89–100.
- [11] K. Biswas, J. He, I.D. Blum, C. I. Wu, T.P. Hogan, D.N. Seidman, V.P. Dravid, M. G. Kanatzidis, High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures, *Nature* 489 (2012) 414–418.
- [12] E.M. Levin, M.F. Besser, R. Hanus, Electronic and thermal transport in GeTe: a versatile base for thermoelectric materials, *J. Appl. Phys.* 114 (2013), 083713.
- [13] X. Zhang, Z. Bu, S. Lin, Z. Chen, W. Li, Y. Pei, GeTe thermoelectrics, *Joule* 4 (2020) 986–1003.
- [14] K.M. Rabe, J.D. Joannopoulos, Theory of the structural phase transition of GeTe, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 6631–6639.
- [15] A. Onodera, I. Sakamoto, Y. Fujii, N. Mori, Structural and electrical properties of GeSe and GeTe at high pressure, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 56 (1997) 7935–7941.
- [16] K. Jeong, S. Park, D. Park, M. Ahn, J. Han, W. Yang, H.S. Jeong, M.H. Chu, Evolution of crystal structures in GeTe during phase transition, *Sci. Rep.* 7 (2017) 955.
- [17] Y. Chen, C.M. Jaworski, Y.B. Gao, H. Wang, T.J. Zhu, G.J. Snyder, J.P. Heremans, X.B. Zhao, Transport properties and valence band feature of high-performance (GeTe)₈₅(AgSbTe₂)₁₅ thermoelectric materials, *N. J. Phys.* 16 (2014), 013057.
- [18] G. Xing, J. Sun, Y. Li, X. Fan, W. Zheng, D.J. Singh, Thermoelectric properties of p-type cubic and rhombohedral GeTe, *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 3–8.
- [19] S. Geller, J.H. Wernick, Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure: AgSbSe_2 , AgSbTe_2 , AgBiSe_2 , AgBiTe_2 , *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 46–54.
- [20] J.D. Sugar, D.I. Medlin, Precipitation of Ag_2Te in the thermoelectric material AgSbTe_2 , *J. Alloy. Compd.* 478 (2009) 75–82.

- [21] H.J. Wu, T.W. Lan, S.W. Chen, Y.Y. Chen, T. Day, G.J. Snyder, State of the art Ag_{50-x}Sb_xSe_{50-y}Te_y alloys: their high zT values, microstructures and related phase equilibria, *Acta Mater.* 93 (2015) 38–45.
- [22] S.H. Yang, T.J. Zhu, I. Sun, J. He, S.N. Zhang, X.B. Zhao, Nanostructures in high-performance (GeTe)_x(AgSbTe)_{2(100-x)} thermoelectric materials, *Nanotechnology* 19 (2008) 11–16.
- [23] M.J. Kruszewski, R. Zybala, Ciupinski, M. Chmielewski, B. Adamczyk-Cieslak, A. Michalski, M. Rapska, K.J. Kurzydowski, Microstructure and thermoelectric properties of bulk cobalt antimonide (CoSb₃) Skutterudites obtained by pulse plasma sintering, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 1369–1376.
- [24] G. Gabka, R. Zybala, P. Bujak, A. Ostrowski, M. Chmielewski, W. Tisowski, J. W. Sobczak, A. Pron, Facile gram-scale synthesis of the first n-Type CuFeS₂ nanocrystals for thermoelectric applications, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017 (2017) 3150–3153.
- [25] M. Thesberg, H. Kosina, N. Neophytou, On the Lorenz number of multiband materials, *Phys. Rev. B* 95 (2017) 1–14.
- [26] Z. Gong, L. Zejda, W. Dappen, J.M. Aparicio, Generalized fermi-dirac functions and derivatives: properties and evaluation, *Comput. Phys. Commun.* 136 (2001) 294–309.
- [27] V. Jovicic, J.P. Heremans, Measurements of the energy band gap and valence band structure of AgSbTe₂, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (2008) 1–8.
- [28] T. Zhu, H. Gao, Y. Chen, X. Zhao, Ioffe-Regel limit and lattice thermal conductivity reduction of high performance (AgSbTe₂)₁₅(GeTe)₈₅ thermoelectric materials, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 3251–3256.
- [29] B. Srinivasan, A. Gelle, F. Gucci, C. Boussard Pledel, B. Fontaine, R. Gautier, J. F. Halet, M. Reece, B. Bureau, Realizing a stable high thermoelectric $zT > 2$ over a broad temperature range in Ge_{1-x}Ga_xSb_yTe via band engineering and hybrid flash SPS processing, *Inorg. Chem. Front.* 6 (2018) 63–73.
- [30] B. Du, H. Li, J. Xu, X. Tang, C. Uher, Enhanced figure-of-merit in Se-doped p-type AgSbTe₂ thermoelectric compound, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5521–5527.
- [31] P. Wyzga, I. Veremchuk, U. Burkhardt, P. Simon, Y. Grin, K. Wojciechowski, Thermal stability and tuning of thermoelectric properties of Ag_{1-x}Sb_{1-x}Te_{2-x} (0 < x < 0.4) Alloys, *Appl. Sci.* 8 (2018) 52.
- [32] S.K. Bahl, K.L. Chopra, Amorphous versus crystalline GeTe films. III. electrical properties and band structure, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 2196–2212.
- [33] Kristin Persson, Mater. Data GeI (SG:160) Mater. Proj. (2014).
- [34] Kristin Persson, Mater. Data GeT (SG:225) Mater. Proj. (2014).
- [35] R.S. Kumar, A. Sekar, N.V. Jaya, S. Natarajan, Synthesis and high pressure studies of the semiconductor AgSbSe₂, *J. Alloy. Compd.* 285 (1999) 48–50.
- [36] R.S. Kumar, A.L. Cornelius, E. Kim, Y. Shen, S. Yoneda, C. Chen, M.F. Nicol, Pressure induced structural phase transition in AgSbTe₂, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 72 (2005) 060101.
- [37] N.A. Mohsen, S.N. Elsayed, A.H.A. El-El, Electrical conductivity thermoelectric power and thermal conductivity of Cu₂Te₂ in the solid and liquid states, *Acta Phys. Hung.* 67 (1990) 223–228.
- [38] S.N. Elsayed, A. Abdelghany, A.H. Abou El Ela, N.H. Mousa, Electrical properties of AgSbTe₂ in the solid and liquid states, *Phys. Chem. Liq.* 28 (1994) 165–169.
- [39] A. Schlieper, Y. Feutelais, S.G. Fries, B. Legendre, R. Blachnik, Thermodynamic evaluation of the germanium–tellurium system, *Calphad* 23 (1999) 1–18.
- [40] K.T. Wojciechowski, M. Schmidt, Structural and thermoelectric properties of AgSbTe₂-AgSbSe₂ pseudobinary system, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 1–7.
- [41] H.S. Soliman, D. Abdel-Hady, E. Ibrahim, Optical properties of thermally vacuum evaporated AgSbSe₂ thin films, *J. Phys. Condens. Matter* 10 (1998) 847–856.
- [42] H.A. Zayed, A.M. Ibrahim, I. I. Soliman, Optical absorption behaviour of AgSbTe₂ thin films, *Vacuum* 47 (1996) 49–51.
- [43] S.K. Bahl, K.L. Chopra, Amorphous versus crystalline GeTe films. II. Optical properties, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 4940–4947.
- [44] A. Kumar, P.A. Vermeulen, B.J. Kooi, J. Rao, I. Van Eijck, S. Schwarzmueller, O. Oeckler, G.R. Blake, Phase transitions of thermoelectric TAGS-85, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 15091–15100.
- [45] J.K. Lee, M. W. Oh, B. Ryu, J.F. Lee, B. S. Kim, B. K. Min, S. J. Joo, H.-W. Lee, S. D. Park, Enhanced thermoelectric properties of AgSbTe₂ obtained by controlling heterophases with Ce doping, *Sci. Rep.* 7 (2017) 4496.
- [46] S.N. Guin, D.S. Negi, R. Datta, K. Biswas, Nanostructuring, carrier engineering and bond anharmonicity synergistically boost the thermoelectric performance of p-type AgSbSe₂-ZnSe, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 4324–4331.
- [47] K. Wojciechowski, M. Koza, R. Zybala, J. Tobola, M. Schmidt, A. Olech, Influence of doping on structural and thermoelectric properties of AgSbSe₂, *J. Electron. Mater.* 39 (2009) 2053–2058.
- [48] R. Mohanraman, R. Sankar, K.M. Boopathi, E.C. Chou, C.W. Chu, C.H. Lee, Y. Y. Chen, Influence of In doping on the thermoelectric properties of an AgSbTe₂ compound with enhanced figure of merit, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 2839–2844.

Characterization of nanostructured bulk cobalt triantimonide doped with tellurium and indium prepared by pulsed plasma in liquid method

R. ZYBALA^{1,2*}, M. SCHMIDT², K. KASZYCA², M. CHMIELEWSKI², M.J. KRUSZEWSKI³,
M. JASIŃSKI⁴, M. RAJSKA⁵, and L. CIUPIŃSKI³

¹University Research Centre "Functional Materials", Warsaw University of Technology, 141 Wołoska St., 02-507 Warsaw, Poland;

²Lukasiewicz Research – Network Institute of Electronic Materials Technology, 133 Wólczyńska St., 01-919 Warsaw, Poland;

³Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology, 141 Wołoska St., 02-507 Warsaw, Poland;

⁴Institute of Technology, Pedagogical University of Krakow, 2 Podchorążych St., 30-084 Krakow, Poland;

⁵Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Materials Science and Ceramic, AGH University of Science and Technology, Krakow, 30 Mickiewicza Av., 30-059, Poland

Abstract. One of the ways to decrease thermal conductivity is nano structuring. Cobalt triantimonide (CoSb_3) samples with added indium or tellurium were prepared by the direct fusion technique from high purity elements. Ingots were pulverized and re-compacted to form electrodes. Then, the pulsed plasma in liquid (PPL) method was applied. All materials were consolidated using rapid spark plasma sintering (SPS). For the analysis, methods such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM) with a laser flash apparatus (LFA) were used. For density measurement, the Archimedes' method was used. Electrical conductivity was measured using a standard four-wire method. The Seebeck coefficient was calculated to form measured Seebeck voltage in the sample placed in a temperature gradient. The preparation method allowed for obtaining CoSb_3 nanomaterial with significantly lower thermal conductivity ($10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for pure CoSb_3 and $3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for the nanostructured sample in room temperature (RT)). The size of crystallites (from SEM observations) in the powders prepared was about 20 nm, joined into larger agglomerates. The Seebeck coefficient, α , was about $-200 \mu\text{V K}^{-1}$ in the case of both dopants, In and Te, in micro-sized material and about $-400 \mu\text{V K}^{-1}$ for the nanomaterial at RT. For pure CoSb_3 , α was about $150 \mu\text{V K}^{-1}$ and it stood at $-50 \mu\text{V K}^{-1}$ for nanomaterial at RT. In bulk nanomaterial samples, due to a decrease in electrical conductivity and inversion of the Seebeck coefficient, there was no increase in ZT values and the ZT for the nanosized material was below 0.02 in the measured temperature range, while for micro-sized In-doped sample it reached maximum $ZT = 0.7$ in (600K).

Key words: thermoelectric materials, nanostructured materials, skutterudite, energy harvesting, spark plasma sintering.

1. Introduction

Optimized thermoelectric (TE) materials can be used for direct energy conversion from heat into electricity in thermoelectric generators (TEG). The generators can be used for clean energy supply and waste heat energy harvesting. High-efficiency TEGs and TEMs (Thermoelectric Module – Peltier Module) may differ, especially in terms of material compositions, depending on the operational temperature. Generally, TEG modules should work with high-temperature gradients [1–3]. The efficiency of the conversion process in such a module depends on the Carnot cycle efficiency and material properties, described by the thermoelectric figure-of-merit (ZT). This ZT parameter merges electrical conductivity, σ , Seebeck coefficient, α , and thermal conductivity, λ . The thermoelectric figure of merit can be written as $ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot \lambda^{-1} \cdot T$, and it informs indirectly

about module efficiency [4]. To enhance this parameter, it is necessary to increase the Seebeck coefficient and electric conductivity and to reduce the thermal conductivity of the TE material.

Unfortunately, these material properties are interdependent [5]. Thus, a viable strategy for maximizing ZT may consist in first, minimizing lattice thermal conductivity, e.g. by material nano structuring that increases phonon scattering, and then by maximizing the power factor ($P_f = \alpha^2 \cdot \sigma$) through controlling chemical composition and optimum doping. For a wide range of applications, a bulk thermoelectric material with low lattice thermal conductivity and a high power factor is needed [6, 7]. To meet this need, modification of the material in the atomic, nano- and mesoscale [8–10] is necessary. A significant portion of phonons should be scattered on lattice imperfections and grain boundaries to decrease thermal conductivity. In the nanoscale, it is possible to tune thermoelectric properties by creating superlattices, quantum dots, nanowires and nanocomposites [11]. The work performed by Yu-Ming Lin et al. for Bi nanowires indicates that it is possible to obtain a very high ZT with wire dimensions between 10 and 5 nm [12].

*e-mail: Rafal.Zybala@pw.edu.pl

Manuscript submitted 2019-04-10, revised 2019-11-10, in final accepted form for publication 2019-12-27, and issued in February 2020.

The anisotropy of the material can also be used to tune thermoelectric properties along the desired direction [13, 14].

CoSb₃ is a TE material from the skutterudite family that is known as a narrow band-gap semiconductor with a parabolic bottom of the conduction band. Optimally doped materials from these groups are state-of-the-art TE materials [15, 16]. For the purpose of this work, indium and tellurium dopants were chosen; these were reported earlier as ingredients that strongly increase the ZT values of CoSb₃ [17, 18]. The impact of the pulsed plasma in liquid (PPL) nano structuring process on the thermal properties of pure CoSb₃ was analyzed in our preliminary work [19] and shows that it is a possible route to strong reduction in thermal conductivity of the bulk nanomaterial being prepared.

In order to prepare nanosized powders, various methods, including laser ablation [20, 21], flame processing, vapor deposition, radio frequency and microwave plasma synthesis, plasma spray synthesis [22, 23], sol-gel processing and mechanical milling can be used [24, 25]. All of the above-mentioned methods have their weaknesses such as productive efficiency, costs or energy intensiveness. In this paper, we present state-of-the-art CoSb₃ [26, 27] thermoelectric material doped by In and Te obtained using PPL [28]. The prepared nanopowders were compacted by means of the solid state rapid consolidation spark plasma sintering (SPS) technique [29–31] to obtain bulk samples. The PPL method of powder preparation followed by rapid SPS densification could be a highly efficient manner to obtain bulk nanosized CoSb₃ thermoelectric material.

Electrical discharges observed in liquids are corona or corona-like discharges, pulsed arcs or sparks [32]. PPL with low energy discharge can be used to obtain metastable phases, nanoparticles, etc. because of short duration of the pulse discharge and the surrounding dielectric liquid providing fast cooling. A plasma pulse emerges between electrodes during short electrical breakdowns forced by a high electrical field. The energy generated can evaporate, melt and activate many types of materials of which the electrodes are made, concurrently enabling reaction with a liquid [33, 34], which can also create a protective layer on the particles [35–38]. Various types of nanomaterials can also be obtained by changing the liquid or electrodes [37, 39, 40]. The scheme of the system used in the present study is shown in Fig. 1, and it is similar to the apparatus employed by others [34–36, 41, 42]. In our earlier

work [43], we have presented preparation of nanoparticles of the CoSb₃ thermoelectric compound by means of the pulsed plasma in liquid (PPL) method. It was found that it is possible to obtain nanoparticles agglomerated in structures that have dimensions of about 1 μ m, but from SEM observations it is clear that grains have diameters in the range of 10–30 nm. The XRD diffractograms for thus prepared PPL powders give smaller and more broadened signals, indicating the existence of nanograins or an amorphous phase.

Thermal conductivity was strongly decreased (more than two-fold) but the ZT parameter was very low and equal to about ~ 0.1 at the maximum point. The idea of this work was to check the influence on the ZT parameter by both reducing thermal conductivity with the use of nano structuring and by changing electrical properties by doping with tellurium and indium.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of materials. For the synthesis, powdered high purity elements (99.99%) were used in amounts corresponding to the stoichiometric composition of the CoSb₃ compound. The substrates were mixed in a mechanical mortar grinder. The synthesis was performed in evacuated ($P_{vac} \approx 1 \times 10^{-3}$ mbar) tight quartz ampoules. It took place as a two-step process. First, the reagents were heated to 950 °C, annealed for 60 minutes, followed by cooling the sample to ambient temperature. Then, the ingot was ground in an agate mortar and placed in a closed quartz ampoule. During the second stage, the ampoule with the powder was heated to 650 °C, annealed for 7 days and cooled slowly [44]. After the synthesis, the material was milled again and the prepared powder was placed in a graphite die for the compaction process in the SPS apparatus under vacuum, at 50 MPa and 650 °C to form dense electrodes of polycrystalline CoSb₃ [26]. The total time of the sintering process was approximately 30 minutes. Three series of samples were prepared for the experiments. The first one of pure CoSb₃, the second of CoSb₃ with indium (CoSb₃:In_{0.1}), and the last one with tellurium (CoSb₃:Te_{0.1}). 3 samples were prepared for each material (CoSb₃, CoSb₃+In, and CoSb₃+Te); 2 samples that were later used for the PPL process and one sample per every composition for measurements. A sample of PPL powders was also prepared for each material. It was later cut and used for electrical measurements ($\phi = 10$ mm, $h = 10$ mm).

2.2. PPL preparation of nanoparticles. In order to produce nanosized powder from the CoSb₃ electrodes, the PPL method was used. Two polycrystalline CoSb₃ electrodes were placed in an isopropyl alcohol bath at a pre-defined separation distance. Next, 320 V DC was applied to the system. Additionally, an electrode distance regulator was activated to provide vibration and control the distance within the range of 0–0.3 mm. The maximum energy of a single discharge during the process was below 45 mJ. The powder yield was ~ 0.25 g/h. For the electrical and thermal measurements, the nanosized powders after the PPL process were sintered into bulk samples again ($\phi = 10$ mm, $h = 10$ mm). The sintering parameters for the

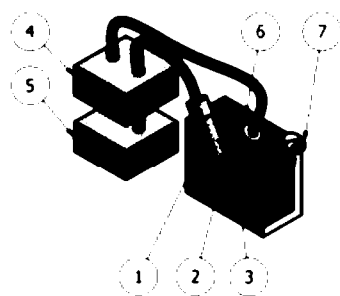


Fig. 1. Pulsed plasma in liquid system scheme: 1, 3 – CoSb₃ electrodes, 2 – pulsed plasma, 4 – discharge controller, 5 – power supply, 6 – isopropyl alcohol, 7 – vibrator with electrode distance regulator.

nanosized powders were similar to that used for the micro-sized material. The sintering time for the PPL materials was shorter, to avoid grain growth, and equaled 5 min.

2.3. Metallographic section preparations. The metallographic section for the SEM observation was prepared by polishing the diamond paste. To enhance visibility of grain boundaries, the etching agent, with composition of 10 g tartaric acid ($C_4H_6O_6$), 15 cm³ nitric acid (HNO_3) and 90 cm³ of deionized water, was used. The time of the etching agent treatment was approximately 10 min.

2.4. Characterization of materials microstructure. The structural and microstructural analyses of the powders and sinters at every step of the experiment were performed using an X-ray diffractometer (Bruker D8 Advance) and scanning electron microscope (Hitachi SU8000). The microstructure of the sintered fine-grained $CoSb_3$ materials was characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM) (Hitachi HD 2700, 200 kV, Cs-corrected). The grain size distribution of the powder was measured using an LA-950 HORIBA laser-scattering particle size distribution analyzer.

2.5. Electrical measurements. The electrical conductivity and the Seebeck coefficient of all of the samples were measured using specially design apparatus (SeebTest apparatus from PESS). The idea behind the method is presented in Fig. 2. The Seebeck coefficient was calculated from the Seebeck voltage measurement after temperature stabilization. First without temperature gradient ($T_1 = T_2$) and then in the temperature gradient equal to about 5 K. The thermocouple shields (isolated from the thermoelement) act as electrodes. The measurements errors were estimated based on the standard deviation of the measured electrical and temperature data.

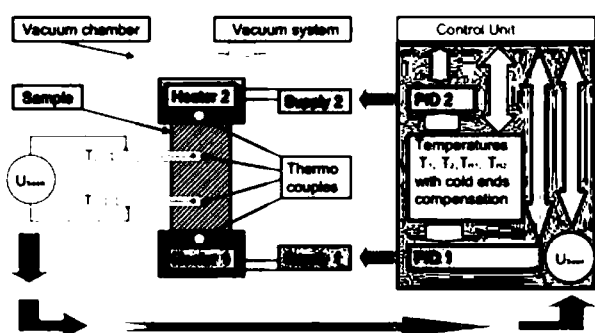


Fig. 2. Scheme of the apparatus for electrical measurements (SeebTest)

Electrical conductivity measurements took place in the same apparatus when $T_1 = T_2$ with heater thermocouples acting as electrodes. 2,000 points were collected during a single temperature point measurement, and polarization of the current was changed after every 200 measurements. The electric current was stabilized and equal to about 500 mA. Measurements errors were calculated from the measurements.

All measurements took place under low pressure (10 mBar) with argon as the atmosphere. The apparatus can be used in the range of temperatures, from room temperature to 500 °C (if corrosion of the sample does not occur). All parameters are controlled and analyzed by specialized software. Cold ends of thermocouples and additionally Seebeck voltages measured on the reference samples are included in the compensation. Repeatability is very good and it is within the measurement error range. All measurements were made under stationary conditions. One series of measurements took about 2 days for one sample.

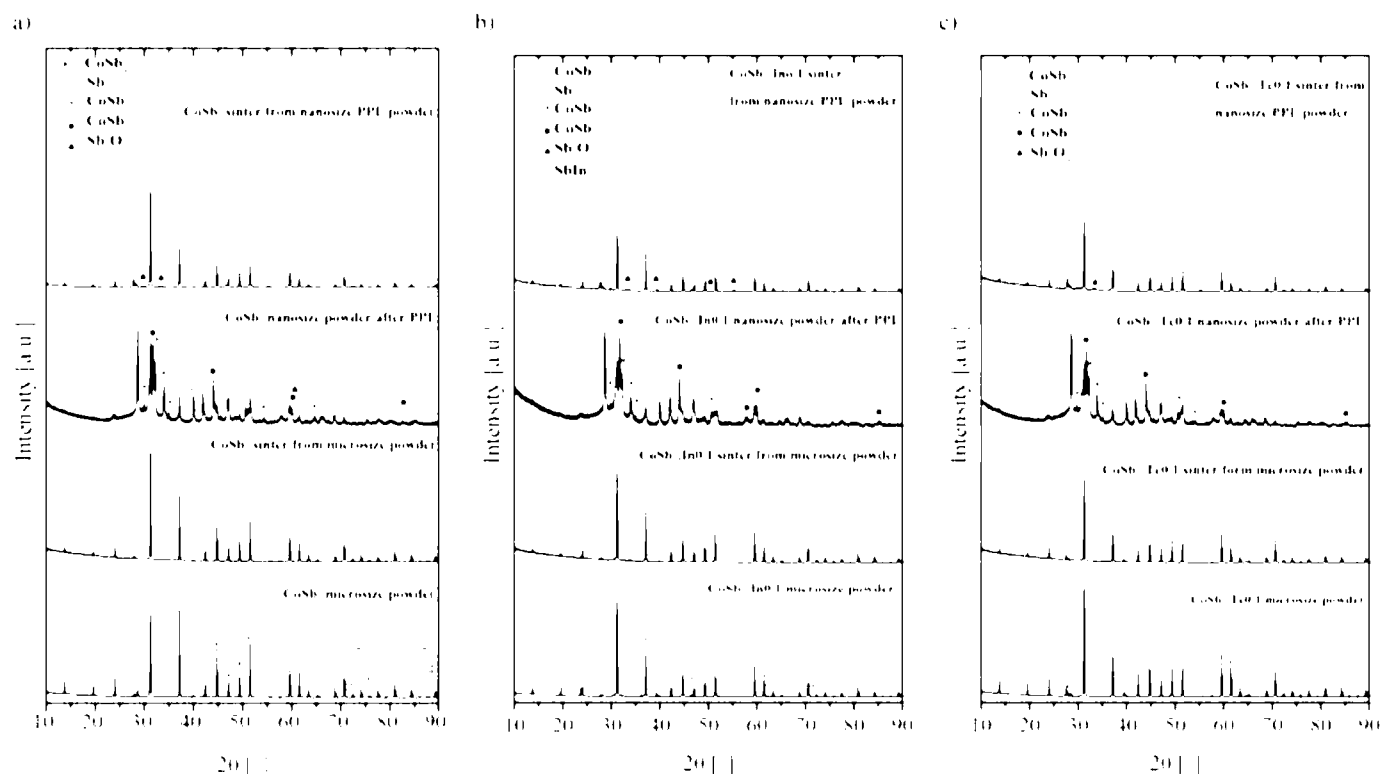
The errors of electrical measurement (Seebeck coefficient and electrical conductivity) were very notable and they stood below 10% with repeatability below 3%. The errors for LFA measurements of thermal conductivity were below 5% with repeatability at 1%. ZT errors were calculated from partial derivatives and in our experiments amounted to about 5%. These calculations were based on measurement errors. Although, when we take maximum errors of the methods into account, the errors of the ZT parameter can reach even 30%.

2.6. Thermal conductivity. Thermal conductivity was determined for both the microstructural and nanostructural materials, using the laser flash method (LFA 457-Netzsch) [45]. For the LFA measurements, a sample with the dimensions of $\phi = 10$ mm and $h = 2$ mm was prepared. The densities for calculations were measured by the Archimedes' method with water as the liquid. The thermal capacities of the samples were established by the comparative method involving the reference sample.

3. Results

3.1. XRD. The XRD diffraction patterns for the $CoSb_3$ primary powders and sinters, used later as electrodes (micro-sized), show visible differences in comparison to the powders prepared by the PPL method (nanosized) and their sinters in Fig. 3.

The micro-sized powder exhibits strong peaks from the $CoSb_3$ phase, with a weak signal from pure Sb. Similar diffraction patterns, but without a reflection from Sb, were obtained from the sample after the sintering process. The powder prepared by the PPL method shows a significantly different XRD pattern, with faint reflections from the $CoSb_3$ phase and strong background indicating a high percentage of nanosized and amorphous material. Additionally, peaks from other phases, such as $CoSb_2$, $CoSb$, and Sb, have comparable intensity. The bulk material prepared from the PPL powder is characterized by reappearance of strong reflections from crystallites, which were attributed to grain size growth during the sintering process and reactions occurring between impurities. There is also a small amount of another phase, namely Sb_2O_3 , and phases like $CoSb_2$ and Sb, already identified for the electrode material, are present in lower quantities. Diffraction patterns for $CoSb_3$ with In or Te exhibit similar tendencies. In the case of In, the starting material has InSb impurities, which later vanish, leaving only a pure $CoSb_3$ phase with a small amount of Sb_2O_3 .

Fig. 3. XRD patterns for: a) CoSb_3 , b) $\text{CoSb}_3\text{:In}_{0.1}$, c) $\text{CoSb}_3\text{:Te}_{0.1}$

In the material with Te, there is only a pure CoSb_3 phase and some Sb_2O_3 impurities. The lattice parameter for each sample, as estimated by the Rietveld refinement method from the XRD pattern, is presented in Table 1. The lattice parameters are a little higher for the material following the PPL process. The lattice parameters for pure CoSb_3 and $\text{CoSb}_3\text{:Te}_{0.1}$ are higher than those observed by Liu et al. [17].

Table 1: Estimated lattice parameters from XRD patterns

Material		Lattice parameter [Å]
CoSb_3	Synthesized	9.048 ± 0.001
	After PPL	9.050 ± 0.001
$\text{CoSb}_3\text{:In}_{0.1}$	Synthesized	9.060 ± 0.001
	After PPL	9.073 ± 0.001
$\text{CoSb}_3\text{:Te}_{0.1}$	Synthesized	9.054 ± 0.001
	After PPL	9.065 ± 0.001

3.2. SEM/STEM/particle size distribution. The SEM image in Fig. 4a shows the CoSb_3 microsize powder with sharp edges and irregular shapes. Representative STEM (SE – secondary electron) images of the PPL powder show the formation of agglomerates composed of nanosized spheroidal particles (Fig. 4b), creating a spatial structure. The particle size distribution can be seen in Fig. 4c. For the primary CoSb_3 powder,

the median size of the particles is $4 \mu\text{m}$ and the mean size is $5 \mu\text{m}$. For the PPL powder, the median size is $0.79 \mu\text{m}$ and the mean size is $1.0 \mu\text{m}$. For the second series of samples, the morphology is similar. The primary $\text{CoSb}_3\text{:In}_{0.1}$ powder (Fig. 4d–f) shows the median particles size of $2.6 \mu\text{m}$ and the mean size is $4 \mu\text{m}$. For the PPL powder, the median size is $1.2 \mu\text{m}$ and the

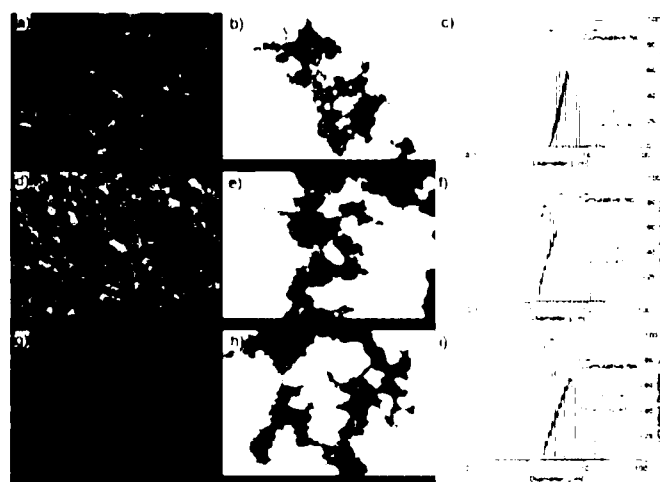


Fig. 4. SEM image of: a) CoSb_3 powder, b) STEM nanosized PPL CoSb_3 powder, c) particle size distribution, SEM image of d) $\text{CoSb}_3\text{:In}_{0.1}$ powder, e) STEM nanosized PPL $\text{CoSb}_3\text{:In}_{0.1}$ powder, f) particle size distribution, SEM image of: g) $\text{CoSb}_3\text{:Te}_{0.1}$ powder, h) STEM nanosized PPL $\text{CoSb}_3\text{:Te}_{0.1}$ powder, i) particle size distribution

mean size is 2 μm . Similar morphology was also observed for the third series of samples. The primary $\text{CoSb}_3\text{:Te0.1}$ powder (Fig. 4g–i) has a median particle size of 4.1 μm , and a mean size of 6 μm . For the PPL powder, the median size is 0.56 μm and the mean size is 0.7 μm . The data were collected and presented in Table 2.

Table 2: Measured parameters for particle size distribution

Material		d_{mean} [μm]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
CoSb_3	Synthesized	5 ± 3	2.66	8.65	4.32
	After PPL	1.0 ± 0.7	0.55	1.57	0.79
$\text{CoSb}_3\text{:In0.1}$	Synthesized	4 ± 3	1.48	7.30	2.57
	After PPL	2 ± 1	0.69	2.70	1.18
$\text{CoSb}_3\text{:Te0.1}$	Synthesized	6 ± 3	2.00	10.14	4.07
	After PPL	0.7 ± 0.3	0.31	1.13	0.56

It should be noted here that, based on the microstructural observation (STEM), the estimated individual grain size of PPL powders is much lower (about 20 nm) and this population dominates in the agglomerates structure. The particle size results and the STEM observation-estimated size discrepancy is due to the conditions of the PPL process because of the process where small crystallites are forming agglomerates during rapid cooling of the evaporated material.

In Fig. 5, we can see the SEM images for the metallographic section of the sinters. For materials prepared from micro-sized powders, shown in Fig. 5, the diameters of the crystallites are within the range of 10 to 20 μm .

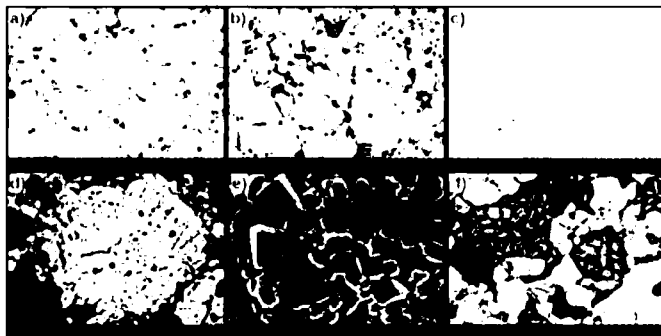


Fig. 5. SEM images of metallographic section of sinters: a) CoSb_3 micro-sized, b) $\text{CoSb}_3\text{:In0.1}$ micro-sized, c) $\text{CoSb}_3\text{:Te0.1}$ micro-sized and d) CoSb_3 PPL, e) $\text{CoSb}_3\text{:In0.1}$ PPL, f) $\text{CoSb}_3\text{:Te0.1}$ PPL.

For materials sintered from powders prepared by the PPL technique (Fig. 5d–f), the grain diameter is more than one order of magnitude smaller than in the previous cases and the average crystallite size is in the order of nanometers. The visible porosity may be an effect of mechanical polishing and the chemical treatment but also may be due to the sintering conditions. The densities of all samples measured by the Archimedes' method

in water for micro-sized and nano-sized material and compared with crystallographic value are presented in Table 3.

Table 3: Samples densities

Material		Measurement, density [g/cm^3]	From XRD, density [g/cm^3]
CoSb_3	Synthesized	7.66 ± 0.05	7.61 ± 0.01
	After PPL	6.49 ± 0.01	7.60 ± 0.01
$\text{CoSb}_3\text{:In0.1}$	Synthesized	7.69 ± 0.04	7.58 ± 0.01 (In in cages)
	After PPL	6.34 ± 0.05	7.55 ± 0.01 (In in cages)
$\text{CoSb}_3\text{:Te0.1}$	Synthesized	7.64 ± 0.03	7.38 ± 0.01 (Te in Sb places)
	After PPL	6.58 ± 0.04	7.35 ± 0.01 (Te in Sb places)

3.3. Electrical properties. The Seebeck coefficient and electrical conductivity are presented in Fig. 6a. The Seebeck coefficient is positive and in the range of 120–175 $\mu\text{V}/\text{K}$ for pure

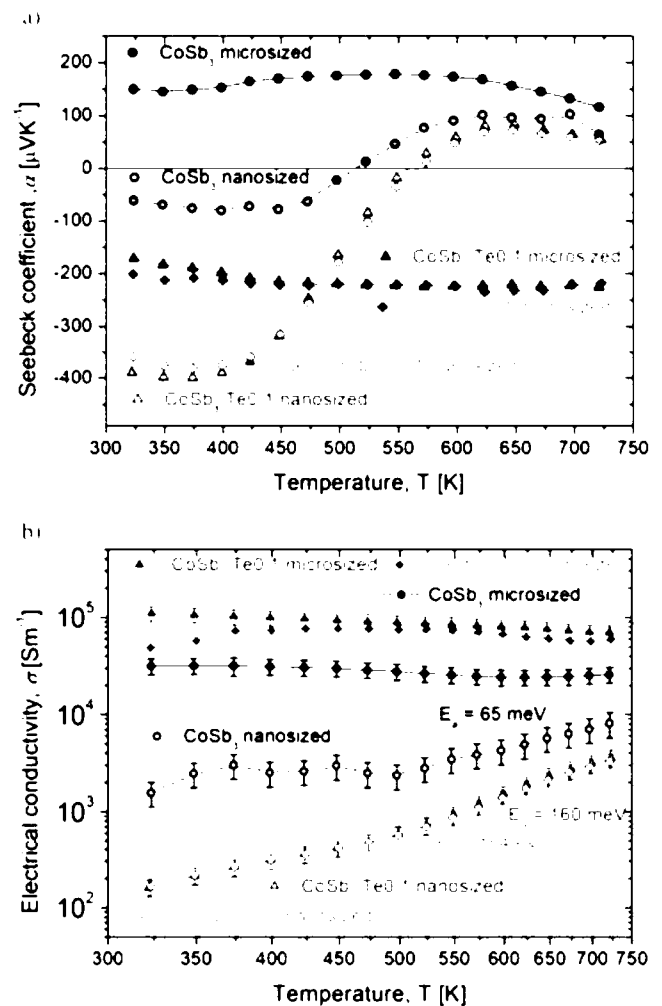


Fig. 6. Temperature dependencies of: a) Seebeck coefficient; b) electrical conductivity for sinters with nano and microstructures

CoSb₃, which is a value similar to that obtained by other researchers employing a similar preparation method [45].

The Seebeck coefficient for CoSb₃ PPL materials is in the range of -75 to $100 \mu\text{VK}^{-1}$ and alters its sign with temperature, negative below 550 K and positive for higher temperatures.

A similar tendency in the Seebeck coefficient for pure CoSb₃ was observed by other researchers [26, 46].

For the micro-sized materials doped with In and Te, the Seebeck coefficient possesses negative values in the range of 225 – $170 \mu\text{VK}^{-1}$. For the PPL-doped materials, the Seebeck coefficient changes from high negative values, i.e. $-400 \mu\text{VK}^{-1}$, going through 0 at 550 K and reaching $80 \mu\text{VK}^{-1}$ at higher temperatures. For all of the PPL materials, the Seebeck coefficient has an “S” shaped temperature dependency curve. The measurement errors were negligible and are not presented in the graphs. The error values were in the range of 1 – $6 \mu\text{VK}^{-1}$ for all measured samples.

The electrical conductivity (Fig. 6b) for micro-sized material decreases with temperature, exhibiting metallic properties. However, the sample sintered from the PPL powders shows a different behavior. Electrical conductivity is lower by two orders of magnitude and increases with temperature, thus indicating semiconducting properties. The estimated activation energy of electrical conductivity, E_a , for PPL In and Te in all temperature ranges is equal to 154 and 160 meV, respectively. The PPL CoSb₃ possesses an activating character of electrical conductivity at higher temperatures.

3.4. Thermal properties. In Fig. 7 values of thermal conductivity and the electronic parts of thermal conductivity calculated from measured values of electrical conductivity are presented. For the LEA method, total thermal conductivity was calculated using the equation $\lambda_{\text{tot}} = C_p \cdot \rho \cdot \alpha$, where: C_p is specific heat, ρ is density, and α is thermal diffusivity [47]. The electronic part of thermal conductivity was calculated from the Wiedemann-Franz law equation, i.e. $\lambda_e = L \cdot \sigma \cdot T$. The values of electrical conductivity, densities and thermal diffusivity for this were measured by a comparative method using LEA apparatus; for calculations, the L parameter, $2.44 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2}$, was taken from the literature [45].

The data indicate that the fine-grained material prepared from the PPL powder exhibits thermal conductivity almost two-times lower than the coarse grain electrode material in the examined temperature range. At room temperature, thermal conductivity equals $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ for the PPL sinter and almost $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ for the electrode one. In both cases, thermal conductivity decreases with temperature and at 675 K is about $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ for the PPL sinter and $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ for the starting CoSb₃ material. The sharp decrease in thermal conductivity for the PPL sinter was attributed to the microstructure of the sinter with small grain size and increased volume fraction of grain boundaries. Another factor contributing to thermal conductivity is the observed decrease in electrical conductivity. The electronic part of thermal conductivity is much smaller for the PPL material and equals up to $0.15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, while the micro-sized material is up to $1.23 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

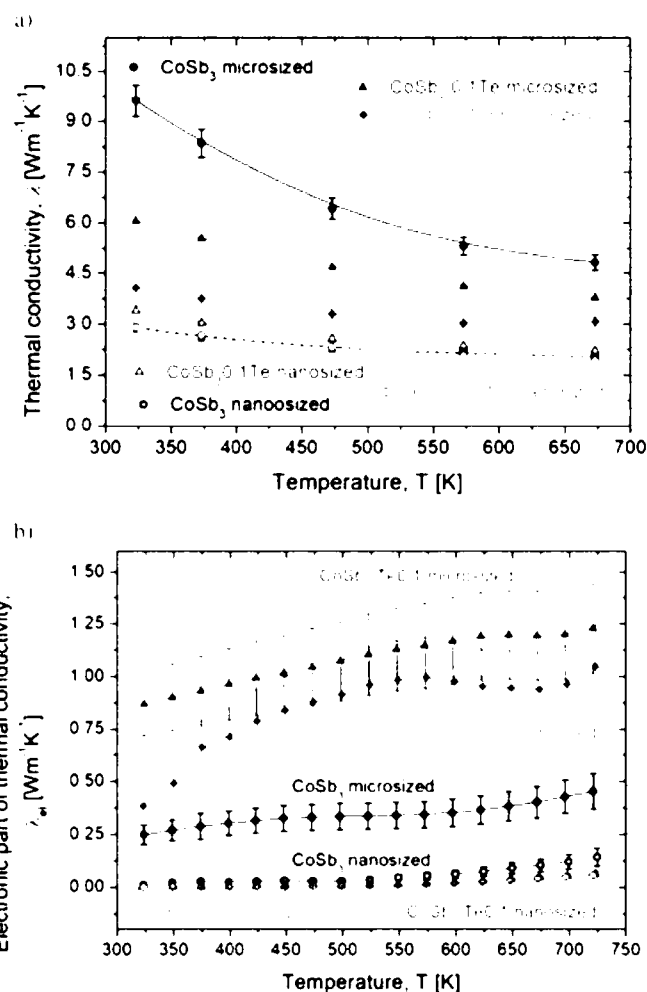


Fig. 7. Temperature dependencies of: a) thermal conductivity of all samples, and b) the electronic part of thermal conductivity

3.5. ZT parameter. The ZT parameter (Fig. 8) for CoSb₃ and the doped microsize material increases with temperature up to 600 K and then decreases. The highest value of ZT, 0.7 , was

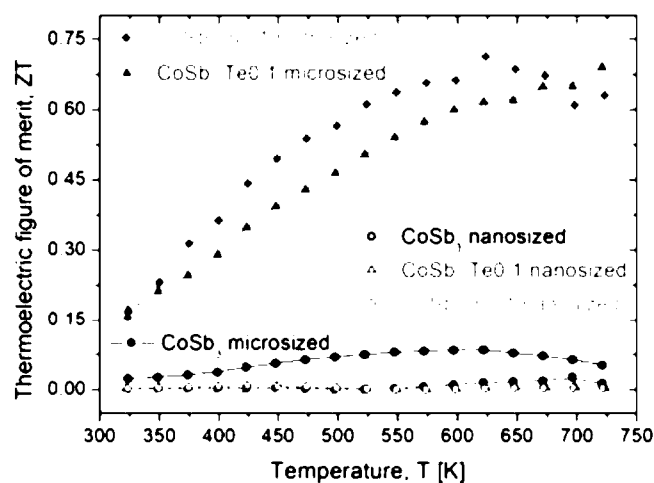


Fig. 8. Temperature dependency of ZT parameter for sinters with nano and microstructure

reached for the In-doped material at 625 K. Unfortunately, for the nanosized samples, the ZT parameter is much lower than for the micro-sized material, due to the sign inversion of the Seebeck coefficient at 550 K, and it is below 0.02 for all nanosized material.

4. Discussion

XRD measurements were taken at every step of the preparation. All of the sinters have strong peaks from the CoSb_3 phase, although for the powders after the PPL, due to the small grain size, the peaks are smaller and more broadened. Also, other phase signals, like CoSb_2 and CoSb , vanished after sintering. Some impurities in the last step could be eliminated by adjusting conditions and using better process control with the appropriate liquid which should be selected in future work. It is noteworthy that in all samples oxidation was negligible except for a small amount of Sb_2O_3 in the samples after sintering the nanopowders. The cell parameter increases after the PPL process and after addition of the dopant. The cell parameters of PPL powders are higher than in the In-doped CoSb_3 [49] or in the Te-doped material [18].

The SEM observations indicate that in all cases of PPL treatment a nanomaterial was obtained. The nanoparticles, after the PPL process, form larger agglomerates. The agglomerate diameters are presented in particle size distribution, and they are distinctly larger than the single PPL crystallite; however, they are still smaller than the crystallites in the starting powder. After the sintering process, there is visible growth of crystallites and for the micro-sized material used as electrode materials, the average diameter is 10 to 20 μm . For the sinters from the nano PPL powders, the average diameters for all the samples are comparable and about one order of magnitude smaller than the crystallites in the reference material. The densities of all the sinters from the micro-sized powders reach 100% of theoretical value. Unfortunately, the sinters from the nanosized powders prepared by the PPL method reach, in all cases, about 85% of theoretical value. This may be related to the sintering process because to avoid grain size growth, the sintering time was intentionally decreased from 15 to 5 min. Based on this experiment, the sintering condition should be adjusted to ensure higher PPL sample densification.

The Seebeck coefficient is positive and in the range of 120–175 μVK^{-1} for pure CoSb_3 , which is a value similar to that obtained by other researchers employing a similar preparation process [45]. The positive sign of the Seebeck coefficient is also connected with the use of high purity elements for the synthesis. The Seebeck coefficient for the CoSb_3 PPL materials is in the range of -75 to $100 \mu\text{VK}^{-1}$ and alters its sign with temperature, negative below 550 K and positive for higher temperatures. Some researchers have noticed a similar tendency in the Seebeck coefficient for pure CoSb_3 [26, 46]. At low temperatures, Seebeck coefficients have high n-type absolute values, corresponding to the extrinsic region. When the conduction by minority carriers increases, the Seebeck coefficient decreases and becomes p-type for the lightly doped samples [26]. Also, it

is known that the Co-rich CoSb_3 phase acts as an n-type material while Sb acts as p-type [10], and the changes in concentration and mobility of the majority of carriers can lead to a change in the Seebeck coefficient sign from n-type to p-type. For all of the PPL materials, the Seebeck coefficient has an “S” shape for the temperature dependency curve. This may be explained, as in the case of CoSb_3 , by the increase of the role of the intrinsic region. The phenomenon may also be related to changes in compositions and the Sb losses during the PPL process.

Electrical conductivity of all micro-sized materials exhibits metallic properties and decreases with temperature; whereas for the nanosized material, electrical conductivity increases with temperature and is almost one or two orders of magnitude lower than for the starting material. The electrical conductivity of the micro-sized In and Te-doped material is comparable with literature values [50, 51]. The nanosized PPL material has an activation character of electrical conductivity. It may be related to changes of the stoichiometry of the compound during the PPL process and dopant or Sb losses. Additionally, the lower density of the PPL sinters may be responsible for decreasing electrical conductivity.

At room temperature, thermal conductivity reaches $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ for the PPL CoSb_3 sinter and almost $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ for the micro-sized bulk material. In both cases, thermal conductivity decreases with temperature. The highest improvement was achieved for pure CoSb_3 . Improvement of materials doped with In and Te was smaller because the starting material is characterized by conductivity lower than pure CoSb_3 and, at room temperature, it was equal to about 4 and $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectively. All of the nanosized material has thermal conductivity of about $3\text{--}3.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at room temperature and its value is about 3 times lower than for pure CoSb_3 . The data from the particle size distributions are correlated with thermal conductivity. For the material with Te, there is higher improvement in thermal conductivity than for the material with In. This improvement may be attributed to the microstructure of the sinter with small grain size and increased volume fraction of the grain boundaries. Another factor contributing to thermal conductivity is the observed decrease in electrical conductivity. The electronic part of thermal conductivity is much smaller for the PPL material and equals up to $0.15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ while for the micro-sized material this value reaches up to $1.23 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ and it is related to changes from metallic to semiconducting properties of the samples after the PPL process. Because of the nanostructurization process, presented in our work, significant improvement in decreasing thermal conductivity was achieved. This improvement is in agreement with Xie et al.'s work [52] that claims that nanostructurization can improve the thermal properties of TE materials. Another factor responsible for lower thermal conductivity relates to the lower density of the PPL sinters, which reach about 85% of theoretical value, whereas for the microsize material densities they reach 100%.

For the material doped with In, the maximum ZT of 0.7 at 600 K is comparable with the ZT of 0.67 reported for $\text{In}_{0.35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ at 600 K [53]. The highest value of ZT, 0.7, was achieved for the micro-sized Te-doped material at 725 K, which

is comparable with Deng et al.'s work: $ZT = 0.69$ at 710 K [18]. Unfortunately, for the nanomaterials there was no improvement in the ZT parameter because the PPL bulk material has significantly lower electrical conductivity and the Seebeck coefficient changed its sign in the middle of the temperature range, thus resulting in a low ZT value.

It is possible that the introduction of defects like grain boundaries may influence dopant segregation, so the amount of dopant must be considered to improve thermoelectric properties. In this study, the Seebeck coefficient has the most negative impact on the ZT value. Some additional information from Hall measurements could prove helpful for understanding the changes in electrical properties after the preparation of the material by the PPL method.

5. Conclusions

A new approach to fabricating nanosized CoSb_3 TE material was used. The preparation of this state-of-the-art TE material from the skutterudite family, with the use of PPL with low-energy spark discharge, was presented. The PPL technique required the presence of dense electrodes made of single phase CoSb_3 material synthesized by a traditional synthesis method. The PPL preparation method enabled the obtaining of nanocrystalline CoSb_3 powders with grain size of 10–30 nm. After SPS, these powders were processed into bulk thermoelectric materials. Their thermal conductivity is over two times lower than for the microcrystalline materials. Reducing thermal conductivity in pure CoSb_3 and in the material doped with In and Te is very promising. Unfortunately, there was no improvement in the ZT parameter, because the PPL bulk material had significantly lower electrical conductivity and the Seebeck coefficient changed its sign in the middle of the temperature range, thus resulting in a low ZT value. For improvement of these nanomaterials in the future, optimization of the sintering process to increase density is needed along with adjustment of dopant concentration to increase the Seebeck coefficient and electrical conductivity, and thereby the ZT parameter.

Acknowledgements. The research presented in this paper was supported by the postdoctoral project No. DEC-2014/12/S/ST8/00582 (the years 2014–2017) and scientific project UMO-2016/23/D/ST8/02686 (the years 2017–2020) financed from the resources assigned for science by the National Science Centre (NCN, Poland). This scientific work was partially financed by the National Centre for Research and Development (NCBR, Poland) within the framework of the project No. PBS3/A5/49/2015.

REFERENCES

- [1] R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, L. Ciupinski, M.J. Kruszewski, and K. Pietrzak, "Method and apparatus for determining operational parameters of thermoelectric modules", *J. Electron. Mater.*, 45 (10), 5223–5231 (2016).
- [2] E.P. Brito, L. Figueiredo, L.A. Rocha, A.P. Cruz, L.M. Gonçalves, J. Martins and M.J. Hall, "Analysis of the effect of module thickness reduction on thermoelectric generator output", *J. Electron. Mater.*, 45 (3), 1711–1729 (2016).
- [3] K.T. Wojciechowski, R. Zybala, J. Leszczynski, P. Nieroda, M. Schmidt, R. Gajerski and E. Aleksandrova, "Performance characterization of high-efficiency segmented Bi₂Te₃/CoSb₃ uncouples for thermoelectric generators", *AIP Conf. Proc.*, 1449 (1), 467–470 (2012).
- [4] G.J. Snyder and E.S. Toberer, "Complex thermoelectric materials", *Nat. Mater.*, 7 (2), 105–114 (2008).
- [5] A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, and G. Chen, "Bulk nanostructured thermoelectric materials: Current research and future prospects", *Energy Environ. Sci.*, 2 (5), 466–479 (2009).
- [6] P. Wen, B. Duan, P. Zhai, P. Li, and Q. Zhang, "Effect of thermal annealing on the microstructure and thermoelectric properties of nano-TiN/Co₄Sb_{11.5}Te_{0.5} composites", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 24 (12), 5155–5161 (2013).
- [7] L. Ciupinski, M.J. Kruszewski, J. Grzonka, M. Chmielewski, R. Zielinski, D. Moszczynska and A. Michalski, "Design of interfacial Cr₃C₂ carbide layer via optimization of sintering parameters used to fabricate copper/diamond composites for thermal management applications", *Mater. Des.*, 120, 170–185 (2017).
- [8] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S.B. Cronin, and T. Koga, "Low-dimensional thermoelectric materials", *Phys. Solid State* 41 (5), 679–682 (1999).
- [9] Z.G. Chen, G. Hana, L. Yanga, L. Cheng, and J. Zou, "Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge", *Progress in Natural Science: Materials International* 22 (6), 535–549 (2012).
- [10] C. Gayner and K.K. Kar, "Recent advances in thermoelectric materials", *Progress in Materials Science* 83, Elsevier Ltd, 330–382 (2016).
- [11] K. Biswas, J. He, I.D. Blum, C.I. Wu, T.P. Hogan, D.N. Seidman, V.P. Dravid and M.G. Kanatzidis, "High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures", *Nature* 489 (7416), 414–418 (2012).
- [12] Y. Lin, X. Sun, and M.S. Dresselhaus, "Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires", *Physical Review B* 62 (7), 4610–4623 (2000).
- [13] R. Zybala and K.T. Wojciechowski, "Anisotropy analysis of thermoelectric properties of Bi₂(Te_{0.9}Se_{0.1})₃ prepared by SPS method", in *AIP Conference Proceedings* 1449, 393–396 (2012).
- [14] R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, J. Boguslawski, G. Sobon, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, L. Ciupinski and K. Pietrzak, "Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications", *Arch. Metall. Mater.*, 62 (2), 1067–1070 (2017).
- [15] S. Ballikaya, N. Uzar, S. Yildirim, J.R. Salvador, and C. Uher, "High thermoelectric performance of In, Yb, Ce multiple filled CoSb₃ based skutterudite compounds", *J. Solid State Chem.*, 193, 31–35 (2012).
- [16] J. Dong, K. Yang, B. Xu, L. Zhang, Q. Zhang, and Y. Tian, "Structure and thermoelectric properties of Se- and Se/Te-doped CoSb₃ skutterudites synthesized by high-pressure technique", *J. Alloys Compd.*, 647, 295–302 (2015).
- [17] W.-S. Liu, B.-P. Zhang, J.-F. Li, H.-L. Zhang, and L.-D. Zhao, "Enhanced thermoelectric properties in CoSb₃-xTe_x alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering", *J. Appl. Phys.*, 102 (10), p. 103717 (2007).

- [18] L. Deng, H.A. Ma, T.C. Su, F.R. Yu, Y.J. Tian, Y.P. Jiang, S. Dong, S.Z. Zheng and X. Jia, "Enhanced thermoelectric properties in $\text{Co}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys prepared by HPHT", *Mater. Lett.* 63 (24–25), 2139–2141 (2009).
- [19] R. Zybala, M. Schmidt, P. Kamińska, M.J. Kruszewski, J. Grzonka, K. Pietrzak and E. Ciupinski, "Skutterudite (CoSb_3) thermoelectric nanomaterials fabricated by Pulse Plasma in Liquid", *Mater. Today Proc.* 5 (4), 10316–10322 (2018).
- [20] V. Kosalathip, A. Dauscher, B. Lenoir, S. Migot, and T. Kumpe-erapun, "Preparation of conventional thermoelectric nanopowders by pulsed laser fracture in water: Application to the fabrication of a pn hetero-junction", *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 93 (1), 235–240 (2008).
- [21] J. Kusinski, S. Kac, A. Kopia, A. Radziszewska, M. Rozmus-Górnikowska, B. Major, L. Major, J. Marczak and A. Lisiecki, "Laser modification of the materials surface layer-a review paper", *Bull. Pol. Ac.: Tech.* 60 (4), 711–728 (2012).
- [22] D. Szabó and S. Schlögl, "Microwave Plasma Synthesis of Materials – From Physics and Chemistry to Nanoparticles: A Materials Scientist's Viewpoint", *Inorganics* 2 (3), 468–507 (2014).
- [23] X.-K. Huynh, B.-W. Kim and J.-S. Kim, "Fabrication of Fe-TiB₂ Nanocomposites by Spark-Plasma Sintering of a (FeB, TiH₂) Powder Mixture", *Arch. Metall. Mater.* 63 (2), 1043–1047 (2018).
- [24] X. Chen, L. Liu, Y. Dong, L. Wang, L. Chen, and W. Jiang, "Preparation of nano-sized Bi_2Te_3 thermoelectric material powders by cryogenic grinding", *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 22 (3), 201–206 (2012).
- [25] K. Zaharieva, G. Vissokov, J. Grabis, and S. Rakovsky, "Plasma-chemical synthesis of nanosized powders-nitrides, carbides, oxides, carbon nanotubes and fullerenes", *Plasma Sci. Technol.* 14 (11), 980–995 (2012).
- [26] M.J. Kruszewski, R. Zybala, E. Ciupinski, M. Chmielewski, B. Adamezyk-Cieślak, A. Michalski, M. Rajska and K.J. Kurzydowski, "Microstructure and Thermoelectric Properties of Bulk Cobalt Antimonide (CoSb_3) Skutterudites Obtained by Pulse Plasma Sintering", *J. Electron. Mater.* 45 (3), 1369–1376 (2016).
- [27] Y. Liu, X. Li, Q. Zhang, L. Zhang, D. Yu, B. Xu and Y. Tian, "High Pressure Synthesis of p-Type", *Materials (Basel)* 9 (4), p. 257 (2016).
- [28] S. Sulaimankulova, E. Omurzak, J. Jasnakov, A. Abdykerimova, H. Gafforova, and A. Mametova, "New preparation method of nanocrystalline materials by impulse plasma in liquid", *J. Clust. Sci.* 20 (1), 37–49 (2009).
- [29] M. Singh, M. Miyata, S. Nishino, D. Mott, M. Koyano, and S. Maenosono, "Chalcopyrite Nanoparticles as a Sustainable Thermoelectric Material", *Nanomaterials* 5 (4), 1820–1830 (2015).
- [30] G. Gabka, R. Zybala, P. Bujak, A. Ostrowski, M. Chmielewski, W. Lisowski, J.W. Sobczak and A. Pron, "Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-Type CuFeS_2 Nanocrystals for Thermoelectric Applications", *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017 (25), 3150–3153 (2017).
- [31] K. Wei, X. Zeng, T.M. Tritt, A.R. Khabibullin, L.M. Woods, and G.S. Nolas, "Structure and transport properties of dense polycrystalline Clathrate-II ($\text{K}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{136}$) synthesized by a new approach employing SPS", *Materials (Basel)* 9 (9), p. 732 (2016).
- [32] D. Dobrynin, Y. Seepersad, M. Pekker, M. Shneider, G. Friedman, and A. Fridman, "Non-equilibrium nanosecond-pulsed plasma generation in the liquid phase (water, PDMS) without bubbles: Fast imaging, spectroscopy and leader-type model", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (10), p. 105201 (2013).
- [33] E. Omurzak, T. Mashimo, S. Sulaimankulova, S. Takebe, L. Chen, Z. Abdullaeva, C. Iwamoto, Y. Oishi, H. Ihara, H. Okudera and A. Yoshiasa, "Wurtzite-type ZnS nanoparticles by pulsed electric discharge", *Nanotechnology* 22 (36), p. 365602 (2011).
- [34] S. Yatsu, H. Takahashi, H. Sasaki, N. Sakaguchi, K. Ohkubo, T. Muramoto and S. Watanabe, "Fabrication of nanoparticles by electric discharge plasma in liquid", *Arch. Metall. Mater.* 58 (2), 425–429 (2013).
- [35] E. Omurzak, J. Jasnakov, N. Mairkova, A. Abdykerimova, A. Maatkasymova, S. Sulaimankulova, M. Matsuda, M. Nishida, H. Ihara and T. Mashimo, "Synthesis Method of Nanomaterials by Pulsed Plasma in Liquid", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (9), 3157–3159 (2007).
- [36] L. Chen, T. Mashimo, C. Iwamoto, H. Okudera, E. Omurzak, H.S. Ganapathy, H. Ihara, J. Zhang, Z. Abdullaeva, S. Takebe and A. Yoshiasa, "Synthesis of novel $\text{CoC}_x @ \text{C}$ nanoparticles", *Nanotechnology* 24 (4), p. 45602 (2013).
- [37] M. A. Bratescu, N. Saito, and O. Takai, "Redox reactions in liquid plasma during iron oxide and oxide-hydroxide nanoparticles synthesis", in *Current Applied Physics* 11 (5), suppl., S30–S34 (2011).
- [38] H. Doi, E. Kikuchi, S. Takagi, and S. Shikano, "Selective assimilation by deposit feeders: Experimental evidence using stable isotope ratios", *Basic Appl. Ecol.* 7 (2), 159–166 (2006).
- [39] L. Chen, T. Mashimo, E. Omurzak, H. Okudera, C. Iwamoto, and A. Yoshiasa, "Pure tetragonal ZrO_2 nanoparticles synthesized by pulsed plasma in liquid", *J. Phys. Chem. C* 115 (19), 9370–9375 (2011).
- [40] Q. Chen, J. Li, and Y. Li, "A review of plasma-liquid interactions for nanomaterial synthesis", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (42), p. 424005 (2015).
- [41] Z. Abdullaeva, E. Omurzak, C. Iwamoto, H. Ihara, H.S. Ganapathy, S. Sulaimankulova, M. Koinuma and T. Mashimo, "Pulsed plasma synthesis of iron and nickel nanoparticles coated by carbon for medical applications", *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (1) PART2, 1–4 (2013).
- [42] L. Chen, T. Mashimo, E. Omurzak, H. Okudera, C. Iwamoto, and A. Yoshiasa, "Pure tetragonal ZrO_2 nanoparticles synthesized by pulsed plasma in liquid", *J. Phys. Chem. C* 115 (19), 9370–9375 (2011).
- [43] R. Zybala, M. Schmidt, P. Kamińska, M.J. Kruszewski, J. Grzonka, K. Pietrzak and E. Ciupinski, "Skutterudite (CoSb_3) thermoelectric nanomaterials fabricated by Pulse Plasma in Liquid", *Mater. Today Proc.* 5 (4), 10316–10322 (2018).
- [44] G. Li, K. Kurosaki, Y. Ohishi, H. Muta, and S. Yamanaka, "Thermoelectric properties of indium-added skutterudites $\text{In}_x\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$ ", *J. Electron. Mater.* 42 (7), 1463–1468 (2013).
- [45] P. Nieroda, K. Kutorasinski, J. Tobola, and K.T. Wojciechowski, "Search for Resonant-Like Impurity in Ag-Doped CoSb_3 Skutterudite: Theoretical and Experimental Study", *J. Electron. Mater.* 43 (6), 1681–1688 (2014).
- [46] T. Caillat, A. Borshechsky, and J.-P. Fleurial, "Properties of Single Crystalline Semiconducting CoSb_3 ", *J. Appl. Phys.* 80 (May 2013), p. 4442 (1996).

- [47] O. Altun, Y. E. Boke, and A. Kalemci, "Problems for determining the thermal conductivity of TBCs by laser-flash method", *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, 30 (2), 115–120 (2008).
- [48] H.S. Kim, Z.M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, and G.J. Snyder, "Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement", *APL Mater.*, 3 (4), 1–14 (2015).
- [49] E. Visnow, C.P. Heinrich, A. Schmitz, J. De Boor, P. Leidich, B. Klobes, R.P. Hermann, W.E. Müller and W. Tremel, "On the True Indium Content of In-Filled Skutterudites", *Inorg. Chem.*, 54 (16), 7818–7827 (2015).
- [50] L. Wang, K.E. Car, Y.Y. Wang, H. Li, and H.F. Wang, "Thermoelectric properties of indium-filled skutterudites prepared by combining solvothermal synthesis and melting", *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 97 (4), 841–845 (2009).
- [51] L. Deng, L.B. Wang, X.P. Jia, H.A. Ma, J.M. Qin, and Y.C. Wan, "Improvement of thermoelectric performance for Te-doped CoSb₃ by higher synthesis pressure", *J. Alloys Compd.*, 602, 117–121 (2014).
- [52] W. Xie, A. Weidenkaff, X. Tang, Q. Zhang, J. Poon, and T. Tritt, "Recent advances in nanostructured thermoelectric half-Heusler compounds", *Nanomaterials* 2 (4), 379–412 (2012).
- [53] G. Li, K. Kurosaki, Y. Ohishi, H. Muta, and S. Yamana, "Thermoelectric properties of indium-added skutterudites In₂Co₄Sb₁₂", *J. Electron. Mater.*, 42 (7), 1463–1468 (2013).

Thermoelectric properties of bismuth-doped magnesium silicide obtained by the self-propagating high-temperature synthesis

Bartosz BUCHOLC¹, Kamil KASZYCA¹, Piotr ŚPIEWAK², Krzysztof MARS³,
Mirosław J. KRUSZEWSKI², Łukasz CIUPIŃSKI², Krystian KOWIORSKI¹, and Rafał ZYBAŁA^{1,2*}

¹ Łukasiewicz Research Network – Institute of Microelectronics and Photonics, Aleja Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

² Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology, Wołoska 141, 02-507 Warsaw, Poland

³ Faculty of Materials Science and Ceramic, AGH University of Science and Technology, Kraków, Al. Mickiewicza 30, 30-059, Poland

Abstract. Doping is one of the possible ways to significantly increase the thermoelectric properties of many different materials. It has been confirmed that by introducing bismuth atoms into Mg sites in the Mg_2Si compound, it is possible to increase carrier concentration and intensify the effect of phonon scattering, which results in remarkable enhancement in the figure of merit (ZT) value. Magnesium silicide has gained scientists' attention due to its nontoxicity, low density, and inexpensiveness. This paper reports on our latest attempt to employ ultrafast self-propagating high-temperature synthesis (SHS) followed by the spark plasma sintering (SPS) as a synthesis process of doped Mg_2Si . Materials with varied bismuth doping were fabricated and then thoroughly analyzed with the laser flash method (LFA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) with an integrated energy-dispersive spectrometer (EDS). For density measurement, the Archimedes method was used. The electrical conductivity was measured using a standard four-probe method. The Seebeck coefficient was calculated from measured Seebeck voltage in the sample subjected to a temperature gradient. The structural analyses showed the Mg_2Si phase as dominant and Bi_2Mg_3 located at grain boundaries. Bismuth doping enhanced ZT for every dopant concentration. $ZT = 0.44$ and $ZT = 0.38$ were obtained for 3wt% and 2wt% at 770 K, respectively.

Key words: thermoelectric materials; magnesium silicide; bismuth doping; SHS; spark plasma sintering.

1. INTRODUCTION

As one of many consequences of global climate change, great attention has been paid to enhancing the energy efficiency of industrial power plants and all other types of devices and installations using or generating energy. Thermoelectric generators (TEG), composed of thermoelectric materials with *n*-type and *p*-type conduction types, might be a solution when commonly used for efficient waste heat recovery. They facilitate the conversion of temperature gradient into electricity by the Seebeck effect. So far, several obstacles have prevented their widespread use, such as high production costs, the toxicity of processing byproducts, fabrication scalability challenges, and relatively low energy conversion efficiency. The last one is in positive correlation with the so-called dimensionless figure of merit ZT, which can be written as $ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot T \cdot \lambda^{-1}$, where α is the Seebeck coefficient, T is the temperature σ and λ stands for the electrical and thermal conductivity, respectively [1]. Among many different approaches to improving the aforementioned parameter, one can indicate alloying [2, 3], doping [4, 5], nanostructuring [6–8], nanocomposites fabrication [9, 10], or obtain-

ing them in the form of thin films and superlattices [11–13]. The purpose of those treatments is usually to increase the power factor, which is the product of $\alpha^2 \cdot \sigma$, or reduce thermal conductivity λ . Attempts were made to combine the effects of both these factors.

Compared to other popular thermoelectric materials, Mg_2Si -based exhibit a unique combination of properties. Apart from the promising thermoelectric performance [14], low density [15], nontoxicity of its processing byproducts, and relatively low price of its primary constituents should be pointed out. To enable the use of Mg_2Si -based materials in practical applications, it would be advisable to produce equally efficient materials, with both types of conduction *p* and *n*, by an easily scalable method. Since the first investigations of its thermoelectric properties in the 1960s [16], many dopants and manufacturing techniques have been tested. Aside from the conventional ceramic method, some novel advanced procedures have been employed. Berthebaud and Gascoin used the microwaved assisted fast synthesis to fabricate *n* and *p*-doped Mg_2Si [17]. For the *n*-type material, the highest value of ZT was achieved for antimony and tin doping (0.7 at 770 K), and in the case of *p*-type addition of silver resulted in ZT of 0.35 at 770 K. Nakagawa *et al.* synthesized Mg_2Si by the liquid encapsulated vertical gradient freezing method [18]. The vertical Bridgman method was used for bulk crystal growth by Yoshinaga *et al.* to

*e-mail: Rafał.Zybała@pwr.edu.pl

Manuscript submitted 2022-02-17, revised 2022-02-179, initially accepted for publication 2023-03-03, published in June 2022.

achieve a power factor of $7.8 \cdot 10^{-6} \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ at 373 K [19]. Fu *et al.* suggested the vacuum plasma thermal spray (VPS) as a potential deposition technique for thermoelectric materials [20]. They obtained samples of Mg_2Si with maximum $ZT = 0.16$ at 700 K.

In addition to Ag, Sb and Sn doping also reports of Cu [21], Li [22], Al [21], Co [17] and Bi [14, 15, 21–24] should be noted. Especially the last one has gained a lot of attention since its first investigation in 2005 by Tani and Kido [14], who fabricated $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}$ exhibiting $ZT = 0.86$ at 862 K. Since then, attempts have been made to increase that value, and synthesize such material with various methods. Choi *et al.* utilized the vacuum melting method followed by Spark Plasma Sintering (SPS) [23]. The same method for consolidation was used by Nieroda *et al.* to densify material obtained by direct synthesis [15]. In their work, they annealed bulk samples for seven days to improve homogeneity resulting in $ZT = 0.55$ at 720 K. Li *et al.* in their paper presented Bi-doped Mg_2Si with one of the highest values of ZT equal to 0.98 at 883 K [25]. The preparation route included high-pressure synthesis and SPS. Each processing route mentioned is energy and time-consuming or very difficult to scale. To ensure the economic viability of the thermoelectric materials manufacturing process, it is necessary to use adaptable techniques for large-scale production, such as fast self-propagating high-temperature synthesis (SHS) [26]. This technique was successfully employed by Zhang *et al.* for the synthesis of Sb doped Mg_2Si in [27] and Cu_2Se in [28]. To our knowledge, there was no published paper on the utilization of this method for Bi-doped Mg_2Si .

Bearing that in mind, in this work, we report on our latest attempt to employ fast synthesis for bismuth-doped magnesium silicide followed by spark plasma sintering. Materials obtained with different dopant content were scrutinized. The Seebeck coefficient, and electrical and thermal conductivity, were measured in the temperature range of 300–800 K. The measurements conducted allowed us to determine dopant content that resulted in the highest ZT value. Moreover, the microstructural investigations using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were carried out to evaluate its correlation with the thermoelectrical properties.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials synthesis

Samples for further investigation were prepared from high purity powders of Mg (99.8%, $-20 + 100$ mesh), Si (99.99%, $-100 + 100$ mesh) and Bi (99.999%, $-100 + 100$ mesh). After being weighed in the stoichiometric ratio of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$) for MG0, MG1, MG2, MG3 samples, respectively, powders were then homogenized in a mechanical mortar grinder. Homogenization was followed by the first stage of the synthesis, which was the self-propagating reaction held in a graphite die at 550 °C. The reaction was triggered by heating of the die, which was stopped when the temperature increase caused by the exothermic synthesis reaction occurred. Subsequently, the reaction product was ground into powder and poured into the graphite die for the second stage of the synthesis process, the purpose of which was to homogenize the material. That was achieved by annealing the powder at 500 °C for 2 min. The heating and cooling rates for both stages were $100^\circ\text{C min}^{-1}$. Later, the material was ground into a fine powder and subjected to a consolidation process conducted by the spark plasma sintering technique (SPS). The fabrication process is depicted in Fig. 1. Sintering parameters for all the bulk samples obtained are given in Table 1.

Table 1
Parameters of the spark plasma sintering processes

Sintering parameter	$\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Bi}_x$
Maximum pressure applied [MPa]	50
Temperature [°C]	750
Time [min]	15

2.2. Materials characterization

X-ray diffraction (XRD) analyses were performed to investigate the influence of the consecutive stages of the synthesis processes on the materials' microstructural properties. The phase compositions were identified with an X-ray diffractometer (Bruker D8 Advance, Cu $K\alpha$ radiation). A scanning electron

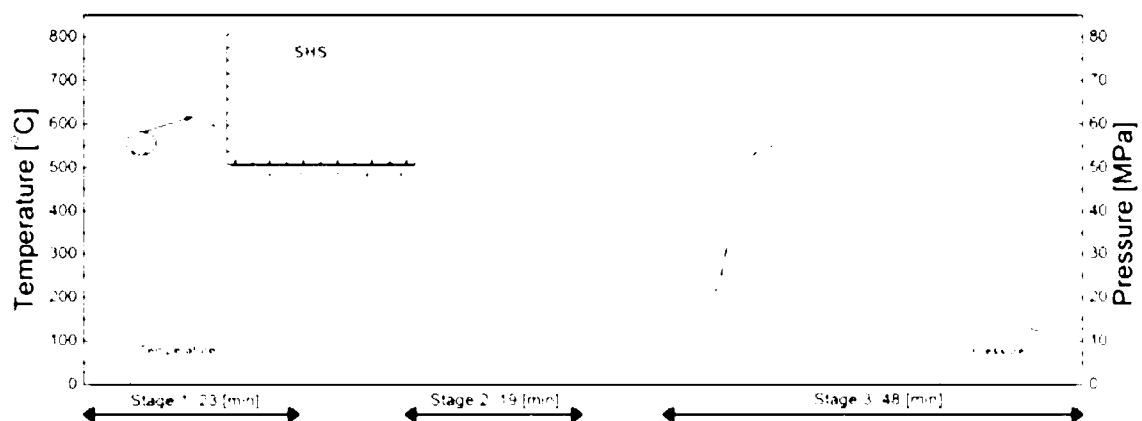


Fig. 1. Synthesis and sintering parameters of the fabricated materials

microscope (SEM) equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS) was used for microstructure observations, elemental mapping, and point analysis of the samples embedded in epoxy resin and later polished with a diamond paste (Cross-Bean Auriga, Carl Zeiss). The electrical conductivity σ , and the Seebeck coefficient α of all the samples were measured using a specially designed apparatus (SeebTest, PESS). A thorough description of this method can be found in the authors' previous work [7]. The thermal diffusivity D of the materials was measured using the laser flash method (LFA 457, Netzsch).

3. RESULTS

3.1. X-ray diffraction (XRD)

Figure 2 shows selected diffraction patterns for MG1 after each subsequent fabricating step. The diffraction peaks of Si and Mg gradually become increasingly less intense, and finally, the reflection of Si disappears completely - this phenomenon occurs in all MG1-MG3 samples. Mg_2Si phase was significantly dominant on every fabrication step. After the sintering process for all Bi-doped samples, X-ray diffraction analysis indicate the presence of impurities in the form of Bi_2Mg_3 and Mg phases. In the case of undoped Mg_2Si after the SPS process, the diffraction peaks of Si and Mg were detected.

With the whole powder pattern fitting (WPPF) method, the content of each phase component was estimated for MG3 after synthesis steps and sintering. The results are given in Table 2.

Table 2
MG3 phase composition obtained with the WPPF method

Stage of synthesis	Phase composition			
	Mg_2Si	Bi_2Mg_3	Mg	Si
1 st (SHS)	84.10	3.63	7.85	4.42
2 nd	91.80	4.28	2.14	1.78
3 rd (SPS)	94.99	4.15	1.78	0.00

3.2. SEM microstructural observation

The SEM observations were made on the metallographic section and a fractured sample. For selected areas and points EDS was utilized to investigate the chemical composition of materials in analyzed images. Figure 3 shows selected SEM images with corresponding elemental mapping for Mg, Si, and Bi for MG3. Both Mg and Si seem to be uniformly distributed in the analyzed area, whereas the central region has a visibly lower content of Bi. Sintered samples show almost no porosity.

Figure 4 depicts an SEM image of the fractured MG3 sample. Between the grains of the Mg_2Si , a white phase exhibiting significant Bi content can be seen – Bi_2Mg_3 , which was confirmed with EDS and XRD analyses.

3.3. Electrical properties

The Seebeck coefficient α measured in the temperature range of 300–800 K for all samples, is presented in Fig. 5. All investigated materials exhibit negative signs of the Seebeck coefficient within the entire range. The sample of Mg_2Si with no bismuth addition shows higher values in comparison to other samples, and it rises from $-300 \mu\text{VK}^{-1}$ at 350 K to over $-400 \mu\text{VK}^{-1}$ at 425 K and then monotonically falls below $-200 \mu\text{VK}^{-1}$ at maximum temperature. For samples of MG1 and MG3 a similar tendency is observed. Both slightly drop at 350 K and 625–675 K, but apart from that, both monotonically increase from $100 \mu\text{VK}^{-1}$ to $154 \mu\text{VK}^{-1}$ and $93 \mu\text{VK}^{-1}$ to $146 \mu\text{VK}^{-1}$, respectively. Among doped Mg_2Si samples, the highest values of the Seebeck coefficient for all measured points exhibits MG2, and it is between 10–30 μVK^{-1} higher than for MG1 sample, achieving its maximum of $174 \mu\text{VK}^{-1}$ at 770 K. Figure 6 depicts the temperature-dependent electrical conductivity, σ , in the range of 300–800 K. Between 300–550 K MG0 sample shows very low and almost constant electrical conductivity, which starts increasing above 550 K and reaches $4.3 \cdot 10^1 \text{ Sm}^{-1}$ at 770 K. It has the lowest values in the entire range compared to other samples.

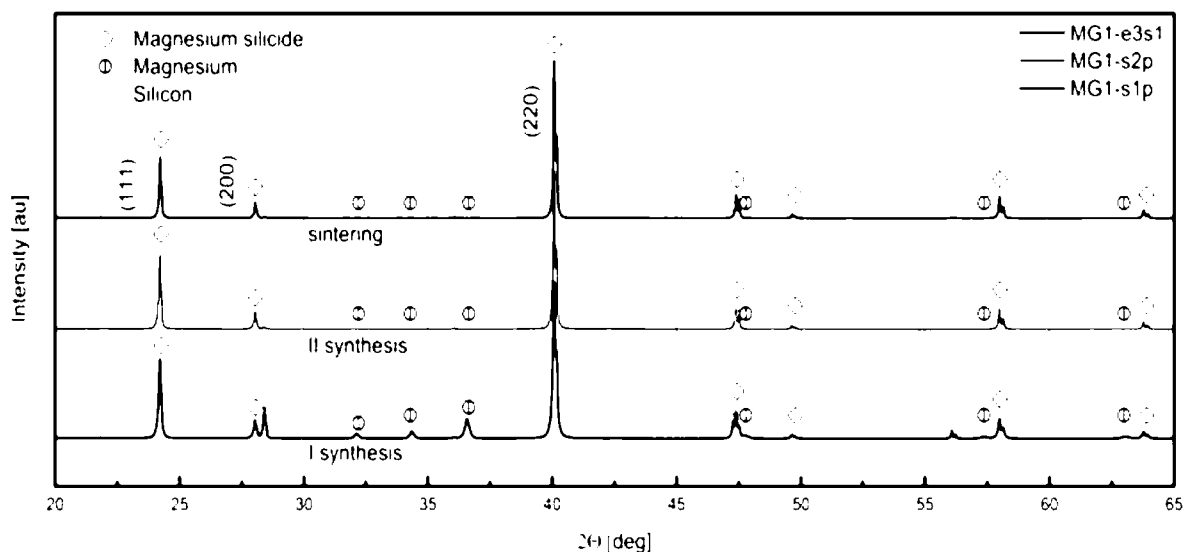


Fig. 2. Diffraction patterns for MG1 obtained at subsequent fabrication steps

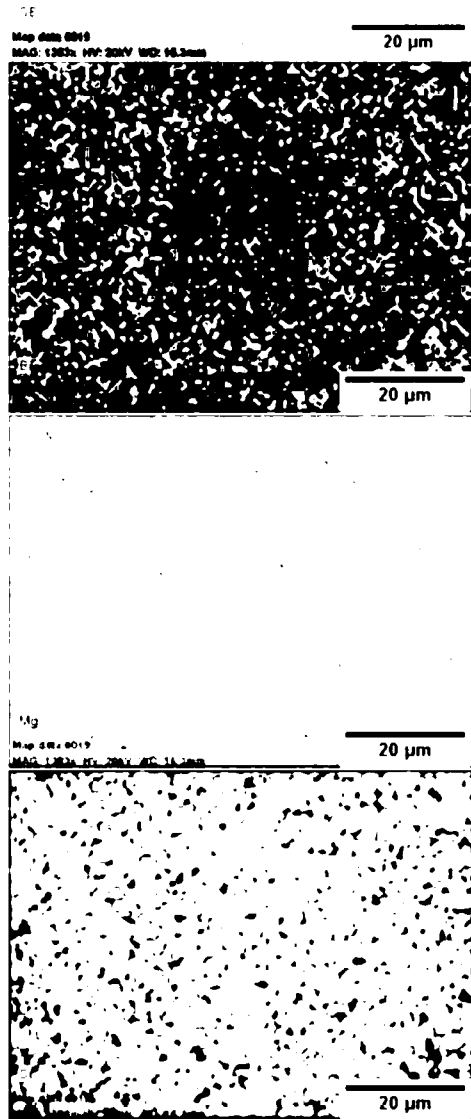


Fig. 3. Selected SEM image with corresponding element maps of Bi, Mg and Si for MG3 sample

On the other hand, the highest electrical conductivity has the MG3 sample (with the highest bismuth doping content of 3wt%). It exhibits almost $1.5 \cdot 10^5 \text{ Sm}^{-1}$ at 350 K and subsequently linearly decreases to $6.8 \cdot 10^4 \text{ Sm}^{-1}$. The electrical conductivity of MG1 decreases in the entire temperature range from $7.0 \cdot 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ to $4.0 \cdot 10^4 \text{ Sm}^{-1}$. On the contrary, values for the MG2 sample exhibit insignificant fluctuations between $3.8 - 4.4 \cdot 10^4 \text{ Sm}^{-1}$.

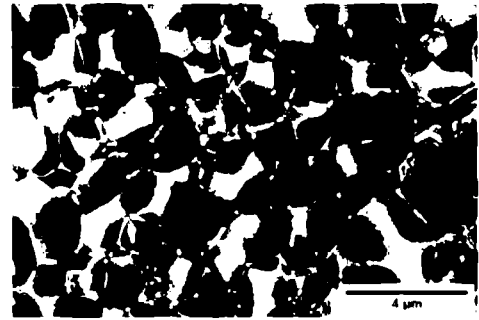


Fig. 4. SEM image of the fractured MG3 sample

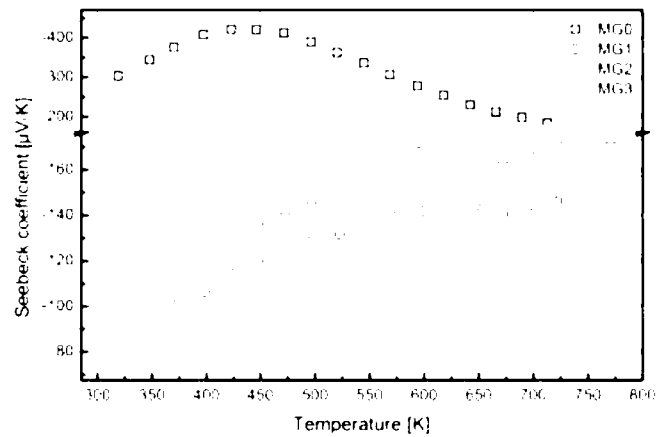


Fig. 5. Temperature dependency of Seebeck coefficient

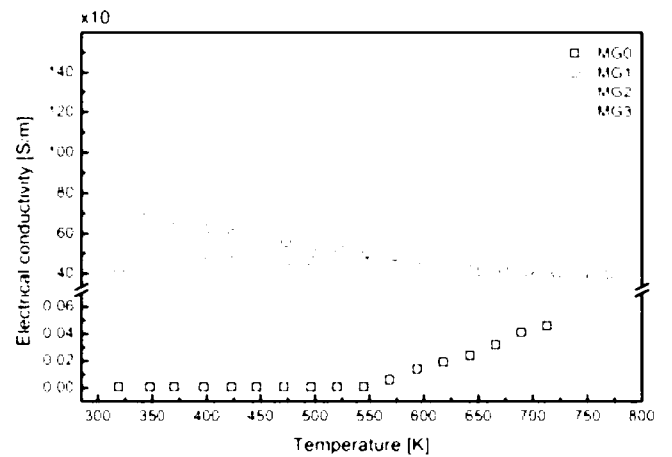


Fig. 6. Temperature dependency of electrical conductivity

3.4. Thermal properties

The laser flash method was used for estimation of the thermal diffusivity, D , in turn, which is necessary for the thermal conductivity calculation according to the equation $\lambda = D \cdot C_p \cdot \rho$, where ρ is the density of the material (measured by the Archimedes method in water), and the C_p is the specific heat capacity (assumed as well-known material property and obtained from literature).

The results of temperature-dependent thermal conductivity λ , obtained for all samples are presented in Fig. 7. In all the cases, the thermal conductivity decreases over the measured temperature range. MG0 sample was characterized by heat conductivity in a range of $2.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ to $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The highest thermal conductivity of $6.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, which drops to $3.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, has the MG3 doped sample. The MG1 sample exhibits a similar thermal conductivity enhancement at a lower temperature; however, it decreases below $3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at 770 K. Material with medium dopant content MG2 exhibits the thermal conductivity of $5.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ which later drops to the level of MG1 sample.

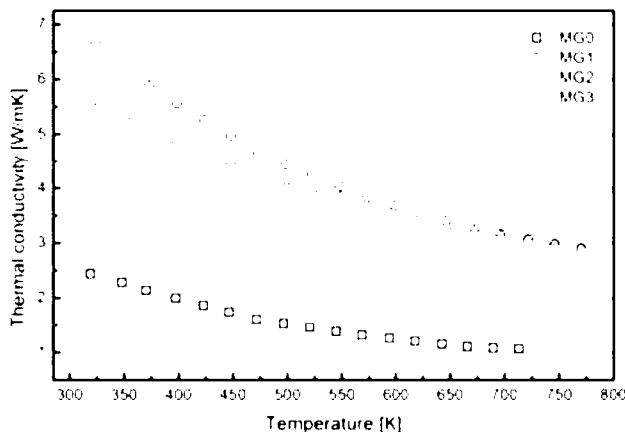


Fig. 7. Temperature dependency of thermal conductivity

3.5. ZT parameter

Calculated values of the figure of merit are presented in Fig. 8. Its value for MG0 in the range of 320–550 K is very close to 0 and then slightly increases to 0.0015 at the temperature of 700 K. ZT parameter for doped samples increased significantly across the temperature range. The most significant change is reported for MG2. It rises from 0.09 at low temperature to 0.38 at 770 K, but the most highly doped material reaches the highest values at all measuring points. At 770 K, the MG3 sample exhibits $ZT = 0.44$.

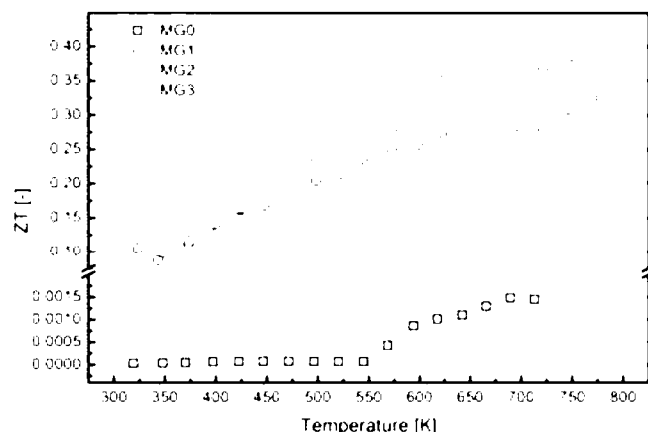


Fig. 8. Temperature dependency of the figure of merit ZT

4. DISCUSSION

XRD analysis presented in Table 2 shows that every synthesis step led to an increase in the content of Mg_2Si and a significant decrease in Si and Mg. The amount of Bi_2Mg_3 rises after annealing from 3.63% to 4.28% and then slightly diminishes to 4.15% after sintering. The changes in chemical composition occur not only during the first and the second steps of synthesis but also during the sintering process – the residuals of substrates are reacting with Si to create the Mg_2Si phase.

Figure 3 shows the non-porous, homogenous structure of Mg_2Si with the Bi_2Mg_3 phase at grain boundaries, which enhances the thermoelectric properties of synthesized material according to the phenomena described later in the discussion. There are areas with lower Bi_2Mg_3 phase concentration, but they can be observed only in the regions of large Mg_2Si grains. Figure 4 presents the magnified structure of obtained material, where Mg phases (Bi_2Mg_3 and pure Mg) are visible.

All the Bi-doped samples exhibit significantly higher electrical conductivity than the non-doped ones. In general, it is consistent with other works [14, 15, 23]. Firstly, this effect is due to the Bi atoms acting as donors when substituting Mg sites, causing the increase in the carrier concentration. Secondly, as proposed by Choi *et al.* [23], the presence of the Bi_2Mg_3 phase at grain boundaries might provide new transport paths for charge carriers. The microstructure observation showed that indeed the magnesium bismuth compound exists in the form of a percolating structure (see Fig. 4) throughout the entire material volume, which seems to be an important factor enhancing the electrical conductivity. MG1 and MG3 samples exhibit near-metallic electrical conductivity, decreasing with the increase of the temperature over the entire measuring range. That is associated with increased electron scattering leading to a reduction in the charge carrier mobility. As opposed to other works [14, 15], there was no direct composition-electrical conductivity dependence at low temperatures. The MG2 sample shows lower conductivity than the MG1. Furthermore, it exhibits an increase in the range of 325–525 K, which is more characteristic of the degenerate semiconductor than metallic materials. Above that temperature, the electrical conductivity falls slightly and reaches the values close to that measured for MG1 material. Clearly, also MG0 (non-doped Mg_2Si) shows semiconductor properties as its electrical conductivity rises above 550 K. This is consistent with other works [14, 29].

The Seebeck coefficient values for all the samples have negative signs across the whole temperature range. That indicates *n*-type behavior. Bismuth doping caused a significant reduction in the absolute value of the Seebeck coefficient with respect to the undoped Mg_2Si , especially at lower temperatures. The absolute value of the Seebeck coefficient of all the doped samples increases with the temperature rise. In general, that is in agreement with the works of other researchers [14, 15, 23, 29] and it is due to the increase in carrier concentration, but in this case, same as for the electrical conductivity, there is no visible composition dependence. The highest absolute value is achieved for the MG2 sample and the lowest for the MG3 sample. The MG1 sample has middling values across the temperature range.

The thermal conductivity measurements depicted in Fig. 7 show that bismuth doping enhances the heat transport properties. Values of the thermal conductivity for non-doped material ($2.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at 350 K and 1.0 at 720 K) are much lower than reported by Tani and Kido ($9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at 350 K and over 4.0 at 720 K) [14] and Choi *et al.* ($7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at 300 K and around 3.5 at 750 K) for Mg_2Si also sintered with SPS method [23]. However, the values obtained for MG2 are close to those reported by Farahi *et al.* in 2014, especially at the higher temperature, who used the hot pressing technique to densify the material synthesized for 3.5 days and then annealed for another five days [30]. The fact that the thermal conductivity of Mg_2Si with no Bi addition does not increase with the increase of electrical conductivity above 550 K suggests a negligible influence of the electronic component of thermal conductivity.

The figure of merit for all samples rises as the temperature increases, mainly due to the rise of the Seebeck coefficient and decrease in the thermal conductivity. The highest ZT value for MG3 and MG2 samples were 0.44 and 0.38 at 770 K, respectively. Nieroda *et al.* for the same amount of bismuth dopant achieved ZT below 0.25 at 730 K after seven days of homogenization annealing at 1023 K followed by SPS [15]. Our result obtained for MG2 at 770 K doping is about 11% higher than that obtained by Fiameni *et al.*, who fabricated this material using a method called mechanical alloying, i.e. long-lasting ball milling [31]. However, it is a significantly lower value than that reported by Kido and Tani for $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}$. Their investigations resulted in $ZT = 0.77$ at 770 K.

5. CONCLUSIONS

In this work, we successfully fabricated $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03$) via ultra-fast self-propagating high-temperature synthesis (SHS) followed by spark plasma sintering (SPS). All bulk samples were thoroughly investigated to evaluate their microstructural and thermoelectric properties. The results of X-ray diffraction (XRD), observations done with the scanning electron microscope (SEM), measurements of the electrical conductivity and the Seebeck coefficient, as well as the thermal conductivity calculated from density, specific heat capacity, and the thermal diffusivity obtained with the laser flash method (LFA) were presented. Bismuth doping strongly affected all properties. A significant increase in the electrical and thermal conductivity was noted. However, Bi atoms caused a substantial reduction in the absolute value of the Seebeck coefficient with respect to nondoped Mg_2Si , especially at a lower temperature. All sintered Bi-doped samples X-ray diffraction analyses indicate a presence of impurities in the form of Bi_2Mg_3 and Mg phases. In the case of undoped Mg_2Si after the SPS process, the diffraction peaks of Si and Mg were detected. The highest value of $ZT = 0.44$ at 770 K was achieved for 3wt% Bi doping. What is remarkable about that result, compared to other works, is that the whole fabrication process was very rapid with no long-lasting annealing process. Although we confirm that the SHS might be considered a potential economically viable method for bismuth-doped Mg_2Si production, in-

vestigations towards enhancing its thermoelectric performance should be conducted in the future.

ACKNOWLEDGEMENTS

The presented research was supported by National Centre for Research and Development (NCBR, Poland) within a framework of the project entitled “Thermoelectric Transport Properties in Si-based and Ge-based Nanostructured Bulk Materials” (project no. PL-TW/IV/19/2016). This scientific work was partially financed by the National Science Centre (NCN, Poland) projects no.: 2016/23/D/ST8/02686 and 2017/27/N/ST8/01797.

REFERENCES

- [1] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O’Quinn, “Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit”, *Nature*, vol. 413, no. 6856, pp. 597–602, Oct. 2001, doi: 10.1038/35098012.
- [2] G.S. Nolas, M. Kaeser, R.T. Littleton, and T.M. Tritt, “High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 12, p. 1855, 2000, doi: 10.1063/1.1311597.
- [3] Y. Wang *et al.*, “Enhanced thermoelectric performance in cubic form of SnSe stabilized through enformatingly alloying AgSbTe_2 ”, *Acta Mater.*, vol. 227, p. 117681, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.actamat.2022.117681.
- [4] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, and G.J. Snyder, “Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics”, *Nature*, vol. 473, no. 7345, pp. 66–69, May 2011, doi: 10.1038/nature09996.
- [5] R. Biswas, S. Vitta, and T. Dasgupta, “Influence of zinc content and grain size on enhanced thermoelectric performance of optimally doped ZnSb ”, *Mater. Res. Bull.*, vol. 149, p. 111702, May 2022, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111702.
- [6] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, “New and Old Concepts in Thermoelectric Materials”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, no. 46, pp. 8616–8639, Nov. 2009, doi: 10.1002/anie.200900598.
- [7] R. Zybala *et al.*, “Characterization of nanostructured bulk cobalt triantimonide doped with tellurium and indium prepared by pulse plasma in liquid method”, *Bull. Pol. Acad. Sci. Tech. Sci.*, vol. 68, no. 1, pp. 125–134, 2020, doi: 10.24425/BPASTS.2020.131835.
- [8] G. Gabka *et al.*, “Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-Type CuFeS_2 Nanocrystals for Thermoelectric Applications”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2017, no. 25, pp. 3150–3153, Jul. 2017, doi: 10.1002/ejic.201700611.
- [9] K. Biswas *et al.*, “High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures”, *Nature*, vol. 489, no. 7416, pp. 414–418, Sep. 2012, doi: 10.1038/nature11439.
- [10] F. Dąbrowski *et al.*, “Microstructure and thermoelectric properties of doped FeSi_2 with addition of B4C nanoparticles”, *Arch. Metall. Mater.*, vol. 66, no. 4, pp. 1157–1162, 2021, doi: 10.24425/AMM.2021.136436.
- [11] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.-P. Fleurial, and T. Caillat, “Recent developments in thermoelectric materials”, *Int. Mater. Rev.*, vol. 48, no. 1, pp. 45–66, Feb. 2003, doi: 10.1179/095066003225010182.

- [12] R. Hu, Z. Zhou, C. Sheng, S. Han, H. Yuan, and H. Liu, "Ultralow lattice thermal conductivity and high thermoelectric performance of the WS₂/WTe₂ van der Waals superlattice", *Phys. Lett. A*, vol. 430, p. 127986, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.physleta.2022.127986.
- [13] R. Zybala *et al.*, "Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications", *Arch. Metall. Mater.*, vol. 62, no. 2, pp. 1067–1070, Jun. 2017, doi: 10.1515/amm-2017-0155.
- [14] J. Tani and H. Kido, "Thermoelectric properties of Bi-doped Mg₂Si semiconductors", *Phys. B Condens. Matter*, vol. 364, no. 1–4, pp. 218–224, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.physb.2005.04.017.
- [15] P. Nieroda, J. Leszczynski, and A. Kozłowski, "Bismuth doped Mg₂Si with improved homogeneity: Synthesis, characterization and optimization of thermoelectric properties", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 103, pp. 147–159, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.jpcs.2016.11.027.
- [16] R.J. LaBatz, D.R. Mason, and D.F. O'Kane, "The Thermoelectric Properties of Mixed Crystals of Mg₂Ge_{1-x}Si_x", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110, no. 2, p. 127, 1963, doi: 10.1149/1.2425689.
- [17] D. Berthebaud and F. Gascoin, "Microwaved assisted fast synthesis of n and p-doped Mg₂Si", *J. Solid State Chem.*, vol. 202, pp. 61–64, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.jssc.2013.03.014.
- [18] R. Nakagawa, H. Katsumata, S. Hashimoto, and S. Sakuragi, "Synthesis and crystal growth of Mg₂Si by the liquid encapsulated vertical gradient freezing method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 8, p. 085503, Jul. 2015, doi: 10.7567/jjap.54.085503.
- [19] M. Yoshinaga, T. Iida, M. Noda, T. Endo, and Y. Takanashi, "Bulk crystal growth of Mg₂Si by the vertical Bridgman method", *Thin Solid Films*, vol. 461, no. 1, pp. 86–89, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2004.02.072.
- [20] G. Fu, L. Zuo, J. Longtin, C. Nie, and R. Gambino, "Thermoelectric properties of magnesium silicide fabricated using vacuum plasma thermal spray", *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 14, p. 144905, Oct. 2013, doi: 10.1063/1.4825045.
- [21] T. Sakamoto *et al.*, "Thermoelectric Characteristics of a Commercialized Mg₂Si Source Doped with Al, Bi, Ag, and Cu", *J. Electron. Mater.*, vol. 39, no. 9, pp. 1708–1713, Sep. 2010, doi: 10.1002/s11664-010-1155-y.
- [22] A. Kozłowski, P. Nieroda, and K. T. Wojciechowski, "Li doped Mg₂Si p-type thermoelectric material: Theoretical and experimental study", *Comput. Mater. Sci.*, vol. 100, pp. 84–88, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.commatsci.2014.11.015.
- [23] S.-M. Choi, K.-H. Kim, I.-H. Kim, S.-U. Kim, and W.-S. Seo, "Thermoelectric properties of the Bi-doped Mg₂Si system", *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. S388–S391, May 2011, doi: 10.1016/j.cap.2011.01.031.
- [24] X. Cheng, N. Farahi, and H. Kleinke, "Mg₂Si-Based Materials for the Thermoelectric Energy Conversion", *JOM*, vol. 68, no. 10, pp. 2680–2687, Oct. 2016, doi: 10.1007/s11837-016-2060-5.
- [25] J. Li *et al.*, "Enhanced thermoelectric performance of bismuth-doped magnesium silicide synthesized under high pressure", *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 12, pp. 9091–9098, Jun. 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2185-8.
- [26] M.J. Kruszcwski, Ł. Ciupiński, and R. Zybala, "Review of rapid fabrication methods of skutterudite materials", *Mater. Today Proc.*, vol. 44, pp. 3475–3482, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.808.
- [27] Q. Zhang *et al.*, "Phase Segregation and Superior Thermoelectric Properties of Mg₂Si_{1-x}(Sb_x)_{0.025} Prepared by Ultrafast Self-Propagating High-Temperature Synthesis", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 5, pp. 3268–3276, Feb. 2016, doi: 10.1021/acsami.5b11063.
- [28] X. Su *et al.*, "Self-propagating high-temperature synthesis for compound thermoelectrics and new criterion for combustion processing", *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 4908, Dec. 2014, doi: 10.1038/ncomms5908.
- [29] S.-W. You and I.-H. Kim, "Solid-state synthesis and thermoelectric properties of Bi-doped Mg₂Si compounds", *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. S392–S395, May 2011, doi: 10.1016/j.cap.2011.03.017.
- [30] N. Farahi *et al.*, "Sb- and Bi-doped Mg₂Si: location of the dopants, micro- and nanostructures, electronic structures and thermoelectric properties", *Dalton Trans.*, vol. 43, no. 40, pp. 14983–14991, Jun. 2014, doi: 10.1039/C4DT01177E.
- [31] S. Fiameni *et al.*, "Synthesis and characterization of Bi-doped Mg₂Si thermoelectric materials", *AIP Conf. Proc.*, 2012, vol. 1449, pp. 191–194, doi: 10.1063/1.4731529.

Thermoelectric Materials

Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-Type CuFeS₂ Nanocrystals for Thermoelectric ApplicationsGrzegorz Gabka,^[a] Rafał Zybala,^[b] Piotr Bujak,^{*,[a]} Andrzej Ostrowski,^[a] Marcin Chmielewski,^[c] Wojciech Lisowski,^[d] Janusz W. Sobczak,^[d] and Adam Pron^[a]

Abstract: The described method enables facile gram-scale preparation of CuFeS₂ nanocrystals exhibiting interesting thermoelectric properties from simple and readily available precursors. Exchange of primary organic ligands for inorganic ones using either (NH₄)₂S or triethyloxonium tetrafluoroborate (Meerwein's salt) resulted in nanocrystals from which n-type bulk thermoelectric materials were obtained through sintering under pressure. The measured physical properties of the fabri-

cated bulk thermoelectric materials depend on the type of inorganic ligands used for the exchange. In particular, materials that were surface-modified with Meerwein's salt have a higher Seebeck coefficient ($|S| = 238 \mu\text{V K}^{-1}$) as compared to those modified with (NH₄)₂S, whereas the latter exhibit higher electrical conductivity (8500 S m^{-1}) and lower thermal conductivity ($0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), both of which are favorable for thermoelectric applications.

Introduction

Despite the flourishing growth of the research devoted to various aspects of the chemistry and physics of semiconductor nanocrystals in the past two decades, ternary CuFeS₂ nanocrystals have aroused surprisingly little interest. Meanwhile, CuFeS₂ is a low-band-gap semiconductor ($E_{\text{g}} = 0.6\text{--}0.7 \text{ eV}$) that contains neither toxic metals nor indium, which has recently become one of the most expensive elements used in electronics.^[1] However, a real change in this respect could be observed in the past year since new methods of preparing CuFeS₂ resulted in the elaboration of magnetic semiconductor-based nanomaterials used in electronic devices^[2] and new electrocatalysts suitable for I₃⁻ reduction in dye-sensitized solar cells showing photocatalytic conversion efficiency (PCE) values over 8 %.^[3] Since colloidal CuFeS₂ shows high absorption and high photothermal transduction efficiency (PTE) in the biological spectral range (650–900 nm), the nanoparticles were tested in photothermal therapy of human epithelial carcinoma cells and human ovarian cancer cells.^[4] Moreover, luminescent nanoparticles, showing photoluminescence quantum yields over 80 %, were prepared by deposition of a CdS shell on CuFeS₂ core nanocrystals.^[5]

Thermoelectricity is another property extensively studied in CuFeS₂ nanocrystals. In general, copper- and sulfur-containing

semiconductors derived from common minerals exhibit promising thermoelectric properties with either positive or negative Seebeck coefficients.^[6] In particular, thermoelectric materials from kesterite (Cu₂ZnSnS₄),^[7] digenite (Cu₁₄S),^[8] bornite (Cu₅FeS₄),^[9] and chalcopyrite (CuFeS₂)^[10] were reported.

In one of the first papers devoted to the thermoelectric behavior of nanocrystalline forms of stoichiometric CuFeS₂, the authors measured a Seebeck coefficient of 218 $\mu\text{V/K}$ at 300 K, which increased to 816 $\mu\text{V/K}$ at 500 K. Thermoelectric nanomaterials fabricated from CuFeS₂ nanocrystals of $6.4 \pm 0.5 \text{ nm}$ size showed a zT value of 0.26 ($zT = S^2\sigma T/\kappa$, where T is the absolute temperature, S is the Seebeck coefficient, σ is the electrical conductivity, and κ is the total thermal conductivity), which is nearly 80 times higher than the value measured for the corresponding macrocrystalline material.^[11] Other ternary Cu-Fe-S nanocrystals, for example p-type orthorhombic Cu₃FeS₄, also show interesting thermoelectric parameters ($zT = 0.56$).^[12]

Another, technologically advantageous, aspect of the use of Cu-Fe-S ternary nanocrystals should be pointed out: they can be considered as a very good alternative for I₂-II-IV-VI₄ quaternary nanocrystals, widely studied as thermoelectric materials and frequently containing toxic and/or more expensive elements (I – Ag, Cu, II – Zn, Cd, Fe, IV – Ge, Sn, VI – S, Se).^[13]

Results and Discussion

Very recently we have elaborated two methods of preparing Cu-Fe-S nanocrystals, namely *heating up*^[14] and *hot-injection*,^[15] which enable strict control of their composition, crystal structure, size, and shape.

Taking into account that the *hot injection* methods assures a very high yield (90 % as calculated for the inorganic core) we

[a] Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3, 00 664 Warsaw, Poland
E-mail: piotr.bujak@chemia.poczta.onet.pl
www.ch.pw.edu.pl

[b] Faculty of Materials Science Engineering, Warsaw University of Technology, Wołoska 141, 02 507 Warsaw, Poland

[c] Institute of Electronic Materials Technology, Wolczyńska 133, 01 919 Warsaw, Poland

[d] Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science, Kasprzaka 44-52, 01 224 Warsaw, Poland

Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.201700611>.

have scaled it up (20-fold) with the goal of obtaining gram-size samples, suitable for the fabrication of cylindrical-shape specimens through sintering under pressure.

In a typical preparation, 1.28 g (0.04 mol) of sulfur dissolved in 25 mL of oleylamine (OLA) were injected at 160 °C into a mixture of metal precursors consisting of copper(II) oleate (12.5 g, 0.02 mol) and iron(III) stearate (18.1 g, 0.02 mol) dissolved in 150 mL of 1-octadecene (ODE). The mixture was then heated up to 240 °C and kept at this temperature. After cooling to room temperature, about 4.0 g of nanocrystals per batch could be recovered from each preparation by precipitation with ethanol. The thermoelectric material fabrication scheme (from substrates to the cylindrical solid specimen) is depicted in Figure 1.

The effect of scaling up the synthesis on the size, composition, and structure of the resulting nanocrystals was investi-

gated by electron microscopy, EDS, and X-ray diffraction. From the EDS spectra (see Figure S1 in the Supporting Information), the inorganic core compositions were determined for the small-scale batch nanocrystals prepared as described in ref.^[11] **Fe-0** and the large-scale ones, synthesized as described above (**Fe-1**), show only minor differences: the determined structure is $\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{1.80}(\text{S}_{2.00})$ for **Fe-0** and $\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{1.70}(\text{S}_{2.00})$ for **Fe-1** (the amount of S^{2-} required to fully compensate the charge of the metal cations is indicated in parentheses). Both batches of nanocrystals show the same crystal structure as evidenced by their powder diffractograms presented in Figure 2a. Clearly, the peaks observed at 2θ values of 29.0°, 48.7°, and 58.0° correspond to the (112), (204), and (312) reflections of the chalcopyrite structure (JCPDS 37-0471). Nanocrystals of both batches are polygonal in shape, and their sizes range from 5 to 15 nm (Figure 2b). The average crystallite sizes, determined

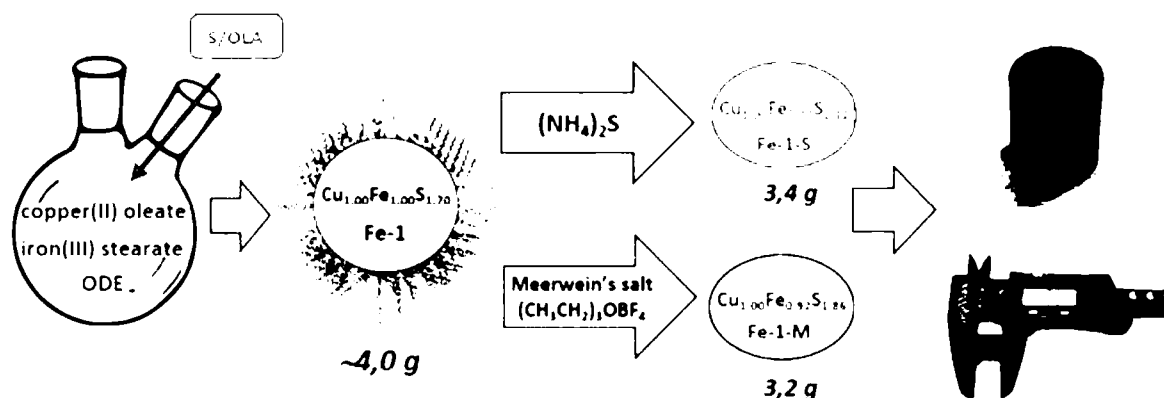


Figure 1. Scheme of the Cu-Fe-S thermoelectric material fabrication procedure.

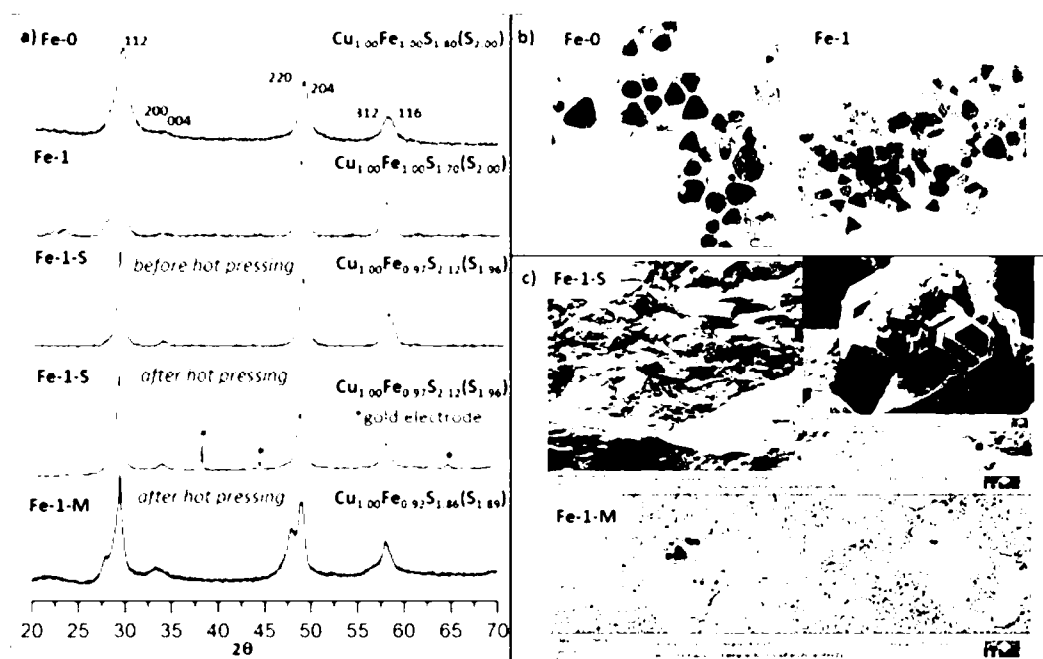


Figure 2. X-ray powder diffractograms of $\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{1.80}(\text{S}_{2.00})$ (**Fe-0**), $\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{1.70}(\text{S}_{2.00})$ (**Fe-1**), $\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{0.97}\text{S}_{1.72}(\text{S}_{1.96})$ (**Fe-1-S**) before and after hot pressing, $\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{0.92}\text{S}_{1.86}(\text{S}_{1.89})$ (**Fe-1-M**) after hot pressing (a), TEM images of $\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{1.80}(\text{S}_{2.00})$ (**Fe-0**), $\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{1.70}(\text{S}_{2.00})$ (**Fe-1**) (b), SEM images of $\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{0.97}\text{S}_{1.72}(\text{S}_{1.96})$ (**Fe-1-S**), $\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{0.92}\text{S}_{1.86}(\text{S}_{1.89})$ (**Fe-1-M**) after hot pressing (c).

from the Scherrer formula, are 6.7 and 8.7 nm for **Fe-0** and **Fe-1**, respectively, suggesting that the individual nanocrystals are of single-crystalline nature (Table S1, Supporting Information).

In our previous paper¹⁵ we have demonstrated by complementary NMR spectroscopic and XPS studies that the primary ligands consist of alkyl groups covalently bound to surface sulfur atoms. These rather unusual nanocrystal-stabilizing groups originate from the transformations of the sulfur precursor in oleylamine. The set of experiments carried out for the products of the "scaled up" synthesis described here gave identical results.

From the point of view of the fabrication of thermoelectric nanomaterials, the presence of primary organic ligands is highly undesirable, since the organic shell consisting of long alkyl groups "isolates" individual nanocrystals and makes the charge-carrier transport more difficult. Moreover, at higher temperatures, to which thermoelectric materials are frequently exposed, the organic ligands may uncontrollably decompose. This uncontrollable decomposition is also undesirable if solid specimens of defined geometry are being prepared through sintering, as presented in this communication. For these reasons, in the next step of the preparation of thermoelectric materials described here, the primary organic ligands were exchanged for inorganic ones. Two exchange procedures were applied: (1) through the use of $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, which is an effective source of S^{2-} ions, in an exchange of organic anions for inorganic ones; the resulting nanocrystals are easy transferable to highly polar solvents;¹⁶ (2) by application of triethyloxonium tetrafluoroborate (Meerwein's salt), which effectively removes organic ligands by alkylation.¹⁷

In each case the ligand exchange was carried out for 4.0 g of initial nanocrystals $[\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{0.92}\text{S}_{1.70}(\text{S}_{1.90})]$, **Fe-1** capped with organic ligands. Upon treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, the mass of the sample decreased to 3.4 g. EDS investigations showed almost no change in the Cu/Fe ratio with simultaneous increase of the sulfur content above the stoichiometric level: $\text{Cu}_{1.0}\text{Fe}_{0.92}\text{S}_{2.12}(\text{S}_{1.96})$ (**Fe-1-S**). The use of Meerwein's salt $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OBF}_4]$ resulted in a mass decrease to 3.2 g. As evidenced by EDS analysis, the Cu/Fe slightly increased, and the content of sulfur turned out to be essentially stoichiometric with respect to the cations: $\text{Cu}_{1.0}\text{Fe}_{0.92}\text{S}_{1.86}(\text{S}_{1.89})$ (**Fe-1-M**).

Fe-1-S and **Fe-1-M** batches of nanocrystals were ground and then sintered for 10 min at 600 °C by hot pressing (50 MPa) in an argon atmosphere to yield solid cylindrical samples (4 mm × 12 mm) (see Figure 1).¹⁸ The sample density $d = 3.57$ (**Fe-1-S**) and 3.80 g cm^{-3} (**Fe-1-M**) were determined by using the Archimedes method, which accounts for 85 % and 90 % of crystallographic density, respectively.

X-ray diffractograms of these solid samples are shown in Figure 2a, and their SEM images are displayed in Figure 2c. Some information concerning the sintering process can be obtained from the analysis of the changes in FWHM before and after sintering. The crystallite sizes calculated assuming the Scherrer formula ($K = 1.00$) are collected in Table S1 in the Supporting Information. The obtained data seem to indicate that sintering of **Fe-1-S** does not induce the growth of crystallites, since their sizes before and after this process are very similar (13.4 and

14.9 nm, respectively). Crystallites in sintered **Fe-1-M** are larger, reaching about 32 nm. Apart from the narrowing of Bragg reflections in **Fe-1-M**, no other changes were observed. In particular, no new phases appeared upon heat treatment.

Data comprising the temperature dependence of the Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivity, as well as the zT coefficient are collected in Figure 3.¹⁹

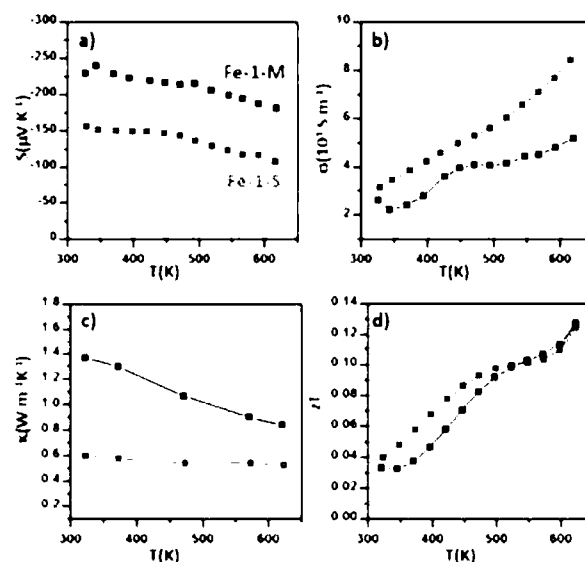


Figure 3. Temperature dependence of the thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1.0}\text{Fe}_{0.92}\text{S}_{2.12}(\text{S}_{1.96})$ (**Fe-1-S**) (red) and $\text{Cu}_{1.0}\text{Fe}_{0.92}\text{S}_{1.86}(\text{S}_{1.89})$ (**Fe-1-M**) (blue) nanocrystals: (a) Seebeck coefficient, (b) electrical conductivity, (c) thermal conductivity, (d) zT .

In view of the importance of the surface composition of semiconductor nanocrystals with regard to their thermoelectric properties, we have carried out detailed XPS investigations of **Fe-1-S** and **Fe-1-M** batches. Their survey spectra are shown in Figure S2, whereas the HR spectra of Cu2p, Fe2p, S2p, C1s, and O1s are collected in Figures S3–S7 of the Supporting Information. The registered HR Cu2p and Fe2p spectra are characteristic of Cu^I and Fe^{III} in chalcopyrite: $\text{Cu}^I\text{Fe}^{III}\text{S}_2$.¹²⁰ No differences between **Fe-1-S** and **Fe-1-M** are observed in HR S2p XPS spectra, since in both cases doublets characteristic of S^{2-} and surface-bound $-\text{SH}$ can be distinguished.¹²¹ It should, however, be noted that one significant difference between the two batches is manifested in EDS, showing an increased content of oxygen in **Fe-1-S** relative to that in **Fe-1-M** (7.8 % vs. 4.6 %). In both cases, the C1s spectra reveal a clear signal at 289.1 eV characteristic of carboxyl-type carbon atoms. It can therefore be stated that Meerwein's reagent is more effective in removing carboxyl-type ligands than $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. These results are in accordance with findings reported in ref.¹¹ These authors fabricated a thermoelectric material without removal of the oleic acid ligands, which showed a positive Seebeck coefficient. Evidently, the presence of carboxyl groups on the nanocrystal's surface favors p-type conductivity. Their increased content in **Fe-1-S** diminishes the $|S|$ value in this semiconductor of n-type conductivity as compared to the case of **Fe-1-M**.

Although the $|S|$ value determined for **Fe-1-S** is lower than that for **Fe-1-M** in the whole temperature range studied (see

Figure 3), the electrical conductivity of **Fe-1-S** is higher and its thermal conductivity is lower than the corresponding parameters of **Fe-1-M**. Since the zT coefficient is proportional to electrical conductivity and inversely proportional to thermal conductivity, its value for **Fe-1-S** is higher than that for **Fe-1-M** up to about 500 K. For higher temperatures, these coefficients are essentially the same for both materials reaching 0.13 for $T = 616$ K.

To the best of our knowledge, this is the first report on n-type thermoelectric materials fabricated from ternary Cu-Fe-S nanocrystals. Previously studied thermoelectric materials fabricated from macrocrystalline or nanocrystalline CuFeS_2 (without the removal of organic ligands) showed p-type behavior with significantly lower zT values.^[11]

Conclusions

To summarize, we have elaborated a gram-scale preparation of ternary Cu-Fe-S nanocrystals that can be used as components of thermoelectric materials. Removal of primary organic ligands by action of either $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ or $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OBF}_4$ (Meerwein's salt) leads to nanocrystals that can be sintered at 600 °C to yield macroscopic solid samples of controllable size and shape. In view of their controllable processing, these new materials can be considered as technologically promising thermoelectric materials.

Acknowledgments

G. G., P. B., and A. P. wish to acknowledge financial support from the National Science Centre, Poland (NCN, Grant No. 2015/17/B/ST4/03837). R. Z. wishes to acknowledge financial support from the National Science Centre, Poland (NCN, Grant No. DEC-2014/12/S/ST8/00582). The thermoelectric research was also partially financed by the National Centre for Research and Development (NCBR, Poland) within a framework of project no. PBS3/A5/49/2015.

Keywords: Materials science · Nanostructures · Colloids · Synthesis design · Thermoelectric materials

- [1] a) D. Aldakov, A. Lefrançois, P. Reiss, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3756–3776; b) P. Reiss, M. Carrière, C. Lincheneau, L. Vaure, S. Tamang, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10731–10819.

- [2] Z. Zhang, B. Xu, L. Zhang, S. Ren, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 11215–11220.
 [3] Y. Wu, B. Zhou, C. Yang, S. Liao, W.-H. Zhang, C. Li, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 11488–11491.
 [4] S. Ghosh, I. Avellini, A. Petrelli, I. Kriegl, R. Gaspari, G. Almeida, G. Bertoni, A. Cavalli, F. Scotognella, T. Pellegrino, L. Manna, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4848–4858.
 [5] B. Bhattacharyya, A. Pandey, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10207–10213.
 [6] K. Suekuni, T. Takabatake, *APL Mater.* **2016**, *4*, 104503.
 [7] M. L. Liu, F.-Q. Huang, L.-D. Chen, I.-W. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 202103.
 [8] Z.-H. Ge, B.-P. Zhang, Y.-X. Chen, Z.-X. Yu, Y. Liu, J.-F. Li, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12697–12699.
 [9] P. Qiu, T. Zhang, Y. Qiu, X. Shi, L. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 4000–4006.
 [10] a) J. Li, Q. Tan, J.-F. Li, *J. Alloys Compd.* **2013**, *551*, 143–149; b) N. Tsuji, T. Mori, *Appl. Phys. Express* **2013**, *6*, 043001; c) R. Ang, A. U. Khan, N. Tsuji, K. Takai, R. Nakamura, T. Mori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12909–12913; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13101–13105; d) R. Lefevre, D. Berthebaud, M. Y. Mychinko, O. I. Lebedev, T. Mori, F. Gascoin, A. Maignan, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 55117–55124.
 [11] D. Liang, R. Ma, S. Jiao, G. Pang, S. Feng, *Nanoscale* **2012**, *4*, 6265–6268.
 [12] A. Zhang, X. Shen, Z. Zhang, X. Lu, W. Yao, J. Dai, D. Xie, L. Guo, G. Wang, X. Zhou, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 301–308.
 [13] a) W. G. Zeier, A. Lalonde, Z. M. Gibbs, C. P. Heinrich, M. Panthofer, G. J. Snyder, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7147–7154; b) H. Yang, L. A. Jauregui, G. Zhang, Y. P. Chen, Y. Wu, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 540–545; c) Y. Goto, F. Naito, R. Sato, K. Yoshiyasu, T. Itoh, Y. Kamihara, M. Matoba, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9861–9866; d) F. J. Fan, L. Wu, S.-H. Yu, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 190–208; e) K. Wei, G. S. Nolas, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 9752–9757; f) D. Chen, Y. Zhao, Y. Chen, B. Wang, Y. Wang, J. Zhou, Z. Liang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 24403–24408.
 [14] G. Gabka, P. Bujak, J. Zukrowski, D. Zabost, K. Kotwica, K. Malinowska, A. Ostrowski, I. Wielgus, W. Lisowski, J. W. Sobczak, M. Przybylski, A. Pron, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 15091–15101.
 [15] G. Gabka, P. Bujak, A. Ostrowski, W. Tomaszewski, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Pron, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6660–6669.
 [16] a) R.-Y. Yao, Z.-J. Zhou, Z.-L. Hou, X. Wang, W.-H. Zhou, S.-X. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 3143–3148; b) A. Nag, M. V. Kovalenko, J.-S. Lee, W. Liu, B. Spokoyny, D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10612–10620.
 [17] E. L. Rosen, R. Buonsanti, A. Llordes, A. M. Sawvel, D. J. Milliron, B. A. Helms, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 684–689; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 708–713.
 [18] P. Nieroda, R. Zybala, K. T. Wojciechowski, *AIP Conf. Proc.* **2012**, *1449*, 199.
 [19] M. J. Kruszewski, R. Zybala, Ł. Ciupinski, M. Chmielewski, B. Adamczyk-Cieslak, A. Michalski, M. Rajska, K. J. Kurzydowski, *J. Electron. Mater.* **2016**, *45*, 1369–1376.
 [20] J. A. Tossell, D. S. Urch, D. J. Vaughan, G. Wiech, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 77–82.
 [21] M. J. Turo, J. E. Macdonald, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10205–10213.

Received: May 24, 2017

R. ZYBALA*, K. MARS**, A. MIKULA**, J. BOGUSŁAWSKI***, G. SOBON***, J. SOTOR***,
M. SCHMIDT****, K. KASZYCA****, M. CHMIELEWSKI****, L. CIUPIŃSKI*, K. PIETRZAK****

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ANTIMONY TELLURIDE FOR THERMOELECTRIC AND OPTOELECTRONIC APPLICATIONS

Antimony telluride (Sb_2Te_3) is an intermetallic compound crystallizing in a hexagonal lattice with $R\bar{3}m$ space group. It creates a close packed structure of an $ABC|ABC$ type. As intrinsic semiconductor characterized by excellent electrical properties, Sb_2Te_3 is widely used as a low-temperature thermoelectric material. At the same time, due to unusual properties (strictly connected with the structure), antimony telluride exhibits nonlinear optical properties, including saturable absorption. Nanostructurization, elemental doping and possibilities of synthesis Sb_2Te_3 in various forms (polycrystalline, single crystal or thin film) are the most promising methods for improving thermoelectric properties of Sb_2Te_3 . Applications of Sb_2Te_3 in optical devices (e.g. nonlinear modulator, in particular saturable absorbers for ultrafast lasers) are also interesting. The antimony telluride in form of bulk polycrystals and layers for thermoelectric and optoelectronic applications respectively were used. For optical applications thin layers of the material were formed and studied. Synthesis and structural characterization of Sb_2Te_3 were also presented here. The anisotropy (packed structure) and its influence on thermoelectric properties have been performed. Furthermore, preparation and characterization of Sb_2Te_3 thin films for optical uses have been also made.

Keywords: antimony telluride, thermoelectric materials, thin films, PVD magnetron sputtering, topological insulator.

1. Introduction

Thermoelectric materials are usually described by the thermoelectric figure of merit ZT that is closely related to energy conversion efficiency from heat into electricity. The ZT value increases when the Seebeck coefficient and the electrical conductivity increases and the thermal conductivity decreases [1]. Thermoelectric module build from p - and n - type materials allowed to direct energy conversion, but due to low efficiency of commercially available modules [2] researchers try to modify properties of known materials and in the same time search for a new one. Antimony telluride Sb_2Te_3 has been commonly applied for many years as a low-temperature thermoelectric material, because of its relatively high value of ZT parameter (close to ~ 1). These good thermoelectric properties of Sb_2Te_3 stem from its crystallographic structure.

Due to this crystallography it is also possible to manage the compound macroscopic properties by structuring of the polycrystalline material [3]. The spark plasma sintering (SPS) when used for compacting thermoelectric materials can prevent grain size growth and increase ZT by decreasing thermal conductivity [4,5]. The process can be used to obtain high density samples that can be used to construct high efficiency thermoelectric modules.

Recently, topological insulator properties have been discovered in Sb_2Te_3 compound [6]. Further this led researches to detect broadband nonlinear optical properties, including nonlinear absorption and refraction [7,8]. This creates a possibility to use it as a saturable absorber for mode-locked and Q-switched fibre lasers [9,10], for nonlinear beam shaping [11], and to obtain super-resolution effect in nano-optics [12]. Another crucial advantage is its broadband operation characteristic, allowing the use in devices working in various spectral ranges in visible light and infrared.

2. Experimental

Solid Sb_2Te_3 was obtained by alloying the elementary powders in quartz ampules sealed under vacuum (at 950 K for 1 hour and next slowly cooled down) in the rocking furnace. Subsequently, the ingots have been mechanically milled (WC mill) to obtain a powder. The Sb_2Te_3 bulk samples (diameters 10 and 50 mm) were formed by SPS, at the temperature of 700 K and under pressure 40 MPa in a graphite die.

Material for PVD (*Physical Vapor Deposition*) target was synthesized for 1 h at 970 K. Then the material was crushed

* WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, 14 WOLÓSKA, WARSAW 02-507, POLAND

** AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, AL. A. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLAND

*** WROCLAW UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, FACULTY OF ELECTRONICS, WROCLAW, POLAND

**** INSTITUTE OF ELECTRONIC MATERIALS TECHNOLOGY, WARSAW, POLAND

Corresponding author: Rafal.Zybala@immat.pw.edu.pl

and milled in anhydrous alcohol. After alcohol evaporation the powder was sifted and particles in the range from 60 to 90 μm were chosen for further preparation. The Sb_2Te_3 target with dimensions: diameter 50 mm, thickness 3 mm was compacted by SPS at the maximum temperature below 725 K, pressure 40 MPa and time 30 min.

Thin films of antimony telluride were produced in a typical batch-type vacuum deposition system using a diffusion pump backed by mechanical pump. Sb_2Te_3 layers were obtained with one magnetron with planar target of 50 mm diameter. The sputtering process was supported by the pulsed power supply generating pulses with the 80 kHz frequency and the group modulation of 2.5 kHz. Sputtering of Sb_2Te_3 target was conducted under constant conditions of power (0.03 kW) and current (0.05 A) at the argon pressure of 0.25 Pa. Layers of varying thicknesses were deposited on substrate plates, 24 by 24 mm, made of glass, and side-polished optical fibres.

The phase composition of the materials was measured by the X-ray diffractometer Philips (PANalytical) X'Pert Pro with Bragg-Brentano geometry. For layers GID (*Grazing Incidence Diffraction*) technique was used with PANalytical Empyrean diffractometer with parallel beam (under 1°) and Euler's holder.

Raman spectroscopy was used to characterize the chemical bonding of the coating. Raman spectra have been recorded using *Horiba LabRAM HR800* spectrometer coupled with a 532 nm Nd-YAG diode laser. Measurements were carried out at several different places of the samples, with following parameters: diffraction grating: 1800 lines/mm, acquisition time 30 sec, accumulation 4.

The structure and chemical composition of the layers were investigated by SEM (*Scanning Electron Microscopy*). For bulk material there were prepared two kinds of samples with different orientation (perpendicular and parallel) to pressing force direction during SPS sintering. SEM FEI NOVA NANO SEM 200 equipped with EDS analyser from EDAX was used.

Transmission spectrum was measured using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). Nonlinear optical properties

of Sb_2Te_3 thin films were verified by power-dependent transmission change measurement under the influence of a 300-fs laser at 1560 nm (Menlo T-Light) with 100 MHz repetition rate. The measurement was performed in all-fibre setup [13].

Temperature dependences of thermoelectric properties (thermal and electrical conductivities, Seebeck coefficient) were measured in the temperature range from 300 K to 550 K. Electrical conductivity was measured by the van der Pauw method, Seebeck coefficient by the standard method and thermal conductivity by the Laser Flash Apparatus (LFA 457 MicroFlash, NETZSCH).

3. Results and discussion

The Sb_2Te_3 layers prepared by PVD technique mainly consisted of pure Sb_2Te_3 phase. Possible existence of some impurities corresponding to SiO_2 phase as well as high background can be connected with the influence of the amorphous glass substrate. The widened peaks in XRD patterns can indicate the fine crystalline grain size in the samples after deposition. The results of the XRD measurements can be seen in the diffraction patterns (Fig. 1)

Representative Raman spectroscopy measurements for Sb_2Te_3 layer are presented in Fig. 2. Raman spectrum exhibit the representative bands at the 63, 108 (overlapped with 116) and 162 cm^{-1} which are closely related to A_{1g} and E_g modes (Sb-Te vibrations) of Sb_2Te_3 structure [14-16]. The characteristic doublet observed at 116 and 137 cm^{-1} as well as the band at 89 cm^{-1} with very low integral intensity can be attributed to the interaction of Te-Te between packages of the antimony telluride. The line at 251 cm^{-1} should be related to vibration Sb-O oxide mode due to surface modification of the short-wavelength laser illumination [16,17].

This signal increase with increasing laser power during measurements. The data from different sample places did not show any differences.

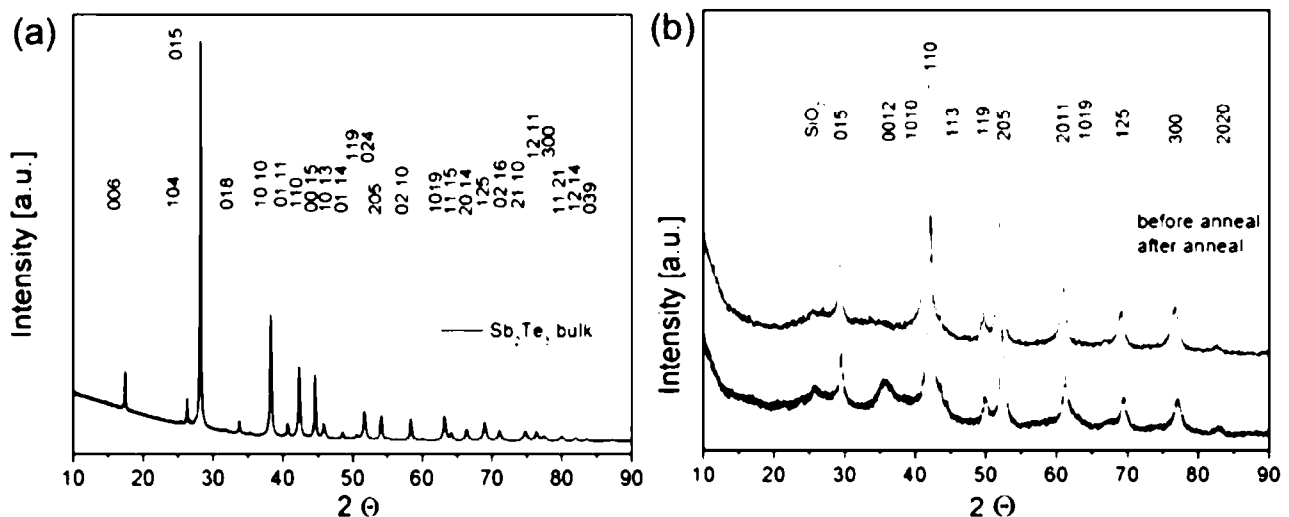


Fig. 1. Diffraction patterns for (a) Sb_2Te_3 and (b) layer prepared by PVD on the laboratory glass

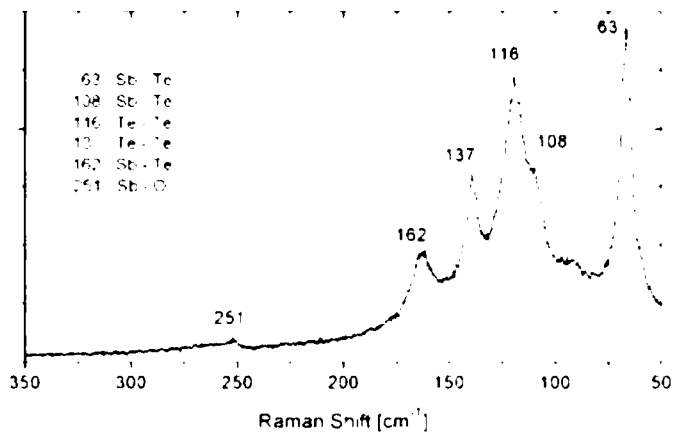


Fig. 2. Raman spectrum for Sb₂Te₃ layer

The fracture surface of bulk materials (Fig. 3) proves that after sintering process the material possess the layered structure with layers perpendicular (Fig. 3a) to the pressing force. In the same time the force is parallel to the normal vector to the surface and the *c* parameter of the elementary cell.

SEM images of the Sb₂Te₃ thin layer prepared by PVD technique on laboratory glass are presented in Fig. 3c. The chemical analysis by EDS technique revealed that in analyzed area there are the amounts of Sb and Te corresponding to the Sb₂Te₃ composition. Droplets that can be seen on the surface are the effect of inhomogeneity of the target.

For the transmission spectrum measurement, the thin film was deposited on uncoated calcium fluoride (CaF₂) window with transmission from visible light up to 8 μm. The measurement result is presented in Fig. 4. The transmission increases together with wavelength, with values of 56%, 71%, and 76% at 1.56 μm, 1.96 μm, and 2.1 μm, respectively. Wavelengths correspond to three emission bands of the most common near-infrared rare ion dopants in active media for laser emission erbium (operating at 1.56 μm), thulium (1.96 μm) and holmium (2.1 μm) [18]. The transmission level indicates a possibility of application of Sb₂Te₃ thin film in lasers operating in those spectral regions. The whole spectrum is characterized by a smooth shape.

For the measurement of nonlinear properties, a thin film was deposited on standard single mode fibre connector, which enables the use in all-fibre setups. The measurement revealed

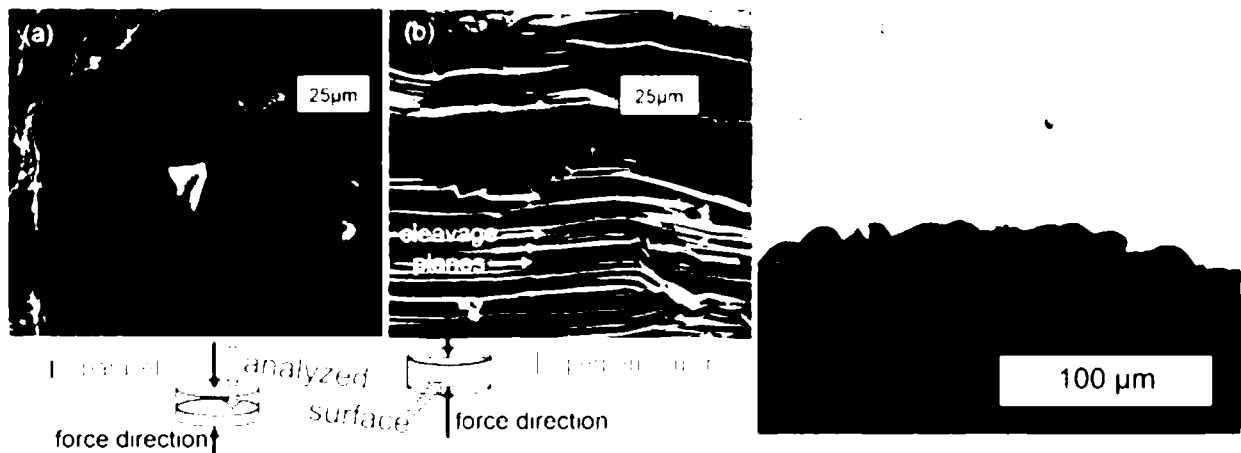


Fig. 3. SEM images of the Sb₂Te₃ bulk samples fracture for different orientation to the pressing force during SPS process: (a) parallel, (b) perpendicular and (c) image of the layer prepared by PVD technique

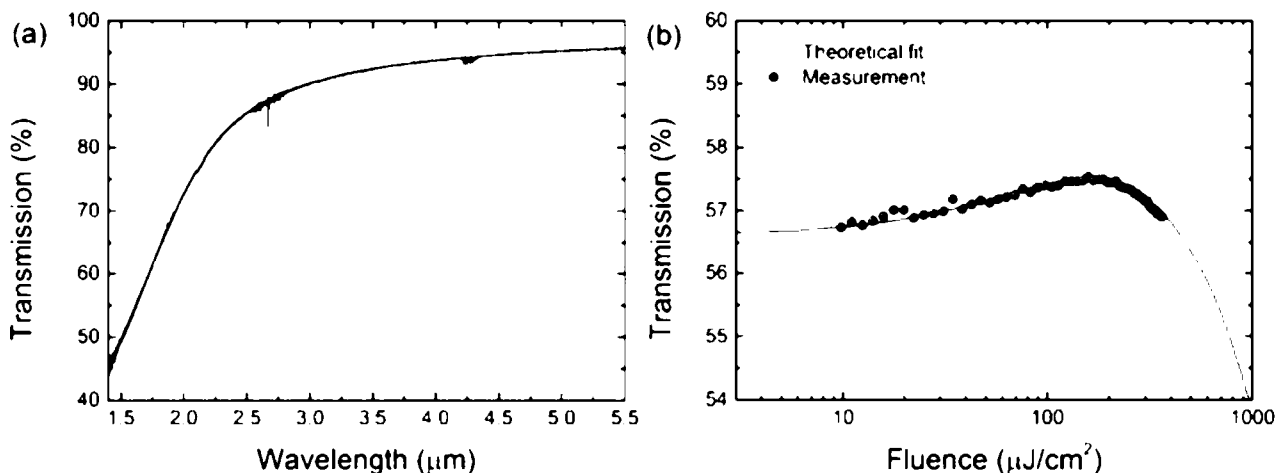


Fig. 4. Optical properties of Sb₂Te₃ thin films: (a) transmission spectrum of thin film deposited on CaF₂ window, (b) and nonlinear transmission curve of thin film deposited on fibre connector measured at 1.56 μm

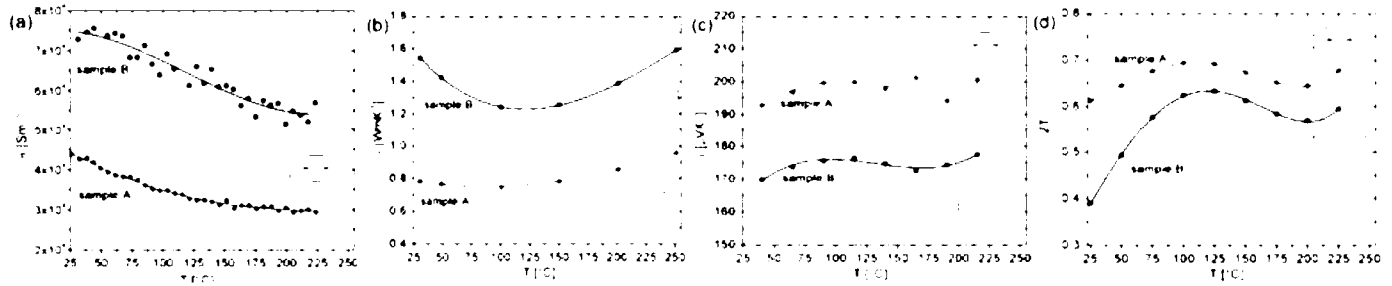


Fig. 5. Thermoelectric properties of the doped Sb_2Te_3 along different axis as a temperature function, (a) electrical conductivity, (b) thermal conductivity (c) Seebeck coefficient, (d) ZT parameter

that Sb_2Te_3 is characterized by a saturable absorption with low saturation fluence of $50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, which stems from high third-order nonlinearity. The measured modulation depth of 1% is limited by the inverse slope in saturable absorption due to the two-photon absorption.

The experiments show that antimony telluride has potential to be used in novel nonlinear optical devices, in particular broadband and versatile saturable absorbers for fibre lasers [9,10].

Graphs presented in Fig. 5 show the measured thermoelectric properties of the prepared bulk thermoelectric doped Sb_2Te_3 material as a temperature function along two orientation to pressing force during sintering (parallel and perpendicular). The most significant effect depending on the direction can be seen for the value of the thermal conductivity (Fig. 5b). The differences between two different directions in thermal conductivity is significant and for parallel one is almost two times lower than for perpendicular. The lower thermal conductivity as we know from structural measurements is obtained along c axis (in most grains). From the other graphs we can also note the dependencies from direction for Seebeck coefficient (Fig. 5c), electrical conductivity (Fig. 5a) and thermoelectric figure of merit ZT . The ZT value is evidently higher in parallel direction to pressing force and reach its maximum equal 0.7 at 100°C (Fig. 5d). This analysis indicates significant impact of anisotropy on the thermoelectric properties in antimony telluride.

4. Conclusions

The measurement revealed that Sb_2Te_3 is characterized by a saturable absorption with a low saturation fluence, which stems from high third-order nonlinearity. Additionally, we have observed the inverse slope in saturable absorption due to the two-photon absorption. The experiments suggest that antimony telluride can be used to develop novel nonlinear optical devices.

The bulk material after sintering process exhibit the layered structure with layers normal vector and the c parameter of the elementary cell parallel to the pressing force during SPS process. This anisotropy strongly influences the value of ZT parameter. The highest ZT value equal 0.7 was reached for $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.5$) at 100°C in the direction parallel to the pressing force.

Acknowledgments

Work presented in this paper was supported by project no. PBS3 A5 49 2015 (NCBR, Poland). This work has been partially financed as a research projects no. DEC-2014 12/S ST8 00582 and DEC-2014 13/B ST7 01699 (NCN, Poland). J.B. acknowledges doctoral fellowship financed by National Science Centre (NCN, Poland) under the grant no. 2016/20/T/ST7/00189. We acknowledge Dr. Karol Krzempek (Laser & Fiber Electronics Group, WUST) for his valuable help with FTIR measurements.

REFERENCES

- [1] D.M. Rowe ed., CRC Handbook of Thermoelectrics, Ch 3 (CRC Press, 1995)
- [2] R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca et al., J. Electron. Mater. **45** (10), 5223-5231 (2016).
- [3] R. Zybala, K. I. Wojciechowski, AIP Conf. Proc. 1449, 393 (2012) doi: 10.1063/1.4731579
- [4] M.J. Kruszewski, R. Zybala, I. Ciupinski, et al., J. Electron. Mater. **45** (3), 1369 (2016)
- [5] P. Nieroda, R. Zybala, K. I. Wojciechowski, AIP Conf. Proc. 1449, 199 (2012), doi: 10.1063/1.4731531.
- [6] H. Zhang, C.X. Liu, X.L. Qi, et al., Nat. Phys. **5**(6), 438-442 (2009).
- [7] J. Liu, S. Liu, J. Wei, Appl. Phys. Lett. **97**, 261903 (2010).
- [8] J. Sotor, G. Sobon, W. Macherzynski, et al., Opt. Mater. Express **4** (1), 1-6 (2014).
- [9] J. Boguslawski, G. Sobon, R. Zybala, et al., Opt. Express **23** (22), 29014-29023 (2015).
- [10] J. Boguslawski, G. Sobon, K. Tarnowski, et al., Opt. Eng. **55** (8), 081316, (2016).
- [11] C. Tan, Q. Wang, X. Fu, Opt. Mater. Express **4**(10), 2016-2025 (2014)
- [12] Wei Jingsong, Optical Nonlinear Absorption and Refraction of Semiconductor Thin Films. In Nonlinear Super-Resolution Nano-Optics and Applications, Springer Berlin Heidelberg, 61-105 (2015)
- [13] G. Sobon, Photon. Res. **3** (2), A56-A63 (2015).
- [14] W. Richter, H. Kohler, C.R. Becker, Phys. Status Solidi **84**, 619-628 (1977)
- [15] G. Hao, X. Qi, Y. Fan, et al., Appl. Phys. Lett. **102**, 013105 (2013).
- [16] K.A. Kokh, V.V. Atuchin, I.A. Gavrilova, et al., Solid State Commun. **177**, 16-19 (2014).
- [17] S.M. Souza, D.M. Triches, J.C. De Lima, et al., Physica B **405**, 2807-2817 (2010).
- [18] S.D. Jackson, Nat. Photonics **6**, 423-431 (2012)

Method and Apparatus for Determining Operational Parameters of Thermoelectric Modules

RAFAL ZYBALA,^{1,3} MAKSYMILIAN SCHMIDT,² KAMIL KASZYCA,²
LUKASZ CIUPINSKI,¹ MIROSLAW J. KRUSZEWSKI,¹
and KATARZYNA PIETRZAK²

1.—WUT Warsaw University of Technology, Woloska 141, 02-507 Warsaw, Poland. 2.—ITME Institute of Electronic Materials Technology, Wolczynska 133, 01-919 Warsaw, Poland. 3.—e-mail: rafal.zybala@inmat.pw.edu.pl

The main aim of this work was to construct and test an apparatus for characterization of high temperature thermoelectric modules to be used in thermoelectric generator (TEGs) applications. The idea of this apparatus is based on very precise measurements of heat fluxes passing through the thermoelectric (TE) module, at both its hot and cold sides. The electrical properties of the module, under different temperature and load conditions, were used to estimate efficiency of energy conversion based on electrical and thermal energy conservation analysis. The temperature of the cold side, T_c , was stabilized by a precise circulating thermostat ($\leq 0.1^\circ\text{C}$) in a temperature range from 5°C to 90°C . The amount of heat absorbed by a coolant flowing through the heat sink was measured by the calibrated and certified heat flow meter with an accuracy better than 1%. The temperature of the hot side, T_h , was forced to assumed temperature ($T_{max} = 450^\circ\text{C}$) by an electric heater with known power ($P_h = 0\text{--}600\text{ W}$) with ample thermal insulation. The electrical power was used in calculations. The TE module, heaters and cooling plate were placed in an adiabatic vacuum chamber. The load characteristics of the module were evaluated using an electronically controlled current source as a load. The apparatus may be used to determine the essential parameters of TE modules (open circuit voltage, U_{oc} , short circuit current, I_{sc} , internal electrical resistance, R_{int} , thermal resistance, R_{th} , power density, and efficiency, η , as a function of T_c and T_h). Several commercially available TE modules based on Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 alloys were tested. The measurements confirmed that the constructed apparatus was highly accurate, stable and yielded reproducible results; therefore, it is a reliable tool for the development of thermoelectric generators.

Key words: Energy conversion efficiency, power generation, thermoelectric modules, performance characterization, heat recovery, renewable energy

INTRODUCTION

Direct energy conversion from heat into electricity takes place in thermoelectric generators (TEGs) made from coupled n - and p -type carrier thermoelectric material (unicouple) by way of the Seebeck

effect. The energy conversion efficiency is closely related to the Carnot cycle efficiency and material properties expressed by thermoelectric figure-of-merit (ZT).¹ Because the voltage of one unicouple is very small, TEGs have to be constructed of a number of such pairs connected electrically in series and thermally in parallel.² As a result, TEG efficiency depends on many factors such as design issues, including dimensions of the modules and

(Received February 15, 2016; accepted May 27, 2016;
published online June 23, 2016)

number of the uncouples, material parameters (ZT , electrical and thermal contact resistance, properties of insulation plates), and operating conditions (temperature range, load parameters). Therefore a number of parameters can limit the TEG performance, and the best way to compare thermoelectric modules is based on measurement of their efficiency of energy conversion.

The aspects of measuring parameters of thermoelectric modules have not been described thoroughly. The efficiency is often estimated from functional thermoelectric material properties as well as those of auxiliary materials (metallic interconnectors, ceramic plates, protective covers, etc.). However, recently an interest in the real TEG operating parameters is stimulated, because of possibility of a wide range of home and industrial applications.^{1–4} The performance evaluation of the modules, and a precise characterisation of their operational parameters became a necessary requirement.^{2,3}

The most popular thermoelectric modules (also evaluated in this work) are based on bismuth telluride alloys.^{5–8} Because this widely used material possesses a moderate value of ZT ($ZT = 1$), current research concentrates on modifications of its composition and structure in nano- and micro-scale^{1,5–10} aimed at improving ZT . Concurrently, there is constant progress in the optimization of other TE materials.^{1,2,10–13} Meanwhile, other critical developments in the module construction, such as in the area of materials junctions (ceramic-metal-TE material, barriers and bonders), are ongoing,^{14–16} including quality measurements of thermoelectric–thermoelectric (TE–TE) junction in cascaded modules.^{17,18} The lifetime and the reliability of thermoelectric modules are also important.¹⁹ Another aspect is materials that could provide heat transport from the heat source and to the heat sink.²⁰ All these efforts should enable the development of TEGs with improved efficiency of energy conversion and possibilities of application in everyday life.²¹ This inevitably leads to the next step, which is precise measurements of their performance before widespread applications.

The general idea of efficiency measurements, applied in this study, is based on comparison of electrical power, P_{el} , generated by the module and the thermal power, Q_1 , supplied to the hot side of the module in stationary heat flow conditions, and Q_2 heat received from the cooler. Measurements of electrical parameters (output voltage, U_{out} , and current, I_{out}) and electrical power, P_{el} , are quite simple and very accurate. In contrast, it is a challenge to achieve a precise measurement of the heat flow supplied to the TE module and measuring all temperatures in the system. Takazawa et al.²² constructed an apparatus designed to examine modules operating in temperature differences of up to 550°C. The technique was based on the concept of thermal conductivity measurements

using a stationary comparative method in adiabatic conditions. In this technique, temperatures are measured in aluminium nitride (AlN) plates in contact with module and heater (contact provided by carbon sheet). The amount of heat flow at the cold side of the module was estimated by measuring the difference in temperature in a Cu block (temperature calibrated by the standard reference material Fe), mounted on the cold side of the thermoelectric module. As in the case of the stationary comparative method for measuring the thermal conductivity, the main difficulty in precise measurements is due to heat radiation losses in the reference materials and uncertainty in temperature measurements, which cause systematic errors in values of the heat flow and consequently in estimated parameters. Therefore, during Takazawa's efficiency measurements, the temperature of the Cu block was maintained around $T_c = 25^\circ\text{C}$ in the cold stage. The phenomenon of heat losses in the Cu block (heat flow sensor) limits the practical temperature range of the apparatus usage to cold side temperatures, T_c , of about 20–60°C. The measured deviation of the heat flux parameters was lower than $\pm 5\%$. A similar solution was presented in a study²³ where two reference blocks were applied on both sides of the measured modules. The temperature range of the hot side was up to 580°C and the cold side, $T_c = 30^\circ\text{C}$. The authors estimated again the error as $\pm 5\%$.

In order to overcome the high degree of uncertainty involved in measuring heat flow using the absolute method, Rauscher et al.²⁴ proposed a different solution. In their concept, amounts of heat were measured based on the power dissipation of the thermally guarded electrical heater that supplied the thermal energy to the hot side of the module. The heat flow measurements for a reference sample were reliable within $\pm 5\%$. The estimated systematic error of the heat flux and the efficiency were within 3%. Similar studies and methods can be found in papers concerning measurements of thermoelectric generator parameters.²⁵ In Ref. 26 the heat flux was measured at the cold side of the module by a heat meter (reference material and thermocouples) and concurrently by the heat meter mounted on a cooling system (with liquid coolant). At the hot side, the same heat meter was used for proportional-integral-derivative (PID) controller application, in which case determination of electric power of the heater was hindered. Nevertheless the heat flux errors, as claimed by the authors, did not exceed 3% for this setup. The electric current measurements were carried out on an analogue resistor that should not introduce measurement errors according to the authors. The overall estimated error of efficiencies did not exceed 3%. A similar apparatus has been presented,²⁷ but that work additionally introduced an analytical model to analyse the impact of the modules' most important properties and thermal interface leakage on the

measured efficiency. The authors of²⁸ analyse different internal heat loss mechanisms for thermoelectric generators with Bi_2Te_3 *p*- and *n*-type legs. They did not consider heat losses through the sides of the module. The heat losses due to natural convection were negligible for millimetre size module. The combined case of radiative and conductive heat transfer resulted in the lowest efficiency. For an insulator with properties similar to argon, only the radiative path was responsible for significant heat losses. The overall efficiency was decreased by the inner heat losses (for distance between legs equal to 1 mm and temperatures, $T_c = 20^\circ\text{C}$ and $T_h = 250^\circ\text{C}$) by less than 3% of the absolute value.

This introduction indicates that there is need to make an effort to evolve and construct a new apparatus for measuring TE modules, one able to describe the operating properties of the module with better precision.

The concept, design and construction of an apparatus for measuring the thermoelectric modules for high temperature applications are presented here, along with results of measurements carried out for commercially available modules. The apparatus has been used also during a study devoted to development of segmented $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CoSb}_3$, for which the results were presented at the 9th European Conference on Thermoelectrics (ECT).²⁹ The technical details of the apparatus construction can be found in Ref. 30.

OPERATING PARAMETERS AND THE CONCEPT OF THE APPARATUS

The apparatus operating temperature ranges are $T_h = 30\text{--}450^\circ\text{C}$ at the hot side, and $T_c = 5\text{--}90^\circ\text{C}$ at the cold side. These temperatures can be adjusted, so that module parameters can be measured in their respective maximum temperature ranges and at the same time to avoid the module thermal destruction.

In particular, the equipment can be used to determine the following essential parameters of thermoelectric modules:

- Open circuit voltage U_{oc} as a function of temperature, both of T_h and T_c
- Short circuit current I_{sc} as a function of temperature, both T_h and T_c
- Internal electrical resistance R_{int} as a function of temperature
- Current–voltage characteristics, $U\text{--}f(I)$
- Thermal resistivity as a temperature function, R_{th}
- Energy conversion efficiency, η
- Thermoelectric figure of merit, ZT
- Power density

The general underlying concept of the measuring method is presented in Fig. 1. The apparatus components are placed in a vacuum chamber and covered by insulation. The chamber can be filled

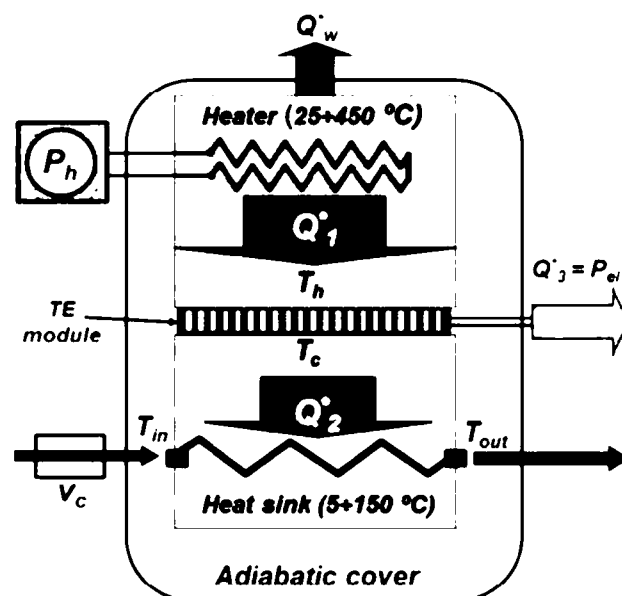


Fig. 1. The idea behind the method of measuring thermoelectric modules.

by inert gasses (Ar, N_2) or evacuated to a vacuum of 10^{-3} bar. The module is placed between heater with hot temperature, T_h , (hot side of the module) and cooler with cold temperature, T_c (cold side of the module). A controlled electrical supply provides energy to the heater, P_h . When we increased the current output during measurement, the system adjusts the heater power to maintain the same hot side temperature. The heat energy that does not reach the TE module is described by Q_w . The thermal power provided to the thermoelectric element Q_1 is calculated from Q_2 and P_{el} , where the thermal power absorbed by cooler is Q_2 , and P_{el} is electrical power generated by the thermoelectric module. For Q_2 calculation, one needs to know additional cooling medium parameters, that is, T_{in} and T_{out} (the coolant temperature at the input and output of the cooler), the coolant flow rate, v_c , and thermal capacity of the coolant, c_p .

Figure 2 shows a schematic diagram of the constructed apparatus. The thermoelectric module is placed between the source of heat (electric heater) and the heat sink (with liquid coolant). In order to ensure a precise determination of the energy balance, both the heat flux entering the thermoelectric module Q_1 and the heat flux absorbed by the heat sink Q_2 are measured. The apparatus includes a power supply and a heater with power regulator, $P_h = 0\text{--}600$ W, and an active load source with adjustable current, $I = \pm 0\text{--}30$ A. The central control unit provides control and acquisition of all parameters. The cooling system is composed of heat exchanger, pump, and ultrasonic flow meter with two temperature sensors (T_{in} , T_{out}). The vacuum chamber is connected to a vacuum pump. The

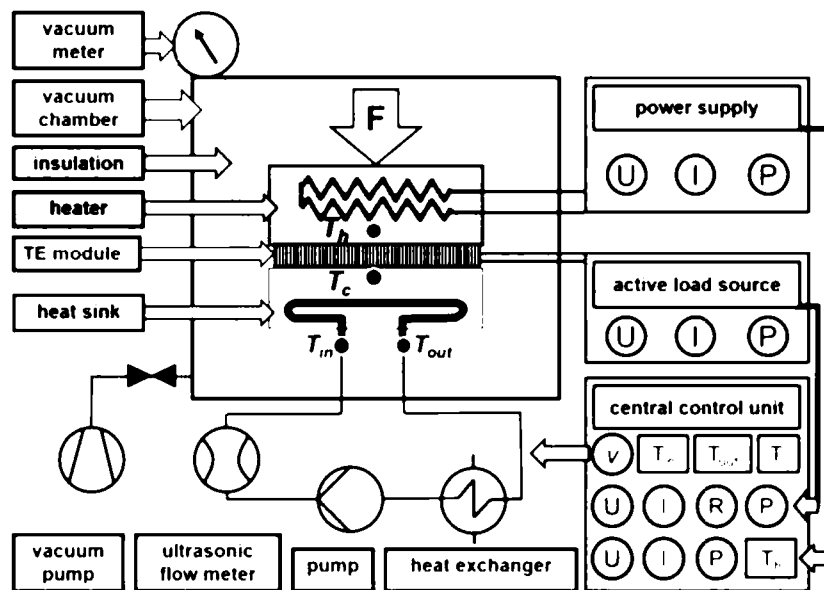


Fig. 2. Schematic diagram of constructed apparatus.

heater, TE module, and heat sink were all insulated.

ENERGY BALANCE AND EFFICIENCY OF THE TE MODULE

The apparatus is constructed in a way that provides precise heat and electrical measurements. Collected data from the electrical measurements are used for the calculations of the electrical power of the TE module. The electrical and heat quantities from the measurements are used for energy conversion efficiency calculations. The amount of heat passing through the heat sink for varied current flow is used to estimate the Peltier coefficient. The Joule and Peltier heat are calculated from the electrical current. The idea of the calculations is described below.

The heat flux supplied by the heater to the TE module Q_1 is:

$$Q_1 = P_h - Q_w \quad (1)$$

where P_h is the electric power of the heater ($P_h = I_h \cdot U_h$) and Q_w is the amount of heat losses dissipated to the environment by radiation and convection on the hot side of the module.

Energy losses inside the module through radiation, conduction and convection are described in Ref. 28 and are similar to those in our case, because the material and temperature ranges are comparable, thus, those losses reduce maximum efficiency by about 3% (for $T_h = T_{max}$).

However, the energy losses from the heater are different for our case. In our experiment, Q_w was equal to about 30% of P_h , but we did not use this value to calculate Q_1 . Our methods for calculations will be described below.

Heat flux passing by the cold side of the module is absorbed by the heat sink (with liquid coolant), and it can be calculated from the following equation:

$$Q_2 = (T_{out} - T_{in}) \cdot v_c \cdot c_p(T) \quad (2)$$

where T_{out} is the coolant temperature at the output of the cooler, T_{in} is the coolant temperature at the input of the cooler, $c_p(T)$ is the specific heat of the liquid coolant, and v_c is the flow rate of the coolant.

The amount of heat Q_3 converted by the module into electrical power P_{el} is:

$$P_{el} = Q_3 = Q_1 - Q_2 \quad (3)$$

Due to the energy balance, the thermal power, Q_3 , ought to be equal to electrical power P_{el} generated by the thermoelectric module. Under zero current conditions $Q_3 = 0$, and from the energy balance we have information about energy losses before the module. When the electric current is flowing through the system, electric and thermoelectric properties of the module have to be taken into account. Peltier and Joule's or Thomson's effects (the latter has smaller impact) cannot be omitted.

The above values of thermal powers Q_1 , Q_2 and electrical parameters (U_{mod} , I_{mod} , R_{load}) can be used to determine the essential parameters characterising thermoelectric modules. Precise characterisation of these parameters is necessary for the successful development of thermoelectric generators.

The module efficiency, η , can be calculated as a ratio of the output electric power, P_{el} , and the input heat by the following formula:

$$\eta = \frac{P_{el}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2 + P_{el}} = \frac{Q_p - Q_{p0} - Q_j}{Q_{p0} - Q_j - 0.5Q_j + P_{el}} \quad (4)$$

where Q_p and Q_{p0} are the Peltier heats exchanged in temperatures T_h and T_c , Q_j is part of the heat transfer through the module under $I = 0$ A condition and Q_j is the Joule's heat

$$Q_p = \Pi_{AB} \cdot I - T \cdot I \cdot z_{AB} \quad (5)$$

Combining Eqs. 4 and 5:

$$\eta = \frac{I \cdot U_{oc} - I^2 \cdot R_{int}}{I \cdot \Pi_{AB0} + Q_j - 0.5 \cdot I^2 \cdot R_{int} + P_{el}} \quad (6)$$

where U_{oc} is the open circuit voltage, I is the current flowing through the module and the external load, R_{int} is the internal resistance, Π_{AB} , z_{AB} are the Peltier and the Seebeck coefficients, respectively (for the TE module).

Those quantities can be obtained from the measurement data as follows. U_{oc} is the open circuit voltage on the module, when $I = 0$ A, [V] (Fig. 3.), R_{int} is the internal resistance, estimated from the current-voltage characteristics [Ω], $R_{int} = \Delta U / \Delta I$ (Fig. 3), Q_j is the amount of heat transported by the module per time, when $I = 0$ A, [W], Π_{AB0} is the Peltier coefficient (for the module) for $T_0 = T_c = 25^\circ\text{C}$, estimated from the differences between Q_1 , Q_2 and Q_j , for various current and temperature values [WA⁻¹].

The average heat transfer coefficient, K_c , of the module is:

$$K_c = \frac{(Q_1 + Q_2)}{2 \cdot (T_h - T_c) \cdot A} \quad (7)$$

where A is the surface area of the module (top or bottom side), Q_1 and Q_2 which should be almost equal to Q_2 for $I = 0$ [A], K_c is the heat transfer coefficient for $I = 0$ [A]; for different load conditions, K_c will be also a function of the electric current.

THE MEASUREMENT PROCEDURE

The TE module and measuring components of apparatus were placed in an adiabatic vacuum chamber in order to reduce the heat losses. The chamber was attached to a vacuum system, and an inert gas cylinder (Ar or N₂) provided the required atmosphere during an experiment. The TE module was placed between the heat sink and the heater. The cooler was connected to the closed-loop cooling system, which was equipped with a circulation pump controlled by the microprocessor and the precise thermostat (Julabo FP 40-MC). The thermostat could control the temperature of coolant (and heat sink, T_c) in the range of -40°C to 200°C with a step of 0.1°C and precision better than $\pm 0.02^\circ\text{C}$. The amount of heat absorbed by the heat

sink (transfer to coolant) was measured by the calibrated and certified accurate heat meter, which measures the flow rate of liquid coolant, v_c (ultrasonic Doppler method) as well as the temperatures at the inlet, T_{in} , and the outlet, T_{out} , of the heat sink by Pt500 sensors. The nominal precision of the used heat meter was better than 1%.

The temperature of the hot side, T_h , of the evaluated thermoelectric module was controlled by a thermally insulated heater, powered by an adjustable and stabilized temperature controller. The hot side temperature, T_h and the cold side temperature, T_c , of the module were measured by a K-type thermocouple.

Electric power, P_{el} , generated by the TE module was determined from the voltage and current measurements in an electrical circuit designed for that specific purpose. The electrical parameters of TE module as well as other electrical signals (e.g. thermocouples) were measured with an accuracy better than 0.01% by a 24-bits ADC sigma-delta converter. The electric circuit, powered by the thermoelectric module, was connected to an adjustable load resistance, R_{load} . The data collected by the system allowed us to determine the fundamental electrical parameters such as the open-circuit voltage, U_{oc} , the short circuit current, I_{sc} , and the internal resistance, R_{int} , of the module. The latter (R_{int}) was calculated from the formula:

$$R_{int} = \frac{\Delta U_{mod}}{\Delta I_{mod}} \quad (8)$$

The maximum power, P_{max} generated by the TE module and the I_{opt} , U_{opt} parameters were calculated for the load resistance $R_{opt} = R_{int}$.

Under applied measurements conditions, the maximum measurement error was lower than 3%.

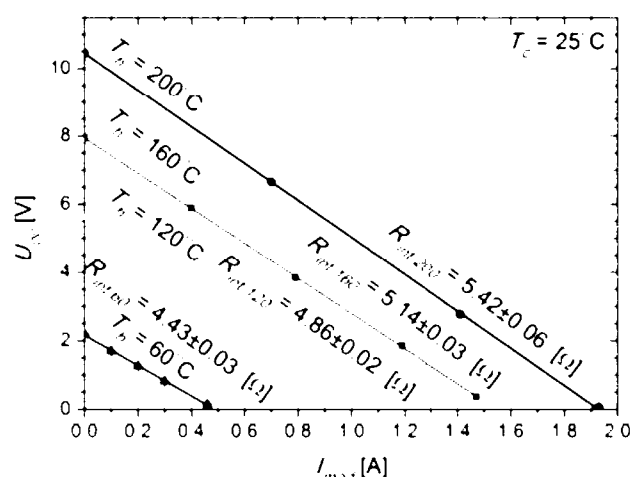
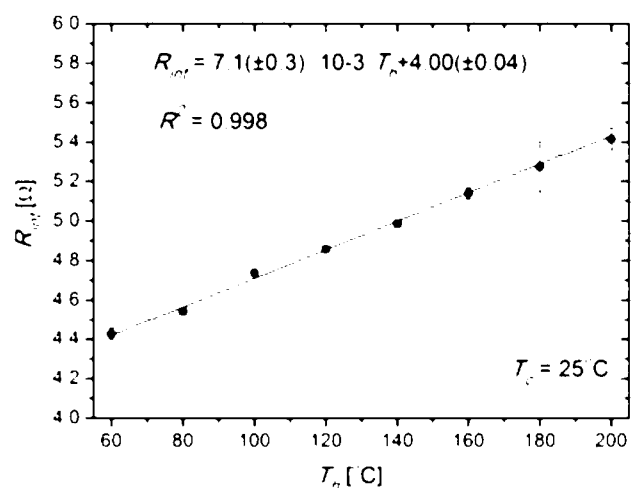
The device was also equipped with a dedicated user-friendly software that enables control of all the system elements, ensures data acquisition, presentation of results in graphs, statistical analyses, and more.

CHARACTERISATION OF THERMOELECTRIC MODULES

The developed apparatus was applied in testing commercially available thermoelectric modules based on Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ alloys. These materials have thermoelectric figure of merit ZT of about 1 at 150°C and an average Seebeck coefficient $\alpha \sim 360 \mu\text{V/K}$ for a semiconductor p - n unicouple.

The maximum operating temperature of these modules is about 200°C , but the manufacturer allows temporarily raising the temperature of the hot end, T_h up to 260°C .

The parameters of the modules provided by most producers usually relate to selected working conditions ($T_c = 50^\circ\text{C}$, $T_h = 175^\circ\text{C}$). However, they are insufficient to calculate such factors as power,

Fig. 3. Current–voltage characteristics $U = f(I)$.Fig. 4. Internal resistivity (R_{int}) as a function of T_h , for $T_c = 25^\circ\text{C}$.

efficiency, voltage and other important application parameters in a wide temperature range, as required for design and development of a generator.

The measurements were performed for several types of Bi_2Te_3 TE modules of nominal power ranging from 5 W to 7 W (at temperatures $T_c = 50^\circ\text{C}$ and $T_h = 175^\circ\text{C}$) purchased from several manufacturers.

Results of measurements for one selected module with 241 thermoelectric p - n unicouples are presented in Figs. 3, 4, 5, 6, 7, 8, and 9.

Data points in current–voltage characteristics presented in Fig. 3 were averaged from ten measurements per point and for five different load currents ranging from 0 A to a maximum current value for short circuit (I_{sc}). Relations between current and voltage can be very well described by a linear function $U = f(I)$. Calculated from the line slope, internal resistances were estimated with errors lower than 1%. The internal resistances of

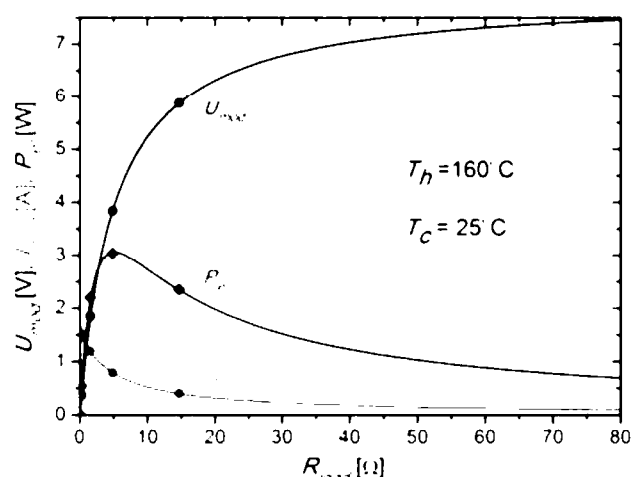


Fig. 5. Electrical power (P_{el}), load current (I_{mod}) and voltage (U_{mod}) versus electrical load resistance (R_{load}) for $T_c = 25^\circ\text{C}$. Functions: $I_{\text{mod}} = U_{\text{oc}}/(R_{\text{int}} + R_{\text{load}})$, $U_{\text{mod}} = R_{\text{load}} U_{\text{oc}}/(R_{\text{int}} + R_{\text{load}})$ and $P_{\text{el}} = R_{\text{load}} (U_{\text{oc}}/(R_{\text{int}} + R_{\text{load}}))^2$.

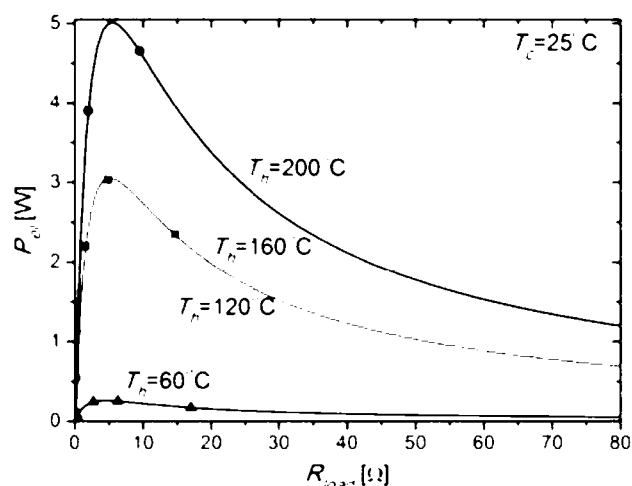


Fig. 6. Electrical power (P_{el}) versus electrical load resistance (R_{load}) for $T_c = 25^\circ\text{C}$. $P_{\text{el}} = R_{\text{load}} (U_{\text{oc}}/(R_{\text{int}} + R_{\text{load}}))^2$.

the modules increase with the temperature, $T_h = 60$ – 200°C ($T_c = 25^\circ\text{C}$), as seen Fig. 4. There are presented as data points with error bars, and the temperature range is truncated, because for $T_h = 40^\circ\text{C}$ the internal resistance was equal to $R_{40\text{int}} = 2.99 \pm 0.03 \Omega$. Except this first measurement, all of the calculated internal resistances fit the linear regression. This may be connected with the interaction between load source and module for small voltages and currents, regardless if the $R_{40\text{int}}$ calculated from linear regressions had a lower value and did not fit to the trend of the $R_{\text{int}} = f(T_h)$. The data for the main cause measured operating parameters of the module (U_{mod} , P_{el} , I_{mod}) are plotted against the load resistance in Fig. 5. Measured values of each parameter are presented, along with function fits (dashed lines). The voltage on the module first increases very fast with load resistance

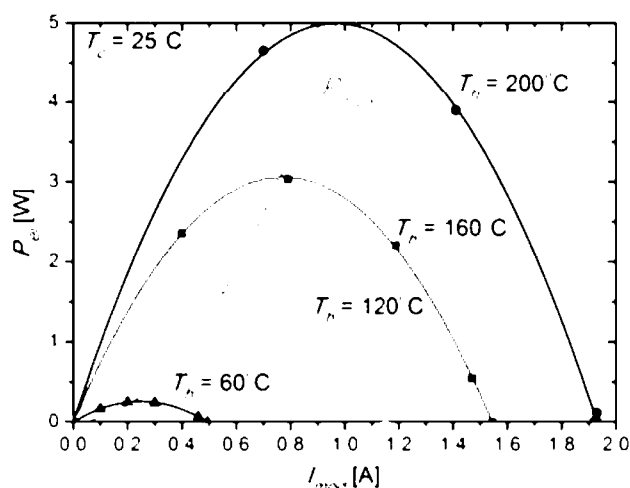


Fig. 7. Electrical power (P) versus load current (I). $P_{ei} = U_{oc} I_{mod} - R_{int} I_{mod}^2$.

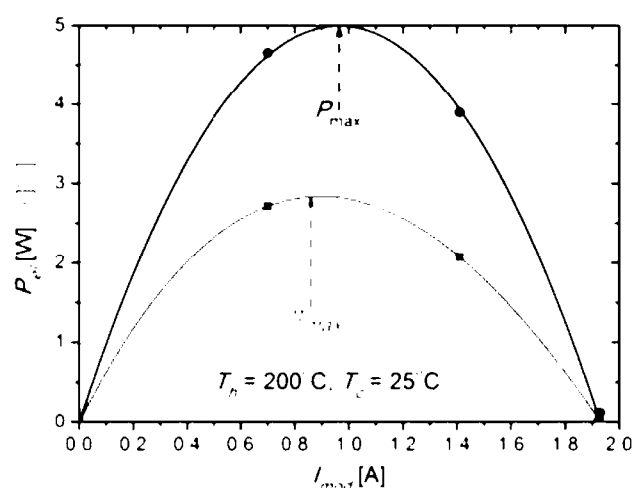


Fig. 9. Efficiency (η) and power (P_{max}) as a function of I_{mod} for $T_h = 200^\circ\text{C}$ and $T_c = 25^\circ\text{C}$.

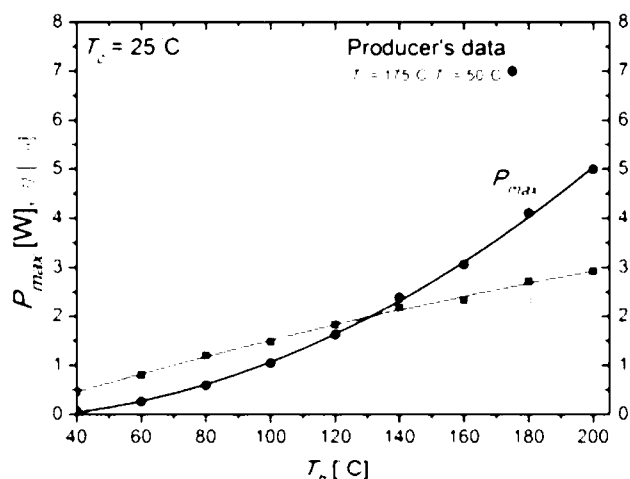


Fig. 8. Maximum efficiency (η) and maximum power (P_{max}) as a function of T_h . $T_c = 25^\circ\text{C}$.

and then asymptotically approaches the open circuit voltage, U_{oc} , when R_{load} approaches infinity. The electric current is decreasing from I_{max} for short circuit to 0 when R_{load} approaches infinity. The P_{ei} dependence on load resistance is more complex. First a very fast increase in power up to a maximum is observed (for optimum values of U_{mod} and I_{mod} almost equal to half of their maximum values) and then slowly decreases with increasing R_{load} . The equations for each curve are given below each figure or follow equations from the text.

Electric power (P_{ei}) dependence on the load resistance for chosen T_h temperatures is presented in Fig. 6. The maximum currents are higher in higher temperatures and power dependence on current follows a parabolic function (Fig. 7). Maximum electric power for each temperature is plotted in Fig. 8, together with maximum efficiency of the module calculated from Eq. 6. To calculate this

quantity, the values of U_{oc} , R_{int} are needed (one can find them analysing previously presented graphs). Furthermore, the amount of heat transferred when $I_{mod} = 0$ A must be known. That is the amount of heat transfer when $I_{mod} = 0$, and it is calculated from Eq. 2. Lastly, the Peltier coefficient was calculated from the Peltier heat equation (Q_{P0}). It was done by comparing Q_1 to the denominator of Eq. 6. The heat entering the module, Q_1 was calculated from Q_2 plus electrical power, P_{ei} . Heat losses from the heater, Q_w , were evaluated by comparing P_h to Q_1 (it was assumed that in constant temperature, T_h , the losses should be constant, thus $Q_w = P_h - Q_1$ and $Q_1 = Q_2$ when $I_{mod} = 0$ A). In Fig. 9 calculated power and efficiency as a function of module current are plotted. One can see that the efficiency reaches the maximum value for the lower current than maximum power.

The following parameters (Table I) of the examined TE module were determined from the measurements.

The measurement module parameters for the operating module differ in our experiment from the data provided by the manufacturer. It can be explained by the possibility that the real temperature of the module is different from the measured temperatures of the hot and cold end. The real temperatures will be influenced by the thermal contact properties. In our experiment silicone pastes were used with the specific thermal conductance, $\lambda = 0.78 \text{ W/(mK)}$. Assuming the maximum thickness of the past fill of about $80 \mu\text{m}$, for the maximum heat of almost 200 W, and taking into account two such thermal contacts (both sides of the module), the temperature differences is about 15°C , as outlined below. The exact value of this difference will depend on many parameters including the pressing force, roughness of the surface, the quality of the layer that is the content of entrapped gases and others. Those parameters will be considered in

Table 1. The results of the measurements and the manufacturer's data

Quantity	Measurement	Producer data
Maximum electrical power of the TE module	$P_{\max} = 5.0 \text{ W}$ ($T_h = 200^\circ\text{C}$ and $T_c = 25^\circ\text{C}$) (estimate ΔT at the module, $\Delta T_{\text{mod}} \approx 160^\circ\text{C}$)	$P_{\max} = 7.0 \text{ W}$ (for $T_h = 175^\circ\text{C}$ and $T_c = 50^\circ\text{C}$)
Maximum efficiency	$\eta = 3.0\%$ (for $T_h = 200^\circ\text{C}$ and $T_c = 25^\circ\text{C}$)	–
Heat transfer coefficient of the TE module	$K_c = 277 \pm 5 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$	–
Internal module resistance	$R_{\text{int}} = 7.1(\pm 0.3) \cdot 10^{-3} T_h + 4.00(\pm 0.04) \Omega$ (for $T_h = 40 \dots 200^\circ\text{C}$ and $T_c = 25^\circ\text{C}$)	$R_{\text{int}} = 4.5 \Omega$ ($T_h = 175^\circ\text{C}$, $T_c = 50^\circ\text{C}$)

our future study. For $T_h = 200^\circ\text{C}$, $Q_2 = 200 \text{ W}$, $\Delta T_{\text{mod}} = 175^\circ\text{C}$, $\Delta T \approx 6.8^\circ\text{C}$ (real module temperature difference $\Delta T_{\text{mod}} \approx 175 - 15 = 160^\circ\text{C}$). For $T_h = 100^\circ\text{C}$, $Q_2 = 70 \text{ W}$, $\Delta T_{\text{mod}} = 75^\circ\text{C}$, $\Delta T \approx 2.4^\circ\text{C}$ (real module temperature difference $\Delta T_{\text{mod}} \approx 75 - 5 = 70^\circ\text{C}$).

It is possible to measure the module material parameters more reliably using the Harman method. It was not applied in this study. Therefore, in our future work we intend to measure module material parameters for modules manufactured in our lab and analyzing all thermal properties of the whole setup that includes ceramic substrates, metal connectors, diffusion barriers and others.

SUMMARY

The constructed apparatus enables determination of the essential parameters of the TE modules in a wide range of temperatures, $T_c = 5 \dots 90^\circ\text{C}$ and $T_h = 25 \dots 450^\circ\text{C}$. In our study the hot side temperature of the module, $T_{h \max} = 200^\circ\text{C}$, was lower than the applicable temperature range of the device due to limits of the module parameters. The heat losses in the system were evaluated by comparing the heat fluxes and the electrical power. With this approach the heat fluxes for $I_{\text{mod}} = 0 \text{ A}$ must be measured. It was noticed that measurement errors were a little higher for lowest and highest T_h . In order to avoid this, in future experiments, the coolant flux will be better controlled. The maximum module efficiency was lower in our experiment than the efficiency provided by the manufacturer, but we do not know details of the measurements in which the producer value was obtained. The measurements confirmed that the developed apparatus had accuracy (better than 3%) and reproducibility of results. The equipment allows full characterisation of modules, which makes it a reliable tool for the development of thermoelectric generators.

ACKNOWLEDGEMENTS

Work presented in this paper was supported by the National Centre for Research and Development (NCBR, Poland) under the project “Innovative thermoelectric modules for energy harvesting” (project no. PBS3/A5/49/2015). This scientific work has been partially financed as a research postdoctoral project no. DEC-2014/12/S/ST8/00582 from the

resources assigned for science by the National Science Centre (NCN, Poland).

OPEN ACCESS

This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

REFERENCES

- G.J. Snyder and E.S. Toberer, *Nat. Mater.* 7, 105 (2008).
- D.M. Rowe, *Int. J. Electr. Power Energy Syst.* 1, 13 (2006).
- H. Kawamoto, *Q. Rev.* 30, 54 (2009).
- K. Wojciechowski, R. Zybala, M. Schmidt, J. Merkiş, P. Fuc, and P. Lijewski, *J. Electron. Mater.* 39, 2034 (2010).
- D.M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2005).
- D.M. Rowe, *Handbook of Thermoelectrics*, 37 (Boca Raton: CRC Press, 1995).
- H. Bottner, D. Ebling, A. Jacquot, U. Kuhn, and J. Schmidt, *J. Mater. Res.* 1044, 115 (2008).
- R. Zybala and K.T. Wojciechowski, *AIP Conf. Proc.* 1449, 393 (2012). doi:10.1063/1.4731579.
- V. Kosalathip, A. Dauscher, B. Lenoir, S. Migot, and T. Kumpeerapun, *Appl. Phys. A* 93, 235 (2008).
- O. Yamashita, H. Odahara, T. Ochi, and K. Satou, *Appl. Phys. A* 94, 57 (2009).
- M.J. Kruszewski, R. Zybala, L. Ciupinski, M. Chmielewski, B. Adamczyk-Cieslak, A. Michalski, M. Rajska, and K.J. Kurzydowski, *J. Electron. Mater.* 45, 1369 (2016).
- P. Nieroda, R. Zybala, and K.T. Wojciechowski, *AIP Conf. Proc.* 1449, 199 (2012). doi:10.1063/1.4731531.
- K. Wojciechowski, M. Schmidt, J. Tobola, M. Koza, A. Olech, and R. Zybala, *J. Electron. Mater.* 39, 2053 (2010).
- K. Wojciechowski, J. Tobola, M. Schmidt, and R. Zybala, *J. Phys. Chem. Solids* 69, 2748 (2008).
- W. Olesinska, D. Kalinski, M. Chmielewski, R. Didusko, and W. Wlosinski, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 17, 781 (2006). doi:10.1007/s10854-006-0024-1.
- M. Barlak, W. Olesinska, J. Piekoszewski, Z. Werner, M. Chmielewski, J. Jagielski, D. Kalinski, B. Sartowska, and K. Borkowska, *Surf. Coat. Tech.* 201, 8317 (2007).
- L. Ciupinski, D. Siemiaszko, M. Rosinski, M. Michalski, and K.J. Kurzydowski, *Adv. Mat. Res.* 59, 120 (2009).
- K. Wojciechowski, R. Zybala, and R. Mania, *Microelectron. Reliab.* 51, 1198 (2011).
- R.J. Buist and S.J. Roman, *Proceedings of 18th International Conference on Thermoelectrics* (1999), p.1.

20. M. Chmielewski and W. Weglewski, *Bull. Pol. Acad. Tech.* 61, 507 (2013), doi:10.2478/bpasts-2013-0050.
21. H. Kim, S.-G. Park, B. Jun, J. Hwang, and W. Kim, *Appl. Phys. A* 114, 1201 (2014).
22. H. Takazawa, H. Obara, Y. Okada, K. Kobayashi, T. Onishi, and T. Kajikawa, *Proceedings of 25th International Conference on Thermoelectrics ICT* (2006), p. 189.
23. H. Kaibe, I. Aoyama, M. Mukoujima, T. Kanda, S. Fujimoto, T. Kurosawa, H. Ishimabushi, K. Ishida, L. Rauscher, Y. Hata, and S. Sano, *Proceedings of 24th International Conference on Thermoelectrics ICT* (2005), p. 242.
24. L. Rauscher, S. Fujimoto, H.T. Kaibe, and S. Sano, *Meas. Sci. Technol.* 16, 1054 (2005).
25. G. Karpinski, D. Platzek, C. Stiewe, L. Rauscher, H.T. Kaibe, and E. Muller, *Proceedings of 8th European Workshop on Thermoelectrics* (2004).
26. L.I. Anatychuk and M.V. Havrylyuk, *J. Electron. Mater.* 40, 1292 (2011).
27. E. Sandos-Rosado and R. Stevens, *J. Electron. Mater.* 38, 1239 (2009).
28. A. Montecucco, J. Siviter, and A.R. Knox, *Appl. Energy* 149, 248 (2015).
29. K.T. Wojciechowski, R. Zybala, J. Leszczynski, P. Nieroda, M. Schmidt, R. Gajerski, and S. Aleksandrowa, *AIP Conf. Proc.* 1449, 467 (2012), doi:10.1063/1.4731597.
30. K. Wojciechowski, R. Zybala, and M. Schmidt, Patent PL 391503-A1, PL 217331-B1 (2012), p.1.

The Properties of Bi_2Te_3 -Cu Joints Obtained by SPS/FAST Method

RAFAŁ ZYBALA,^{1,2,3} KAMIL KASZYCA,^{1,4,5} MAKSYMILIAN SCHMIDT,¹
and MARCIN CHMIELEWSKI¹

1.—Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warsaw, Poland.
2.—University Research Center “Functional Materials”, Warsaw University of Technology,
Wołoska 141, 02-507 Warsaw, Poland. 3.—e-mail: Rafal.Zybala@pw.edu.pl. 4.—e-mail:
Kamil.Kaszyc@itme.edu.pl. 5.—e-mail: Kaszyca@itme.edu.pl

One of the most important challenges connected with the production of thermoelectric modules and their parts is the development of an appropriate joining technology. The produced junctions must be characterised not only by high mechanical strength and good adhesion but also by high electrical conductivity, high heat conductivity and, due to working conditions, by a long-term chemical and temperature stability. This paper presents the results of the investigation of a Bi_2Te_3 /copper junction obtained using lead-free solders. We analyse and discuss junction properties and quality. To produce this connection via resistance soldering under pressure, a spark plasma sintering (SPS/FAST) apparatus was used. The properties of the samples (electrical conductivity and Seebeck coefficient) have been characterized and presented. The microstructure investigations and analysis of the element distribution are also presented.

Key words: Electrical properties, energy harvesting, thermoelectric materials, junctions, spark plasma sintering

INTRODUCTION

Nowadays, constantly increasing energy consumption is forcing society to develop new power sources. One of these are thermoelectric modules (TEM) that allow us to direct energy conversion from heat energy into electrical energy.^{1,2} This feature may be used to recover waste heat energy from the exhaust gases of automotive engines and increase their efficiency, while also decreasing fuel consumption and environmental pollution.^{3,4} There is also a possibility to use a thermoelectric generator with a radioisotope source of heat to supply special space probes like the Voyagers and others.⁵ One of the most important challenges while building TEM is the production of junctions of proper quality, characterized by low electrical resistance, low thermal resistance⁶ and long-term chemical and

thermal stability. These properties are directly related to the quality of contacts between the thermoelectric material and the electrode. Very often, in order to avoid junction degradation, diffusion barriers are needed. Joints that do not fulfil the above requirements significantly reduce the TEM parameters such as power density and energy conversion efficiency.⁷ The produced joints must also fulfil mechanical requirements, such as good tensile strength and a thermal expansion coefficient close to those of the joined materials.⁸ Overall module efficiencies also have a significant impact on metal–ceramic junction properties⁹ and on the type of insulating ceramics used.¹⁰ Bismuth telluride-based alloys are the best thermoelectric materials for near-room-temperature applications because of their high figure of merit (ZT).¹¹ This is one of the most important reasons why Bi_2Te_3 thermoelectric materials (TE) are becoming increasingly vital in alternative applications for energy saving and conversion. At present, most thermoelectric generators (TEG) are constructed from

(Received August 21, 2018; accepted March 7, 2019;
published online March 25, 2019)

commercially available modules made of doped bismuth telluride (Bi_2Te_3)¹² and antimony telluride (Sb_2Te_3).¹³ For the purpose of the work, an *n*-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ thermoelectric material was chosen,¹⁴ while Cu strips served as a connector. Another important aspect of the investigation is the type of conductivity of the produced junction, as the connection between the metal and the semiconductor (m-s) may have rectifying properties. If the m-s junction has linear, symmetrical current-voltage characteristics, it fulfils Ohm's Law. Constructing an Ohm's Law m-s junction is very difficult and may only be possible in the case of heavily doped materials, though it is possible in the case of some thermoelectric materials.¹⁵ Copper was chosen as a metallic connector because of the high electrical and thermal conductivity of Cu with a purity of 99.9% [$\sigma = 55.82 \text{ (MS m}^{-1}\text{)}$, $\lambda = 400.1 \text{ (Wm}^{-1} \text{K}^{-1}\text{)}$]¹⁶. Based on research publications, Ti and Au were chosen for the first diffusion barrier.¹⁷ The second type of barrier, a Ni-P layer, was analysed.¹⁸ The RoHS directive issued by the European Union prohibits the use of lead. That is why this paper shows lead-free solders based on gold, tin, antimony and indium. The development of environmentally friendly, innovative technology is the main purpose of modern science. The presented results are the continuation of scientific work started in 2016,^{19,20} extended by the authors and presented in this work.

MATERIALS AND METHODS

Sample Preparation

The *n*-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ material was synthesized via the direct fusion technique. Weighed amounts of pure elements were prepared in the quantities corresponding to the stoichiometric composition of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ compound. As the initial materials, elemental Bi, Te and Se, with purities better than 99.99% (Alfa Aesar), were used. The material synthesis was performed in quartz ampoules closed in a vacuum ($P_{\text{vac}} = 1 \times 10^{-3}$ mbar). The reagents were heated up to 650°C in a rocking furnace, maintained for 1 h and subsequently slowly cooled. The prepared ingot was crushed in an agate mortar. The fine powders were prepared via mechanical milling in a planetary agate ball mill (2 h, rotational speed of 300 min⁻¹). The densification process was carried out under vacuum at the uniaxial compressive pressure of 50 MPa in an SPS apparatus.²¹ The powder was placed in a cylindrical graphite die with an inner diameter of 10 mm and pressed between two graphite punches. The compacted powder was heated up to 420°C with a heating rate of 50°C min⁻¹ and held for 15 min, then cooled at a rate of 25°C min⁻¹. The relative density of the samples was determined by the Archimedes method and estimated to be c. 98–99% of the theoretical value.

Solder Preparation

In this study, five different solders were investigated. In order to obtain the solders (alloys: $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$, $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$, $\text{Sn}_{95}\text{Sb}_5$), stoichiometric amounts of the elements with high purities of 99.99% (Alfa Aesar) were weighed. The synthesis was carried out in a quartz tube closed under vacuum ($P_{\text{vac}} = 1 \times 10^{-3}$ mbar). The homogenisation of the solder was carried out in a resistance furnace at the temperature of 350°C for 2 h. The Sn and In ingots were melted from high purity elements (> 99.9%) at 350°C. The obtained solders were cold-rolled into films with a thickness of 0.15–0.2 mm, except $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$ and $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$, which were prepared in the form of powders.

Physical Vapor Deposition of the Diffusion Barrier

In order to reduce the degradation process of the thermoelectric segments, the formation of an appropriate diffusion barrier is required. The barrier must have good chemical stability and also good adhesion (ensuring good mechanical properties and very good electrical contact between the joined materials). For the purpose of the work, metallic layers were chosen, produced using the physical vapor deposition (PVD) method by magnetron sputtering. The diffusion barriers were deposited on a flat, matt surface of the Bi_2Te_3 samples in a vacuum apparatus equipped with a magnetron gun WMK-50 with replaceable cathodes made of the selected materials (Ti and Au). The deposition of the Ti and Au coatings on the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ samples were performed according to the following procedure. The specimens were placed on a heating table and heated up to 200°C, under 7.0×10^{-5} mbar for 1 h. The magnetron with the Ti targets (2-inch (c. 5-cm) diameter) was power-supplied by a DORA POWER DC pulsed current source with the frequency of 160 kHz. The process of layer deposition was performed with a cathode current of 0.70 A at the power of about 500 W, with the pressure of Ar stabilised at the level of 4.5×10^{-3} mbar. Under these conditions, the average rate of layer deposition was approximately 40 nm × min⁻¹. The obtained titanium coatings were about 3 μm thick. The thickness of the gold layers did not exceed 0.5 μm. The first, Ti, layer was used in order to prevent the diffusion of the materials, and the second, Au, layer was applied in order to facilitate the soldering.

Chemical Deposition of Diffusion Barrier

The second part of the work was connected with junctions containing a chemically deposited Ni barrier.²² The nickel-deposited layer contained about 5% (by weight) of phosphorus. The basic advantages of these barriers are chemical stability

and high electrical conductivity. To prepare a substrate surface for the Ni-P layer deposition, it has to be activated by palladium deposition from palladium precursors coming from palladium(II) chloride. The deposition of a Ni-P layer took place in a bath at the temperature of 80°C and a pH equal to 4.6. The main substrates used in the bath were nickel salts and the reducing agent was sodium hypophosphite with a buffer solution stabilising the pH. The analysis of the obtained junctions showed that the layers deposited for 40 min were about $20\text{ }\mu\text{m}$ thick, and the approximated growth rate was equal to $0.5\text{ }\mu\text{m} \times \text{min}^{-1}$.

Samples Characterization

For the x-ray diffraction (XRD) pattern, the X'Pert Philips apparatus with a $\text{CuK}\alpha_1$ radiation source was used with the wavelength $\lambda = 1.5418\text{ }\text{\AA}$. The measurements were performed on the powders or polished samples. For the microstructure examination, scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM-840 and FEI NOVA NanoSEM) with an energy-dispersive (EDS) detector were used. Detailed analysis was also carried out to determine the chemical composition and characterisation of the developed junctions and the diffusion barriers. Thermoelectric materials prepared by various synthesis methods might have inhomogeneous electrical properties that strongly influence electrical conductivity. This fact may significantly reduce the ZT , so it is important to examine the electrical properties of the produced materials.

Figure 1a shows the idea of measurement of the electrical conductivity along the examined sample. The use of an alternating current makes it possible to separate the voltage drop caused by the Seebeck effect. The XY-movable probe makes it possible to determine the conductivity changes along the surface of the sample. The resistance and the character of the conductivity of the produced junction were measured using the technique shown in Fig. 1b. The use of the adjustable current source makes it possible to determine the resistance and rectifying properties. Finally, the Seebeck coefficient was

determined. Figure 1c represents the idea of the measurement of the Seebeck coefficient distribution at the sample surface. The heated probe scans the sample point by point in order to create the Seebeck coefficient maps, determining the practical usefulness of the produced TE legs.

Thermoelectric Material

Figure 2 shows the XRD pattern of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ sample used for the junction preparation. We can see that there is no impurity in the sample and that all the peaks match the crystallographic positions that were marked in the graph.

Prepared Solders

Table I presents the obtained solders with the compositions of all the solders used for low-temperature soldering. There are also photographs of the ingot with the temperatures of their preparation and the form in which they were later used for the junction preparation.

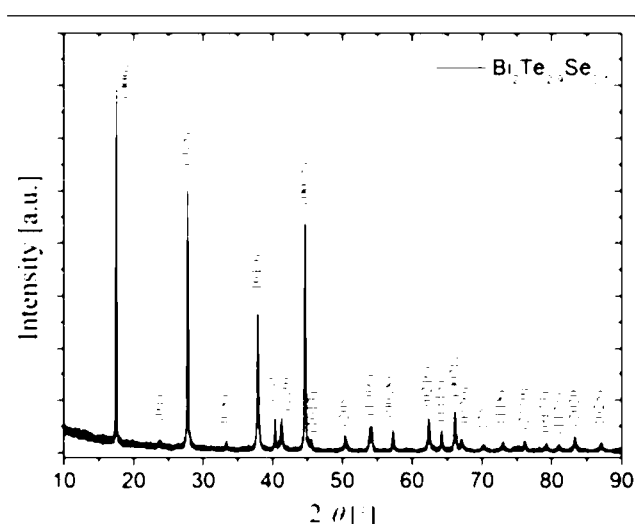


Fig. 2. XRD pattern for $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$.

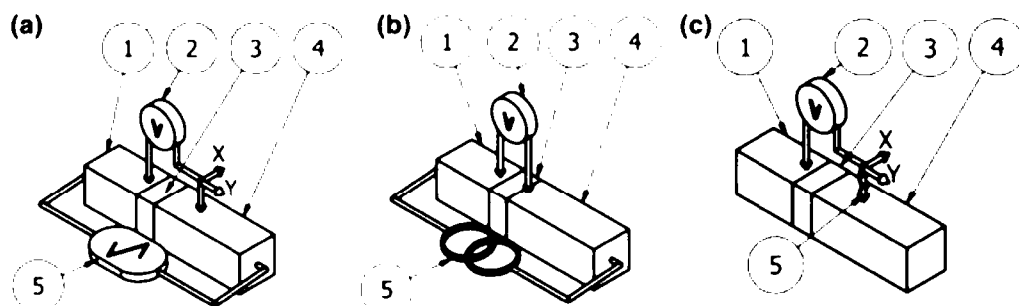


Fig. 1. The idea of measurement of (a) electrical conductivity of a sample, (b) junction resistivity, (c) Seebeck coefficient with an XY-movable probe. 1 Cu electrode, 2 voltmeter, 3 junction, 4 thermoelectric material, 5a alternating current source, 5b adjustable current source, 5c heated voltage XY probe.

Diffusion Barrier

To avoid TE material degradation, two diffusion barriers were used. For the AuSn solders, a diffusion barrier was used containing the elements deposited by the PVD method. From the TE material side, there was a 3- μm Ti layer on which a 0.5- μm Au layer was deposited for better adhesion to the AuSn solder. For the rest of the solders, a chemically deposited NiP layer (Ni-7%P) was used as a diffusion barrier, with a few micrometres of thickness.

Junction Preparation

In Fig. 3a, a scheme of the spark plasma sintering (SPS/FAST) apparatus can be seen. The copper disc (1 mm thickness), the solder foil (0.15 mm thickness), and the sample with the diffusion barrier were placed in a graphite die. The heating program is presented in Fig. 3b, where the parameters of the soldering process are shown. For the AuSn solder, a powder was used instead of a film. The heating rate in the first step was about 50°C min⁻¹, and, below the melting temperature, the heating rate was

reduced to 5°C min⁻¹. When the shrinkage significantly increased, the heating was stopped, and the sample was cooled.

RESULTS

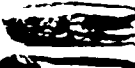
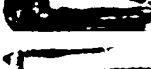
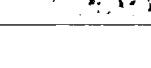
Microstructure

A detailed analysis was carried out in order to determine the chemical composition and characterisation of the developed junctions and diffusion barriers. For the In and Sn junctions, Ni-P diffusion barriers were used. We do not present the SEM image but there was very good adhesion between the joined materials, the solder and the diffusion barrier. There was no porosity or cracks, but the use of these materials is limited; for pure indium, due to the low melting temperature, 156°C, the material may only be used for Peltier modules working in low temperatures. The second soldering material (tin) is better due to higher electrical and heat conductivity, but it is not described in depth in this publication. This junction may not be used in thermoelectric generators due to the phase transition in pure tin at 13.2°C, connected with volume changes and junction destruction.

In Fig. 4, the cross section of Cu/Au₁₀Sn₉₀/Bi₂Te_{2.9}Se_{0.1} junction is shown. There is no visible porosity in the thermoelectric and electrode materials. The adhesion of the solder to an electrode is good. A small number of cracks and some porosity are seen in the solder. Detailed studies have shown that layers deposited by PVD contain many cracks on the solder/thermoelectric material boundary, and it seems that the weakest part of the junction is the diffusion barrier. The production of a good quality junction with a PVD coating was a difficult task. The technique used was not sufficient to apply a layer that can meet the requirements for thermoelectric module preparation.

Figure 5 shows the SEM of the Sn₉₅Sb₅ junction with the Ni-P diffusion barrier. The SEM image

Table 1. List of prepared solders

No.	Chemical Composition	Obtain ingots temp	Form of solder	Soldering temperature
1	Au ₉₀ Sn ₁₀		Milled	280 °C
2	Au ₁₀ Sn ₉₀		Milled	217 °C
3	Sn ₉₅ Sb ₅		Cold rolled	240 °C
4	Sn		Cold rolled	232 °C
5	In		Cold rolled	156 °C

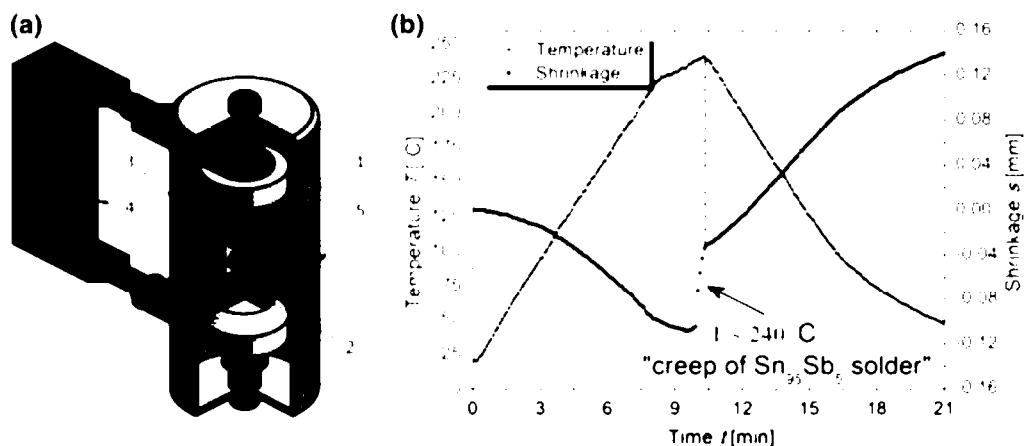


Fig. 3. (a) SPS/FAST apparatus: 1 graphite die, 2 graphite punches, 3 sample (Cu/solder/TE material), 4 electrical supply, 5 vacuum chamber. (b) shrinkage during soldering in the SPS of Sn₉₅Sb₅ solder.

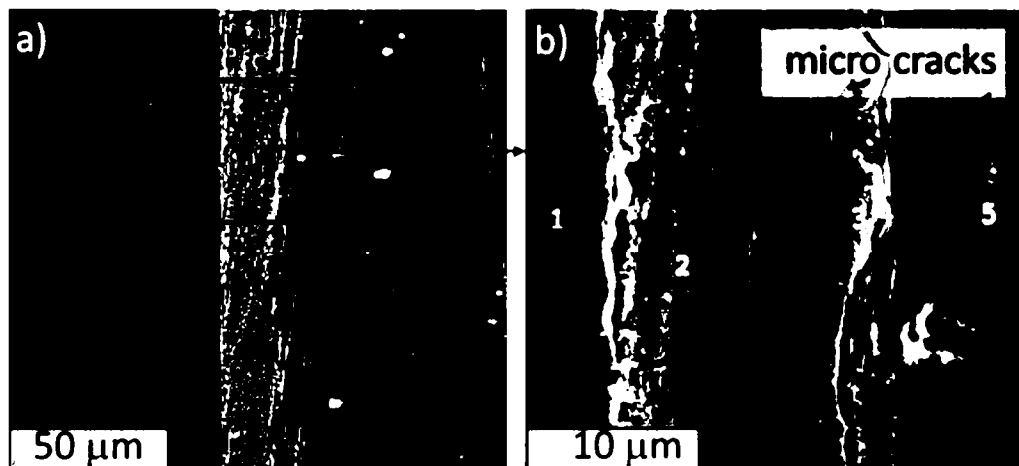


Fig. 4. SEM image of the $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$ solder with the Au/Ti diffusion barrier. (a) Sample structure, (b) detailed magnification.

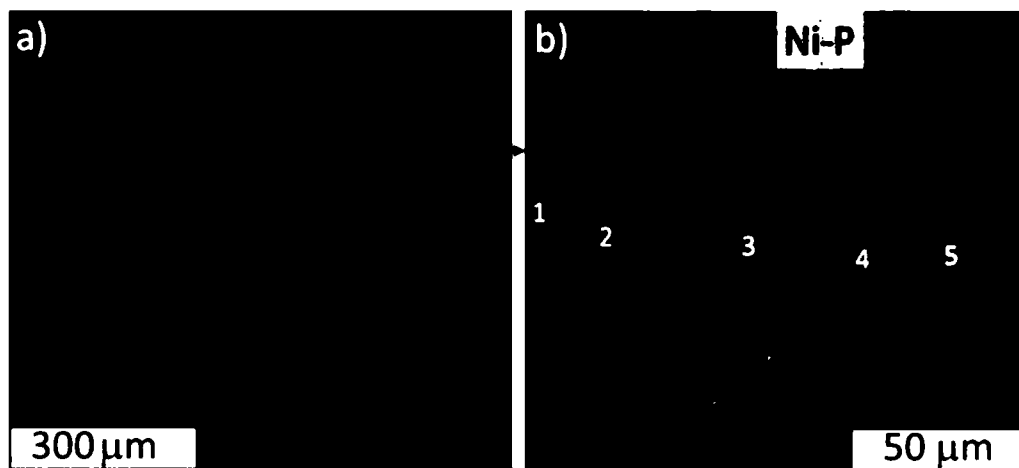


Fig. 5. SEM image of the $\text{Sn}_{95}\text{Sb}_5$ solder with the Ni-P barrier. (a) Sample structure, (b) detailed magnification.

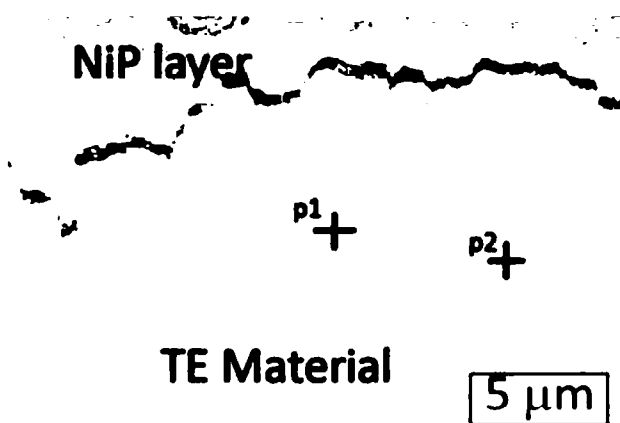


Fig. 6. Position of EDS investigation points.

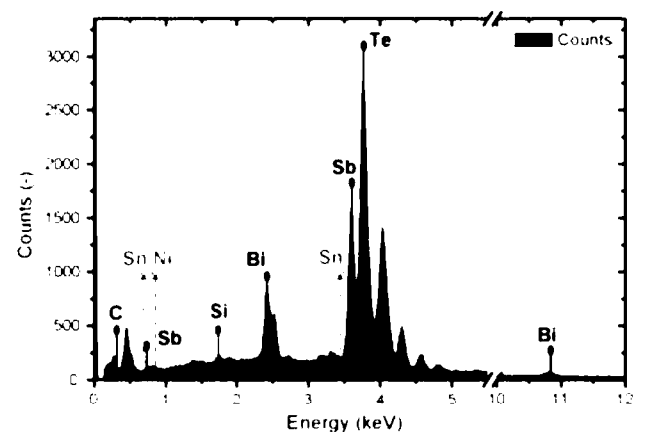


Fig. 7. EDS spectra of point p1.

confirmed very good adhesion between the joined materials, the solder and the diffusion barrier. There is no visible porosity in the thermoelectric

and electrode materials. The adhesion on all of the boundaries forming the metal electrode to the thermoelectric material is good. The visible traces

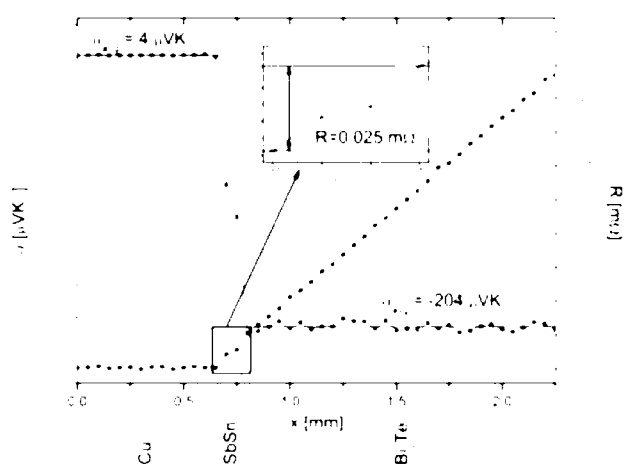


Fig. 8. Example characteristics of prepared junction with the $\text{Sn}_{95}\text{Sb}_5$ solder and Ni-P diffusion barrier.

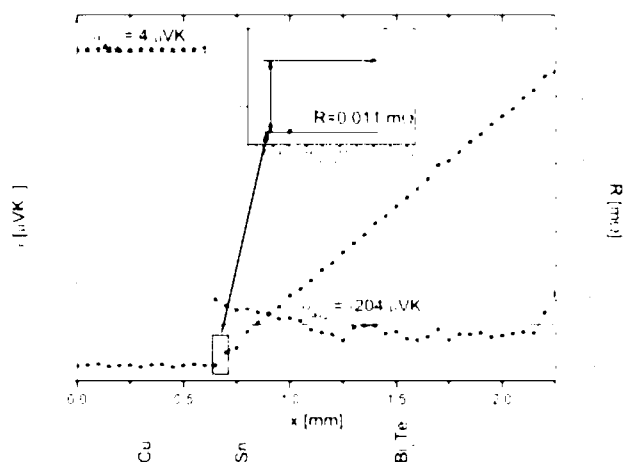


Fig. 9. Example characteristics of prepared junction with the Sn solder and Ni-P diffusion barrier.

are grain boundaries disclosed by etching with a 5% hydrochloric acid solution. The continuous connection between the layers was also proved by electrical measurements. There are no cracks on any of the boundaries, including the solder/diffusion barrier/TE boundary. SEM maps proved that there were no solder elements inside the TE material.

Figure 6 presents the position of the EDS point measurement; the analysed points were about $5\ \mu\text{m}$ away from the Ni-P layer.

Figure 7 shows the EDS spectra of point p1; bismuth, antimony and tellurium are the naturally expected elements. Small amounts of silicon and carbon are observed, but these elements come from the polishing process (Si-C) or are connected with some technological aspects of sample preparation for the SEM/EDS analysis. No presence of solder or diffusion barrier components was shown (theoretical positions of their spectrum are marked with $\times$ and labelled). The results of the EDS analysis are presented in Fig. 6.

Electrical Properties

Figure 8 shows the example characteristic of the junction with the $\text{Sn}_{95}\text{Sb}_5$ solder and NiP diffusion barrier, scanned by an electrode across the length of the sample with an applied electrical field or scanned with a hot electrode (red or green line). At the beginning of the sample, the increase of resistance (measured from the beginning of the sample) is very small because copper has very high conductivity and the signal is covered by the noise. Then, from the area of the junction, the resistance starts increasing. The increase in the resistance in the TE material is constant, so the material is homogenous and resistivity is constant. For the Seebeck coefficient, we can see small and constant values for the electrode material equal to $4\ \mu\text{V K}^{-1}$. Then, through the junction, there is a significant drop of the Seebeck coefficient value. In the TE material, the Seebeck coefficient is constant and equal to about $204\ \mu\text{V K}^{-1}$. The approximated thickness of the junction was estimated from the Seebeck coefficient changes from the electrode to the TE material, from which in turn the resistance of the junction was calculated. Electrical measurements confirmed the lack of solder-side components inside the thermoelectric material, and very good electrical properties of the produced junction, $\rho_i = 8\ \mu\Omega\ \text{cm}^2$, which compared to the values reported in²³ ($486\ \mu\Omega\ \text{cm}^2$ and $198\ \mu\Omega\ \text{cm}^2$) is a very good result in the case of similar Cu-Bi₂Te₃ junctions.

Figure 9 presents the electrical characteristics of junction fabricated using pure tin. This junction showed very good electrical parameters, but as it was mentioned before, the usage of this junction is limited. The junction fabricated using pure indium showed similar, very good electrical parameters, but the Sn reference junction is shown at its higher working temperature.

Electrical properties of other tested junctions ($\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$, $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$) are not presented due to their very low electrical parameters and low mechanical properties caused by micro-cracks observed between the solder and the semiconductor material.

DISCUSSION

Issues related to the manufacture and characterization of junctions are a current and relevant topic, especially in the field of thermoelectric materials. Although junctions made of pure elements have good properties, the possibility of their usage for practical purposes is limited due to their low melting point, restricting the temperature range for the In and the phase transition for the Sn. For the Au/Ti layers deployed by PVD and the AuSn solder, the material contained many cracks on the solder/thermoelectric material boundary, and it seems that the weakest part of the junction was a diffusion barrier. The PVD techniques used were not sufficient to apply a layer that can meet the requirements of the TEM. Because of this, the next

part of the work focuses only on the SnSb solder and nickel-phosphorus layers deployed using the chemical method. The junction had good adhesion on the boundaries, confirmed by excellent electrical properties of the examined junction. The best properties were obtained for the Sn₉₅Sb₅ solder and the Ni-P diffusion barrier for which the contact resistance was equal to $\rho_j = 8 \mu\Omega \text{ cm}^2$.

CONCLUSIONS

- The presented work focuses on the *n*-type Bi₂Te_{2.9}Se_{0.1} and lead-free solders,
- five new types of solders and two types of diffusion barriers were tested, and the chemically deposited Ni-P layer shows much better properties than the Au/Ti PVD deposited barriers,
- The Au₈₀Sn₂₀ and Au₁₀Sn₉₀ have poor mechanical quality. The Sn, In and SnSb solders have good mechanical and electrical qualities, but the usage of the In and Sn solders is limited for TEG applications,
- Microstructure analysis confirmed good parameters of Sn₉₅Sb₅ solder with Ni-P barriers, allowing the application of the described solder in the metal–semiconductor junction in the TEM,
- Further work should focus on long-term tests of thermal and chemical stability.

ACKNOWLEDGMENTS

The work presented in this paper was supported by the National Centre for Research and Development (NCBR, Poland) under the project name “Innovative thermoelectric modules for energy harvesting” (Project No. PBS3/A5/49/2015). This scientific work has been partially financed by the National Science Centre (NCN, Poland) Project No. UMO-2016/23/D/ST8/02686, and partially financed as a research Project No. UMO-2017/27/N/ST8/01797.

OPEN ACCESS

This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give

appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

REFERENCES

1. D.M. Rowe, *Introduction, CRC Handbook of Thermoelectrics* (Boca Raton: CRC Press, 1995).
2. R. Fitriani, B.D. Ovik, M.C. Long, M. Barma, M.F.M. Riaz, S.M. Sabri, and R.Saidur Said, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 64, 635 (2016).
3. K.T. Wojciechowski, R. Zybala, J. Leszczynski, P. Nieroda, M. Schmidt, J. Merksiz, P. Lijewski, and P. Fuc, *AIP Conf. Proc.* 1449, 501 (2012).
4. K.T. Wojciechowski, M. Schmidt, R. Zybala, J. Merksiz, P. Fuc, and P. Lijewski, *J. Electron. Mater.* 39, 2034 (2010).
5. R. Cataldo, *Outer Solar System* (Cham: Springer, 2018), pp. 767–790.
6. S. Lineykin and S. Ben-Yaakov, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 43, 505 (2007).
7. R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, L. Ciupinski, M.J. Kruszewski, and K. Pietrzak, *J. Electron. Mater.* 45, 5223 (2016).
8. W.C. Lin, Y.S. Li, and A.T. Wu, *J. Electron. Mater.* 47, 148 (2018).
9. M. Barlak, J. Piekoszewski, J. Stanislawski, Z. Werner, K. Borkowska, M. Chmielewski, B. Sartowska, M. Miskiewicz, W. Starosta, L. Walis, and J. Jagielski, *Fusion Eng. Des.* 82, 2524 (2007).
10. W. Olesinska, D. Kalinski, M. Chmielewski, R. Diduszko, and W.K. Wlosinski, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 17, 781 (2006).
11. H.J. Goldsmid, *Materials (Basel)* 7, 2577 (2014).
12. C. Jiang, X. Fan, Z. Rong, C. Zhang, G. Li, B. Feng, J. Hu, and Q. Xiang, *J. Electron. Mater.* 46, 1363 (2017).
13. R. Zybala, K. Mars, A. Mikuła, J. Bogusławski, G. Sobon, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, L. Ciupinski, and K. Pietrzak, *Arch. Metall. Mater.* 62, 1067 (2017).
14. R. Zybala and K.T. Wojciechowski, *AIP Conf. Proc.* 517, 393 (2012).
15. D.R. Campbell and C. Ivers, *Semiconductor Contact Technology*, 2nd ed. (Routledge: Taylor & Francis, 2006).
16. S.J. Raab, R. Guschlbauer, M.A. Lodes, and C. Korner, *Adv. Eng. Mater.* 18, 1661 (2016).
17. W.P. Lin, D.E. Wesolowski, and C.C. Lee, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 22, 1313 (2011).
18. W.C. Lin, Y.S. Li, and A.T. Wu, *J. Electron. Mater.* 47, 148 (2018).
19. K. Kaszyca, M. Schmidt, M. Chmielewski, K. Pietrzak, and R. Zybala, *Mater. Today Proc.* 5, 10277 (2018).
20. K. Kaszyca, M. Schmidt, M. Chmielewski, K. Pietrzak, and R. Zybala, *Mater. Today Proc.* 5, 10277 (2018).
21. M.J. Kruszewski, R. Zybala, M. Ciupinski, B. Chmielewski, A. Adamezyk-Cieślak, M. Rajska Michalski, and K.J. Kurzydłowski, *J. Electron. Mater.* 45, 1369 (2016).
22. W. Sade, R.T. Proença, T.D.O. de Moura, and J.R.T. Branco, *ISRN Mater. Sci.* 2011, 1 (2011).
23. S. Li, J. Pei, D. Liu, L. Bao, J.F. Li, H. Wu, and L. Li, *Energy* 113, 35 (2016).

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

The Properties of Bi_2Te_3 -Cu Joints Obtained by SPS/FAST Method

RAFAŁ ZYBALA,^{1,2,3} KAMIL KASZYCA,^{1,4,5} MAKSYMILIAN SCHMIDT,¹
and MARCIN CHMIELEWSKI¹

1.—Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warsaw, Poland.
2.—University Research Center “Functional Materials”, Warsaw University of Technology,
Wołoska 141, 02-507 Warsaw, Poland. 3.—e-mail: Rafal.Zybala@pw.edu.pl. 4.—e-mail:
Kamil.Kaszyc@itme.edu.pl. 5.—e-mail: Kaszyca@itme.edu.pl

One of the most important challenges connected with the production of thermoelectric modules and their parts is the development of an appropriate joining technology. The produced junctions must be characterised not only by high mechanical strength and good adhesion but also by high electrical conductivity, high heat conductivity and, due to working conditions, by a long-term chemical and temperature stability. This paper presents the results of the investigation of a Bi_2Te_3 /copper junction obtained using lead-free solders. We analyse and discuss junction properties and quality. To produce this connection via resistance soldering under pressure, a spark plasma sintering (SPS/FAST) apparatus was used. The properties of the samples (electrical conductivity and Seebeck coefficient) have been characterized and presented. The microstructure investigations and analysis of the element distribution are also presented.

Key words: Electrical properties, energy harvesting, thermoelectric materials, junctions, spark plasma sintering

INTRODUCTION

Nowadays, constantly increasing energy consumption is forcing society to develop new power sources. One of these are thermoelectric modules (TEM) that allow us to direct energy conversion from heat energy into electrical energy.^{1,2} This feature may be used to recover waste heat energy from the exhaust gases of automotive engines and increase their efficiency, while also decreasing fuel consumption and environmental pollution.^{3,4} There is also a possibility to use a thermoelectric generator with a radioisotope source of heat to supply special space probes like the Voyagers and others.⁵ One of the most important challenges while building TEM is the production of junctions of proper quality, characterized by low electrical resistance, low thermal resistance⁶ and long-term chemical and

thermal stability. These properties are directly related to the quality of contacts between the thermoelectric material and the electrode. Very often, in order to avoid junction degradation, diffusion barriers are needed. Joints that do not fulfil the above requirements significantly reduce the TEM parameters such as power density and energy conversion efficiency.⁷ The produced joints must also fulfil mechanical requirements, such as good tensile strength and a thermal expansion coefficient close to those of the joined materials.⁸ Overall module efficiencies also have a significant impact on metal–ceramic junction properties⁹ and on the type of insulating ceramics used.¹⁰ Bismuth telluride-based alloys are the best thermoelectric materials for near-room-temperature applications because of their high figure of merit (ZT).¹¹ This is one of the most important reasons why Bi_2Te_3 thermoelectric materials (TE) are becoming increasingly vital in alternative applications for energy saving and conversion. At present, most thermoelectric generators (TEG) are constructed from

(Received August 21, 2018; accepted March 7, 2019;
published online March 25, 2019)

commercially available modules made of doped bismuth telluride (Bi_2Te_3)¹² and antimony telluride (Sb_2Te_3).¹³ For the purpose of the work, an *n*-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ thermoelectric material was chosen,¹⁴ while Cu strips served as a connector. Another important aspect of the investigation is the type of conductivity of the produced junction, as the connection between the metal and the semiconductor (m-s) may have rectifying properties. If the m-s junction has linear, symmetrical current-voltage characteristics, it fulfils Ohm's Law. Constructing an Ohm's Law m-s junction is very difficult and may only be possible in the case of heavily doped materials, though it is possible in the case of some thermoelectric materials.¹⁵ Copper was chosen as a metallic connector because of the high electrical and thermal conductivity of Cu with a purity of 99.9% [$\sigma = 55.82 \text{ (MS m}^{-1}\text{)}$, $\lambda = 400.1 \text{ (Wm}^{-1} \text{K}^{-1}\text{)}$]¹⁶. Based on research publications, Ti and Au were chosen for the first diffusion barrier.¹⁷ The second type of barrier, a Ni-P layer, was analysed.¹⁸ The RoHS directive issued by the European Union prohibits the use of lead. That is why this paper shows lead-free solders based on gold, tin, antimony and indium. The development of environmentally friendly, innovative technology is the main purpose of modern science. The presented results are the continuation of scientific work started in 2016,^{19,20} extended by the authors and presented in this work.

MATERIALS AND METHODS

Sample Preparation

The *n*-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ material was synthesized via the direct fusion technique. Weighed amounts of pure elements were prepared in the quantities corresponding to the stoichiometric composition of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ compound. As the initial materials, elemental Bi, Te and Se, with purities better than 99.99% (Alfa Aesar), were used. The material synthesis was performed in quartz ampoules closed in a vacuum ($P_{\text{vac}} = 1 \times 10^{-3}$ mbar). The reagents were heated up to 650°C in a rocking furnace, maintained for 1 h and subsequently slowly cooled. The prepared ingot was crushed in an agate mortar. The fine powders were prepared via mechanical milling in a planetary agate ball mill (2 h, rotational speed of 300 min⁻¹). The densification process was carried out under vacuum at the uniaxial compressive pressure of 50 MPa in an SPS apparatus.²¹ The powder was placed in a cylindrical graphite die with an inner diameter of 10 mm and pressed between two graphite punches. The compacted powder was heated up to 420°C with a heating rate of 50°C min⁻¹ and held for 15 min, then cooled at a rate of 25°C min⁻¹. The relative density of the samples was determined by the Archimedes method and estimated to be c. 98–99% of the theoretical value.

Solder Preparation

In this study, five different solders were investigated. In order to obtain the solders (alloys: $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$, $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$, $\text{Sn}_{95}\text{Sb}_5$), stoichiometric amounts of the elements with high purities of 99.99% (Alfa Aesar) were weighed. The synthesis was carried out in a quartz tube closed under vacuum ($P_{\text{vac}} = 1 \times 10^{-3}$ mbar). The homogenisation of the solder was carried out in a resistance furnace at the temperature of 350°C for 2 h. The Sn and In ingots were melted from high purity elements (> 99.9%) at 350°C. The obtained solders were cold-rolled into films with a thickness of 0.15–0.2 mm, except $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$ and $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$, which were prepared in the form of powders.

Physical Vapor Deposition of the Diffusion Barrier

In order to reduce the degradation process of the thermoelectric segments, the formation of an appropriate diffusion barrier is required. The barrier must have good chemical stability and also good adhesion (ensuring good mechanical properties and very good electrical contact between the joined materials). For the purpose of the work, metallic layers were chosen, produced using the physical vapor deposition (PVD) method by magnetron sputtering. The diffusion barriers were deposited on a flat, matt surface of the Bi_2Te_3 samples in a vacuum apparatus equipped with a magnetron gun WMK-50 with replaceable cathodes made of the selected materials (Ti and Au). The deposition of the Ti and Au coatings on the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ samples were performed according to the following procedure. The specimens were placed on a heating table and heated up to 200°C, under 7.0×10^{-5} mbar for 1 h. The magnetron with the Ti targets (2-inch (c. 5-cm) diameter) was power-supplied by a DORA POWER DC pulsed current source with the frequency of 160 kHz. The process of layer deposition was performed with a cathode current of 0.70 A at the power of about 500 W, with the pressure of Ar stabilised at the level of 4.5×10^{-3} mbar. Under these conditions, the average rate of layer deposition was approximately 40 nm × min⁻¹. The obtained titanium coatings were about 3 μm thick. The thickness of the gold layers did not exceed 0.5 μm. The first, Ti, layer was used in order to prevent the diffusion of the materials, and the second, Au, layer was applied in order to facilitate the soldering.

Chemical Deposition of Diffusion Barrier

The second part of the work was connected with junctions containing a chemically deposited Ni barrier.²² The nickel-deposited layer contained about 5% (by weight) of phosphorus. The basic advantages of these barriers are chemical stability

and high electrical conductivity. To prepare a substrate surface for the Ni-P layer deposition, it has to be activated by palladium deposition from palladium precursors coming from palladium(II) chloride. The deposition of a Ni-P layer took place in a bath at the temperature of 80°C and a pH equal to 4.6. The main substrates used in the bath were nickel salts and the reducing agent was sodium hypophosphite with a buffer solution stabilising the pH. The analysis of the obtained junctions showed that the layers deposited for 40 min were about $20\text{ }\mu\text{m}$ thick, and the approximated growth rate was equal to $0.5\text{ }\mu\text{m} \times \text{min}^{-1}$.

Samples Characterization

For the x-ray diffraction (XRD) pattern, the X'Pert Philips apparatus with a $\text{CuK}\alpha_1$ radiation source was used with the wavelength $\lambda = 1.5418\text{ }\text{\AA}$. The measurements were performed on the powders or polished samples. For the microstructure examination, scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM-840 and FEI NOVA NanoSEM) with an energy-dispersive (EDS) detector were used. Detailed analysis was also carried out to determine the chemical composition and characterisation of the developed junctions and the diffusion barriers. Thermoelectric materials prepared by various synthesis methods might have inhomogeneous electrical properties that strongly influence electrical conductivity. This fact may significantly reduce the ZT , so it is important to examine the electrical properties of the produced materials.

Figure 1a shows the idea of measurement of the electrical conductivity along the examined sample. The use of an alternating current makes it possible to separate the voltage drop caused by the Seebeck effect. The XY-movable probe makes it possible to determine the conductivity changes along the surface of the sample. The resistance and the character of the conductivity of the produced junction were measured using the technique shown in Fig. 1b. The use of the adjustable current source makes it possible to determine the resistance and rectifying properties. Finally, the Seebeck coefficient was

determined. Figure 1c represents the idea of the measurement of the Seebeck coefficient distribution at the sample surface. The heated probe scans the sample point by point in order to create the Seebeck coefficient maps, determining the practical usefulness of the produced TE legs.

Thermoelectric Material

Figure 2 shows the XRD pattern of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ sample used for the junction preparation. We can see that there is no impurity in the sample and that all the peaks match the crystallographic positions that were marked in the graph.

Prepared Solders

Table I presents the obtained solders with the compositions of all the solders used for low-temperature soldering. There are also photographs of the ingot with the temperatures of their preparation and the form in which they were later used for the junction preparation.

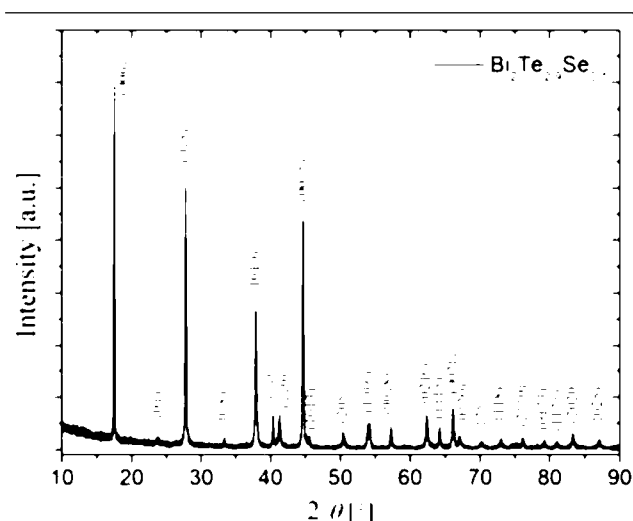


Fig. 2. XRD pattern for $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$.

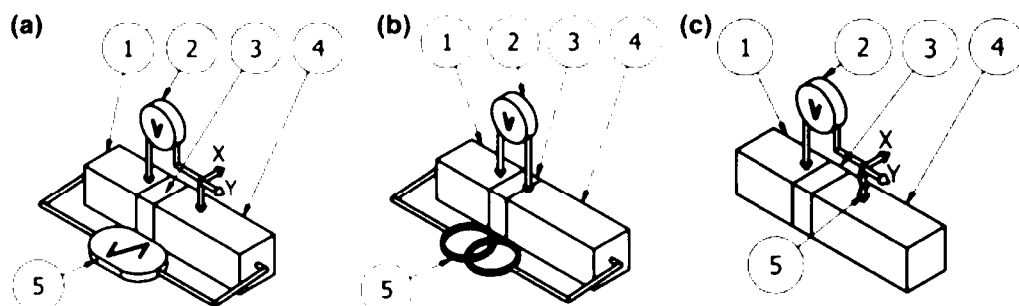


Fig. 1. The idea of measurement of (a) electrical conductivity of a sample, (b) junction resistivity, (c) Seebeck coefficient with an XY-movable probe. 1 Cu electrode, 2 voltmeter, 3 junction, 4 thermoelectric material, 5a alternating current source, 5b adjustable current source, 5c heated voltage XY probe.

Diffusion Barrier

To avoid TE material degradation, two diffusion barriers were used. For the AuSn solders, a diffusion barrier was used containing the elements deposited by the PVD method. From the TE material side, there was a 3- μm Ti layer on which a 0.5- μm Au layer was deposited for better adhesion to the AuSn solder. For the rest of the solders, a chemically deposited NiP layer (Ni-7%P) was used as a diffusion barrier, with a few micrometres of thickness.

Junction Preparation

In Fig. 3a, a scheme of the spark plasma sintering (SPS/FAST) apparatus can be seen. The copper disc (1 mm thickness), the solder foil (0.15 mm thickness), and the sample with the diffusion barrier were placed in a graphite die. The heating program is presented in Fig. 3b, where the parameters of the soldering process are shown. For the AuSn solder, a powder was used instead of a film. The heating rate in the first step was about $50^\circ\text{C min}^{-1}$, and, below the melting temperature, the heating rate was

reduced to 5°C min^{-1} . When the shrinkage significantly increased, the heating was stopped, and the sample was cooled.

RESULTS

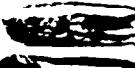
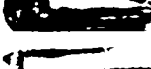
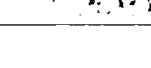
Microstructure

A detailed analysis was carried out in order to determine the chemical composition and characterisation of the developed junctions and diffusion barriers. For the In and Sn junctions, Ni-P diffusion barriers were used. We do not present the SEM image but there was very good adhesion between the joined materials, the solder and the diffusion barrier. There was no porosity or cracks, but the use of these materials is limited; for pure indium, due to the low melting temperature, 156°C , the material may only be used for Peltier modules working in low temperatures. The second soldering material (tin) is better due to higher electrical and heat conductivity, but it is not described in depth in this publication. This junction may not be used in thermoelectric generators due to the phase transition in pure tin at 13.2°C , connected with volume changes and junction destruction.

In Fig. 4, the cross section of Cu/Au₁₀Sn₉₀/Bi₂Te_{2.9}Se_{0.1} junction is shown. There is no visible porosity in the thermoelectric and electrode materials. The adhesion of the solder to an electrode is good. A small number of cracks and some porosity are seen in the solder. Detailed studies have shown that layers deposited by PVD contain many cracks on the solder/thermoelectric material boundary, and it seems that the weakest part of the junction is the diffusion barrier. The production of a good quality junction with a PVD coating was a difficult task. The technique used was not sufficient to apply a layer that can meet the requirements for thermoelectric module preparation.

Figure 5 shows the SEM of the Sn₉₅Sb₅ junction with the Ni-P diffusion barrier. The SEM image

Table 1. List of prepared solders

No.	Chemical Composition	Obtain ingots temp	Form of solder	Soldering temperature
1	Au ₉₀ Sn ₁₀		Milled	280 °C
2	Au ₁₀ Sn ₉₀		Milled	217 °C
3	Sn ₉₅ Sb ₅		Cold rolled	240 °C
4	Sn		Cold rolled	232 °C
5	In		Cold rolled	156 °C

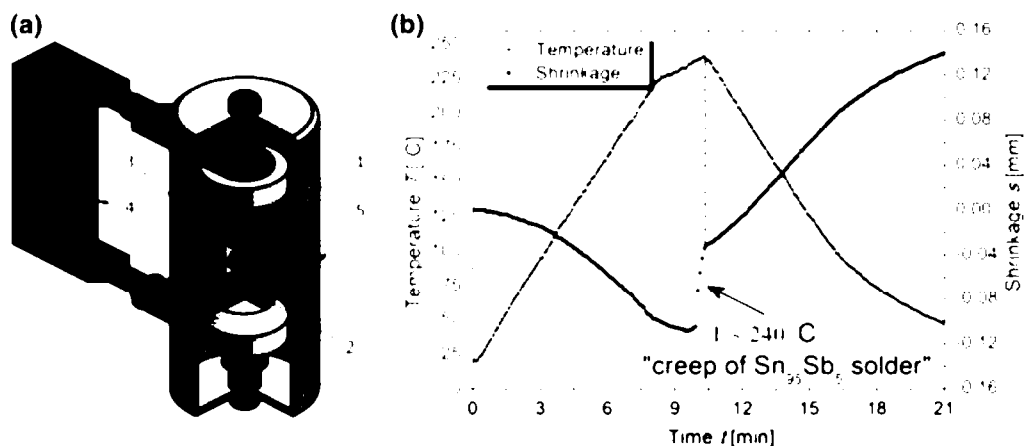


Fig. 3. (a) SPS/FAST apparatus: 1 graphite die, 2 graphite punches, 3 sample (Cu/solder/TE material), 4 electrical supply, 5 vacuum chamber. (b) shrinkage during soldering in the SPS of Sn₉₅Sb₅ solder.

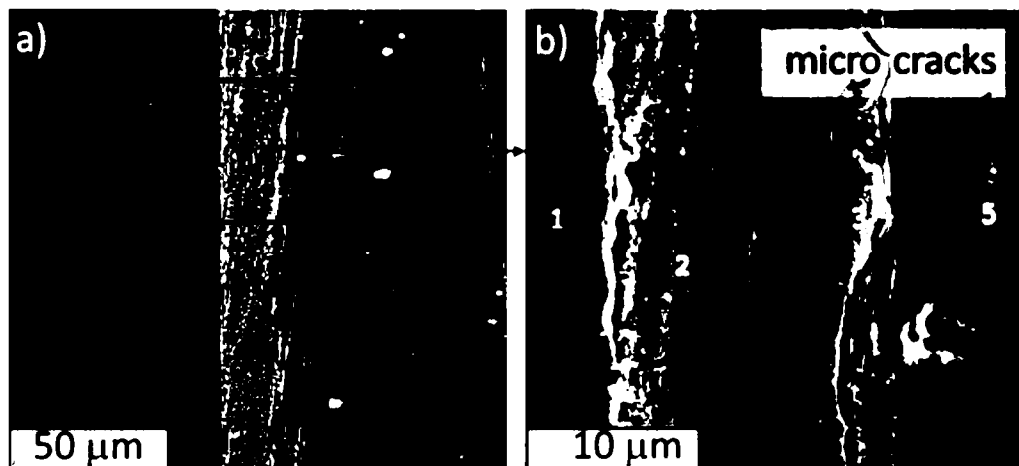


Fig. 4. SEM image of the $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$ solder with the Au/Ti diffusion barrier. (a) Sample structure, (b) detailed magnification.

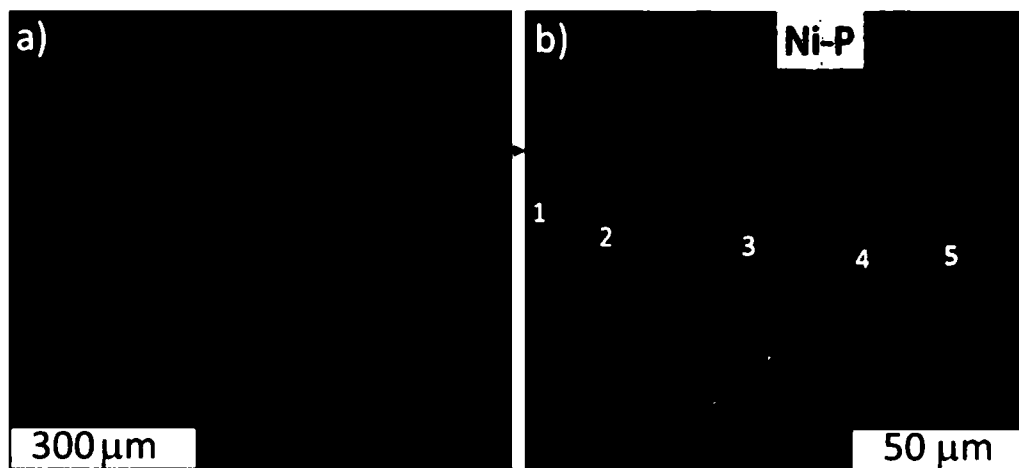


Fig. 5. SEM image of the $\text{Sn}_{95}\text{Sb}_5$ solder with the Ni-P barrier. (a) Sample structure, (b) detailed magnification.

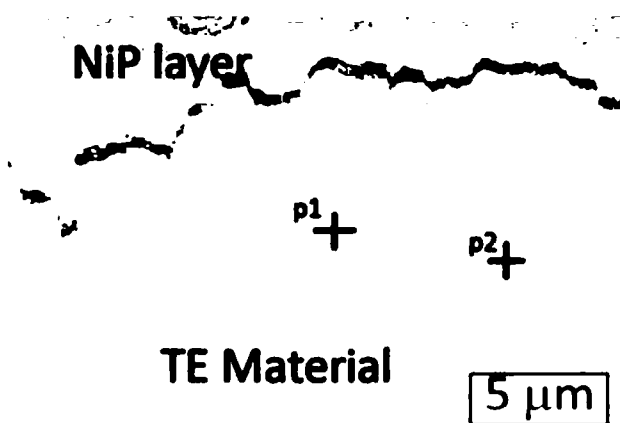


Fig. 6. Position of EDS investigation points.

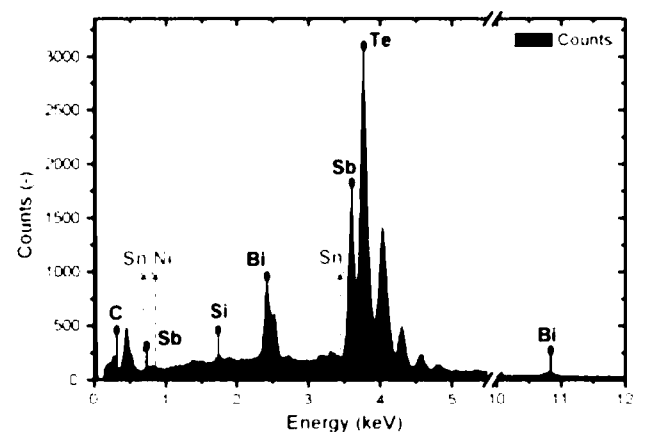


Fig. 7. EDS spectra of point p1.

confirmed very good adhesion between the joined materials, the solder and the diffusion barrier. There is no visible porosity in the thermoelectric

and electrode materials. The adhesion on all of the boundaries forming the metal electrode to the thermoelectric material is good. The visible traces

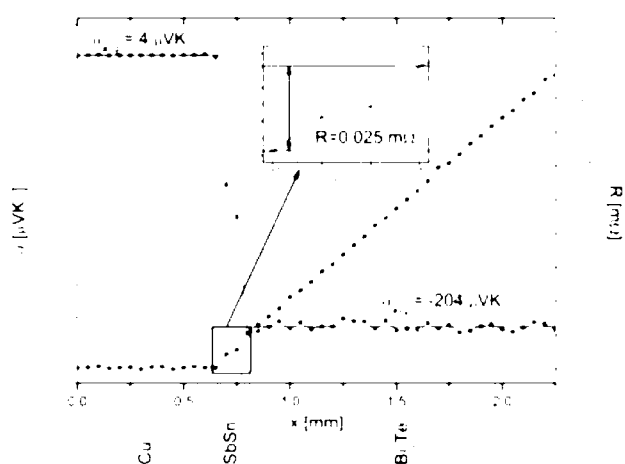


Fig. 8. Example characteristics of prepared junction with the $\text{Sn}_{95}\text{Sb}_5$ solder and Ni-P diffusion barrier.

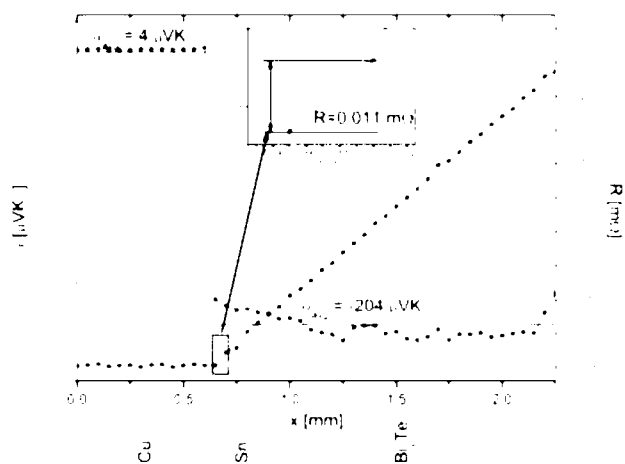


Fig. 9. Example characteristics of prepared junction with the Sn solder and Ni-P diffusion barrier.

are grain boundaries disclosed by etching with a 5% hydrochloric acid solution. The continuous connection between the layers was also proved by electrical measurements. There are no cracks on any of the boundaries, including the solder/diffusion barrier/TE boundary. SEM maps proved that there were no solder elements inside the TE material.

Figure 6 presents the position of the EDS point measurement; the analysed points were about $5\text{ }\mu\text{m}$ away from the Ni-P layer.

Figure 7 shows the EDS spectra of point p1; bismuth, antimony and tellurium are the naturally expected elements. Small amounts of silicon and carbon are observed, but these elements come from the polishing process (Si-C) or are connected with some technological aspects of sample preparation for the SEM/EDS analysis. No presence of solder or diffusion barrier components was shown (theoretical positions of their spectrum are marked with $\times$ and labelled). The results of the EDS analysis are presented in Fig. 6.

Electrical Properties

Figure 8 shows the example characteristic of the junction with the $\text{Sn}_{95}\text{Sb}_5$ solder and NiP diffusion barrier, scanned by an electrode across the length of the sample with an applied electrical field or scanned with a hot electrode (red or green line). At the beginning of the sample, the increase of resistance (measured from the beginning of the sample) is very small because copper has very high conductivity and the signal is covered by the noise. Then, from the area of the junction, the resistance starts increasing. The increase in the resistance in the TE material is constant, so the material is homogenous and resistivity is constant. For the Seebeck coefficient, we can see small and constant values for the electrode material equal to $4\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$. Then, through the junction, there is a significant drop of the Seebeck coefficient value. In the TE material, the Seebeck coefficient is constant and equal to about $204\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$. The approximated thickness of the junction was estimated from the Seebeck coefficient changes from the electrode to the TE material, from which in turn the resistance of the junction was calculated. Electrical measurements confirmed the lack of solder-side components inside the thermoelectric material, and very good electrical properties of the produced junction, $\rho_i = 8\text{ }\mu\Omega\text{ cm}^2$, which compared to the values reported in²³ ($486\text{ }\mu\Omega\text{ cm}^2$ and $198\text{ }\mu\Omega\text{ cm}^2$) is a very good result in the case of similar Cu-Bi₂Te₃ junctions.

Figure 9 presents the electrical characteristics of junction fabricated using pure tin. This junction showed very good electrical parameters, but as it was mentioned before, the usage of this junction is limited. The junction fabricated using pure indium showed similar, very good electrical parameters, but the Sn reference junction is shown at its higher working temperature.

Electrical properties of other tested junctions ($\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$, $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$) are not presented due to their very low electrical parameters and low mechanical properties caused by micro-cracks observed between the solder and the semiconductor material.

DISCUSSION

Issues related to the manufacture and characterization of junctions are a current and relevant topic, especially in the field of thermoelectric materials. Although junctions made of pure elements have good properties, the possibility of their usage for practical purposes is limited due to their low melting point, restricting the temperature range for the In and the phase transition for the Sn. For the Au/Ti layers deployed by PVD and the AuSn solder, the material contained many cracks on the solder/thermoelectric material boundary, and it seems that the weakest part of the junction was a diffusion barrier. The PVD techniques used were not sufficient to apply a layer that can meet the requirements of the TEM. Because of this, the next

part of the work focuses only on the SnSb solder and nickel-phosphorus layers deployed using the chemical method. The junction had good adhesion on the boundaries, confirmed by excellent electrical properties of the examined junction. The best properties were obtained for the Sn₉₅Sb₅ solder and the Ni-P diffusion barrier for which the contact resistance was equal to $\rho_j = 8 \mu\Omega \text{ cm}^2$.

CONCLUSIONS

- The presented work focuses on the *n*-type Bi₂Te_{2.9}Se_{0.1} and lead-free solders,
- five new types of solders and two types of diffusion barriers were tested, and the chemically deposited Ni-P layer shows much better properties than the Au/Ti PVD deposited barriers,
- The Au₈₀Sn₂₀ and Au₁₀Sn₉₀ have poor mechanical quality. The Sn, In and SnSb solders have good mechanical and electrical qualities, but the usage of the In and Sn solders is limited for TEG applications,
- Microstructure analysis confirmed good parameters of Sn₉₅Sb₅ solder with Ni-P barriers, allowing the application of the described solder in the metal–semiconductor junction in the TEM,
- Further work should focus on long-term tests of thermal and chemical stability.

ACKNOWLEDGMENTS

The work presented in this paper was supported by the National Centre for Research and Development (NCBR, Poland) under the project name “Innovative thermoelectric modules for energy harvesting” (Project No. PBS3/A5/49/2015). This scientific work has been partially financed by the National Science Centre (NCN, Poland) Project No. UMO-2016/23/D/ST8/02686, and partially financed as a research Project No. UMO-2017/27/N/ST8/01797.

OPEN ACCESS

This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give

appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

REFERENCES

1. D.M. Rowe, *Introduction, CRC Handbook of Thermoelectrics* (Boca Raton: CRC Press, 1995).
2. R. Fitriani, B.D. Ovik, M.C. Long, M. Barma, M.F.M. Riaz, S.M. Sabri, and R.Saidur Said, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 64, 635 (2016).
3. K.T. Wojciechowski, R. Zybala, J. Leszczynski, P. Nieroda, M. Schmidt, J. Merksiz, P. Lijewski, and P. Fuc, *AIP Conf. Proc.* 1449, 501 (2012).
4. K.T. Wojciechowski, M. Schmidt, R. Zybala, J. Merksiz, P. Fuc, and P. Lijewski, *J. Electron. Mater.* 39, 2034 (2010).
5. R. Cataldo, *Outer Solar System* (Cham: Springer, 2018), pp. 767–790.
6. S. Lineykin and S. Ben-Yaakov, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 43, 505 (2007).
7. R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, L. Ciupinski, M.J. Kruszewski, and K. Pietrzak, *J. Electron. Mater.* 45, 5223 (2016).
8. W.C. Lin, Y.S. Li, and A.T. Wu, *J. Electron. Mater.* 47, 148 (2018).
9. M. Barlak, J. Piekoszewski, J. Stanislawski, Z. Werner, K. Borkowska, M. Chmielewski, B. Sartowska, M. Miskiewicz, W. Starosta, L. Walis, and J. Jagielski, *Fusion Eng. Des.* 82, 2524 (2007).
10. W. Olesinska, D. Kalinski, M. Chmielewski, R. Diduszko, and W.K. Wlosinski, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 17, 781 (2006).
11. H.J. Goldsmid, *Materials (Basel)* 7, 2577 (2014).
12. C. Jiang, X. Fan, Z. Rong, C. Zhang, G. Li, B. Feng, J. Hu, and Q. Xiang, *J. Electron. Mater.* 46, 1363 (2017).
13. R. Zybala, K. Mars, A. Mikuła, J. Bogusławski, G. Sobon, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, L. Ciupinski, and K. Pietrzak, *Arch. Metall. Mater.* 62, 1067 (2017).
14. R. Zybala and K.T. Wojciechowski, *AIP Conf. Proc.* 517, 393 (2012).
15. D.R. Campbell and C. Ivers, *Semiconductor Contact Technology*, 2nd ed. (Routledge: Taylor & Francis, 2006).
16. S.J. Raab, R. Guschlbauer, M.A. Lodes, and C. Korner, *Adv. Eng. Mater.* 18, 1661 (2016).
17. W.P. Lin, D.E. Wesolowski, and C.C. Lee, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 22, 1313 (2011).
18. W.C. Lin, Y.S. Li, and A.T. Wu, *J. Electron. Mater.* 47, 148 (2018).
19. K. Kaszyca, M. Schmidt, M. Chmielewski, K. Pietrzak, and R. Zybala, *Mater. Today Proc.* 5, 10277 (2018).
20. K. Kaszyca, M. Schmidt, M. Chmielewski, K. Pietrzak, and R. Zybala, *Mater. Today Proc.* 5, 10277 (2018).
21. M.J. Kruszewski, R. Zybala, M. Ciupinski, B. Chmielewski, A. Adamezyk-Cieślak, M. Rajska Michalski, and K.J. Kurzydłowski, *J. Electron. Mater.* 45, 1369 (2016).
22. W. Sade, R.T. Proença, T.D.O. de Moura, and J.R.T. Branco, *ISRN Mater. Sci.* 2011, 1 (2011).
23. S. Li, J. Pei, D. Liu, L. Bao, J.F. Li, H. Wu, and L. Li, *Energy* 113, 35 (2016).

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Optics Letters

Dissipative soliton generation in Er-doped fiber laser mode-locked by Sb_2Te_3 topological insulator

JAKUB BOGUSLAWSKI,^{1,*} GRZEGORZ SOBON,¹ RAFAL ZYBALA,² AND JAROSLAW SOTOR¹

¹Laser & Fiber Electronics Group, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

²Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology, Woloska 141, 02-507 Warsaw, Poland

*Corresponding author: jakub.boguslawski@pwr.edu.pl

Received 25 March 2015; revised 20 May 2015; accepted 27 May 2015; posted 27 May 2015 (Doc. ID 236872); published 10 June 2015

We report on the generation of dissipative solitons in an Er-doped fiber laser mode-locked by antimony telluride (Sb_2Te_3) topological insulator in the near-zero dispersion regime. Layers of Sb_2Te_3 were deposited on a side-polished (D-shaped) fiber using a pulsed magnetron sputtering technique. Sub-170-fs pulses with 34-nm full width at half-maximum (FWHM) and 0.21 nJ of pulse energy were obtained from an all-fiber, ring-shaped laser cavity after the compression in a single-mode fiber. © 2015 Optical Society of America

OCIS codes: (140.4050) Mode-locked lasers; (140.3510) Lasers, fiber; (140.3500) Lasers, erbium; (160.4330) Nonlinear optical materials; (060.5530) Pulse propagation and temporal solitons.

<http://dx.doi.org/10.1364/OL.40.002786>

Dissipative soliton operation of a fiber laser has become an established technique for overcoming pulse energy limitations of conventional soliton operation. For a dissipative soliton, a single balance of dispersion and nonlinearity is supplemented by gain and loss equilibrium, which plays an important role in pulse dynamics [1]. Such pulses propagating in a laser cavity are characterized by linear chirp, and similarly to dispersion-managed solitons [2], are less susceptible for fiber nonlinearities [3,4].

Up to date, dissipative soliton operation of a fiber laser was experimentally observed in 1.55- μm range with the use of nonlinear polarization evolution (NPE) [4], semiconductor saturable absorber mirror (SESAM) [5], nonlinear optical loop mirror (NOLM) [6], and with the use of saturable absorbers (SA) based on low-dimensional materials, like graphene [7], graphene oxide [8], and carbon nanotubes [9]. The SAs based on low-dimensional materials respond to the need for a broadband and low-cost device, in contrast to, e.g., SESAMs. Recently, a new class of materials for SA application have been extensively developed, namely topological insulators (TIs), a newly discovered state of quantum matter. They are characterized by ordinary insulating bulk states and gapless metallic

surface states. This property originates from a join of time-reversal symmetry and spin-orbit interactions [10]. Among them, three main TIs have been used as a SA: bismuth selenide (Bi_2Se_3) [11,12], bismuth telluride (Bi_2Te_3) [13–16], and antimony telluride (Sb_2Te_3) [17–20]. For instance, Sb_2Te_3 is characterized by a high nonlinear refractive index of $2.606 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{W}$ [21]. In comparison to graphene, the properties of TIs create a possibility to use a bulk material instead of mono- or few-layer, which translates into a more straightforward technological process. Previous contributions were mainly focused on the operation in anomalous dispersion regime, where no dispersion compensation is required [11–15,17,18]. The first demonstration of a dissipative soliton generation with the use of TI was presented by Chi *et al.* at 1.06 μm [16]. Further reports on the stretched-pulse mode-locking [19,20] and dissipative soliton generation in normal dispersion regime at 1.55 μm [19,22] have already been presented.

In this Letter, we present for the first time the generation of dissipative soliton of Er-doped fiber laser operating in near zero dispersion regime with a SA based on Sb_2Te_3 TI. In contrast to previous work [19], the SA was fabricated in a repeatable and controllable pulsed magnetron-sputtering technological process. Layers of Sb_2Te_3 were deposited on a side-polished fiber, which enables the interaction between the evanescent field of propagating beam. The developed technology allows for controlling the length of a deposited material and thereby for changing the length of light-TI interaction. The generated pulses with 34-nm FWHM, 0.21-nJ energy were centered at 1558 nm and compressed to sub-170-fs. The fully fiber-integrated, compact, and ready for packaging SA is characterized by up to 13% of effective transmission modulation.

Dissipative soliton operation, usually observed in laser cavities with strong positive dispersion, is also possible in near-zero dispersion regime as confirmed previously by numerical simulations and experiments [23,24]. In this type of cavity, two pulse-shaping mechanisms can coexist in a laser: one based on the balance between cavity dispersion and fiber nonlinear Kerr effect, and the other originating from laser gain saturation and dispersion. Depending on the performance parameters of the laser, either of them might dominate. In general, for

low-peak-power pulses, gain-shaping effect will dominate, resulting in dissipative soliton formation. On the other hand, for high-peak-power pulses, soliton shaping will prevail. However, in our setup, we did not observe any dispersion-managed solitons, due to the limited pumping power of 0.5 W.

Tellurium powder with purity higher than 99.999% and antimony granules with purity of 99.999% were used as starting materials to perform the synthesis. Stoichiometric powder mixtures were prepared for Sb_2Te_3 to obtain samples with a weight of about 70 g. The weighted powders were ground and homogenized. The ready materials were placed in a vacuum of $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ mbar in quartz ampoules covered with a thin coat of pyrolytic carbon. The synthesis lasted around 1 h and was performed at the temperature of 680°C. The furnace containing the ampoules was swung throughout the synthesis process in order to mix the alloy components thoroughly. The ampoules were cooled down together with the furnace. The outcome reaction products were ground in a planetary ball mill (WC), and the resulting powders were sintered (using SPS technique [25]) in a graphite die of inner diameter of 50 mm, to produce cathodes for the magnetron sputtering of Sb_2Te_3 layers. The layers were deposited by means of a single planar magnetron, WMK-50, driven by a Dora Power System [26]. The deposition processes was obtained at current densities of 0.05 A and effective power of 0.03 kW. The argon gas pressure in all syntheses was maintained at the level of $2.5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Temperature of the substrate during the 2-minute deposition process was $\sim 25^\circ\text{C}$. A side-polished fiber was covered with a mask in order to adjust the length of deposited material, which in this case was 1 mm.

Raman spectra were collected in the region of 500–50 cm^{-1} with a Horiba LabRAM HR800 spectrometer, coupled with a 532-nm laser. The measurements were performed at room temperature with power on a sample of about 10 mW. The measurement was carried out on a grating with 1800 slots/mm, the accumulation time 30 s (120 s on the measurement). An example of Raman spectrum recorded from a microcrystal studied layer is shown in Fig. 1(a). The lines observed at 66, 110, and 162 cm^{-1} are well related to A_{1g} and E_g modes of Sb_2Te_3 [27]. The spectral features at 83, 118, and 138 cm^{-1} can be attributed to tellurium segregated at the surface (packet structure). The lines at 189 and 251 cm^{-1} seem to be related to Sb_2O_3 . Thus, a strong modification of the Sb_2Te_3 surface is possible

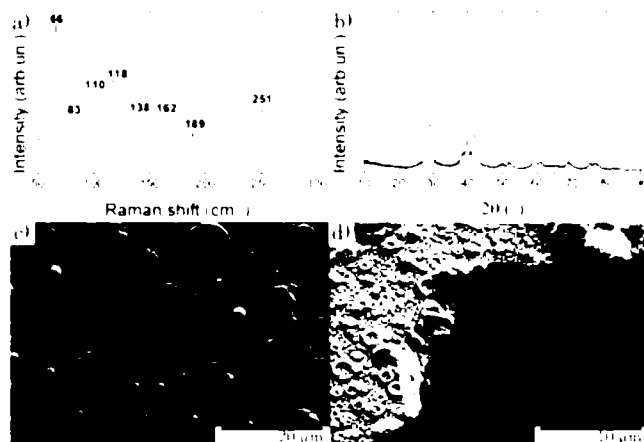


Fig. 1. Characterization of a prepared Sb_2Te_3 layer: (a) Raman spectrum, (b) XRD diffraction analysis, (c) SEM image of the surface, and (d) a cross-section of Sb_2Te_3 layers.

under short-wavelength laser illumination [27]. It can be found that obtained Sb_2Te_3 layers are characterized by analogous structure to bulk material. The bands observed at 60, 80, 115, 138, and 160 cm^{-1} are related to Sb–Te and Te–Te interactions [15]. Strong intensive bands at 185 and 250 cm^{-1} suggest that the surface of the layer is oxidized.

The phase composition of the cathode and deposited layers was confirmed by an x-ray crystal structure analysis. X-ray layers intensity data were collected using GID method (Grazing Incidence Diffractometry) at an angle of 1 deg, PANalytical Empyrean diffractometer using parallel beam and Euler's specimen holder. For cathode x-ray, intensity data were collected using a Philips diffractometer (present PANalytical) X'Pert Pro at Bragg–Brentano focusing geometry. In both cases, the result of diffraction patterns analyses confirmed the presence of phase Sb_2Te_3 , however also other phases, e.g., $\text{Sb}_{10}\text{Te}_3$, are identified. Detailed explanation why multiple phases can be identified in Sb_2Te_3 compound was presented by Kifune *et al.* [28]. SEM images (Hitachi SU 70) present surface areas of deposited layer [Fig. 1(c)] and a cross-section [Fig. 1(d)]. The fracture of the sample shows a compact and continuous layer structure. The thickness of the deposited layer is ~ 50 nm.

The Sb_2Te_3 compounds crystallize in a hexagonal system (R-3 m space group), thus forming a packet structure having an ABCABC packing sequence. These packets consist of single-atom layers of Te and Sb arranged in a direction perpendicular to a triple axis c of the crystal. Unlike strong covalent-ionic Sb–Te bonds, Te bonds between packets are weak and show Van der Waals interactions, which results in high cleavage of crystals of these compounds along the (0001) plane.

The nonlinear optical response of the SA was measured in an all-fiber setup similar to presented in [29] with the use of

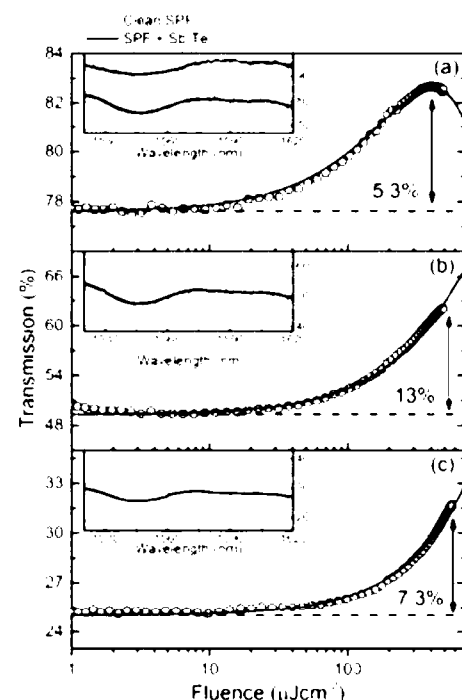


Fig. 2. Nonlinear transmission curve of Sb_2Te_3 SA for (a) polarization exhibiting the highest transmission, (b) intermediate state, and (c) polarization exhibiting the lowest transmission. Insets: corresponding linear transmission spectra.

100-MHz repetition rate laser with 1-ps pulse duration. The measurement results are presented in Fig. 2 and were fitted with theoretical saturable absorber model [30]. The saturable absorption response is polarization dependent. Both linear transmission and nonlinear response change with the polarization of incident light beam. For the highest transmission level [Fig. 2(a)], the roll-off effect was observed, which is mainly attributed to the two-photon absorption [30]. The measured modulation depth is 5.3%. Intermediate polarization state [linear transmission at the level of 49.4%, Fig. 2(b)] exhibited the largest modulation depth of 13% at maximum available pump power. The SA was not fully saturated due to the limited power of the pump source. For the lowest transmission level (bottom curve), the measured effective modulation depth is 7.3%. The measured saturation fluence tends to increase with increasing linear losses: 110.3, 212.3, and 280.0 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ for the highest, middle, and lowest transmission level, respectively. Although only a part of a beam is interacting with deposited Sb₂Te₃ layers, a single-mode fiber-mode field diameter (10.5 μm at 1550 nm) was assumed for calculating the fluence in order to compare with other SAs. No damage of the SA was observed during the measurements up to 2.6 GW/cm^2 of peak power intensity.

Due to the unsymmetrical geometry of the SA, it is characterized by polarization-dependent losses (PDL) of 5 dB. Note that PDL at this level excludes the possibility that mode-locking is originating from NPE [31].

The linear transmission spectra in a wide range are presented in the insets of Fig. 2 for various polarization states exhibiting different optical absorption. The spectrum for each polarization is characterized by a fairly flat profile, indicating nearly wavelength-independent absorption of Sb₂Te₃. The undulating shape of the spectrum originates from a transmission characteristic of the side-polished fiber.

The as-prepared SA was spliced into a ring-shaped laser cavity presented in Fig. 3. The laser consists of 45-cm-long Er-doped active fiber (nLight Licki Er80 4/125, $\beta_2 = 0.059 \text{ ps}^2/\text{m}$), a polarization controller, an isolator, a wavelength-division multiplexer (WDM) through which a 980-nm pump diode is connected, and a 20% output coupler. The dispersion compensation is realized by 159 cm of dispersion compensating fiber (Corning Vascade S1000, $\beta_2 = 0.0607 \text{ ps}^2/\text{m}$). The total length of the cavity is 8.16 m, and net cavity dispersion is 0.0015 ps^2 .

The performance of the laser was observed using an optical spectrum analyzer (Ando AQ-6315A), optical autocorrelator (APE PulseCheck), and radio-frequency (RF) spectrum analyzer (Agilent Technologies N9010A) connected to a fast

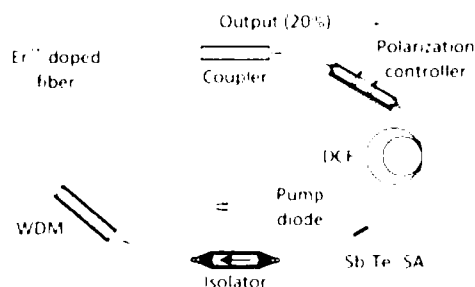


Fig. 3. Schematic of mode-locked fiber laser.

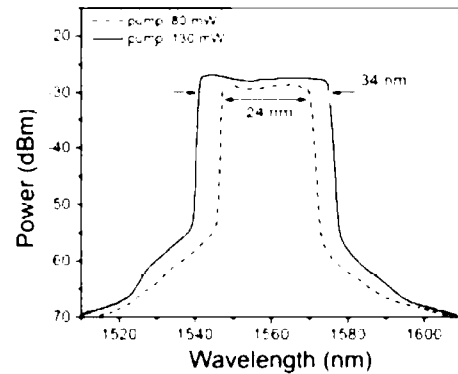


Fig. 4. Output spectra for various pumping powers.

photodiode (OptiLab PD-30). The laser starts to operate in continuous-wave (CW) mode when the pumping power exceeds 20 mW. Mode-locking operation starts at 90 mW when the polarization controller is properly set. Once the mode-locking is set, it is maintained in the range between 80 and 130 mW of pumping power. For higher pumping powers, CW component was visible, and eventually mode-locking was lost. Optical spectra of output pulses for minimum and maximum pumping power are presented in Fig. 4. Rectangular shape is typical for dissipative soliton. The full width at half-maximum (FWHM) changes together with pump power from 24 nm (for 80 mW) up to 34 nm (for 130 mW). Spectra are centered at 1558 nm. The output power changes simultaneously from 2.60 to 5.34 mW corresponding to pulse energy change from 0.10 to 0.21 nJ. No pulse breakup was observed at any pump power.

The pulse duration measured directly at the laser output was 3 ps, obtained after deconvolution from the intensity autocorrelation (AC) trace. Since output pulses were positively chirped, they were compressed in 6-m-long single-mode fiber. The AC function after the compression is presented in Fig. 5. The FWHM value is 258 fs, which gives the pulse duration of 167 fs (assuming the Gaussian pulse profile). The time-bandwidth product (TBP) calculated for compressed pulse is 0.7, which means the pulse is chirped and could be further compressed using more complex methods, e.g., grating-based compressors. Third-order dispersion reveals in a form of pedestal at the bottom of AC. However, it was the shortest pulse duration possible to achieve with this simple compression method. The AC

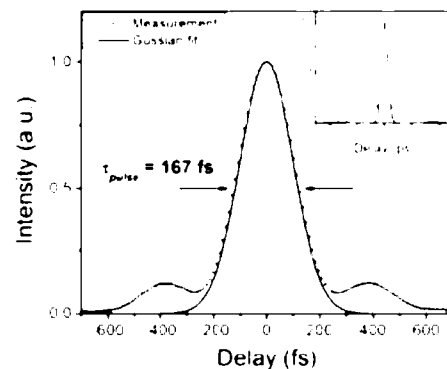


Fig. 5. Autocorrelation trace. Inset: the AC trace in 5-ps span.

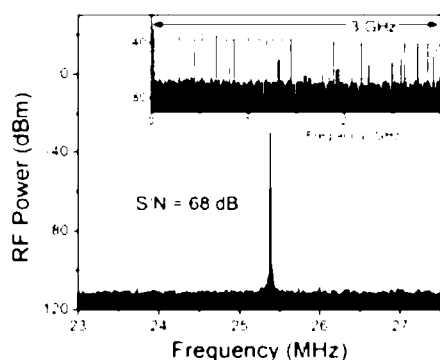


Fig. 6. Fundamental repetition rate of the RF spectrum. Inset: the RF spectrum measured in 3-GHz span.

measured in longer 5-ps span is presented in the inset, proving single-pulse operation with no pre- or post-pulses.

The RF spectrum is depicted in Fig. 6. The fundamental repetition rate is 25.38 MHz with the signal to noise ratio (S/N) of 68 dB. The broad spectrum of harmonics is presented in the inset. Stable mode-locking operation was indicated by steady RF spectrum.

In conclusion, we have reported a dissipative soliton operation in near-zero dispersion regime in Er-doped fiber laser mode-locked by Sb₂Te SA. The TI-based mode-locker was prepared in the controllable process after the deposition of TI layers on a side-polished fiber. This kind of technology might allow to control the parameters of SA, by changing either the interaction length or thickness of the material. The developed SA is a compact device, ready for packaging. Pulses as short as 16⁻⁷ s with 34-nm FWHM of optical bandwidth were obtained.

National Science Centre (Poland) (DEC-2014/13/B/ST7/01699, DEC-2014/12/S/ST8/00582).

REFERENCES

1. P. Grelu and N. Akhmediev, *Nat. Photonics* **6**, 84 (2012).
2. K. Krzempek, G. Sobon, P. Kaczmarek, and K. M. Abramski, *Laser Phys. Lett.* **10**, 105103 (2013).
3. A. Cabasse, B. Ortac, G. Martel, A. Hideur, and J. Limpert, *Opt. Express* **16**, 19322 (2008).
4. A. Chong, J. Buckley, W. Renninger, and F. Wise, *Opt. Express* **14**, 10095 (2006).
5. H. Zhang, D. Y. Tang, X. Wu, and L. M. Zhao, *Opt. Express* **17**, 12692 (2009).
6. L. M. Zhao, A. C. Bartnik, Q. Q. Tai, and F. W. Wise, *Opt. Lett.* **38**, 1942 (2013).
7. H. Zhang, D. Tang, R. J. Knitze, L. Zhao, Q. Bao, and K. P. Loh, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 111112 (2010).
8. J. Xu, S. Wu, H. Li, J. Liu, R. Sun, F. Tan, Q.-H. Yang, and P. Wang, *Opt. Express* **20**, 23653 (2012).
9. J. H. Im, S. Y. Choi, F. Rotermund, and D.-I. Yeom, *Opt. Express* **18**, 22141 (2010).
10. H. Zhang, C. X. Liu, X. L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S. C. Zhang, *Nat. Phys.* **5**, 438 (2009).
11. C. Zhao, Y. Zou, Y. Chen, Z. Wang, S. Lu, H. Zhang, S. Wen, and D. Tang, *Opt. Express* **20**, 27888 (2012).
12. H. Liu, X.-W. Zheng, M. Liu, N. Zhao, A.-P. Luo, Z.-C. Luo, W.-C. Xu, H. Zhang, C.-J. Zhao, and S.-C. Wen, *Opt. Express* **22**, 6868 (2014).
13. M. Jung, J. Lee, J. Koo, J. Park, Y. W. Song, K. Lee, S. Lee, and J. H. Lee, *Opt. Express* **22**, 7865 (2014).
14. J. Lee, J. Koo, Y. M. Jhon, and J. H. Lee, *Opt. Express* **22**, 6165 (2014).
15. J. Lee, J. Koo, Y. M. Jhon, and J. H. Lee, *Opt. Express* **23**, 6359 (2015).
16. C. Chi, J. Lee, J. Koo, and J. H. Lee, *Laser Phys.* **24**, 105106 (2014).
17. J. Sotor, G. Sobon, K. Grodecki, and K. M. Abramski, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 251112 (2014).
18. J. Boguslawski, J. Sotor, G. Sobon, J. Tarka, J. Jagiello, W. Macherzynski, L. Lipinska, and K. M. Abramski, *Laser Phys.* **24**, 105111 (2014).
19. J. Sotor, G. Sobon, J. Boguslawski, J. Tarka, and K. M. Abramski, *Proc. SPIE* **9344**, 93441Z (2015).
20. J. Sotor, G. Sobon, and K. M. Abramski, *Opt. Express* **22**, 13244 (2014).
21. J. Liu, S. Liu, and J. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 261903 (2010).
22. Q. Wang, Y. Chen, L. Miao, G. Jiang, S. Chen, J. Liu, X. Fu, C. Zhao, and H. Zhang, *Opt. Express* **23**, 7681 (2015).
23. D. Y. Tang, L. M. Zhao, G. Q. Xie, and L. J. Qian, *Phys. Rev. A* **75**, 063810 (2007).
24. Z. Shao, X. Qiao, Q. Rong, and D. Su, *Opt. Commun.* **345**, 105 (2015).
25. R. Zybala and K. Wojciechowski, *AIP Conf. Proc.* **1449**, 501 (2012).
26. K. Wojciechowski, E. Godlewska, K. Mars, R. Mania, G. Karpinski, P. Ziolkowski, C. Stewe, and E. Muller, *Vacuum* **82**, 1003 (2008).
27. K. A. Kokh, V. V. Aluchin, T. A. Gavrilova, N. V. Kuratieva, N. V. Pervukhina, and N. V. Surovtsev, *Solid State Commun.* **177**, 16 (2014).
28. K. Kifune, Y. Kubota, T. Matsunaga, and N. Yamada, *Acta Cryst. B* **61**, 492 (2005).
29. H. Jeong, S. Y. Choi, F. Rotermund, Y.-H. Cha, D.-Y. Jeong, and D.-I. Yeom, *Opt. Express* **22**, 22667 (2014).
30. R. Grange, M. Haiml, R. Paschotta, G. J. Spunler, L. Krainer, M. Golling, O. Ostinelli, and U. Keller, *Appl. Phys. B* **80**, 151 (2005).
31. M. Salhi, H. Leblond, and F. Sanchez, *Phys. Rev. A* **67**, 013802 (2003).

ZAŁĄCZNIK 6

OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW O ICH ZAKRESIE PRAC I UDZIALE PROCENTOWYM W PUBLIKACJACH WSPÓŁAUTORSKICH

Characterization of nanostructured bulk cobalt triantimonide doped with tellurium and indium prepared by pulsed plasma in liquid method

R. ZYBAŁA^{1,2*}, M. SCHMIDT², K. KASZYCA², M. CHMIELEWSKI², M.J. KRUSZEWSKI³,
M. JASIŃSKI⁴, M. RAJSKA⁵, and Ł. CIUPIŃSKI³

¹University Research Centre “Functional Materials”, Warsaw University of Technology, 141 Wołoska St., 02-507 Warsaw, Poland;

²Łukasiewicz Research – Network Institute of Electronic Materials Technology, 133 Wólczyńska St., 01-919 Warsaw, Poland;

³Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology, 141 Wołoska St., 02-507 Warsaw, Poland;

⁴Institute of Technology, Pedagogical University of Krakow, 2 Podchorążych St., 30-084 Krakow, Poland;

⁵Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Materials Science and Ceramic, AGH University of Science and Technology, Krakow, 30 Mickiewicza Av., 30-059, Poland

Abstract. One of the ways to decrease thermal conductivity is nano structuring. Cobalt triantimonide (CoSb₃) samples with added indium or tellurium were prepared by the direct fusion technique from high purity elements. Ingots were pulverized and re-compacted to form electrodes. Then, the pulsed plasma in liquid (PPL) method was applied. All materials were consolidated using rapid spark plasma sintering (SPS). For the analysis, methods such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM) with a laser flash apparatus (LFA) were used. For density measurement, the Archimedes' method was used. Electrical conductivity was measured using a standard four-wire method. The Seebeck coefficient was calculated to form measured Seebeck voltage in the sample placed in a temperature gradient. The preparation method allowed for obtaining CoSb₃ nanomaterial with significantly lower thermal conductivity (10 W m⁻¹ K⁻¹ for pure CoSb₃ and 3 W m⁻¹ K⁻¹ for the nanostructured sample in room temperature (RT)). The size of crystallites (from SEM observations) in the powders prepared was about 20 nm, joined into larger agglomerates. The Seebeck coefficient, α , was about $-200 \mu\text{VK}^{-1}$ in the case of both dopants, In and Te, in micro-sized material and about $-400 \mu\text{VK}^{-1}$ for the nanomaterial at RT. For pure CoSb₃, α was about $150 \mu\text{VK}^{-1}$ and it stood at $-50 \mu\text{VK}^{-1}$ for nanomaterial at RT. In bulk nanomaterial samples, due to a decrease in electrical conductivity and inversion of the Seebeck coefficient, there was no increase in ZT values and the ZT for the nanosized material was below 0.02 in the measured temperature range, while for micro-sized In-doped sample it reached maximum ZT = 0.7 in (600K).

Key words: thermoelectric materials, nanostructured materials, skutterudite, energy harvesting, spark plasma sintering.

1. Introduction

Optimized thermoelectric (TE) materials can be used for direct energy conversion from heat into electricity in thermoelectric generators (TEG). The generators can be used for clean energy supply and waste heat energy harvesting. High-efficiency TEGs and TEMs (Thermoelectric Module – Peltier Module) may differ, especially in terms of material compositions, depending on the operational temperature. Generally, TEG modules should work with high-temperature gradients [1–3]. The efficiency of the conversion process in such a module depends on the Carnot cycle efficiency and material properties, described by the thermoelectric figure-of-merit (ZT). This ZT parameter merges electrical conductivity, σ , Seebeck coefficient, α , and thermal conductivity, λ . The thermoelectric figure of merit can be written as $ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot \lambda^{-1} \cdot T$, and it informs indirectly

about module efficiency [4]. To enhance this parameter, it is necessary to increase the Seebeck coefficient and electric conductivity and to reduce the thermal conductivity of the TE material.

Unfortunately, these material properties are interdependent [5]. Thus, a viable strategy for maximizing ZT may consist in first, minimizing lattice thermal conductivity, e.g. by material nano structuring that increases phonon scattering, and then by maximizing the power factor ($P_f = \alpha^2 \cdot \sigma$) through controlling chemical composition and optimum doping. For a wide range of applications, a bulk thermoelectric material with low lattice thermal conductivity and a high power factor is needed [6, 7]. To meet this need, modification of the material in the atomic, nano- and mesoscale [8–10] is necessary. A significant portion of phonons should be scattered on lattice imperfections and grain boundaries to decrease thermal conductivity. In the nanoscale, it is possible to tune thermoelectric properties by creating superlattices, quantum dots, nanowires and nanocomposites [11]. The work performed by Yu-Ming Lin et al. for Bi nanowires indicates that it is possible to obtain a very high ZT with wire dimensions between 10 and 5 nm [12].

*e-mail: Rafal.Zybala@pw.edu.pl

Manuscript submitted 2019-04-03, revised 2019-11-18, initially accepted for publication 2019-12-01, published in February 2020

dr inż. Rafał Zybala

Warszawa, 28.08.2023

Politechnika Warszawska

Wydział Inżynierii Materiałowej

ul. Wołoska 141

02-507 Warszawa

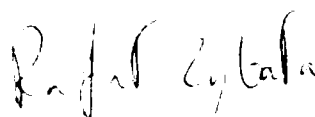
Oświadczenie o udziale habilitanta – dr inż. Rafała Zybala
w publikacji naukowej

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, M.J. Kruszewski, M. Jasinski,

M. Rajsa, I. Ciupinski, *Characterization of nanostructured bulk cobalt triantimonide doped with tellurium and indium prepared by pulsed plasma in liquid method*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences – Technical Sciences 68 (2020) 125–134

polegał na opracowaniu koncepcji manuskryptu, przeglądzie literaturowym, zaplanowaniu eksperymentów, nadzorowaniu prac eksperymentalnych, udziale w wytworzeniu nanomateriałów termoelektrycznych z wykorzystaniem innowacyjnej metody plazmy impulsowej w cieczy, przeprowadzeniu obserwacji z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej (SEM), analizie i interpretacji uzyskanych wyników, przygotowaniu pierwszej wersji artykułu, opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów, recenzji i pracach edytorskich, przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu



dr inż. Rafał Zybala

dr inż. Maksymilian Schmidt

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybałą

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybała, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, M.J. Kruszewski, M. Jasiński, M. Rajska, Ł. Ciupiński, Characterization of nanostructured bulk cobalt triantimonide doped with tellurium and indium prepared by pulsed plasma in liquid method, Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 68 (2020) 125–134

polegał na wykonaniu pomiarów właściwości termoelektrycznych wytworzonych próbek oraz udziale w przygotowaniu wstępnej wersji manuskryptu.

Maksymilian Schmidt

dr inż. Maksymilian Schmidt

mgr inż. Kamil Kaszyca

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

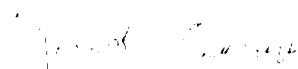
Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, M.J. Kruszewski, M. Jasiński, M. Rajska, E. Ciupiński, *Characterization of nanostructured bulk cobalt triantimonide doped with tellurium and indium prepared by pulsed plasma in liquid method. Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences* 68 (2020) 125–134

polegał na uruchomieniu stanowiska badawczego do wytwarzania nanocząstek metodą plazmy impulsowej w cieczy oraz wytworzenia nanomateriałów przy użyciu tej techniki.

mgr inż. Kamil Kaszyca



dr hab. inż. Marcin Chmielewski

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46

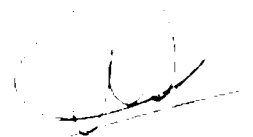
02-668 Warszawa

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybałą

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybała, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, M.J. Kruszewski, M. Jasiński,
M. Rajska, L. Ciupiński, *Characterization of nanostructured bulk cobalt triantimonide doped
with tellurium and indium prepared by pulsed plasma in liquid method*, Bulletin of the Polish
Academy of Sciences: Technical Sciences 68 (2020) 125–134

polegał na wykonaniu pomiarów dyfuzyjności cieplnej wytworzonych materiałów metodą
LEA.



dr hab. inż. Marcin Chmielewski

dr inż. Mirosław Kruszewski
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej
ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa

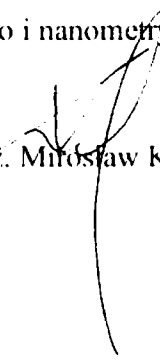
Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, M.J. Kruszewski, M. Jasiński, M. Rajska, L. Ciupiński, Characterization of nanostructured bulk cobalt triantimonide doped with tellurium and indium prepared by pulsed plasma in liquid method, Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 68 (2020) 125–134

polegał na wykonaniu analizy wielkości cząstek materiałów mikro i nanometrycznych.


dr inż. Mirosław Kruszewski

mgr inż. Marcin Jasiński

Warszawa, 28.08.2023

Uniwersytet Pedagogiczny im. Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie
ul. Podchorążych 2
30-084 Kraków

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, M.J. Kruszcowski, M. Jasiński, M. Rajska, I. Ciupiński. Characterization of nanostructured bulk cobalt triantimonide doped with tellurium and indium prepared by pulsed plasma in liquid method. Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences 68 (2020) 125–134

polegał na prowadzeniu dyskusji naukowych i ostatecznej korekcie edytorskiej manuskryptu.



mgr inż. Marcin Jasiński

dr inż. Maria Rajska

Warszawa, 28.08.2023

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

al. Mickiewicza 30

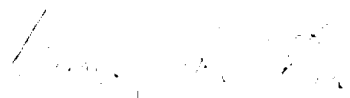
30-059 Kraków

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, M.J. Kruszczyński, M. Jasiński, M. Rajska, P. Ciapiński, Characterization of nanostructured bulk cobalt triantimonide doped with tellurium and indium prepared by pulsed plasma in liquid method, Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 68 (2020) 125–134

polegał na zarejestrowaniu zdjęć SEM dla otrzymanych nanomateriałów termoelektrycznych.



dr inż. Maria Rajska

dr hab. inż. Łukasz Ciupiński
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej
ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa

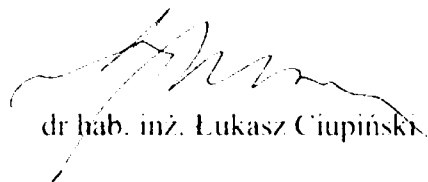
Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, M.J. Kruszewski, M. Jasiński, M. Rajska, L. Ciupiński, Characterization of nanostructured bulk cobalt triantimonide doped with tellurium and indium prepared by pulsed plasma in liquid method, Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 68 (2020) 125–134

polegał na prowadzeniu dyskusji naukowych i ostatecznej korekcie manuskryptu.



dr hab. inż. Łukasz Ciupiński

Thermoelectric properties of bismuth-doped magnesium silicide obtained by the self-propagating high-temperature synthesis

Bartosz BUCHOLC¹, Kamil KASZYCA¹, Piotr ŚPIEWAK², Krzysztof MARS³,
Mirosław J. KRUSZEWSKI², Łukasz CIUPIŃSKI², Krystian KOWIORSKI¹, and Rafał ZYBAŁA^{1,2*}

¹ Łukasiewicz Research Network – Institute of Microelectronics and Photonics, Aleja Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

² Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology, Wołoska 141, 02-507 Warsaw, Poland

³ Faculty of Materials Science and Ceramic, AGH University of Science and Technology, Kraków, Al. Mickiewicza 30, 30-059, Poland

Abstract. Doping is one of the possible ways to significantly increase the thermoelectric properties of many different materials. It has been confirmed that by introducing bismuth atoms into Mg sites in the Mg_2Si compound, it is possible to increase carrier concentration and intensify the effect of phonon scattering, which results in remarkable enhancement in the figure of merit (ZT) value. Magnesium silicide has gained scientists' attention due to its nontoxicity, low density, and inexpensiveness. This paper reports on our latest attempt to employ ultrafast self-propagating high-temperature synthesis (SHS) followed by the spark plasma sintering (SPS) as a synthesis process of doped Mg_2Si . Materials with varied bismuth doping were fabricated and then thoroughly analyzed with the laser flash method (LFA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) with an integrated energy-dispersive spectrometer (EDS). For density measurement, the Archimedes method was used. The electrical conductivity was measured using a standard four-probe method. The Seebeck coefficient was calculated from measured Seebeck voltage in the sample subjected to a temperature gradient. The structural analyses showed the Mg_2Si phase as dominant and Bi_2Mg_3 located at grain boundaries. Bismuth doping enhanced ZT for every dopant concentration. $ZT = 0.44$ and $ZT = 0.38$ were obtained for 3wt% and 2wt% at 770 K, respectively.

Key words: thermoelectric materials; magnesium silicide; bismuth doping; SHS; spark plasma sintering.

1. INTRODUCTION

As one of many consequences of global climate change, great attention has been paid to enhancing the energy efficiency of industrial power plants and all other types of devices and installations using or generating energy. Thermoelectric generators (TEG), composed of thermoelectric materials with *n*-type and *p*-type conduction types, might be a solution when commonly used for efficient waste heat recovery. They facilitate the conversion of temperature gradient into electricity by the Seebeck effect. So far, several obstacles have prevented their widespread use, such as high production costs, the toxicity of processing byproducts, fabrication scalability challenges, and relatively low energy conversion efficiency. The last one is in positive correlation with the so-called dimensionless figure of merit ZT, which can be written as $ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot T \cdot \lambda^{-1}$, where α is the Seebeck coefficient, T is the temperature σ and λ stands for the electrical and thermal conductivity, respectively [1]. Among many different approaches to improving the aforementioned parameter, one can indicate alloying [2], doping [3], nanostructuring [4], nanocomposites fabrication [5], or obtain-

ing them in the form of thin films and superlattices [6–8]. The purpose of those treatments is usually to increase the power factor, which is the product of $\alpha^2 \cdot \sigma$, or reduce thermal conductivity λ . Attempts were made to combine the effects of both these factors.

Compared to other popular thermoelectric materials, Mg_2Si -based exhibit a unique combination of properties. Apart from the promising thermoelectric performance [9], low density [10], nontoxicity of its processing byproducts, and relatively low price of its primary constituents should be pointed out. To enable the use of Mg_2Si -based materials in practical applications, it would be advisable to produce equally efficient materials, with both types of conduction *p* and *n*, by an easily scalable method. Since the first investigations of its thermoelectric properties in the 1960s [11], many dopants and manufacturing techniques have been tested. Aside from the conventional ceramic method, some novel advanced procedures have been employed. Berthebaud and Gascoin used the microwaved assisted fast synthesis to fabricate *n* and *p*-doped Mg_2Si [12]. For the *n*-type material, the highest value of ZT was achieved for antimony and tin doping (0.7 at 770 K), and in the case of *p*-type addition of silver resulted in ZT of 0.35 at 770 K. Nakagawa *et al.* synthesized Mg_2Si by the liquid encapsulated vertical gradient freezing method [13]. The vertical Bridgman method was used for bulk crystal growth by Yoshinaga *et al.* to

*e-mail:

Manuscript submitted 2022-02-17, revised 2022-02-179, initially accepted for publication 2023-03-03, published in June 2022.

dr inż. Rafał Zybala

Warszawa, 28.08.2023

Politechnika Warszawska

Wydział Inżynierii Materiałowej

ul. Wołoska 141

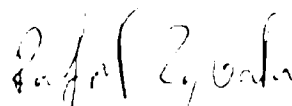
02-507 Warszawa

Oświadczenie o udziale habilitanta – dr. inż. Rafała Zybala
w publikacji naukowej

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

B. Buchole, K. Kaszyca, P. Spiwak, K. Mars, M.J. Kruszewski, I. Ciupiński, K. Kowiorski,
R. Zybala, *Thermoelectric properties of bismuth-doped magnesium silicide obtained by the self-propagating high-temperature synthesis*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences 70 (2022)

polegał na opracowaniu koncepcji manuskryptu, nadzorowaniu prac eksperymentalnych, przygotowaniu materiałów termoelektrycznych z wykorzystaniem metody SHS, wykonaniu analiz i opracowaniu uzyskanych wyników, udziale w przygotowaniu manuskryptu, opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów, przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu



dr inż. Rafał Zybala

mgr inż. Bartosz Buchole

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

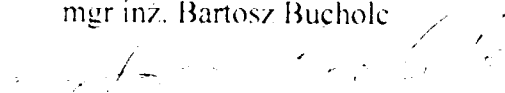
Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybałą

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

*B. Buchole, K. Kaszyca, P. Śpiewak, K. Mars, M.J. Kruszewski, L. Ciupiński, K. Kowiorski, **R. Zybała**, Thermoelectric properties of bismuth-doped magnesium silicide obtained by the self-propagating high-temperature synthesis, Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 70 (2022)*

polegał na prowadzeniu dyskusji naukowych oraz przygotowaniu wstępnej wersji manuskryptu.

mgr inż. Bartosz Buchole



mgr inż. Kamil Kaszyca

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

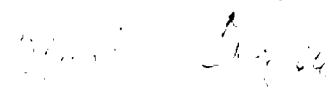
Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

*B. Bucholtz, K. Kaszyca, P. Śpiwak, K. Mars, M.J. Kruszewski, Ł. Ciupiński, K. Kowiorski, **R. Zybala**, Thermoelectric properties of bismuth-doped magnesium silicide obtained by the self-propagating high-temperature synthesis, Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 70 (2022)*

polegał na wykonaniu spieków materiałów termoelektrycznych z wykorzystaniem metody SPS.

mgr inż. Kamil Kaszyca



dr inż. Krzysztof Mars

Warszawa, 28.08.2023

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

al. Mickiewicza 30

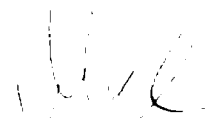
30-059 Kraków

Oświadczam o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

B. Bucholt, K. Kaszyca, P. Spiewak, K. Mars, M.J. Kruszcwski, T. Cimpinski, K. Kowiorski, R. Zybala, Thermoelectric properties of bismuth-doped magnesium silicide obtained by the self-propagating high-temperature synthesis, Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences 70 (2022)

polegał na opracowaniu warunków samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS dla krzemku magnezu



dr inż. Krzysztof Mars

dr inż. Mirosław Kruszewski
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej
ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa

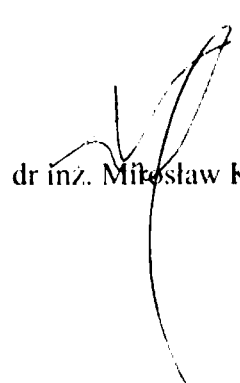
Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

*B. Bucholc, K. Kaszyca, P. Śpiewak, K. Mars, M.J. Kruszewski, Ł. Ciupiński, K. Kowiorski, **R. Zybala**. Thermoelectric properties of bismuth-doped magnesium silicide obtained by the self-propagating high-temperature synthesis. Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 70 (2022)*

polegał na udziale w opracowaniu parametrów syntezy materiałów termoelektrycznych z wykorzystaniem metody SHS.



dr inż. Mirosław Kruszewski

dr hab. inż. Łukasz Ciupiński
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej
ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa

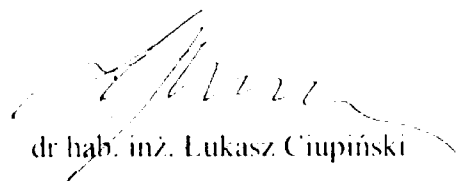
Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

*B. Buchole, K. Kaszyca, P. Śpiewak, K. Mars, M.J. Kruszewski, L. Ciupiński, K. Kowiorski, **R. Zybala**, Thermoelectric properties of bismuth-doped magnesium silicide obtained by the self-propagating high-temperature synthesis, Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 70 (2022)*

polegał na prowadzeniu dyskusji naukowych i korekcie manuskryptu.



dr hab. inż. Łukasz Ciupiński

dr inż. Krystian Kowiorski

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

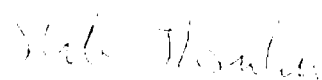
Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

B. Buchole, K. Kaszyca, P. Śpiewak, K. Mars, M.J. Kruszewski, L. Ciupiński, K. Kowiorski,
R. Zybala. *Thermoelectric properties of bismuth-doped magnesium silicide obtained by the self-propagating high-temperature synthesis*. Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 70 (2022)

polegał na wykonaniu zdjęć SEM dla otrzymanych próbek materiałów termoelektrycznych.

dr inż. Krystian Kowiorski



Thermoelectric Materials

Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-Type CuFeS₂ Nanocrystals for Thermoelectric Applications

Grzegorz Gabka,^[a] Rafał Zybala,^[b] Piotr Bujak,^{*,[a]} Andrzej Ostrowski,^[a] Marcin Chmielewski,^[c] Wojciech Lisowski,^[d] Janusz W. Sobczak,^[d] and Adam Pron^[a]

Abstract: The described method enables facile gram-scale preparation of CuFeS₂ nanocrystals exhibiting interesting thermoelectric properties from simple and readily available precursors. Exchange of primary organic ligands for inorganic ones using either (NH₄)₂S or triethyloxonium tetrafluoroborate (Meerwein's salt) resulted in nanocrystals from which n-type bulk thermoelectric materials were obtained through sintering under pressure. The measured physical properties of the fabri-

cated bulk thermoelectric materials depend on the type of inorganic ligands used for the exchange. In particular, materials that were surface-modified with Meerwein's salt have a higher Seebeck coefficient ($|S| = 238 \mu\text{V K}^{-1}$) as compared to those modified with (NH₄)₂S, whereas the latter exhibit higher electrical conductivity (8500 S m^{-1}) and lower thermal conductivity ($0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), both of which are favorable for thermoelectric applications.

Introduction

Despite the flourishing growth of the research devoted to various aspects of the chemistry and physics of semiconductor nanocrystals in the past two decades, ternary CuFeS₂ nanocrystals have aroused surprisingly little interest. Meanwhile, CuFeS₂ is a low-band-gap semiconductor ($E_g = 0.6\text{--}0.7 \text{ eV}$) that contains neither toxic metals nor indium, which has recently become one of the most expensive elements used in electronics.^[1] However, a real change in this respect could be observed in the past year since new methods of preparing CuFeS₂ resulted in the elaboration of magnetic semiconductor-based nanomaterials used in electronic devices^[2] and new electrocatalysts suitable for I₃[−] reduction in dye-sensitized solar cells showing photocatalytic conversion efficiency (PCE) values over 8 %.^[3] Since colloidal CuFeS₂ shows high absorption and high photothermal transduction efficiency (PTE) in the biological spectral range (650–900 nm), the nanoparticles were tested in photothermal therapy of human epithelial carcinoma cells and human ovarian cancer cells.^[4] Moreover, luminescent nanoparticles, showing photoluminescence quantum yields over 80 %, were prepared by deposition of a CdS shell on CuFeS₂ core nanocrystals.^[5]

Thermoelectricity is another property extensively studied in CuFeS₂ nanocrystals. In general, copper- and sulfur-containing

semiconductors derived from common minerals exhibit promising thermoelectric properties with either positive or negative Seebeck coefficients.^[6] In particular, thermoelectric materials from kesterite (Cu₂ZnSnS₄),^[7] digenite (Cu_{1.8}S),^[8] bornite (Cu₅FeS₄),^[9] and chalcopyrite (CuFeS₂)^[10] were reported.

In one of the first papers devoted to the thermoelectric behavior of nanocrystalline forms of stoichiometric CuFeS₂, the authors measured a Seebeck coefficient of 218 $\mu\text{V/K}$ at 300 K, which increased to 816 $\mu\text{V/K}$ at 500 K. Thermoelectric nanomaterials fabricated from CuFeS₂ nanocrystals of $6.4 \pm 0.5 \text{ nm}$ size showed a zT value of 0.26 ($zT = S^2\sigma T/\kappa$, where T is the absolute temperature, S is the Seebeck coefficient, σ is the electrical conductivity, and κ is the total thermal conductivity), which is nearly 80 times higher than the value measured for the corresponding macrocrystalline material.^[11] Other ternary Cu-Fe-S nanocrystals, for example p-type orthorhombic Cu₅FeS₄, also show interesting thermoelectric parameters ($zT = 0.56$).^[12]

Another, technologically advantageous, aspect of the use of Cu-Fe-S ternary nanocrystals should be pointed out: they can be considered as a very good alternative for I₂-II-IV-VI₄ quaternary nanocrystals, widely studied as thermoelectric materials and frequently containing toxic and/or more expensive elements (I = Ag, Cu, II = Zn, Cd, Fe, IV = Ge, Sn, VI = S, Se).^[13]

Results and Discussion

Very recently we have elaborated two methods of preparing Cu-Fe-S nanocrystals, namely *heating up*^[14] and *hot-injection*,^[15] which enable strict control of their composition, crystal structure, size, and shape.

Taking into account that the *hot injection* methods assures a very high yield (90 % as calculated for the inorganic core) we

[a] Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3, 00-664 Warsaw, Poland
E-mail: piotrbujakchem@poczta.onet.pl
www.ch.pw.edu.pl

[b] Faculty of Materials Science Engineering, Warsaw University of Technology, Wołoska 141, 02-507 Warsaw, Poland

[c] Institute of Electronic Materials Technology, Wolczyńska 133, 01-919 Warsaw, Poland

[d] Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.201700611>.

dr inż. Rafał Zybała
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej
ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa

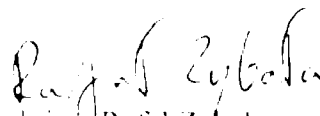
Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale habilitanta – dr inż. Rafała Zybala
w publikacji naukowej

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

G. Gąbka, **R. Zybała**, P. Bujak, A. Ostrowski, M. Chmielewski, W. Lisowski, J. W. Sobczak,
A. Pron, *Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-type CuFeS₂ Nanocrystals for
Thermoelectric Applications, Eur. J. Inorg. Chem., 2017, 3150–3153*

polegał na udziale w opracowaniu koncepcji artykułu, przygotowaniu przeglądu literaturowego dotyczącego materiałów termoelektrycznych, opracowaniu parametrów otrzymywania gęstych polikrystalicznych spieków z nanokryształów CuFeS₂ z wykorzystaniem metody spiekania SPS, przeprowadzeniu pomiarów parametrów termoelektrycznych w funkcji temperatury, wykonaniu analizy mikroskopowej SEM, udziale w przygotowaniu pierwszej wersji tekstu manuskryptu oraz interpretacji uzyskanych wyników badań


dr inż. Rafał Zybała

dr inż. Grzegorz Gabka
Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa

Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

G. Gabka, **R. Zybala**, P. Bujak, A. Ostrowski, M. Chmielewski, W. Trzaskowski, J. W. Sobczak, A. Pron, *Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-type CuFeS₂ Nanocrystals for Thermoelectric Applications*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 3150–3153

polegał na zwiększeniu skali opracowanej metody otrzymywania nanokryształów Cu-Fe-S oraz przeprowadzeniu usunięcia ligandów pierwotnych w próbkach nanokryształów

dr inż. Grzegorz Gabka

grzegorz.gabka@pwr.edu.pl

dr hab. inż. Piotr Bujak
Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa

Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

*G. Gabka, **R. Zybala**, P. Bujak, A. Ostrowski, M. Chmielewski, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Pron, Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-type CuFeS₂ Nanocrystals for Thermoelectric Applications. Eur. J. Inorg. Chem., 2017, 3150–3153*

polegał na zaplanowaniu badań prowadzących do otrzymania próbek nanokryształów Cu-Fe-S dla których określono właściwości termoelektryczne, zaplanowaniu charakterystyki otrzymywanych próbek nanokryształów, analizie uzyskanych wyników, przygotowaniu manuskryptu, wykonaniu korekty manuskryptu zgodnie z sugestią recenzentów.

dr hab. inż. Piotr Bujak



dr inż. Andrzej Ostrowski
Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa

Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

G. Gabka, R. Zybala, P. Bujak, A. Ostrowski, M. Chmielewski, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Pron, Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-type CuFeS₂ Nanocrystals for Thermoelectric Applications, Eur. J. Inorg. Chem., 2017, 3150–3153

polegał na zarejestrowaniu dyfraktogramów proszkowych dla próbek nanokryształów.

A. Ostrowski.
dr inż. Andrzej Ostrowski

dr hab. inż. Marcin Chmielewski

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46

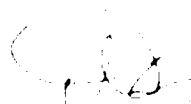
02-668 Warszawa

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

*G. Gabka, **R. Zybala**, P. Bujak, A. Ostrowski, M. Chmielewski, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Pron, Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-type CuFeS₂ Nanocrystals for Thermoelectric Applications, Eur. J. Inorg. Chem., 2017, 3150-3153*

polegał na zarejestrowaniu dyfraktogramów proszkowych i zdjęć SEM dla otrzymanych kształtek.



dr hab. inż. Marcin Chmielewski

dr hab. Wojciech Lisowski
Instytut Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk
ul. Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa

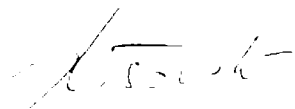
Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

*G. Gabka, **R. Zybala**, P. Bujak, A. Ostrowski, M. Chmielewski, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Pron, Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-type CuFeS₂ Nanocrystals for Thermoelectric Applications, Eur. J. Inorg. Chem., 2017, 3150–3153*

polegał na interpretacji widm XPS oraz przygotowaniu odpowiednich rysunków.



dr hab. Wojciech Lisowski

dr inż. Janusz Sobczak
Instytut Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk
ul. Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa

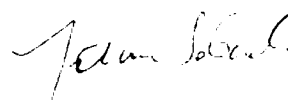
Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybałą

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

*G. Gabka, **R. Zybała**, P. Bujak, A. Ostrowski, M. Chmielewski, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Pron, Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-type CuFeS₂ Nanocrystals for Thermoelectric Applications. Eur. J. Inorg. Chem., 2017, 3150–3153*

polegał na zarejestrowaniu widm XPS dla próbek nanokryształów.



dr inż. Janusz Sobczak

prof. dr hab. inż. Adam Proń
Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa

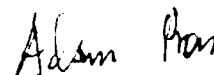
Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

G. Gabka, R. Zybala, P. Bujak, A. Ostrowski, M. Chmielewski, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Pron, Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-type CuFeS₂ Nanocrystals for Thermoelectric Applications. Eur. J. Inorg. Chem., 2017, 3150–3153

polegał na prowadzeniu dyskusji naukowych i ostatecznej korekcie manuskryptu.



prof. dr hab. inż. Adam Proń

R. ZYBAŁA^{*#}, K. MARS^{**}, A. MIKULA^{**}, J. BOGUSŁAWSKI^{***}, G. SOBON^{***}, J. SOTOR^{***},
M. SCHMIDT^{****}, K. KASZYCA^{****}, M. CHMIELEWSKI^{****}, L. CIUPIŃSKI^{*}, K. PIETRZAK^{****}

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ANTIMONY TELLURIDE FOR THERMOELECTRIC AND OPTOELECTRONIC APPLICATIONS

Antimony telluride (Sb_2Te_3) is an intermetallic compound crystallizing in a hexagonal lattice with $R\bar{3}m$ space group. It creates a close packed structure of an $ABCABC$ type. As intrinsic semiconductor characterized by excellent electrical properties, Sb_2Te_3 is widely used as a low-temperature thermoelectric material. At the same time, due to unusual properties (strictly connected with the structure), antimony telluride exhibits nonlinear optical properties, including saturable absorption. Nanostructurization, elemental doping and possibilities of synthesis Sb_2Te_3 in various forms (polycrystalline, single crystal or thin film) are the most promising methods for improving thermoelectric properties of Sb_2Te_3 . Applications of Sb_2Te_3 in optical devices (e.g. nonlinear modulator, in particular saturable absorbers for ultrafast lasers) are also interesting. The antimony telluride in form of bulk polycrystals and layers for thermoelectric and optoelectronic applications respectively were used. For optical applications thin layers of the material were formed and studied. Synthesis and structural characterization of Sb_2Te_3 were also presented here. The anisotropy (packed structure) and its influence on thermoelectric properties have been performed. Furthermore, preparation and characterization of Sb_2Te_3 thin films for optical uses have been also made.

Keywords: antimony telluride, thermoelectric materials, thin films, PVD magnetron sputtering, topological insulator.

1. Introduction

Thermoelectric materials are usually described by the thermoelectric figure of merit ZT that is closely related to energy conversion efficiency from heat into electricity. The ZT value increases when the Seebeck coefficient and the electrical conductivity increases and the thermal conductivity decreases [1]. Thermoelectric module build from p - and n - type materials allowed to direct energy conversion, but due to low efficiency of commercially available modules [2] researchers try to modify properties of known materials and in the same time search for a new one. Antimony telluride Sb_2Te_3 has been commonly applied for many years as a low-temperature thermoelectric material, because of its relatively high value of ZT parameter (close to ~ 1). These good thermoelectric properties of Sb_2Te_3 stem from its crystallographic structure.

Due to this crystallography it is also possible to manage the compound macroscopic properties by structuring of the polycrystalline material [3]. The spark plasma sintering (SPS) when used for compacting thermoelectric materials can prevent grain size growth and increase ZT by decreasing thermal conductivity [4,5]. The process can be used to obtain high density samples that can be used to construct high efficiency thermoelectric modules.

Recently, topological insulator properties have been discovered in Sb_2Te_3 compound [6]. Further this led researches to detect broadband nonlinear optical properties, including nonlinear absorption and refraction [7,8]. This creates a possibility to use it as a saturable absorber for mode-locked and Q-switched fibre lasers [9,10], for nonlinear beam shaping [11], and to obtain super-resolution effect in nano-optics [12]. Another crucial advantage is its broadband operation characteristic, allowing the use in devices working in various spectral ranges in visible light and infrared.

2. Experimental

Solid Sb_2Te_3 was obtained by alloying the elementary powders in quartz ampules sealed under vacuum (at 950 K for 1 hour and next slowly cooled down) in the rocking furnace. Subsequently, the ingots have been mechanically milled (WC mill) to obtain a powder. The Sb_2Te_3 bulk samples (diameters 10 and 50 mm) were formed by SPS, at the temperature of 700 K and under pressure 40 MPa in a graphite die.

Material for PVD (*Physical Vapor Deposition*) target was synthesized for 1 h at 970 K. Then the material was crushed

* WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, 141 WOŁOSKA, WARSAW 02-507, POLAND

** AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, AL. A. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLAND

*** WROCLAW UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, FACULTY OF ELECTRONICS, WROCLAW, POLAND

**** INSTITUTE OF ELECTRONIC MATERIALS TECHNOLOGY, WARSAW, POLAND

Corresponding author: Rafal.Zybal@inmat.pw.edu.pl

dr inż. Rafał Zybała

Warszawa, 28.08.2023

Politechnika Warszawska

Wydział Inżynierii Materiałowej

ul. Wołoska 141

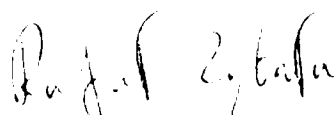
02-507 Warszawa

Oświadczenie o udziale habilitanta – dr inż. Rafała Zybala
w publikacji naukowej

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

R. Zybała, K. Mars, A. Mikuła, J. Bogusławski, G. Sobon, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, I. Ciupinski, K. Pietrzak, *Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications*, Archives of Metallurgy and Materials 62 (2017) 1067–1070

polegał na: Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji artykułu, przygotowaniu przeglądu literaturowego, zaplanowaniu eksperymentu, syntezie materiałów, przeprowadzeniu obserwacji z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), wykonaniu badań właściwości termoelektrycznych, analizie i opracowaniu uzyskanych wyników, przygotowaniu pierwszej wersji tekstu manuskryptu, interpretacji uzyskanych wyników badań i opracowaniu graficznym, przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów, a także ostatecznej wersji artykułu


dr inż. Rafał Zybała

dr inż. Krzysztof Mars

Warszawa, 28.08.2023

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

al. Mickiewicza 30

30-059 Kraków

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych z dr inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, J. Bogusławski, G. Sobon, J. Soto, M. Schmidt, K. Karszyca, M. Chmielewski, T. Ciupinski, K. Pienzak *Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications, Archives of Metallurgy and Materials* 62 (2017) 1067–1070

polegał na doborze warunków i wytworzeniu cienkich warstw z tellurku antymonu techniką PVD



dr inż. Krzysztof Mars

dr inż. Andrzej Mikula

Krakow, 28.08.2023

Akademia Górniczo-Hutnicza

im. St. Staszica w Krakowie

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

al. A. Mickiewicza 30

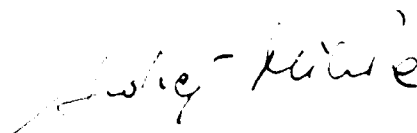
30-059 Krakow

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, J. Bogusławski, G. Sobon, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszvea, M. Chmielewski, I. Ciupinski, K. Pietrzak, *Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications*, Archives of Metallurgy and Materials 62 (2017) 1067-1070, polegał na wykonaniu pomiarów z wykorzystaniem spektroskopii Ramana i analizie wyników dla warstw z tellurku antymonu.

Z poważaniem



dr inż. Andrzej Mikula

dr inż. Jakub Bogusławski
Politechnika Wrocławska
Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów
ul. Janiszewskiego 11-17
50-372 Wrocław

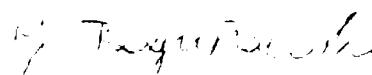
Wrocław, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybałą

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybała, K. Mars, A. Mikula, J. Bogusławski, G. Soboń, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, L. Ciupiński, K. Pietrzak, Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications, Archives of Metallurgy and Materials 62 (2017) 1067–1070

polegał na wykonaniu pomiarów właściwości optycznych warstw Sb_2Te_3 nanpylonych na podłoża optyczne (widmo transmisji, właściwości nasycalnej absorpcji)



dr inż. Jakub Bogusławski

dr hab. inż. Grzegorz Sobon
Politechnika Wrocławska
Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów
ul. Janiszewskiego 11/17
50-372 Wrocław

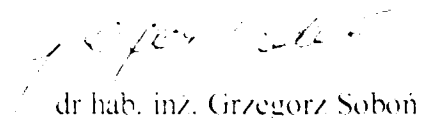
Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, J. Boguslawski, G. Sobon, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, L. Ciupiański, K. Pietrzak, *Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications, Archives of Metallurgy and Materials* 62 (2017) 1067–1070

polegał na wykonaniu pomiarów widma transmisyjnego cienkiej warstwy Sb_2Te_3 osadzonej na oknie CaF_2 .



dr hab. inż. Grzegorz Sobon

dr hab. inż. Jarosław Sotor
Politechnika Wrocławska
Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów
ul. Janiszewskiego 11-17
50-372 Wrocław

Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, J. Boguslawski, G. Sobon, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, L. Ciupinski, K. Pietrzak, Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications, Archives of Metallurgy and Materials 62 (2017) 1067–1070

polegał na udziale w wykonywanych pomiarach optoelektronicznych oraz na prowadzeniu dyskusji naukowych.



dr hab. inż. Jarosław Sotor

dr inż. Maksymilian Schmidt

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46

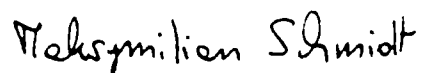
02-668 Warszawa

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybala, K. Mars, A. Mikuła, J. Bogusławski, G. Soboń, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, L. Ciupiński, K. Pietrzak, *Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications, Archives of Metallurgy and Materials 62 (2017) 1067–1070*

polegał na wykonaniu pomiarów właściwości termoelektrycznych wytworzonych próbek.



dr inż. Maksymilian Schmidt

mgr inż. Kamil Kaszyca

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, J. Bogusławski, G. Sobon, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, L. Ciupiński, K. Pietrzak, *Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications, Archives of Metallurgy and Materials* 62 (2017) 1067–1070

polegał na wykonaniu spieków materiałów termoelektrycznych z wykorzystaniem metody SPS.

mgr inż. Kamil Kaszyca



dr hab. inż. Marcin Chmielewski

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46

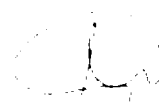
02-668 Warszawa

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybałą

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybała, K. Mars, A. Mikula, J. Bogusławski, G. Soboń, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, L. Ciupiński, K. Pietrzak, *Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications*, Archives of Metallurgy and Materials 62 (2017) 1067-1070

polegał na wykonaniu pomiarów dyfuzyjności cieplnej wytworzonych materiałów metodą LFA.



dr hab. inż. Marcin Chmielewski

dr hab. inż. Lukasz Czapinski
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej
ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa

Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybałą

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

R. Zybała, K. Mars, T. Mikuła, J. Bogusławski, G. Sobon, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, L. Czapinski, K. Pietrzak, Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications, Archives of Metallurgy and Materials 62 (2017) 1067–1070

polegał na prowadzeniu dyskusji naukowych i korekcie manuskryptu.

dr hab. inż. Lukasz Czapinski

prof. dr hab. inż. Katarzyna Pietrzak
Instytut Podstawowych Problemów Techniki
Polskiej Akademii Nauk
ul. Pawińskiego 5B.
02-106 Warszawa

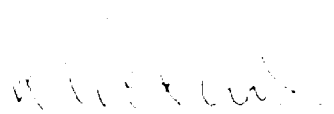
Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybala, K. Mars, A. Mikuła, J. Bogusławski, G. Soboń, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca,
M. Chmielewski, L. Ciupiński, K. Pietrzak, *Synthesis and Characterization of Antimony
Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications*, Archives of Metallurgy and
Materials 62 (2017) 1067–1070

polegał na prowadzeniu dyskusji naukowych i ostatecznej korekcie manuskryptu.



prof. dr hab. inż. Katarzyna Pietrzak



Method and Apparatus for Determining Operational Parameters of Thermoelectric Modules

RAFAL ZYBALA,^{1,3} MAKSYMILIAN SCHMIDT,² KAMIL KASZYCA,²
 LUKASZ CIUPINSKI,¹ MIROSŁAW J. KRUSZEWSKI,¹
 and KATARZYNA PIETRZAK²

1.—WUT Warsaw University of Technology, Wołoska 141, 02-507 Warsaw, Poland. 2.—ITME Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warsaw, Poland. 3.—e-mail: rafal.zybala@inmat.pw.edu.pl

The main aim of this work was to construct and test an apparatus for characterization of high temperature thermoelectric modules to be used in thermoelectric generator (TEGs) applications. The idea of this apparatus is based on very precise measurements of heat fluxes passing through the thermoelectric (TE) module, at both its hot and cold sides. The electrical properties of the module, under different temperature and load conditions, were used to estimate efficiency of energy conversion based on electrical and thermal energy conservation analysis. The temperature of the cold side, T_c , was stabilized by a precise circulating thermostat ($\leq 0.1^\circ\text{C}$) in a temperature range from 5°C to 90°C . The amount of heat absorbed by a coolant flowing through the heat sink was measured by the calibrated and certified heat flow meter with an accuracy better than 1%. The temperature of the hot side, T_h , was forced to assumed temperature ($T_{max} = 450^\circ\text{C}$) by an electric heater with known power ($P_h = 0\text{--}600\text{ W}$) with ample thermal insulation. The electrical power was used in calculations. The TE module, heaters and cooling plate were placed in an adiabatic vacuum chamber. The load characteristics of the module were evaluated using an electronically controlled current source as a load. The apparatus may be used to determine the essential parameters of TE modules (open circuit voltage, U_{oc} , short circuit current, I_{sc} , internal electrical resistance, R_{int} , thermal resistance, R_{th} , power density, and efficiency, η , as a function of T_c and T_h). Several commercially available TE modules based on Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 alloys were tested. The measurements confirmed that the constructed apparatus was highly accurate, stable and yielded reproducible results; therefore, it is a reliable tool for the development of thermoelectric generators.

Key words: Energy conversion efficiency, power generation, thermoelectric modules, performance characterization, heat recovery, renewable energy

INTRODUCTION

Direct energy conversion from heat into electricity takes place in thermoelectric generators (TEGs) made from coupled n - and p -type carrier thermoelectric material (unicouple) by way of the Seebeck

effect. The energy conversion efficiency is closely related to the Carnot cycle efficiency and material properties expressed by thermoelectric figure-of-merit (ZT).¹ Because the voltage of one unicouple is very small, TEGs have to be constructed of a number of such pairs connected electrically in series and thermally in parallel.² As a result, TEG efficiency depends on many factors such as design issues, including dimensions of the modules and

(Received February 15, 2016; accepted May 27, 2016; published online June 23, 2016)

dr inż. Rafał Zybała

Warszawa, 28.08.2023

Politechnika Warszawska

Wydział Inżynierii Materiałowej

ul. Wołoska 141

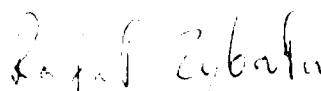
02-507 Warszawa

Oświadczenie o udziale habilitanta – dr inż. Rafała Zybala
w publikacji naukowej

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

R. Zybała, M. Schmidt, K. Kaszyca, E. Ciupinski, M.J. Kruszewski, K. Pietrzak, *Method and Apparatus for Determining Operational Parameters of Thermoelectric Modules*, Journal of Electronic Materials 45 (2016) 5223–5231

polegał na opracowaniu koncepcji artykułu, przygotowaniu przeglądu literaturowego, zaplanowaniu eksperymentu, analizie danych od producentów modułów, udziale w opracowaniu modelu bilansu energetycznego i przygotowaniu aparatury pomiarowej, wykonaniu pomiarów modułów termoelektrycznych, przygotowaniu pierwszej wersji tekstu manuskryptu, interpretacji uzyskanych wyników badań, opracowaniu graficznym, przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów, recenzji i edytowaniu manuskryptu, przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu


dr inż. Rafał Zybała

dr inż. Maksymilian Schmidt

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybałą

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybała, M. Schmidt, K. Kaszyca, Ł. Ciupiński, M.J. Kruszewski, K. Pietrzak, Method and Apparatus for Determining Operational Parameters of Thermoelectric Modules, Journal of Electronic Materials 45 (2016) 5223–5231

polegał na udziale w opracowaniu metodyki pomiaru oraz udziale w przygotowaniu wstępnej wersji manuskryptu.

Maksymilian Schmidt
dr inż. Maksymilian Schmidt

mgr inż. Kamil Kaszyca

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

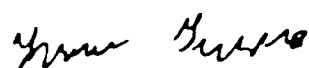
**Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala**

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, L. Ciupiński, M.J. Kruszewski, K. Pietrzak, Method and Apparatus for Determining Operational Parameters of Thermoelectric Modules, Journal of Electronic Materials 45 (2016) 5223–5231

polegał na wykonaniu charakterystyk prądowo – napięciowych modułów termoelektrycznych oraz opracowaniu graficznym wyników badań.

mgr inż. Kamil Kaszyca



dr hab. inż. Łukasz Ciupiński
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej
ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa

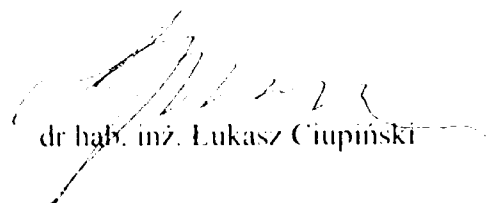
Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybala, M. Schmidt, K. Kaszyca, Ł. Ciupiński, M.J. Kruszewski, K. Pietrzak, Method and Apparatus for Determining Operational Parameters of Thermoelectric Modules, Journal of Electronic Materials 45 (2016) 5223–5231

polegał na prowadzeniu dyskusji naukowych i korekcie manuskryptu.



dr hab. inż. Łukasz Ciupiński

dr inż. Mirosław Kruszewski
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej
ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa

Warszawa, 28.08.2023

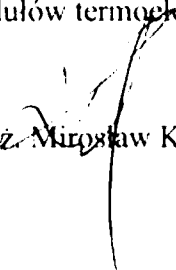
Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybałą

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybała, M. Schmidt, K. Kaszyca, Ł. Ciupiński, M.J. Kruszewski, K. Pietrzak, Method and Apparatus for Determining Operational Parameters of Thermoelectric Modules, Journal of Electronic Materials 45 (2016) 5223-5231

polegał na doborze parametrów pomiarowych dla badanych modułów termoelektrycznych.

dr inż. Mirosław Kruszewski



prof. dr hab. inż. Katarzyna Pietrzak
Instytut Podstawowych Problemów Techniki
Polskiej Akademii Nauk
ul. Pawińskiego 5B,
02-106 Warszawa

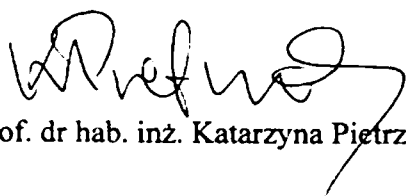
Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybałą

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybała, M. Schmidt, K. Kaszyca, Ł. Ciupiński, M.J. Kruszewski, K. Pietrzak, Method and Apparatus for Determining Operational Parameters of Thermoelectric Modules, Journal of Electronic Materials 45 (2016) 5223–5231

polegał na prowadzeniu dyskusji naukowych i ostatecznej korekcie manuskryptu.



prof. dr hab. inż. Katarzyna Pietrzak



The Properties of Bi₂Te₃-Cu Joints Obtained by SPS/FAST Method

RAFAŁ ZYBALA,^{1,2,3} KAMIL KASZYCA,^{1,4,5} MAKSYMILIAN SCHMIDT,¹
and MARCIN CHMIELEWSKI¹

1.—Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warsaw, Poland.
2.—University Research Center “Functional Materials”, Warsaw University of Technology,
Wołoska 141, 02-507 Warsaw, Poland. 3.—e-mail: Rafal.Zybala@pw.edu.pl. 4.—e-mail:
Kamil.Kaszyca@itme.edu.pl. 5.—e-mail: Kaszyca@itme.edu.pl

One of the most important challenges connected with the production of thermoelectric modules and their parts is the development of an appropriate joining technology. The produced junctions must be characterised not only by high mechanical strength and good adhesion but also by high electrical conductivity, high heat conductivity and, due to working conditions, by a long-term chemical and temperature stability. This paper presents the results of the investigation of a Bi₂Te₃/copper junction obtained using lead-free solders. We analyse and discuss junction properties and quality. To produce this connection via resistance soldering under pressure, a spark plasma sintering (SPS/FAST) apparatus was used. The properties of the samples (electrical conductivity and Seebeck coefficient) have been characterized and presented. The microstructure investigations and analysis of the element distribution are also presented.

Key words: Electrical properties, energy harvesting, thermoelectric materials, junctions, spark plasma sintering

INTRODUCTION

Nowadays, constantly increasing energy consumption is forcing society to develop new power sources. One of these are thermoelectric modules (TEM) that allow us to direct energy conversion from heat energy into electrical energy. This feature may be used to recover waste heat energy from the exhaust gases of automotive engines and increase their efficiency, while also decreasing fuel consumption and environmental pollution. There is also a possibility to use a thermoelectric generator with a radioisotope source of heat to supply special space probes like the Voyagers and others. One of the most important challenges while building TEM is the production of junctions of proper quality, characterized by low electrical resistance, low thermal resistance and long-term chemical and

thermal stability. These properties are directly related to the quality of contacts between the thermoelectric material and the electrode. Very often, in order to avoid junction degradation, diffusion barriers are needed. Joints that do not fulfil the above requirements significantly reduce the TEM parameters such as power density and energy conversion efficiency. The produced joints must also fulfil mechanical requirements, such as good tensile strength and a thermal expansion coefficient close to those of the joined materials. Overall module efficiencies also have a significant impact on metal-ceramic junction properties and on the type of insulating ceramics used. Bismuth telluride-based alloys are the best thermoelectric materials for near-room-temperature applications because of their high figure of merit (ZT). This is one of the most important reasons why Bi₂Te₃ thermoelectric materials (TE) are becoming increasingly vital in alternative applications for energy saving and conversion. At present, most thermoelectric generators (TEG) are constructed from

dr inż. Rafał Zybala

Warszawa, 28.08.2023

Politechnika Warszawska

Wydział Inżynierii Materiałowej

ul. Wołoska 141

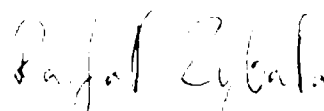
02-507 Warszawa

Oświadczenie o udziale habilitanta – dr inż. Rafała Zybala
w publikacji naukowej

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

R. Zybala, K. Kaszyca, M. Schmidt, M. Chmielewski, *The Properties of Bi₂Te₃-Cu Joints Obtained by SPS-FAST Method*, Journal of Electronic Materials 48 (2019) 3859–3865

polegał na opracowaniu koncepcji manuskryptu, udziale w przygotowaniu przeglądu literaturowego, zaplanowaniu eksperymentu, syntezie materiałów termoelektrycznych, optymalizacji procesu napyłania magnetronowego (PVD) dla warstw dyfuzyjnych, wykonaniu złączy z wykorzystaniem metody FAST-SPS, przeprowadzeniu obserwacji z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), udziale w opracowaniu metodyki badawczej, nadzorowaniu pozostałych prac eksperymentalnych, analizie i opracowaniu uzyskanych wyników, przygotowaniu pierwszej wersji manuskryptu, opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów, recenzji i pracach edytorskich, przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu


dr inż. Rafał Zybala

mgr inż. Kamil Kaszyca

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybałą

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybała, K. Kaszyca, M. Schmidt, M. Chmielewski, The Properties of Bi₂Te₃-Cu Joints Obtained by SPS/FAST Method, Journal of Electronic Materials 48 (2019) 3859–3865

polegał na wykonaniu złączy materiałów termoelektrycznych z wykorzystaniem metody SPS, przygotowaniu opisu dotyczącego części praktycznej wykonanych badań oraz opracowaniu graficznym wyników badań.

mgr inż. Kamil Kaszyca



dr inż. Maksymilian Schmidt

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

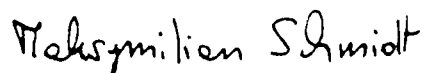
Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybałą

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybała, K. Kaszyca, M. Schmidt, M. Chmielewski, *The Properties of Bi₂Te₃-Cu Joints Obtained by SPS/FAST Method, Journal of Electronic Materials* 48 (2019) 3859–3865
polegał na wykonaniu pomiarów właściwości termoelektrycznych wytworzonych złączy.


dr inż. Maksymilian Schmidt

dr hab. inż. Marcin Chmielewski

Warszawa, 28.08.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybałą

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

R. Zybała, K. Kaszyca, M. Schmidt, M. Chmielewski, *The Properties of Bi₂Te₃-Cu Joints Obtained by SPS/FAST Method*, Journal of Electronic Materials 48 (2019) 3859–3865
polegał na wykonaniu zdjęć SEM dla otrzymanych złączy.



dr hab. inż. Marcin Chmielewski

Optics Letters

Dissipative soliton generation in Er-doped fiber laser mode-locked by Sb_2Te_3 topological insulator

JAKUB BOGUSLAWSKI,^{1,*} GRZEGORZ SOBON,¹ RAFAL ZYBALA,² AND JAROSLAW SOTOR¹

¹Laser & Fiber Electronics Group, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

²Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology, Woloska 141, 02-507 Warsaw, Poland

*Corresponding author: jakub.boguslawski@pwr.edu.pl

Received 25 March 2015; revised 20 May 2015; accepted 27 May 2015; posted 27 May 2015 (Doc. ID 236872); published 10 June 2015

We report on the generation of dissipative solitons in an Er-doped fiber laser mode-locked by antimony telluride (Sb_2Te_3) topological insulator in the near-zero dispersion regime. Layers of Sb_2Te_3 were deposited on a side-polished (D-shaped) fiber using a pulsed magnetron sputtering technique. Sub-170-fs pulses with 34-nm full width at half-maximum (FWHM) and 0.21 nJ of pulse energy were obtained from an all-fiber, ring-shaped laser cavity after the compression in a single-mode fiber. © 2015 Optical Society of America

OCIS codes: (140.4050) Mode-locked lasers; (140.3510) Lasers, fiber; (140.3500) Lasers, erbium; (160.4330) Nonlinear optical materials; (060.5530) Pulse propagation and temporal solitons.

Dissipative soliton operation of a fiber laser has become an established technique for overcoming pulse energy limitations of conventional soliton operation. For a dissipative soliton, a single balance of dispersion and nonlinearity is supplemented by gain and loss equilibrium, which plays an important role in pulse dynamics [1]. Such pulses propagating in a laser cavity are characterized by linear chirp, and similarly to dispersion-managed solitons [2], are less susceptible for fiber nonlinearities [3].

Up to date, dissipative soliton operation of a fiber laser was experimentally observed in 1.55- μm range with the use of nonlinear polarization evolution (NPE) [4], semiconductor saturable absorber mirror (SESAM) [5], nonlinear optical loop mirror (NOLM) [6], and with the use of saturable absorbers (SA) based on low-dimensional materials, like graphene [7], graphene oxide [8], and carbon nanotubes [9]. The SAs based on low-dimensional materials respond to the need for a broadband and low-cost device, in contrast to, e.g., SESAMs. Recently, a new class of materials for SA application have been extensively developed, namely topological insulators (TIs), a newly discovered state of quantum matter. They are characterized by ordinary insulating bulk states and gapless metallic

surface states. This property originates from a join of time-reversal symmetry and spin-orbit interactions [10]. Among them, three main TIs have been used as a SA: bismuth selenide (Bi_2Se_3) [11,12], bismuth telluride (Bi_2Te_3) [13–15], and antimony telluride (Sb_2Te_3) [16–18]. For instance, Sb_2Te_3 is characterized by a high nonlinear refractive index of $2.606 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{W}$ [19]. In comparison to graphene, the properties of TIs create a possibility to use a bulk material instead of mono- or few-layer, which translates into a more straightforward technological process. Previous contributions were mainly focused on the operation in anomalous dispersion regime, where no dispersion compensation is required [13–15,18]. The first demonstration of a dissipative soliton generation with the use of TI was presented by Chi *et al.* at 1.06 μm [16]. Further reports on the stretched-pulse mode-locking [17,18] and dissipative soliton generation in normal dispersion regime at 1.55 μm [19,20] have already been presented.

In this Letter, we present for the first time the generation of dissipative soliton of Er-doped fiber laser operating in near-zero dispersion regime with a SA based on Sb_2Te_3 TI. In contrast to previous work [16], the SA was fabricated in a repeatable and controllable pulsed magnetron-sputtering technological process. Layers of Sb_2Te_3 were deposited on a side-polished fiber, which enables the interaction between the evanescent field of propagating beam. The developed technology allows for controlling the length of a deposited material and thereby for changing the length of light-TI interaction. The generated pulses with 34-nm FWHM, 0.21-nJ energy were centered at 1558 nm and compressed to sub-170-fs. The fully fiber-integrated, compact, and ready for packaging SA is characterized by up to 13% of effective transmission modulation.

Dissipative soliton operation, usually observed in laser cavities with strong positive dispersion, is also possible in near-zero dispersion regime as confirmed previously by numerical simulations and experiments [21,22]. In this type of cavity, two pulse-shaping mechanisms can coexist in a laser: one based on the balance between cavity dispersion and fiber nonlinear Kerr effect, and the other originating from laser gain saturation and dispersion. Depending on the performance parameters of the laser, either of them might dominate. In general, for

dr inż. Rafał Zybała

Warszawa, 28.08.2023

Politechnika Warszawska

Wydział Inżynierii Materiałowej

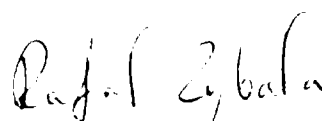
ul. Wołoska 141

02-507 Warszawa

Oświadczenie o udziale habilitanta – dr inż. Rafała Zybala
w publikacji naukowej

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

J. Bogusławski, G. Sobon, **R. Zybała**, J. Sotor, *Dissipative soliton generation in Er-doped fiber laser mode-locked by Sb₂Te₃ topological insulator*, Optics Letter 45 (2015) 2786–2789
polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji artykułu, przygotowaniu przeglądu literaturowego dotyczącego zagadnień związanych z inżynierią materiałową, zaplanowaniu eksperymentu, syntezie materiału półprzewodnikowego, wykonaniu targetu, optymalizacji procesu napyłania magnetronowego (PVD) dla warstw z materiału Sb₂Te₃, przeprowadzeniu obserwacji z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), przeprowadzeniu analizy z wykorzystaniem spektroskopii Ramana, przeprowadzeniu analizy z wykorzystaniem techniki rentgenowskiej (XRD) dla warstw metoda GLD, udziale w przygotowaniu pierwszej wersji tekstu manuskryptu, udziale w interpretacji uzyskanych wyników badań, przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów z zakresu wytwarzanych warstw i przeprowadzonych badań, udziale w recenzji i edytowaniu manuskryptu, udziale w przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu.


dr inż. Rafał Zybała

dr inż. Jakub Bogusławski
Politechnika Wrocławska
Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów
ul. Janiszewskiego 11-17
50-372 Wrocław

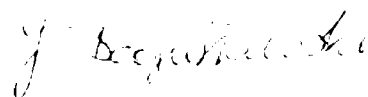
Wrocław, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

*J. Bogusławski, G. Sobon, **R. Zybala**, J. Sotor, Dissipative soliton generation in Er-doped fiber laser mode-locked by Sb:Te topological insulator, Optics Letter 45 (2015) 2786-2789*

polegał na przygotowaniu manuskryptu, przeprowadzeniu badań właściwości optycznych warstw Sb:Te na podłożu światłowodowym (transmisja optyczna, nasycalna absorpcja) oraz przeprowadzeniu badań nad generacją ultrakrótkich impulsów w laserze światłowodowym domieszkowanym jonami erbu.



dr inż. Jakub Bogusławski

dr hab. inż. Grzegorz Soboń
Politechnika Wrocławska
Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów
ul. Janiszewskiego 11/17
50-372 Wrocław

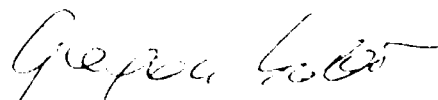
Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybala

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

*J. Boguslawski, G. Sobon, **R. Zybala**, J. Sotor, Dissipative soliton generation in Er-doped fiber laser mode-locked by Sb_2Te_3 topological insulator. Optics Letter 45 (2015) 2786–2789*

polegał na przygotowaniu stanowiska do pomiarów lasera światłowodowego z synchronizacją modów oraz na prowadzeniu dyskusji naukowych.



dr hab. inż. Grzegorz Soboń

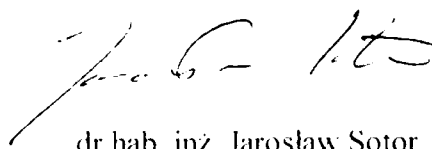
dr hab. inż. Jarosław Sotor
Politechnika Wrocławska
Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów
ul. Janiszewskiego 11/17
50-372 Wrocław

Warszawa, 28.08.2023

Oświadczenie o udziale w publikacji naukowej i pracach realizowanych
z dr. inż. Rafałem Zybałą

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

*J. Bogusławski, G. Sobon, **R. Zybała**, J. Sotor, Dissipative soliton generation in Er-doped fiber laser mode-locked by Sb₂Te₃ topological insulator, Optics Letter 45 (2015) 2786-2789*
polegał na prowadzeniu dyskusji naukowych i ostatecznej korekcie manuskryptu.



dr hab. inż. Jarosław Sotor