

## Резюмета на рецензираните публикации на английски и български език

на д-р Петър Йорданов, представени за участие в конкурс за заемане на академична длъжност „доцент“ по професионално направление 4.1. Физически науки (Електронни свойства на наноразмерни тънкослойни системи), за нуждите на научно направление "Структурна кристалография и материалознание" в Института по Минералогия и Кристалография „Академик Иван Костов“ към Българската Академия на Науките.

### 17. Generation of terahertz radiation via the transverse thermoelectric effect

Petar Yordanov, Tim Priessnitz, Min-Jae Kim, Georg Cristiani, Gennady Logvenov, Bernhard Keimer, Stefan Kaiser

*Adv. Mater.* **35**, 2305622 (2023).

Terahertz (THz) radiation is a powerful tool with widespread applications ranging from imaging, sensing, and broadband communications to spectroscopy and nonlinear control of materials. Future progress in THz technology depends on the development of efficient, structurally simple THz emitters that can be implemented in advanced miniaturized devices. Here, it is shown how the natural electronic anisotropy of layered conducting transition metal oxides enables the generation of intense terahertz radiation via the transverse thermoelectric effect. In thin films grown on off-cut substrates, femtosecond laser pulses generate ultrafast out-of-plane temperature gradients, which in turn launch in-plane thermoelectric currents, thus allowing efficient emission of the resulting THz field out of the film structure. This scheme is demonstrated in experiments on thin films of the layered metals  $\text{PdCoO}_2$  and  $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ , and model calculations that elucidate the influence of the material parameters on the intensity and spectral characteristics of the emitted THz field are presented. Due to its simplicity, the method opens up a promising avenue for the development of highly versatile THz sources and integrable emitter elements.

Излъчването в терахерцовата честотна област е мощен инструмент с множество приложения като образна диагностика, безконтактна дефектоскопия, бърза комуникация с предаване на големи масиви от данни, спектроскопия и изследване на нелинейни явления. Бъдещият прогрес на тези все още развиващи се методи и технологии зависи до голяма степен от разработката и въвеждането в експлоатация на ефективни, достатъчно мощни емитери на терахерцово лъчение, реализирани на базата на явления с ниска степен на сложност, и позволяващи миниатюризация и интегриране в електронните схеми на компактни устройства. С настоящото изследване се показва как естествената анизотропия в електронните свойства на някои слоести оксиди на преходните метали позволява генериране на

интензивно терахерцово лъчение посредством напречен термоелектричен ефект. Методът се осъществява чрез облъчване с фемтосекунден лазерен пулс на тънък наноразмерен филм от анизотропен метален оксид  $\text{PdCoO}_2$ , отложен върху вицинална повърхнина на кристална подложка позволяваща наклонено нарастване на филма под ъгъл спрямо нормалата към повърхността на образеца. Навлизайки в сечението (дебелината) на филма, лазерният пулс предизвиква ултрабърз температурен градиент, което води до появата на термоелектрично напрежение и ток в плоскостта на филма (напречен термоелектричен ефект). Полученият токов пулс, от своя страна, води до генерирането и излъчването на терахерцово електромагнитно лъчение от образеца. Методът е демонстриран в тънки филми от два различни материала -  $\text{PdCoO}_2$  и  $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ . Извършени са и моделни изчисления, които дават яснота за ролята на параметрите на изследваните материали върху интензитета и спектралните характеристики на генерираното терахерцово лъчение. Ниската степен на сложност на метода, позволява разработката на терахерцови емитери с разнообразна структура и мощност, както и тяхната интеграция в компактни устройства с различни приложения.

## **16. Tuning the thermoelectric properties of transition-metal oxide thin films and superlattices on the quantum scale** (Review paper)

Benjamin Geisler, Petar Yordanov, Markus Ernst Gruner, Bernhard Keimer, Rossitza Pentcheva

*Phys. Status Solidi B*, **2100270** (2021).

Combining advanced growth and characterization techniques with state-of-the art first-principles simulations in the frameworks of density functional theory and Boltzmann transport theory, recent advances in the field of transition metal oxide films and superlattices (SLs) as thermoelectric materials are discussed, with particular focus on a selection of quantum-scale approaches to tune their thermoelectric performance. Specifically,  $\text{PdCoO}_2$  films grown on regular and miscut substrates have enabled experimental confirmation of the large predicted out-of-plane Seebeck coefficient of this anisotropic material and also reveal the necessity of a Hubbard- $U$  parameter on the Co  $3d$  states. Furthermore, oxygen diffusion and incorporation from the  $\text{SrTiO}_3$  (001) substrate lead to a significant enhancement of the high-temperature Seebeck coefficient in  $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$  (001) SLs. Next, it is shown how  $n$ - and  $p$ -type materials can be achieved either by exploiting interface polarity in a  $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$  (001) SL or using epitaxial strain to shift orbital-dependent transport resonances across the Fermi level in  $(\text{LaNiO}_3)_3/(\text{LaAlO}_3)_1$  (001) SLs. Moreover, confinement- and strain-induced metal to-insulator transitions induce high Seebeck coefficients and power factors in short period

(LaNiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/(LaAlO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> (001) and (SrXO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> (001) SLs (X=V, Cr, Mn). Finally, a relation between the topologically nontrivial Chern insulating behavior and enhanced thermoelectric response in (EuO)<sub>1</sub>/(MgO)<sub>3</sub> (001) SLs is established. The article concludes with a discussion of challenges and future topics of research in oxide thermoelectrics.

Комбинирайки експериментални и теоретични методи за синтез, охарактеризиране, моделно описание и симулиране на фундаменталните механизми протичащи на квантово ниво, в настоящия труд са представени няколко обобщени подхода при дизайна на нови термоелектрични материали, и в частност, наноразмерни филми и свръхрешетки от оксиди на преходните метали.

PdCoO<sub>2</sub> е съединение с делафоситна слоева структура и представител на много рядък клас от анизотропни оксиди с изключително висока електрическа проводимост успоредна на изграждащите слоеве, сравнима с тази на най-добрите елементни проводници като Al и Au. За детайлното изучаване на термоелектричните свойства на PdCoO<sub>2</sub>, са приложени набор от стратегии включващи: 1. Теория на функционала на плътността (DFT) и транспортната теория на Болцман, които прогнозираха наличието на силно изразена амбиполарна пространствена анизотропия в коефициента на Зиибек, достигаща  $S_{ab}/S_c \approx 20/-200 \mu V/K$ . 2. Синтез на PdCoO<sub>2</sub> поликристална фаза с изключително висока чистота и получаването на наноразмерни епитаксиални филми на подложки с различна инклинация, които позволиха експерименталното определяне на коефициента на Зиибек в главните кристалографски направления. 3. Направеното сравнение с получените експериментални данни, показаха необходимостта от въвеждане на малка корекция в Кулоновото взаимодействие между електроните принадлежащи на Co 3d състояния, като бе въведен Хъбард параметър от  $U = 2 eV$ .

Представена е и стратегия за ефективно контролиране и увеличение на коефициента на Зиибек (съответно на ефективността на преобразуване) в тънки слоеве израстнати на подложки с йонна подвижност на кислорода при високи температури, като например SrTiO<sub>3</sub> и LaTiO<sub>3</sub>. Механизмът включва генериране на малък брой свободни *p*-носители като резултат от обратимо инкорпориране на атомен кислород в кристални дефекти – ваканции на подложката, които от своя страна са способни да генерират изключително висок коефициент на Зиибек ( $S \approx 1200 - 1600 \mu V/K$ ) повлияващ силно термоелектричните свойства на тънкия филм. Системата филм-подложка се описва с паралелен електричен модел, като се вземат предвид дебелините, коефициентите на Зиибек, и електрическата проводимост на индивидуалните материали. Разгледан е конкретен случай на свръхрешетки от LaNiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> (001) отложени върху SrTiO<sub>3</sub> подложки, характеризиращ се с драстична промяна на коефициента на Зиибек от  $S \approx -30 \mu V/K$  до  $S \approx +70 \mu V/K$  вследствие влиянието на подложката при температури  $T > 700 K$ .

В отделна теоретична разработка се разглежда възможността за синтез на тънкослойни системи с контролирана промяна в характера на носителите, съответно *n*- или *p*-тип, използвайки полярностите образуващи се на границите на

свръхрешетки от  $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$  (001), или чрез контрол на деформационната сила на подложките върху епитаксиално израстнати свръхрешетки  $(\text{LaNiO}_3)_3/(\text{LaAlO}_3)_1$  (001) и индуцираща промяна в електронните резонансни състояния около нивото на Ферми. Интересни са и възможностите за реализиране на преход от метално към изолиращо състояние, придружено с генериране на големи коефициенти на Зиибек и коефициенти на преобразуване като следствие от силно ограничаващите потенциали създадени в свръхрешетките с кратка периодичност, като например  $(\text{LaNiO}_3)_3/(\text{LaAlO}_3)_1$  (001) и  $(\text{SrXO}_3)_3/(\text{SrTiO}_3)_1$  (001) ( $X=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ).

От фундаментално и практическо значение, сериозен интерес представляват съединенията показващи топологични електронни състояния, като например нетривиални Черн изолатори, индикиращи сериозен потенциал за високоефективно термоелектрично преобразуване. Разгледана е конкретна свръхрешетка -  $(\text{EuO})_1/(\text{MgO})_3$  (001), като са изчислени и представени основните термоелектрични характеристики.

В заключение се разискват насоки за бъдещи теоретични и експериментални изследвания в областта на термоелектричните явления на базата на комплексните оксиди, включително възможността за синтез на материали с нетривиални топологични фононни състояния като фактор за контрол на термалната проводимост.

## **15. High-temperature electrical and thermal transport properties of polycrystalline $\text{PdCoO}_2$**

P. Yordanov, A. S. Gibbs, P. Kaya, S. Bette, W. Xie, X. Xiao, A. Weidenkaff, H. Takagi, and B. Keimer

*Phys. Rev. Materials* **5**, 015404 (2021).

The layered delafossite  $\text{PdCoO}_2$  has been predicted to be one of very few materials with a thermopower that is highly anisotropic and switches sign between different crystallographic directions. These properties are of interest for various applications, but have been difficult to verify because sufficiently large crystals have not been available. We report measurements of the high-temperature electrical resistivity, thermal conductivity, and thermopower of phase-pure  $\text{PdCoO}_2$  powder compacts prepared by a highly Pd-efficient synthesis route. While the electronic transport of the polycrystalline samples is dominated by that of the Pd planes, the thermopower exhibits a well-defined deviation from the in-plane character at temperatures above 600 K, which is indicative of opposing trends in the Seebeck coefficients within and perpendicular to the delafossite layers. The experimental data are consistently described by a combination of effective-

medium models based on the main axes transport quantities. The results support the predicted ambipolar thermopower anisotropy in PdCoO<sub>2</sub>.

PdCoO<sub>2</sub> е съединение със слоеста кристална структура от семейството на делафоситите, съставено от редуващи се високопроводящи метални (Pd) и изолиращи (Co-O) равнини. Резултатите от няколко теоретични и експериментални разработки индикират силно изразена амбиполярна пространствена анизотропия в термоелектричните свойства на PdCoO<sub>2</sub>. В частност - коефициентът на Зиибек в направление успоредно на слоевете (*ab* равнини) е малък по стойност и положителен по знак, докато в направление перпендикулярно на равнините (по оста *c*), коефициента на Зиибек е значително по-висок (около 10 пъти) и показва отрицателен знак. Подобна силно изразена анизотропия, съчетана с промяна на поляритета, е потенциално приложима в множество функционални устройства, но експерименталното и доказване остава трудно, тъй като достатъчно големи монокристали позволяващи прецизни измервания по главните кристалографски оси все още не са синтезирани. В настоящата работа са извършени високотемпературни измервания на електрическото съпротивление, термалната проводимост, и коефициента на Зиибек на поликристални образци от PdCoO<sub>2</sub>, синтезирани по метод позволяващ получаването на фаза с много висока чистота. Очаквано, резултатите отнасящи се до електрическите свойства са доминирани от високопроводимите *ab*-метални равнини в целия температурен диапазон, докато коефициента на Зиибек показва добре изразена аномалия с максимум при 600 K. Получените данни и направените моделни изчисления, подкрепят напълно досегашните теоретични и частични експериментални резултати за наличието на силно анизотропен и амбиполярен коефициент на Зиибек в PdCoO<sub>2</sub>.

#### **14. Atomic-scale Considerations on LaNiO<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> Heterostructures: Interface - thermoelectricity Relationship** (Conference Proceedings)

Pinar Kaya, Y Eren Suyolcu, Federico Baiutti, Petar Yordanov, Georg Christiani, Friederike Wrobel, Eva Benckiser, Bernhard Keimer, Hanns-Ulrich Habermeier, Giuliano Gregori, Gennady Logvenov, Peter van Aken, Joachim Maier

*Microscopy and Microanalysis* **26**, 2626 (2020).

It is well-known that the electrical transport along interfaces and boundaries can be modified by several orders of magnitudes, and various examples such as LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>-based interfaces, were extensively studied. Moreover, oxygen stoichiometry and exchange dynamics play an important role as well. Hence, the utilization of interface engineering and linking it with defect chemistry can be a powerful tool to tailor the electrical transport properties of oxides. In this study, by means of the atomic-layer-by-layer oxide molecular beam epitaxy technique, we designed oxide

heterostructures consisting of tetragonal  $K_2NiF_4$ -type  $La_2CuO_4$  (LCO) and perovskite type  $LaNiO_3$  (LNO) layers with different thicknesses to assess the heterostructure–thermoelectric property–relationship.

We observed the dependency of transport properties on the individual layer thickness, interface intermixing, and oxygen exchange dynamics in LCO layers that occurs at high temperatures. In particular, as the thickness of the individual layers was reduced, the  $\sigma(T)$  decreased and the sign of the  $S(T)$  changed, revealing the contribution of the individual layers, where the possible interfacial contributions cannot be ruled out. High-resolution scanning transmission electron microscopy (HR-STEM) investigations showed that a substitutional solid solution of  $La_2(CuNi)O_4$  was formed, when the thickness of the constituent layers was decreased. Moreover, in such LNO-LCO heterostructures with relatively thick LNO and LCO layers (8 u.c. and 6 u.c. thick) the thermoelectric properties are determined by the more conducting LNO layers and can be described by the parallel slab model.

Електрическият транспорт в областта на границите между различните материали може да претърпи драстични изменения, като например в случаите на интерфейсите  $LaAlO_3/SrTiO_3$  и  $La_2CuO_4$ , за които е известно, че точната стехиометрия на кислорода и неговата динамика са от решаващо значение. Следователно, прецизната селекция на материали образуващи граничните повърхности, и изучаването им от гледна точка на химията на дефектообразуване, представляват мощен инструмент при проектирането на комплексни структури с участието на оксиди на преходните метали. С помощта на метода на молекулярна епитаксия, са синтезирани хетероструктури състоящи се от слоеве от тетрагонален  $K_2NiF_4$ -тип  $La_2CuO_4$  и метален перовскит  $LaNiO_3$  с варираща дебелина, с цел установяване на взаимовръзката между архитектурата на структурите и техните термоелектрични свойства. Установени са зависимостите на транспортните свойства като функция от дебелините на индивидуалните слоеве, смесването на двата материала в околността на интерфейсите, и динамиката на обмен на кислорода в  $La_2CuO_4$  при високи температури. В частност, при намаляване на дебелините на изграждащите слоеве, се наблюдава намаление на проводимостта  $\sigma(T)$  съпроводено със смяна на знака на коефициента на Зиибек  $S(T)$ , което разкрива приноса на индивидуалните слоеве в хетероструктурата и/или е свързано с ефект с участието на интерфейсите. Резултатите от извършената сканираща трансмисионна електронна микроскопия показват значително образуване на твърд разтвор от  $La_2(CuNi)O_4$  при образците с малки дебелини на слоевете. В случая когато слоевете не съществено редуцирани, напр. при  $LaNiO_3 - La_2CuO_4$  с дебелини от съответно 8 и 6 елементарни клетки, термоелектричните свойства се определят от материала с по-висока електрическа проводимост -  $LaNiO_3$ , и хетероструктурата в нейната цялост може да се опише с модел на паралелно свързване.

### 13. Large thermopower anisotropy in PdCoO<sub>2</sub> thin films (Editors' Suggestion)

P. Yordanov, W. Sigle, P. Kaya, M. E. Gruner, R. Pentcheva, B. Keimer, and H.-U. Habermeier

*Phys. Rev. Materials* **3**, 085403 (2019).

Motivated by recent theoretical studies predicting a large thermopower anisotropy in the layered delafossite PdCoO<sub>2</sub>, we have used pulsed laser deposition to synthesize thin films on (0001)-oriented and offcut Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates. By combining transport measurements on films with different offcut angles, tensor rotation relations, and an iterative fit procedure for the transport parameters, we have determined the resistivity and the thermopower along the main crystallographic axes in the temperature range 300–815 K. The data reveal a small positive Seebeck coefficient along the delafossite planes and a large negative Seebeck coefficient perpendicular to the planes, in excellent agreement with density functional calculations in the presence of moderate Coulomb correlations. The methodology introduced here is generally applicable for measurements of the thermoelectric properties of materials with highly anisotropic electronic structures.

Мотивирано от теоретични разработки показващи силно изразена пространствена анизотропия в термоелектричните свойства на PdCoO<sub>2</sub> – съединение със слоеста делафоситна структура, в настоящето изследване са синтезирани тънки филми от PdCoO<sub>2</sub> върху с-ориентирани, както и върху неправилно ориентирани вицинални сапфирени Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подложки позволяващи определяне на коефициента на Зиибек по главните кристалографски направления. Чрез комбинация от измервания на тънки филми, нарастнати на подложки с различна инклинация, т.е. задаващи различен ъгъл на нарастване спрямо нормалата към равнината на образеца, бяха определени електрическото съпротивление и коефициента на Зиибек за PdCoO<sub>2</sub> съответно за (ab) равнините – директно, и по оста (c) – индиректно, в температурния интервал 300–815 K. Данните показват изключително добро съгласуване между експерименталните и теоретичните резултати получени за PdCoO<sub>2</sub>. Най-добро сравнение е получено в режим на сравнително слабо електрон-електрон взаимодействие (@800K:  $S_{ab}/S_c \approx 20/-200 \mu V/K$ ). Разработената в настоящето изследване процедура за определяне на коефициента на Зиибек по главните кристалографски оси от тънки епитаксиални филми може да бъде прилагана за други подобни материали, при които достатъчно големи монокристали не могат да бъдат синтезирани, и съответно прецизни измервания на коефициента на Зиибек не са възможни.

### 12. High-Temperature Thermoelectricity in LaNiO<sub>3</sub> – La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> Heterostructures

Pinar Kaya, Giuliano Gregori, Federico Baiutti, Petar Yordanov, Y. Eren Suyolcu, Georg Cristiani, Friederike Wrobel, Eva Benckiser, Bernhard Keimer, Peter A. van Aken, Hanns-Ulrich Habermeier, Gennady Logvenov, Joachim Maier

*ACS Applied Materials & Interfaces*, acsami.8b02153 (2018).

Transition metal oxides exhibit a high potential for application in the field of electronic devices, energy storage, and energy conversion. The ability of building these types of materials by atomic layer-by-layer techniques provides a possibility to design novel systems with favored functionalities. In this study, by means of the atomic layer-by-layer oxide molecular beam epitaxy technique, we designed oxide heterostructures consisting of tetragonal  $K_2NiF_4$ -type insulating  $La_2CuO_4$  (LCO) and perovskite-type conductive metallic  $LaNiO_3$  (LNO) layers with different thicknesses to assess the heterostructure-thermoelectric property relationship at high temperatures. We observed that the transport properties depend on the constituent layer thickness, interface intermixing, and oxygen-exchange dynamics in the LCO layers, which occurs at high temperatures. As the thickness of the individual layers was reduced, the electrical conductivity decreased and the sign of the Seebeck coefficient changed, revealing the contribution of the individual layers where possible interfacial contributions cannot be ruled out. High-resolution scanning transmission electron microscopy investigations showed that a substitutional solid solution of  $La_2(CuNi)O_4$  was formed when the thickness of the constituent layers was decreased.

Комплексните оксиди на преходните метали притежават потенциал за приложения в различни електронни устройства и системи за преобразуване и съхранение на енергия. Съвременните методи за синтез на тънки филми с дебелини от порядъка на една елементарна структурна клетка до едноатомен слой откриват възможности за дизайн на нови материали със свойства и характеристики отговарящи на предварително зададени изисквания. В настоящето изследване, чрез атомно послойно епитаксиално отлагане, са синтезирани хетероструктури от тетрагонал  $K_2NiF_4$ -тип изолиращ  $La_2CuO_4$  и метален перовскит  $LaNiO_3$  с варираща дебелина на слоевете. Целта на изследването е да се установят зависимостите свързващи архитектурата на образеца с неговите термоелектрични свойства в условия на високи температури. Направените измервания показват, че главните фактори определящи транспортните свойства на системата са дебелината на изграждащите слоеве, дифузията на елементи и точния химически състав на границата между двата материала, като от особено значение във високотемпературния диапазон е динамиката на кислорода. При редуциране на дебелините на слоевете, се наблюдава намаление на електрическата проводимост съпроводено със смяна на знака на коефициента на Зиибек, което разкрива приноса на индивидуалните материали изграждащи хетероструктурата и вероятно граничен (интерфейс) ефект. Резултатите от проведеното сканиращо електронно микроскопско изследване показват образуването на твърд разтвор от  $La_2(CuNi)O_4$  при образци с малки дебелини на изграждащите слоеве.

## 11. Phosphide–Tetrahedrite $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$ : Thermoelectric Performance of a Long-Forgotten Silver-Cluster Compound

Jürgen Nuss, Ulrich Wedig, Wenjie Xie, Petar Yordanov, Jan Bruin, Ralph Hübner, Anke Weidenkaff, and Hidenori Takagi

*Chem. Mater.* **29**, 6956–6965, (2017).

The air-stable phosphide,  $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$ , was synthesized from its elements in gram amounts. As its structure is closely related to high-performance thermoelectric tetrahedrites ( $\text{Ag}_6\text{□Ge}_4\text{Ge}_6\text{P}_{12} \equiv \text{Cu}_6\text{SSb}_4\text{Cu}_6\text{S}_{12}$ ), we studied temperature dependent single-crystal X-ray diffraction experiments, quantum chemical calculations, and thermoelectric transport properties of spark plasma sintered and pristine, single crystalline samples, in order to give a comprehensive picture of its thermoelectric performance and its origin. The semiconducting character of this material is reflected in band structure calculations. Measurements of the thermal diffusivity exhibit a very low thermal conductivity,  $\kappa < 1 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , which is close to a phonon glass-like behavior, and has its origin in a strong local bonding asymmetry, induced by strong bonding of the phosphorus–germanium ( $\text{Ge}^{4+}$ ) covalent framework and weak bonding of lone-pair electrons ( $\text{Ge}^{2+}$ ). This chemical bond hierarchy creates a pronounced anisotropic behavior of the silver atoms leading to low-frequency vibrations and thermal damping. Combining this with a moderate electrical resistivity ( $\rho \sim 15 \text{ m}\Omega\text{cm}$ ) and a high Seebeck coefficient ( $S \sim 380 \mu\text{VK}^{-1}$ ) results in a remarkably high figure of merit ( $zT$ ) of about 0.6 at 700 K. These results demonstrate that  $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$  is one of the best thermoelectric phosphides and a promising new platform for the future development of thermoelectrics.

Съединението  $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$  представлява фосфид, стабилен при излагане на въздух, и в настоящето изследване е синтезирано успешно от съставните му елементи в макроскопични количества. Тъй като неговата структура е подобна на високоефективните тетрахедридни термоелектрици ( $\text{Ag}_6\text{□Ge}_4\text{Ge}_6\text{P}_{12} \equiv \text{Cu}_6\text{SSb}_4\text{Cu}_6\text{S}_{12}$ ), изследването се фокусира върху детайлното изясняване на неговите термоелектрични свойства. Проведени са рентгеноструктурен дифракционен анализ, вкл. температурна зависимост, квантово-химични теоретични изчисления, и пълно термоелектрично охарактеризиране - електрическо съпротивление, коефициент на Зиибек, и термална проводимост. Използвани са необработени монокристални образци, както и компактни таблетки приготвени чрез електрична плазмена дензификация. Проведените теоретични и експериментални изследвания показват, че съединението е полупроводник, и притежава много ниска термална проводимост  $\kappa < 1 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  – стойност съизмерима със съединения показващи фононна аморфизация. В конкретния

случай, състоянието с ниска термална проводимост се дължи на локална асиметрия на свързване възникваща между силно свързаните P - ( $\text{Ge}^{4+}$ ) в ковалентна мрежа и слабо свързване на некомпресирани електронни двойки принадлежащи на ( $\text{Ge}^{2+}$ ). Тази йерархия при силата на връзките поражда силно изразена анизотропия в поведението на Ag атоми, и съответно, ниска честота на трептене възпрепятстваща ефективното разпространение на топлинна енергия. Съчетанието от тези свойства, и отчитайки сравнително ниското електрическо съпротивление ( $\rho \sim 15 \text{ m}\Omega\text{cm}$ ), с коефициент на Зиибек ( $S \sim 380 \mu\text{VK}^{-1}$ ), отрежда съединението  $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$  като потенциално високо ефективен термоелектричен материал и платформа за бъдещи разработки. Индикаторът за преобразуваща ефективност ( $zT$ ), за  $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$ , достига стойност от около 0.6 при температура от 700 K.

## 10. Perovskite substrates boost the thermopower of cobaltate thin films at high temperatures

P. Yordanov, P. Wochner, S. Ibrahimkuty, C. Dietl, F. Wrobel, R. Felici, G. Gregori, J. Maier, B. Keimer, and H.-U. Habermeier

*Appl. Phys. Lett.* **110**, 253101 (2017).

Transition metal oxides are promising candidates for thermoelectric applications, because they are stable at high temperature and because strong electronic correlations can generate large Seebeck coefficients, but their thermoelectric power factors are limited by the low electrical conductivity. We report transport measurements on  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  films on various perovskite substrates and show that reversible incorporation of oxygen into  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{LaAlO}_3$  substrates activates a parallel conduction channel for  $p$ -type carriers, greatly enhancing the thermoelectric performance of the film-substrate system at temperatures above  $450^\circ\text{C}$ . Thin-film structures that take advantage of both electronic correlations and the high oxygen mobility of transition metal oxides thus open up new perspectives for thermopower generation at high temperature.

Комплексните оксиди на преходните метали са клас съединения с висок потенциал при разработката на ефективни термоелектрични преобразуватели, тъй като притежават висока термична устойчивост и силните електрон-електрон взаимодействия са предпоставка за големи стойности на коефициента на Зиибек. От друга страна, основен недостатък при голяма част от комплексните оксиди предствлява сравнително високото електрическо съпротивление, което лимитира генерирането на големи мощности и съответно недостатъчна преобразуващата ефективност. В настоящата работа се изследват епитаксиални тънки филми от съединението  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  нарастнати на различни кристални подложки. Направените електрични и термоелектрични измервания показват аномално

висок коефициент на Зиибек, съпроводен с включването на допълнителен проводящ механизъм в подложките  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{LaAlO}_3$  при температури надвишаващи  $T \approx 450^\circ\text{C}$ . Установено е, че този допълнителен механизъм се дължи на обратим процес на инкорпориране на кислородни атоми в кристалните дефекти на  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{LaAlO}_3$ , водещ до освобождаване на малък брой подвижни  $p$ -носители способни да генерират изключително висок коефициент на Зиибек. Резултатният мощностен фактор на системата филм-подложка чувствително надвишава тези на отделните и компоненти и може да доведе до създаването на термоелектричен преобразувател с висока ефективност.

### **9. An alternative composite approach to tailor the thermoelectric performance in SiAlON and SiC**

Pinar Kaya, Giuliano Gregori, Petar Yordanov, Erhan Ayas, Hanns-Ulrich Habermeier, Joachim Maier, Servet Turan

*Journal of the European Ceramic Society* **37** 3367–3373 (2017).

The thermoelectric properties of SiAlON and SiC based composites prepared by adding TiCN (5 and 10 vol.%) as a particulate or as a segregated three-dimensional network were investigated. Although the volume fraction of the TiCN phase was the same in both kinds of SiAlON-based composites, the one containing the segregated three-dimensional network exhibited larger power factor and higher figure of merit than the particle-reinforced composite. Such an enhancement was not observed in SiC. This outcome highlights the importance of the microstructure design and indicates that the segregated network approach may be an effective method to tailor the thermoelectric properties of composite systems.

Изследвани са термоелектричните свойства на композитните системи SiAlON и SiC с добавени съответно 5 и 10 обемни % TiCN. Композитите са разделени в две групи, като в първата добавеното съединение TiCN е разпределено равномерно в образците, докато в другия случай TiCN образува триизмерна мрежа обграждаща базовата фаза. В случая на SiAlON:TiCN, композитите образувачи триизмерна мрежа показват значително по-висок фактор на термоелектрично преобразуване в сравнение с тези с равномерно разпределен TiCN. Такъв ефект не се наблюдава в при SiC:TiCN композитите. Резултатът показва значението на микроструктурния дизайн за синтеза на термоелектрични материали и сложни композити с подобрени характеристики.

## 8. Far-infrared and dc magnetotransport of CaMnO<sub>3</sub>-CaRuO<sub>3</sub> superlattices

P. Yordanov, A. V. Boris, J. W. Freeland, J. J. Kavich, J. Chakhalian, H. N. Lee, and B. Keimer

*Phys. Rev. B* **84**, 045108 (2011).

We report temperature- and magnetic-field-dependent measurements of the *dc* resistivity and the far-infrared reflectivity (FIR) (photon energies  $h\omega = 50\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ) of superlattices comprising ten consecutive unit cells of the antiferromagnetic insulator CaMnO<sub>3</sub>, and four to ten unit cells of the correlated paramagnetic metal CaRuO<sub>3</sub>. Below the Neel temperature of CaMnO<sub>3</sub>, the *dc* resistivity exhibits a logarithmic divergence upon cooling, which is associated with a large negative, isotropic magnetoresistance. The ( $\omega \rightarrow 0$ ) extrapolation of the resistivity extracted from the FIR reflectivity, on the other hand, shows a much weaker temperature and field dependence. We attribute this behavior to scattering of itinerant charge carriers in CaRuO<sub>3</sub> from sparse, spatially isolated magnetic defects at the CaMnO<sub>3</sub>-CaRuO<sub>3</sub> interfaces. This field-tunable “transport bottleneck” effect may prove useful for functional metal-oxide devices.

В настоящата работа са изследвани електрическото съпротивление и отражението в инфрачервената спектрална област ( $h\omega = 50\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ), в присъствие на магнитно поле, на свръхрешетки състоящи се от 10 елементарни клетки от антиферромагнитния изолатор CaMnO<sub>3</sub> и от 4 до 10 елементарни клетки от парамагнитния метал CaRuO<sub>3</sub>. При температури под точката на антиферромагнитния преход на CaMnO<sub>3</sub> ( $T_{Neel} = 125\text{ K}$ ), се наблюдава логаритмично нарастване на електрическото съпротивление съпроводено с появата на силен негативен изотропен магниторезистивен ефект. Данните са сравнени със съпротивлението получено от инфрачервените спектри при екстраполацията ( $\omega \rightarrow 0$ ), показващо много по-слаби зависимости като функция на температурата и силата на магнитното поле. Големите разлики между данните от измерването с постоянен ток, и тези получени от инфрачервените спектри, могат да се обяснят с взаимодействието на свободни носители от металния CaRuO<sub>3</sub> с дефектни магнитни центрове разположени на границата между двата материала CaMnO<sub>3</sub>-CaRuO<sub>3</sub>. Тъй като наблюдавания магниторезистивен ефект зависи силно от броя на елементарните клетки от металния CaRuO<sub>3</sub> използвани в свръхрешетката (по-малкият им брой предизвиква по-силен магниторезистивен ефект), както и от силата на приложеното външно магнитно поле, тези зависимости биха могли да послужат при разработката на различни функционални устройства.

## 7. Charge transport and magnetization profile at the interface between the correlated metal CaRuO<sub>3</sub> and the antiferromagnetic insulator CaMnO<sub>3</sub>

J. W. Freeland, J. Chakhalian, A. V. Boris, J.-M. Tonnerre, J. J. Kavich, P. Yordanov, S. Grenier, P. Zschack, E. Karapetrova, P. Popovich, H. N. Lee, and B. Keimer

*Phys.Rev. B* **81**, 094414 (2010).

A combination of spectroscopic probes was used to develop a detailed experimental description of the transport and magnetic properties of superlattices composed of the paramagnetic metal CaRuO<sub>3</sub> and the antiferromagnetic insulator CaMnO<sub>3</sub>. The charge-carrier density and Ru valence state in the superlattices are not significantly different from those of bulk CaRuO<sub>3</sub>. The small charge transfer across the interface implied by these observations confirms predictions derived from density-functional calculations. However, a ferromagnetic polarization due to canted Mn spins penetrates 3–4 unit cells into CaMnO<sub>3</sub>, far exceeding the corresponding predictions. The discrepancy may indicate the formation of magnetic polarons at the interface.

Комбинация от спектроскопски методи е приложена към свръхрешетки състоящи се от парамагнитния метал CaRuO<sub>3</sub> и антиферомагнитния изолатор CaMnO<sub>3</sub>, с цел детайлно описание на техните транспортни и магнитни свойства. Проведените изследвания показват следните резултати: 1. Плътността на свободните електронни носители и валентното състояние на Ru в CaRuO<sub>3</sub> слоеве на свръхрешетката не се различава съществено от тези характерни за обемни образци. 2. Наблюдава се преразпределение на електрони от CaRuO<sub>3</sub> към CaMnO<sub>3</sub>, с което се потвърждават резултатите от теоретични изчисления за тази комбинация от материали, извършени на базата на теорията на функционала на плътността (DFT). Установената дълбочина на проникване на електроните в CaMnO<sub>3</sub> е от порядъка на 3-4 елементарни клетки, което е значително по-голямо от очакваното, и индикира образуването на магнитни полярони на границата между двата материала.

## **6. Ferromagnetism and lattice distortions in the perovskite YTiO<sub>3</sub>**

W. Knafo, C. Meingast, A.V. Boris, P. Popovich, N.N. Kovaleva, P. Yordanov, A. Maljuk, R.K. Kremer, H. v. Löhneysen and B. Keimer

*Phys.Rev. B* **79**, 054431 (2009).

The thermodynamic properties of the ferromagnetic perovskite YTiO<sub>3</sub> are investigated by thermal expansion, magnetostriction, specific-heat, and magnetization measurements. The low-temperature spin-wave contribution to the specific heat, as well as an Arrott plot of the magnetization in the vicinity of the Curie temperature  $T_C = 27K$ , is consistent with a three-dimensional Heisenberg model of ferromagnetism. However, a magnetic

contribution to the thermal expansion persists well above  $T_C$ , which contrasts with typical three-dimensional Heisenberg ferromagnets, as shown by a comparison with the corresponding model system EuS. The pressure dependences of  $T_C$  and of the spontaneous moment  $M_S$  are extracted using thermodynamic relationships. They indicate that ferromagnetism is strengthened by uniaxial pressures  $p \parallel a$  and is weakened by uniaxial pressures  $p \parallel b, c$  and hydrostatic pressure. Our results show that the distortion along the  $a$  and  $b$  axes is further increased by the magnetic transition, confirming that ferromagnetism is favored by a large GdFeO<sub>3</sub>-type distortion. The  $c$ -axis results, however, do not fit into this simple picture, which may be explained by an additional magnetoelastic effect, possibly related to a Jahn-Teller distortion.

Изследвани са термодинамичните свойства на ферромагнитния перовскит YTiO<sub>3</sub> посредством измервания на термално разширение, магнитострикция, специфичен топлинен капацитет, и магнетизация. Приносът на спиновите вълни към специфичния топлинен капацитет в нискотемпературния диапазон, както и на магнетизацията в околността на температурата на Кюри  $T_C = 27K$ , съответстват на триизмерен Хайзенбергов модел за ферромагнетизма. От друга страна, магнитната компонента в термалното разширение се запазва при температури много по-високи от  $T_C$ , което противоречи на типичния триизмерен модел. Резултатите са сравнени с моделната система EuS. Зависимостта на  $T_C$  и магнитния момент  $M_S$  от налягането показват, че ферромагнитното състояние се стабилизира чрез прилагане на аксиално налягане по направлението  $p \parallel a$ , и отслабва чрез прилагане по направленията  $p \parallel b, c$ , както и при хидростатично налягане. Резултатите кореспондират с механизъм при който структурните деформации по осите  $a$  и  $b$  нарастват с прехода във ферромагнитно състояние, и съответно, силно изразената GdFeO<sub>3</sub>-тип деформация го стабилизира. Резултатите получени по направление  $c$ , не се вписват напълно в този модел, като несъответствието може да се дължи на принос на допълнителна деформация от типа Ян-Телер.

## 5. Dipole-active optical phonons in YTiO<sub>3</sub>: Ellipsometry study and lattice-dynamics calculations

N. N. Kovaleva, A. V. Boris, L. Capogna, J. L. Gavartin, P. Popovich, P. Yordanov, A. Maljuk, A. M. Stoneham, and B. Keimer

*Phys.Rev. B* **79**, 045114 (2009).

The anisotropic complex dielectric response was accurately extracted from spectroscopic ellipsometry measurements at phonon frequencies for the three principal crystallographic directions of an orthorhombic ( $P_{\text{bnm}}$ ) YTiO<sub>3</sub> single crystal. We identify all 25 infrared-active phonon modes allowed by symmetry  $7B_{1u}$ ,  $9B_{2u}$ , and  $9B_{3u}$  polarized along the  $c$ ,  $b$ , and  $a$  axes, respectively. From a classical dispersion analysis of the

complex dielectric functions  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  and their inverses  $-1/\tilde{\epsilon}(\omega)$ , we define the resonant frequencies, widths, and oscillator strengths of the transverse-optical (TO) and longitudinal-optical phonon modes. We calculate eigenfrequencies and eigenvectors of  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ , and  $B_{3u}$  normal modes and suggest assignments of the TO phonon modes observed in our ellipsometry spectra by comparing their frequencies and oscillator strengths with those resulting from the present lattice-dynamics study. Based on these assignments, we estimate dynamical effective charges of the atoms in the  $\text{YTiO}_3$  lattice. We find that in general, the dynamical effective charges in  $\text{YTiO}_3$  lattice are typical for a family of perovskite oxides. By contrast to a ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$ , the dynamical effective charge of oxygen related to a displacement along the  $c$  axis does not show the anomalously large value. At the same time, the dynamical effective charges of Y and  $ab$  plane oxygen exhibit anisotropy, indicating a strong hybridization along the  $a$  axis.

Използвайки метода на спектроскопична елипсометрия, е установена комплексната диелектрична функция на орторомбичния ( $P_{\text{bnm}}$ )  $\text{YTiO}_3$  в диапазона на фононните честоти по всичките три главни кристалографски направления. Идентифицирани са всички 25 инфрачервено-активни (симетрично позволени  $7B_{1u}$ ,  $9B_{2u}$ , и  $9B_{3u}$ ) фононни мода, с поляризация съответно по осите  $c$ ,  $b$ , и  $a$ . Изхождайки от класическия дисперсен анализ за функциите  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  и  $-1/\tilde{\epsilon}(\omega)$ , са определени съответно резонансните честоти, ширините, и силата на осцилаторите на напречните (TO) и надлъжните (LO) оптични фонони. Изчислени са собствените честоти и вектори на  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ , и  $B_{3u}$  нормални мода, и е направено съотнасяне на TO модовете към съответните трептения в кристалната решетка. Определени са и динамичните ефективни заряди в решетката на  $\text{YTiO}_3$ , показващи типични стойности за семейството на перовскитните оксиди. В сравнение с фероелектричния материал  $\text{BaTiO}_3$ , динамичният ефективен заряд на кислорода свързан с отместването му по оста  $c$ , не показва аномално голяма стойност. В същото време, динамичният ефективен заряд на Y, и този на кислорода в равнината  $ab$ , показват анизотропия, която индикира силна хибридизация в направление  $a$ .

#### 4. Evidence for Two Separate Energy Gaps in Underdoped High Temperature Cuprate Superconductors from Broadband Infrared Ellipsometry

Li Yu, D. Munzar, A.V. Boris, P. Yordanov, J. Chaloupka, Th. Wolf, C.T. Lin, B. Keimer and C. Bernhard

*Phys.Rev.Lett.* **100**, 177004 (2008).

We present broadband infrared ellipsometry measurements of the  $c$ -axis conductivity of underdoped  $\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{R}=\text{Y}$ ,  $\text{Nd}$ , and  $\text{La}$ ) single crystals. Our data show that separate energy scales are underlying the redistributions of spectral weight due to the normal

state pseudogap and the superconducting gap. Furthermore, they provide evidence that these gaps do not share the same electronic states and do not merge on the overdoped side. Accordingly, our data are suggestive of a two-gap scenario with a pseudogap that is likely extrinsic with respect to superconductivity.

Представени са детайлни елипсометрични измервания на оптичната проводимост в инфрачервения диапазон на монокристали от високотемпературните свръхпроводници  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $R=\text{Y, Nd, and La}$ ) по кристалографско направление  $c$ . Получените данни ясно показват, че два различни механизма са отговорни за преразпределението на спектралния сигнал при псевдо-енергетичната бариера съществуваща в нормално състояние, и същинската енергетичната бариера възникваща при прехода от нормално към свръхпроводящо състояние. В допълнение се доказва, че възникването на псевдо-енергетичната бариера и на същинската свръхпроводяща енергетичната бариера се осъществява от електрони от коренно различни по енергия състояния. По този начин, резултатите от изследването отхвърлят хипотезите, че възникването на псевдо-енергетичната бариера е свързана с прехода към свръхпроводящото състояние.

### 3. Optical response of ferromagnetic $\text{YTiO}_3$ studied by spectral ellipsometry

N. N. Kovaleva, A. V. Boris, P. Yordanov, A. Maljuk, E. Brücher, J. Stremper, M. Konuma, I. Zegkinoglou, C. Bernhard, A. M. Stoneham and B. Keimer

*Phys.Rev. B* **76**, 155125 (2007).

We have studied the temperature dependence of spectroscopic ellipsometry spectra of an electrically insulating, nearly stoichiometric  $\text{YTiO}_3$  single crystal with ferromagnetic Curie temperature  $T_C = 30 \text{ K}$ . The optical response exhibits a weak but noticeable anisotropy. Using a classical dispersion analysis, we identify three low-energy optical bands at 2.0, 2.9, and 3.7 eV. Although the optical conductivity spectra are only weakly temperature dependent below 300 K, we are able to distinguish high- and low-temperature regimes with a distinct crossover point around 100 K. The low-temperature regime in the optical response coincides with the temperature range in which significant deviations from a Curie-Weiss mean-field behavior are observed in the magnetization. Using an analysis based on a simple superexchange model, the spectral weight rearrangement can be attributed to intersite  $d_i^1 d_j^1 \rightarrow d_i^2 d_j^0$  optical transitions. In particular, Kramers-Kronig consistent changes in optical spectra around 2.9 eV can be associated with the high-spin-state  ${}^3T_1$  optical transition. This indicates that other mechanisms, such as weakly dipole-allowed  $p$ - $d$  transitions and/or exciton-polaron excitations, can contribute significantly to the optical band at 2 eV. The recorded optical spectral weight gain of the 2.9 eV optical band is significantly suppressed and

anisotropic, which we associate with complex spin-orbit lattice phenomena near the ferromagnetic ordering temperature in  $\text{YTiO}_3$ .

Проведено е елипсометрично спектроскопско изследване на монокристален образец от  $\text{YTiO}_3$  - изолиращ ферромагнитен материал с температура на Кюри  $T_C = 30 \text{ K}$ . Оптичният отговор показва слаба, но добре дефинирана анизотропия. Чрез извършеният дисперсионен анализ са идентифицирани три нискоенергийни оптични зони разположени при 2.0, 2.9, и 3.7 eV. Въпреки, че спектрите на оптичната проводимост са слабо температурно зависими, ясно се различават високо- и нискотемпературен режими с температура на промяна около 100 K. Нискотемпературният режим на оптичния отговор съвпада с температурния диапазон в който се наблюдават значителни отклонения от закона на Кюри-Вайс в данните за магнетизацията. Извършеният анализ, основаващ се на модел на супер-обмен, показва, че преразпределението на спектралния сигнал се дължи на оптични преходи между  $d_i^1 d_j^1 \rightarrow d_i^2 d_j^0$  състояния. В частност, промените в спектрите около 2.9 eV могат да бъдат асоциирани с преход във високо спиново състояние  $^3T_1$ . Резултатът е индикация за други механизми, като например слабоинтензивни *p-d* преходи и/или образуване на екситонно-поляронни състояния доминиращи оптичната зона разположена при 2 eV. Наблюдаваното нарастване на спектрален сигнал в оптичните спектри при 2.9 eV е анизотропно и отслабва значително, което може да бъде свързано със сложни взаимодействия между спинови и орбитални моменти с трептенията на кристалната решетка около температурата на прехода към ферромагнитно състояние в  $\text{YTiO}_3$ .

## 2. Ion beam synthesis of $\text{Mg}_2\text{Si}$

E. Goranova, B. Amov, M. Baleva, E. Trifonova, P. Yordanov

*J. Materials Science* **39**, 1857–1859 (2004).

The semiconducting metal silicides and  $\text{Mg}_2\text{Si}$  in particular have been extensively studied in the last few years because of the following reasons: the materials have the potential to be successfully integrated in the optoelectronic silicon technology, the materials are nontoxic and the constituting elements are found in a large amount in nature, and lastly the formation of nanocrystals in a particular matrix offers the possibility of semiconducting structures with new properties. The compound  $\text{Mg}_2\text{Si}$  has, similar to Si, a cubic structure with a larger lattice parameter. The lattice mismatch for the  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (111) face on the Si (111) face is 1.9%. Due to the comparatively small lattice mismatch high quality epitaxial growth of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  onto monocrystalline silicon appears to be possible. However thin film formation is difficult because of the low condensation and high vapor pressure of Mg and that is why thin film preparation and studies are scarce. The very low condensation coefficient of magnesium as well as the limited  $\text{Mg}_2\text{Si}$  films thickness due

to the barrier behavior of  $Mg_2Si$  can be overcome using the ion-beam synthesis (IBS) method, reported in this paper. The samples were prepared by IBS, followed by rapid thermal annealing (RTA). Experimental transmission IR spectra indicate unambiguously the presence of the  $Mg_2Si$  phase in all samples.

Полупроводниците от типа на металните силициди (теснозонни полупроводници), като  $Mg_2Si$ , са обект на множество изследвания поради няколко причини: 1. Съединенията имат потенциал за интегриране в оптоелектронни устройства на базата на Si. 2. Металните силициди не са токсични, и са изградени от елементи срещащи се в големи количества. 3. Формирането на нанокристални образци позволява синтеза на полупроводникови структури с нови свойства. Съединението  $Mg_2Si$  притежава подобна на Si кубична структура, със сравнително малко несъответствие в параметрите на кристалната решетка  $Mg_2Si(111)/Si(111)$  от около 1.9%. Поради сходството в параметрите на решетката, принципно е възможно и епитаксиално нарастване на  $Mg_2Si$  филми с високо качество върху монокристални Si подложки. В конкретният случай на  $Mg_2Si$ , нарастването на тънки филми от газова фаза е трудно поради характерните за Mg слаба кондензация и високо парно налягане. В настоящето изследване е представен успешен синтез на тънки филми от  $Mg_2Si$  върху Si подложки чрез метода на йонна имплантация с последващо бързо термично отгряване, което преодолява технологичните трудности свързани с Mg при използване на конвенционални методи. Проведеното спектроскопично изследване в режим на пропускане в инфрачервената област доказва наличието на  $Mg_2Si$  във всички образци.

### **1. Influence of grain size on the optical conductivity of $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> layers**

M. Baleva, E. Goranova, V. Darakchieva, S. Kossionides, M. Kokkosis, P. Jordanov

*Vacuum* **69**, 425–429 (2003).

Monophase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> layers, fabricated using ion beam synthesis with high implantation doses followed by rapid thermal annealing are studied. The structure of the films was analyzed by Rutherford backscattering, X-ray diffraction and atomic force microscopy. The average grain sizes of the layers, formed under different annealing regimes were determined. The room temperature reflectance and transmittance spectra were measured in the range from 0.2 to 1.3 eV. The spectra were analyzed in terms of a multilayered structure. The dispersion of the optical constants was calculated using a generalized matrix method, accounting for the surface and interface roughness. From the optical constants dispersions, the effective optical conductivity and that in the grains were estimated. The grain sizes were found to influence the optical conductivity.

Изследвани са филми от монофазен  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> синтезирани посредством йонна имплантация с високи дози и последващо бързо термично отгряване. Структурата на получените образци е анализирана с Ръдерфордово разсейване, рентгенова дифракция и атомно-силова микроскопия. Установен е средният размер на кристалитите изграждащи слоевете като функция от условията на отгряване. Измерени са спектрите в режим на отражение и пропускане в диапазона 0.2 - 1.3 eV, като дисперсията на оптичните константи е получена по метода на обобщените матрици за многослойни системи, отчитайки по този начин характерните за повърхността и интерфейсите грапини при системите филм-подложка. От дисперсията на оптичните константи е получена оценка за ефективната оптична проводимост и оптичната проводимост за кристалитите. Установена е и взаимовръзката между оптичната проводимост и размера на кристалитите.