

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМЕНИ А. В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ЯКОВЛЕВА Галина Евгеньевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕЩЕНИЙ В КАТИОННОЙ  
И АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКАХ  
НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ДИСЕЛЕНИДА ВОЛЬФРАМА**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д.ф.-м.н., профессор  
Романенко Анатолий Иванович

Новосибирск – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Основные параметры термоэлектрического материала .....	13
1.1.1. Электропроводность .....	13
1.1.2. Коэффициент Зеебека .....	15
1.1.3. Теплопроводность .....	17
1.1.4. Оптимальная зонная структура полупроводника .....	20
1.2. Дихалькогениды переходных металлов, как перспективные термоэлектрические материалы .....	21
1.2.1. Структура дихалькогенидов переходных металлов .....	21
1.2.2. Структура и основные свойства диселенида и дисульфида вольфрама .....	24
1.2.3. Способы увеличения термоэлектрической эффективности диселенида и дисульфида вольфрама .....	25
1.3. Современное состояние развития в области термоэлектричества и применения ТЭГ .....	37
1.4. Заключение и постановка задач исследования .....	44
Глава 2. Синтез и методы исследования образцов .....	46
2.1. Синтез твердых растворов замещения $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ .....	46
2.2. Рентгенофазовый анализ .....	47
2.3. Уточнение параметров кристаллической решетки .....	48
2.4. Методы исследования термоэлектрических свойств образцов .....	50
2.4.1. Метод измерения электропроводности .....	51
2.4.2. Метод измерения коэффициента Зеебека .....	52
2.4.3. Метод измерения эффекта Холла .....	54

2.4.4. Метод измерения теплопроводности .....	55
Глава 3. Поиск оптимальной концентрации замещающих элементов .....	59
3.1. Исследования влияния замещения в катионной подрешетке и влияния замещения в анионной подрешетке на <i>PF</i> .....	59
3.2. Поиск оптимальной концентрации замещающих элементов в твердых растворах $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ .....	63
Глава 4. Результаты .....	70
4.1. Температурная зависимость концентрации и электропроводности $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ ( $x = 0.2, 0.1, 0.6$ ; $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ).....	70
4.2. Влияние неосновных носителей заряда на температурную зависимость коэффициента Зеебека $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ ( $x = 0.2, 0.1, 0.6$ ; $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) .....	79
4.3. Температурная зависимость теплопроводности .....	83
4.4. Влияние морфологии структуры на термоэлектрические свойства соединений $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ .....	86
4.5. Термоэлектрическая эффективность твердых растворов $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ ...	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	97
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	99
БЛАГОДАРНОСТИ.....	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	101

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

**ТЭГ** – термоэлектрический генератор

**ДХПМ** – дихалькогениды переходных металлов

**РФА** – рентгенофазовый анализ

**ЭДА** – энергодисперсионный анализ

**СЭМ** – сканирующий электронный микроскоп

**МУНТ** – многослойные углеродные нанотрубки

**DOS** – плотность состояний

**PDOS** – парциальная плотность состояний

**ZT** – безразмерный параметр добротности термоэлектрического материала

**PF** – фактор мощности

## Введение

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### *Актуальность работы*

Термоэлектричество представляет собой совокупность физических явлений (эффект Зеебека, Пельтье, Томпсона), в которых при наличии градиента температур возникает разность потенциалов. На основе данных эффектов развиты методы термоэлектрического преобразования энергии: термоэлектрические генераторы (ТЭГ), преобразующие тепловую энергию в электрическую, и термоэлектрические охладители. Достоинство таких преобразователей состоит в надежности, отсутствии движущихся частей, возможности использования в условиях, в которых невозможно использовать традиционные источники энергии (космос, районы дальнего севера) и др.[1–3]. Основной проблемой данной области является низкая эффективность преобразования. Схема ТЭГ представлена на рис. 1.

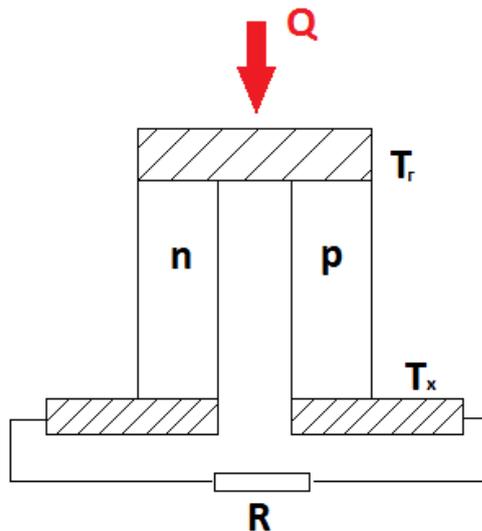


Рис. 1. Схема термоэлектрического генератора.

Эффективность  $\eta$  термоэлектрического генератора, а именно, эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую, определяется формулой (1), где  $T_g$  – температура на горячей стороне термоэлемента,  $T_x$  – температура на холодной стороне термоэлемента,  $\Delta T$  – разница между горячим и холодным концом,  $ZT$  – безразмерный параметр добротности термоэлектрического материала.

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+\frac{T_c}{T_h}} \quad (1)$$

В современных ТЭГ эффективность преобразования не превышает 8 % [4–9]. Для улучшения эффективности преобразования ведется поиск новых термоэлектрических материалов с высоким значением параметра добротности  $ZT$ , который описывается формулой (2), где  $\sigma$  – электропроводность,  $S$  – коэффициент Зеебека,  $k$  – теплопроводность,  $T$  – температура [10–17].

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} T \quad (2)$$

При этом стоит учитывать, что каждый материал имеет максимум термоэлектрической добротности в определенной области температур, что определяет область его применения [18–21].

В отличие от других альтернативных преобразователей энергии, термоэлектричество не зависит от погодных условий. Для его реализации необходимо иметь постоянный источник тепла, такой как: отходящее тепло выхлопных газов двигателя, отходящее тепло процессора, тепло человека и др. Также современный прогресс в миниатюризации устройств предполагает возможность применения термоэлектрических генераторов для энергонезависимости таких устройств [22–24]. Наряду с эффективностью преобразования существует ряд других требований, которые определяют возможность использования термоэлектричества, к примеру, нетоксичность используемых материалов, способ получения материала и многое другое. Таким образом, поиск новых термоэлектрических материалов является актуальной областью исследований.

### ***Степень разработанности темы исследования***

Интерес в исследовании термоэлектрических свойств дихалькогенидов переходных металлов (ДХПМ) в первую очередь обусловлен слоистой структурой большинства представителей данного класса материалов. Благодаря такой структуре можно внедрять гостевые атомы между слоями материала, модифицируя электрофизические свойства соединения. Диселенид вольфрама ( $WSe_2$ ) является типичным представителем данного класса соединений.

Термоэлектрические свойства монокристаллов и поликристаллов данного соединения уже давно изучены. Установлено, что  $WSe_2$  является полупроводником с низкой концентрацией носителей заряда. Поэтому, первоочередный вопрос связан с поиском оптимального легирующего элемента и его концентрации. А также поиск путей увеличения термоэлектрической эффективности диселенида вольфрама. На основании литературного обзора найдено несколько экспериментальных исследований, посвященных данному соединению. Однако они не отражают полностью термоэлектрическую эффективность данного соединения. Более того, не было представлено моделей для описания происходящих изменений в свойствах данного соединения при модификации его состава.

**Целью работы** является установление зависимости влияния замещений в катионной и анионной подрешетках на термоэлектрические свойства  $WSe_2$ .

Для достижения этой цели решались следующие **задачи**:

- синтезирование твердых растворов замещения  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06$ ;  $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) высокотемпературным ампульным методом и характеристика полученных соединений;
- измерение температурных зависимостей основных термоэлектрических параметров:  $\sigma$  – электропроводности,  $S$  – термоЭДС,  $k$  – теплопроводности и  $n_H$  – холловской концентрации;
- установление влияния замещения в катионной подрешетке W на Nb на термоэлектрические свойства в соединениях  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06$ ;  $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ );
- установление влияния замещения в анионной подрешетке Se на S на термоэлектрические свойства в соединениях  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06$ ;  $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ );
- оптимизация состава замещающих элементов в катионной и анионной подрешетках  $WSe_2$  для получения наибольшей термоэлектрической эффективности.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

- впервые изучены термоэлектрические свойства твердых растворов замещения  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06$ ;  $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ );
- установлено, что в соединениях  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06$ ;  $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) имеется сложная валентная зона, ввиду чего наблюдается влияние неосновных носителей заряда на термоэлектрические свойства соединений;
- установлено, что изменение концентрации серы в анионной подрешетке управляет влиянием неосновных носителей заряда посредством изменения расстояния между максимумами зон легких и тяжелых дырок;
- установлено, что замещение в анионной подрешетке Se на S в диселениде вольфрама приводит к изменению морфологии зеренной структуры, а именно, увеличение размера зерна с увеличением концентрации серы;
- установлено, что в соединениях  $W_{1-x}Nb_xSe_{1.7}S_{0.3}$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06$ ) увеличение концентрации Nb приводит к уменьшению теплопроводности;
- установлено, что в соединениях  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  ( $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) с увеличением концентрации S теплопроводность увеличивается, что обусловлено изменением морфологии образцов и межзонным рассеянием, связанным с перераспределением концентрации носителей заряда между зонами;
- определен оптимальный состав, с точки зрения термоэлектрической эффективности  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.7}S_{0.3}$  ( $ZT = 0.26$  при  $T = 650K$ ).

### ***Практическая значимость работы***

Проведено комплексное исследование термоэлектрических свойств  $WSe_2$  и твердых растворов замещения на его основе  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06$ ;  $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) в широком диапазоне температур 4.2 – 650К. Установлена возможность изменения влияния неосновных носителей заряда на термоэлектрические свойства путем замещения в катионной и анионной подрешетках в диселениде вольфрама. Данный подход модификации электронных транспортных свойств может быть применен к другим материалам с целью увеличения термоэлектрической эффективности, а также возможно

комбинирование с другими способами, например, совместное интеркалирование полученных слоистых твердых растворов замещения.

### ***Методология и методы диссертационного исследования***

Для синтеза образцов использовался высокотемпературный ампульный синтез. Полученные образцы, с целью определения состава, анализировались с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и энергодисперсионного анализа (ЭДА). Температурная зависимость электросопротивления измерялась четырехконтактным методом. Температурная зависимость термоЭДС исследовалась дифференциальным методом с переменным градиентом. Для исследования температурной зависимости теплопроводности использовано два метода: метод лазерной вспышки и стационарный метод, что позволило определить достоверность полученных результатов. Для температурной зависимости сопротивления Холла использовался двухчастотный метод измерения коэффициента Холла. Все измерения проводились на калиброванных установках.

### ***На защиту выносятся:***

- экспериментальные зависимости от температуры таких параметров, как: концентрация Холла, электропроводность, коэффициент Зеебека и теплопроводность в широком диапазоне температур для исследования термоэлектрической эффективности твердых растворов замещения  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06$ ;  $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ );
- установление влияния замещений в катионной и анионной подрешетках на зонную структуру материала и, как следствие, влияния на термоэлектрические свойства исследуемых образцов;
- оптимальный состав замещений ниобия и серы с точки зрения термоэлектрической эффективности.

### ***Личный вклад автора***

Автор принимал участие в синтезе соединений  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06$ ;  $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ). Для исследования коэффициента Зеебека дифференциальным методом с переменным градиентом в области низких

температур 77–300К автором создана оригинальная установка. Исследование температурных зависимостей коэффициента Зеебека и электропроводности в области низких температур и теплопроводности в области высоких температур проводились автором. Остальные экспериментальные исследования проведены при участии автора. Автор принимал участие в постановке задач, планировании экспериментальной работы, анализе, обсуждении результатов и формулировании выводов. Подготовка материалов к публикации проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

### ***Степень достоверности результатов исследования***

Достоверность результатов обеспечивается использованием современного аттестованного и сертифицированного оборудования, а также использованием аттестованных методик измерения функциональных свойств материалов, таких как четырёхконтактный метод измерения электропроводности, двухчастотный метод измерения коэффициента Холла, дифференциальный метод с переменным градиентом для измерения коэффициента Зеебека, метод лазерной вспышки для измерения теплопроводности, стационарный метод измерения температурной зависимости теплопроводности. Методы рентгенофазового и энергодисперсионного анализа позволяют проводить исследования структуры изучаемого материала на высоком уровне. Достоверность полученных данных подтверждается рядом публикаций основных результатов в известных российских и зарубежных научных изданиях, а также представлением результатов на российских и международных конференциях.

### ***Апробация работы***

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на конференциях российского и международного уровней: студенческая конференция «Progress through Innovations» (Новосибирск, Россия, 2014), 38th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (Опатия, Хорватия, 2015), III международная конференция «Мезоскопические структуры в фундаментальных и прикладных исследованиях» (Новосибирск, Россия, 2015), Russian National Conference on Nanotechnologies Nanomaterials and Microsystems Technologies (Новосибирск,

Россия, 2016), Международный сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур (Красноярск, Россия, 2016), The 11<sup>th</sup> International Forum on Strategic Technology IFOST (Новосибирск, Россия, 2016), 39<sup>th</sup> International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics, MEET, MIPRO (Опатия, Хорватия, 2016), The Russia-Japan conference «Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures – 2016 (Новосибирск, Россия, 2016), XV Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения 2016» (Санкт-Петербург, Россия, 2016), XVI Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения» (Санкт-Петербург, Россия, 2018), Twenty-Sixth Annual International Conference on Composites/Nano engineering ICCE-26 (Париж, Франция, 2018), 37th Annual International and 16th European Conference on Thermoelectrics (Кан, Франция, 2018).

#### ***Публикации по теме диссертации***

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах. Все статьи входят в международную базу научного цитирования Web of Science и опубликовано 12 тезисов докладов на международных и Российских конференциях.

#### ***Соответствие специальности***

Диссертация соответствует п.5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

#### ***Структура и объем работы***

Диссертация изложена на 111 страницах, содержит 82 рисунка и 10 таблиц, список литературы содержит 112 источников. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой

проведения фундаментальных научных исследований по направлению V. Химические науки и науки о материалах и поддержана грантом: РФФИ №18-503-51017.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Основные параметры термоэлектрического материала

#### 1.1.1. Электропроводность

Одним из важных параметров для термоэлектрического материала является электропроводность, которая описывается формулой (3), где  $e$  – заряда электрона,  $n$  – концентрация основных носителей заряда,  $\mu$  – подвижность.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = en\mu \quad (3)$$

В полупроводнике всегда присутствуют два типа носителей заряда. Для легированных полупроводников концентрация основных носителей заряда всегда преимущественно больше концентрации неосновных носителей заряда, и электропроводность может быть описана формулой (3). Но если в полупроводнике присутствуют два типа носителей заряда, концентрация которых не имеет существенного различия, то суммарная электропроводность определяется суммой двух составляющих согласно формуле (4), где  $\sigma_e$  – электронная составляющая электропроводности,  $\sigma_p$  – дырочная составляющая электропроводности.

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_p = en\mu_n + ep\mu_p \quad (4)$$

Рассмотрим температурные зависимости электропроводности для металлов и легированных полупроводников [25,26].

Согласно квантово-механическим расчетам, концентрация свободных носителей зарядов для металлов определяется формулой (5), где  $E_F$  – энергия Ферми.

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \cdot \left( \frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (5)$$

Концентрация носителей заряда в металлах не зависит от температуры, как следствие, энергия Ферми практически не зависит от температуры. Таким образом, температурная зависимость электропроводности определяется температурной зависимостью подвижности. В области высоких температур подвижность имеет обратную пропорциональную температурную зависимость, а в области низких температур не зависит от температуры. Таким образом, с ростом температуры электропроводность металлов уменьшается.

В полупроводниках и концентрация, и подвижность зависят от температуры. Величина подвижности в полупроводниках определяется характером рассеяния на дефектах кристаллической решетки, которые могут быть вызваны наличием примесей, тепловыми колебаниями кристаллической решетки. В области низких температур, когда рассеяние на ионизированных примесях играет основную роль, а тепловыми колебаниями решетки можно пренебречь, подвижность носителей заряда в полупроводнике пропорциональна  $\sim T^{-3/2}$ . При повышении температуры средняя скорость теплового движения носителей заряда возрастает. При этом вероятностью рассеяния на ионизированных примесях можно пренебречь. Вместе с этим колебания атомов кристаллической решетки увеличиваются. При увеличении рассеяния на фононах длина свободного пробега носителей заряда уменьшается. Эта зависимость для каждого полупроводника различается ввиду различных факторов. Но для типичных полупроводников (например, кремний), такая зависимость имеет вид  $\sim T^{-3/2}$ .

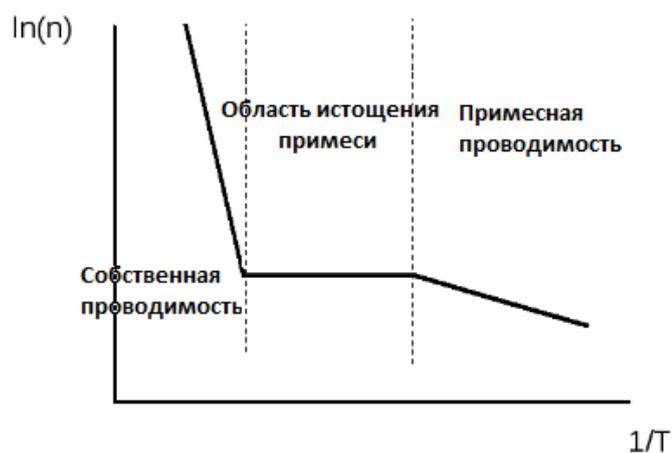
Температурная зависимость концентрации для полупроводников при низких температурах имеет активационный характер согласно формуле (6).

$$n = n_0 e^{-\frac{E_W}{2T}} \quad (6)$$

Для собственного полупроводника  $E_W = E_g$  – ширине запрещенной зоны собственного полупроводника, а для примесного полупроводника  $E_W = E_a$  – энергии активации (расстояние от примесного уровня до ближайшей зоны).

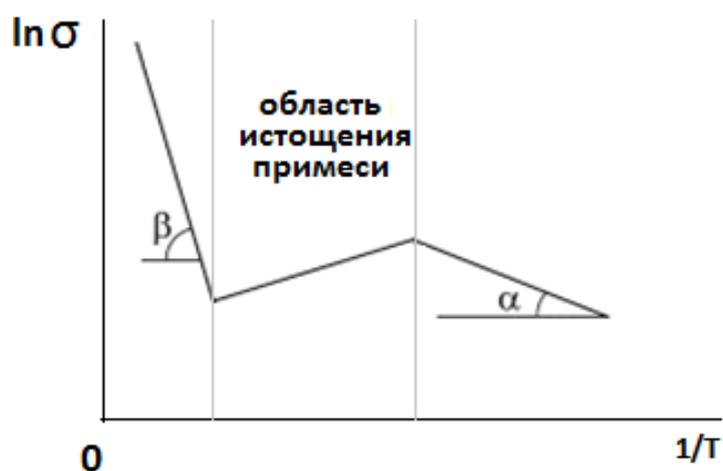
С повышением температуры, когда вся примесь ионизировалась, а вероятность тепловой генерации носителей заряда за счет собственных атомов еще мала, концентрация не зависит от температуры в широком диапазоне температур. С дальнейшим увеличением температуры начинают генерироваться собственные носители заряда.

Все три участка представлены на рис. 2.



**Рис. 2.** Температурная зависимость концентрации легированного полупроводника.

Поскольку экспоненциальная функция возрастает быстрее, чем степенная функция, в области низких и высоких температур поведение электропроводности определяется поведением концентрации носителей заряда. Только в области истощения примеси, когда концентрация не зависит от температуры, подвижность играет основную роль в температурной зависимости электропроводности. Температурная зависимость электропроводности для легированного полупроводника представлена на рис. 3.



**Рис. 3.** Температурная зависимость электропроводности легированного полупроводника.

Из тангенса угла наклона  $\alpha$  можно определить энергию активации, а из тангенса угла наклона  $\beta$  – ширину запрещенной зоны.

### 1.1.2. Коэффициент Зеебека

Эффект Зеебека состоит в появлении разности потенциалов при приложении градиента температур к проводнику. Этот эффект объясняется тем, что средняя энергия электронов проводимости зависит от природы проводника и по-разному зависит от температуры. Диффузионный поток заряженных частиц от нагретого конца к холодному отличается от потока в обратном направлении. На концах проводника появляются электрические заряды, а внутри – электрическое поле. Таким образом, термоЭДС определяется температурной зависимостью концентрации носителей заряда и зависимостью подвижности носителей заряда от энергии [26–28].

В металлах концентрация носителей заряда велика и не зависит от температуры. Электронный газ находится в вырожденном состоянии, поэтому уровень Ферми, энергия и скорость электронов слабо зависят от температуры. Как следствие, величина термоЭДС мала. Сравнительно больших значений достигает термоЭДС в полуметаллах и их сплавах, где концентрация носителей меньше и зависит от температуры, а также в некоторых переходных металлах и их сплавах (например, в сплавах Pd с Ag термоЭДС достигает 86 мкВ/°С). В последнем случае концентрация электронов велика. Однако термоЭДС велика из-за того, что средняя энергия электронов проводимости сильно отличается от энергии Ферми. Иногда быстрые электроны обладают меньшей диффузионной способностью, чем медленные, и термоЭДС в соответствии с этим меняет знак. Величина и знак термоЭДС зависят также от формы поверхности Ферми. В некоторых металлах и сплавах со сложной Ферми поверхностью различные участки последней могут давать в термоЭДС вклады противоположного знака и термоЭДС может быть равна или близка к нулю [28–30].

Общее выражение для коэффициента термоЭДС металлов и вырожденных полупроводников имеет вид, согласно формуле (7) [31].

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3 e} \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right) \quad (7)$$

Поскольку проводимость металла слабо зависит от энергии, то для свободных электронов формула для коэффициента термоЭДС представлена формулой (8) [30–31].

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3 e E_f}$$

$$E_f = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3} \quad (8)$$

В легированных полупроводниках, когда концентрация основных носителей заряда значительно превышает концентрацию неосновных носителей заряда, градиент температуры приводит к градиенту средней энергии носителей заряда и к градиенту их концентрации. Вследствие этого возникает диффузионный поток основных носителей заряда от горячего конца к холодному.

Для собственного полупроводника, в котором концентрация электронов и дырок равна, величина коэффициента термоЭДС определяется лишь шириной запрещенной зоны  $S \sim E_g/T$ . Коэффициент термоЭДС полупроводников  $n$ - и  $p$ -типа определяются по формулам (9), выведенные советским физиком Писаренко [32].

$$S_n = -\frac{k}{e} \left( r + 2 + \ln \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3 n} \right)$$

$$S_p = \frac{k}{e} \left( r + 2 + \ln \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^3 p} \right) \quad (9)$$

В случае смешанной проводимости, коэффициент термоЭДС может быть рассчитан по формуле (10) [29].

$$S = \frac{S_p \mu_p p - S_n \mu_n n}{\mu_p p + \mu_n n} \quad (10)$$

Таким образом, для собственных полупроводников, коэффициент термоЭДС обратно пропорционален температуре  $\sim 1/T$ , в легированных полупроводниках пропорционален  $\sim \ln(T^{3/2})$ , а в металлах и вырожденных полупроводниках прямо пропорционален температуре  $\sim T$ .

### 1.1.3. Теплопроводность

В твердом теле существуют два основных механизма переноса тепла: упругие колебания решетки и свободные электроны. Поэтому теплопроводность состоит из двух частей.

$$k = k_{el} + k_{ph} \quad (11)$$

Рассмотрим каждую составляющую отдельно.

### **Фононная теплопроводность**

Поскольку атомы твердого тела связаны друг с другом упругими силами, тепловые колебания любого атома передаются соседнему в виде упругих волн и распространяются во всех возможных направлениях по всему телу. Эти волны отличаются направлением распространения и длиной. Если бы кристалл не содержал бы каких-либо дефектов, т.е. был бы идеальным, а атомы были бы связаны силами, строго подчиняющимися закону Гука, то такие волны не взаимодействовали бы друг с другом, и при наличии градиента температур фронт тепловой волны распространялся бы со скоростью света вдоль всего кристалла. А теплопроводность такого кристалла была бы равна бесконечности. Но в реальности в кристаллах существуют различного рода дефекты, которые препятствуют распространению таких волн. При этом колебания атомов становятся ангармоничными и не могут распространяться независимо, и при встрече друг с другом рассеиваются, т.е. меняют направление своего движения и обмениваются энергией. Для фононной теплопроводности была выведена формула (12), где  $C$  – теплоемкость,  $\omega$  – скорость звука,  $\bar{l}$  – средняя длина свободного пробега упругих волн [33].

$$k_{ph} = \frac{1}{3} C \omega \bar{l} \quad (12)$$

В области высоких температур  $T \gg \Theta_D$  (где  $\Theta_D$  – температура Дебая) теплоемкость твердых тел не зависит от температуры, в то время как концентрация фононов растет прямо пропорционально температуре. Коэффициент теплопроводности определяется только длиной свободного пробега фононов, которая обратно пропорциональна их концентрации. Следовательно, при  $T \gg \Theta_D$   $k_{ph} \sim 1/T$  обратно пропорциональна температуре. При понижении температуры концентрация фононов уменьшается, а длина свободного пробега фононов растет. Теплопроводность достигает максимума. При  $T \ll \Theta_D$  длина свободного пробега фононов определяется размерами тела и не зависит от температуры. Поэтому температурная зависимость коэффициента

теплопроводности определяется температурной зависимостью теплоемкости  $C \sim T^3$ .

### Электронная теплопроводность

Для анализа механизма электронной теплопроводности воспользуемся формулой (13) [33], где  $C_V$  – теплоемкость при постоянном объеме,  $v_F$  – средняя тепловая скорость,  $l$  – средняя длина свободного пробега молекул газа,  $n$  – число свободных электронов в единице объема.

$$\begin{aligned}
 k_{el} &= \frac{1}{3} C_V \overline{v_F l} \\
 C &= \frac{\pi^2 k^2 T n}{2E_F} \\
 v_F &= \sqrt{\frac{2E_F}{m}} \\
 k_{el} &= \frac{\pi^2 l k^2 n}{3m v_F} T
 \end{aligned} \tag{13}$$

Таким образом, теплопроводность, как и электропроводность пропорциональна концентрации электронов и длине свободного пробега. Связь электропроводности и электронной теплопроводности описывается законом Видемана – Франца, представленным в формуле (14), где  $L$  – число Лоренца.

$$\frac{k_{el}}{\sigma} = LT \tag{14}$$

В формуле (13), приведенной для металлов, от температуры зависит только длина свободного пробега. Поэтому температурная зависимость электронной теплопроводности будет определяться температурной зависимостью длины свободного пробега. В области высоких температур  $T \gg \Theta_D$  в чистых металлах длина свободного пробега определяется рассеянием электронов на фононах, концентрация которых пропорциональна температуре. В области высоких температур теплопроводность металлов не зависит от температуры. При низких температурах длина свободного пробега  $\sim 1/T^3$ , и теплопроводность  $\sim T^{-2}$ .

Таким образом, полная теплопроводность спадает по закону  $k \sim 1/T^x$ . Точная теория степенного закона сложна, поскольку необходимо учитывать конкуренцию между различными видами рассеяния [34].

### 1.1.4. Оптимальная зонная структура полупроводника

Все вышерассмотренные параметры по-разному зависят от концентрации носителей заряда. На рис. 4 схематично изображена концентрационная зависимость электропроводности, коэффициента Зеебека и теплопроводности. Добротность термоэлектрического материала имеет максимум при определенной концентрации носителей заряда. Обычно, для типичных термоэлектрических материалов, этот максимум расположен в диапазоне  $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

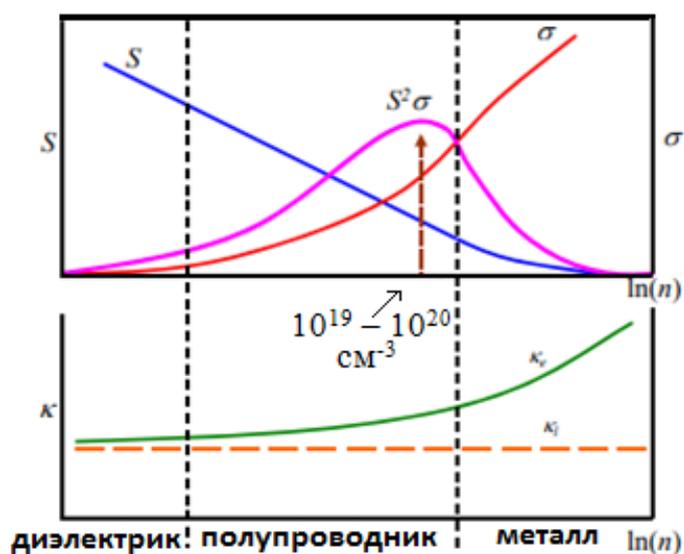
Поэтому поиск оптимальной концентрации является первоочередной задачей для полупроводниковых термоэлектрических материалов. Самый простой метод изменения концентрации – это легирование, посредством замещения атомов в кристаллической решетке на атомы, имеющие большую или меньшую заполненность внешнего уровня электронной оболочки для того, чтобы увеличить концентрацию основных носителей заряда.

Варьирование концентрации допирующего элемента, путем изменения состава материала, может изменять параметры зонной структуры. Одним из главных параметров зонной структуры для полупроводника является ширина запрещенной зоны  $E_g$ . В ряде работ представлены расчеты для определения оптимальной ширины запрещенной зоны для лучшей термоэлектрической эффективности материала [35, 36].

Так в работе [35] были представлены расчеты, согласно которым параметр  $ZT$  зависит от двух параметров. Одним из них является ширина запрещенной зоны, которая должна быть в десятки раз больше  $k_B T$ , поскольку при меньшем значении в системе появляются неосновные носители заряда. А уровень Ферми должен находиться вблизи зоны. Если данное условие нарушается, то для улучшения  $ZT$  уровень Ферми должен находиться внутри зоны. Но лучший результат достигается в первом случае. Другим параметром является комбинация параметров, приведенная в формуле (15) [35, 36].

$$B = T e \mu n(T) \frac{\left(\frac{k_B}{e}\right)^2}{4k_L}$$
$$n(T) = N \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (15)$$

Таким образом, наибольший параметр добротности  $ZT$  имеют материалы с большим  $B$ .



**Рис. 4.** Схематическое изображение зависимости электропроводности, коэффициента Зеебека и теплопроводности от концентрации носителей заряда [1].

## 1.2. Дихалькогениды переходных металлов, как перспективные термоэлектрические материалы

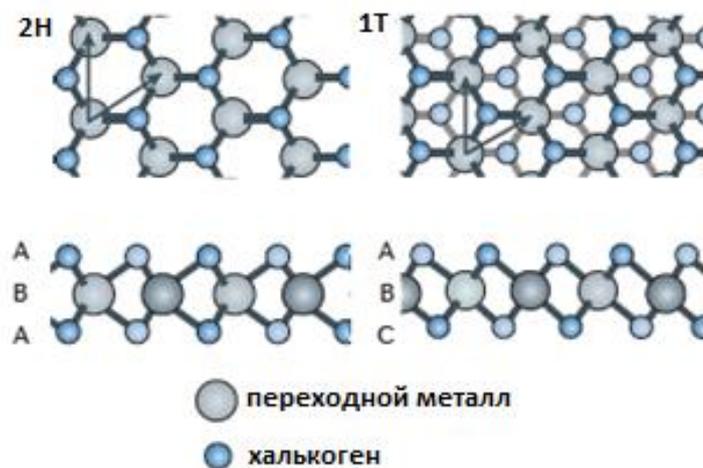
### 1.2.1. Структура дихалькогенидов переходных металлов

Дихалькогениды переходных металлов в большинстве своем представляют слоистые соединения состава  $\text{MX}_2$ , где  $\text{M}$  – атом переходного металла,  $\text{X}$  – атом халькогена ( $\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ). Слой атомов металла находится между двумя слоями атомов халькогена. Между металлом и атомом халькогена действуют сильные ковалентные связи, а слои  $\text{X-M-X}$  связаны слабым Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием, что приводит к легкому расслаиванию материала [37].

Благодаря слоистой гексагональной структуре, каждый атом металла всегда окружен шестью атомами халькогена. Данный факт позволяет координации атома металла быть либо тригонально-призматической, либо октаэдрической (рис. 5). Тригонально-призматическая координация соответствует укладке АВА, в которой атомы халькогена, расположенные в разных атомных плоскостях, расположены друг над другом в направлении перпендикулярно слою. Октаэдрическая координация характеризуется

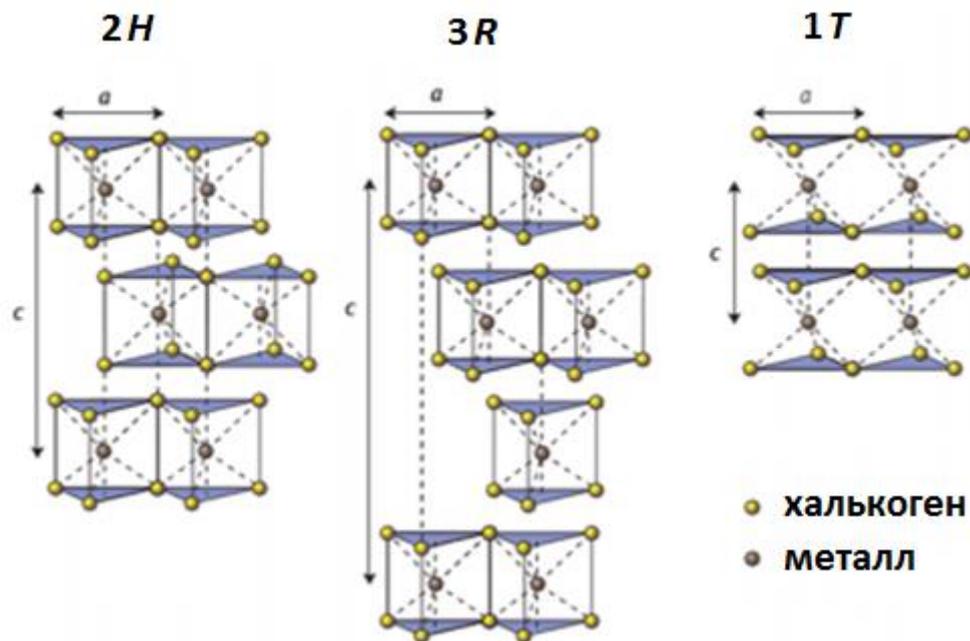
укладкой ABC, где положение атомов халькогена в слоях искажено относительно друг друга.

В зависимости от конкретной комбинации элементов переходных металлов и халькогенов, термодиначески стабильной может быть одна из двух координаций – либо тригонально-призматическая, либо октаэдрическая, другая фаза может быть получена в виде метастабильной.



**Рис. 5.** Атомная структура одного слоя ДХПМ в тригонально-призматической и октаэдрической координации [37].

Объемные ДХПМ демонстрируют большое разнообразие политипов из-за двух возможных локальных координаций атомов металла в отдельном монослое  $\text{MX}_2$ . Наиболее часто встречающимися политипами являются  $1T$  (тригональный),  $2H$  (гексагональный) и  $3R$  (ромбоэдрический) (рис. 6). Цифры указывают количество  $\text{X-M-X}$  единиц укладок в элементарной ячейке. Таким образом, политип  $2H$  представляет собой гексагональную симметрию с двумя укладками  $\text{M-X-M}$  слоев на элементарную ячейку и тригонально-призматическую координацию [38].



**Рис. 6.** Схемы структурных политипов 1T(тригональный), 2H (гексагональный) и 3R (ромбоэдрический) [38].

Последовательность укладки политипов представлена в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

**Металлическая координация и последовательность укладки наиболее часто встречающихся политипов ДХПМ**

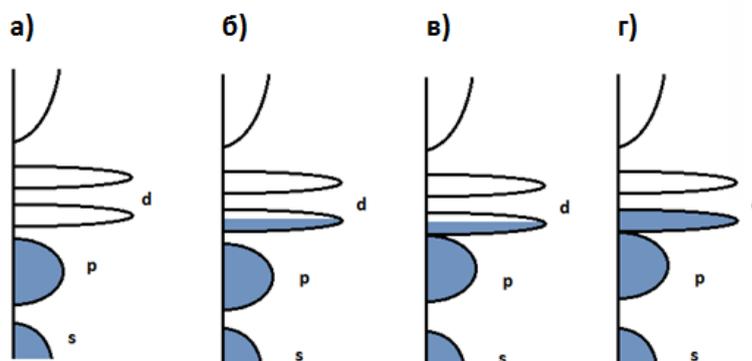
Фаза	Симметрия пространственной группы	Координация металла	Последовательность укладки
1T	$R\bar{3}m1$	Октаэдрическая	AbC
2H <sub>a</sub>	$R\bar{6}_3/mmc$	ТП	BcBAcA
2H <sub>b</sub>	$R\bar{6}_3/mmc$	ТП	BcBAbA
2H <sub>c</sub>	$R\bar{6}_3/mmc$	ТП	BaBAbA
3R	$R\bar{3}/mmc$	ТП	BcBCaCAbA

*Примечание.* Заглавные буквы обозначают атомы халькогена, а строчные буквы – атомы металла

Таким образом, диселенид вольфрама кристаллизуется в виде 2H<sub>c</sub>, ячейка состоит из бислоя, который содержит два атома металла и четыре атома халькогена в ячейке.

Вид структуры в первую очередь влияет на зонную структуру данных соединений, определяя, будет ли тот или иной материал металлом или полупроводником (рис. 7). Так, ввиду наличия полупустой зоны, TaS<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub>,

$\text{NbS}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$  являются металлами, в то время как  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  являются полупроводниками. Много работ было посвящено исследованиям структуры данных соединений. Основной интерес состоит в положении и заполнении  $d$  зоны, образованной атомами металла [39–41].



**Рис. 7.** Зонная структура дихалькогенидов переходных металлов IVb, Vb и VIb групп: октаэдрическое окружение (а), (б); тригонально-призматическое окружение (в), (г).

Некоторые соединения, а именно дисульфиды и диселениды металлов W, Mo, Nb, Ta, являясь полупроводниками, привлекают большое внимание многих исследователей из-за возможности модулирования электронно-транспортными свойствами различными методами.

### 1.2.2. Структура и основные свойства диселенида и дисульфида вольфрама

Диселенид вольфрама, как и  $\text{WS}_2$ , является непрямозонным полупроводником  $p$ -типа. Кристаллическая структура данного соединения состоит из слоев Se–W–Se, связанных слабым Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. Внутри слоев между атомами вольфрама и селена действуют сильные ковалентные связи. На рис. 8 представлена кристаллическая структура  $\text{WSe}_2$  [41–47].

Слои  $\text{WSe}_2$  расположены параллельно плоскости  $ab$  и упаковываются друг над другом вдоль оси  $c$ . Таким образом, параметр  $c$  коррелирует с межплоскостным расстоянием, параметр  $a$  – с расстоянием между атомами металла и халькогена.

Во многих работах представлены результаты расчета зонной структуры для диселенида вольфрама. На рис. 9 представлены результаты работы [48]. Энергия непрямого перехода равна 1.2 эВ, энергия прямого перехода – 1.7 эВ.

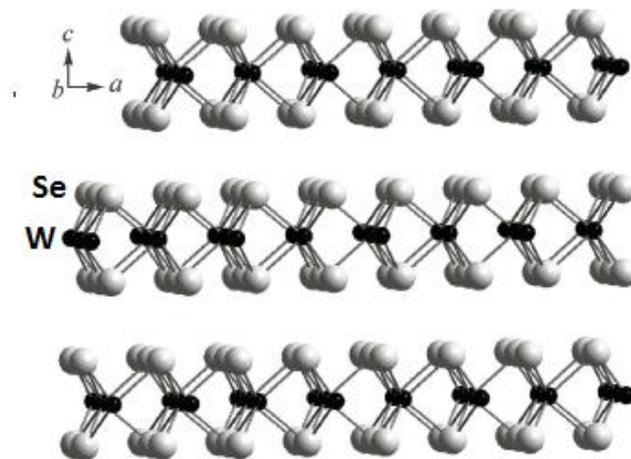


Рис. 8. Кристаллическая структура диселенида вольфрама.

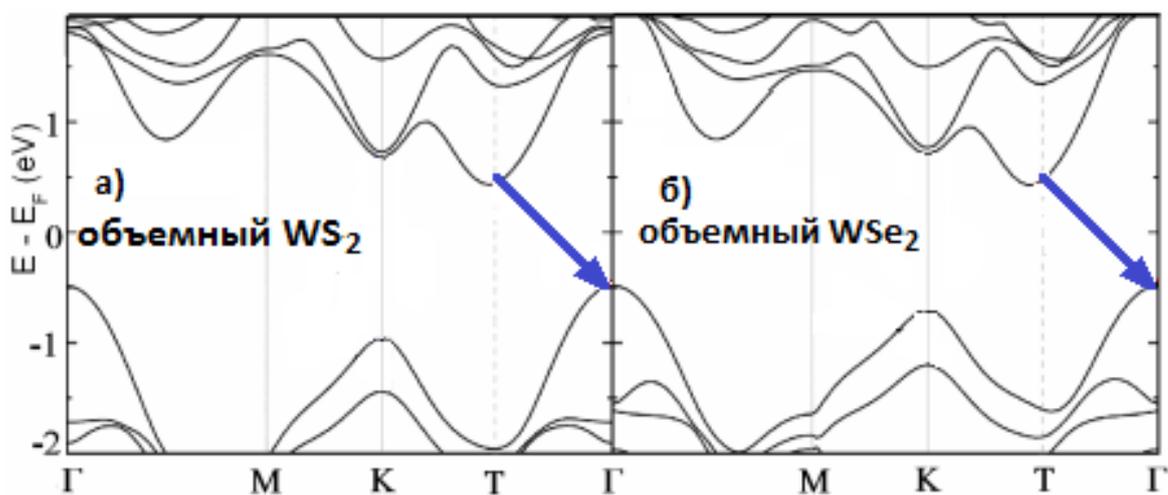


Рис. 9. Рассчитанные с помощью теории функционала плотности зонные структуры для объемных  $WS_2$  и  $WSe_2$ . Синие стрелки показывают прямые переходы [48].

Как и типичный полупроводник, диселенид вольфрама имеет низкую концентрацию основных носителей заряда порядка  $10^{16} \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [49,50]. Как следствие, низкую электропроводность и высокий коэффициент Зеебека [50]. Ввиду различия методов получения, чистоты полученного материала и методов исследования, значение этих параметров сильно различаются. Так, электропроводность для  $WSe_2$  имеет значения в диапазоне  $2.5 \cdot 10^{-3} \sim 4 \text{ (См/см)}$  [43–45]. А коэффициент Зеебека –  $600 \sim 950 \text{ мкВ/К}$  [43–45].

### 1.2.3. Способы увеличения термоэлектрической эффективности диселенида и дисульфида вольфрама

Основная сложность в получении высокого параметра  $ZT$  состоит в том, что все параметры  $\sigma$ ,  $S$ ,  $k$  являются функциями от концентрации, как показано на рис. 4.

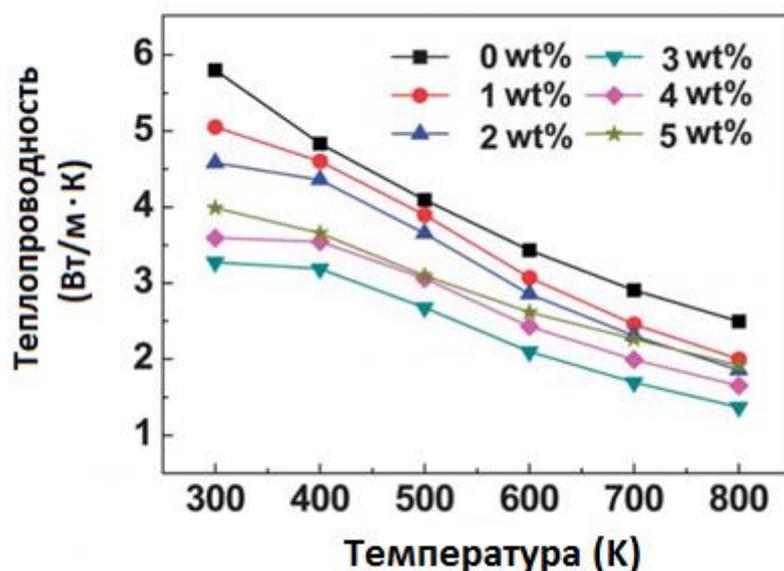
Поскольку диселенид вольфрама в чистом виде имеет низкую электропроводность, первоочередной задачей является увеличить концентрацию носителей заряда. Рассмотрим наиболее актуальные на сегодняшний день способы увеличения термоэлектрической эффективности для данного класса соединений, найденные в литературе.

### **Композитные материалы**

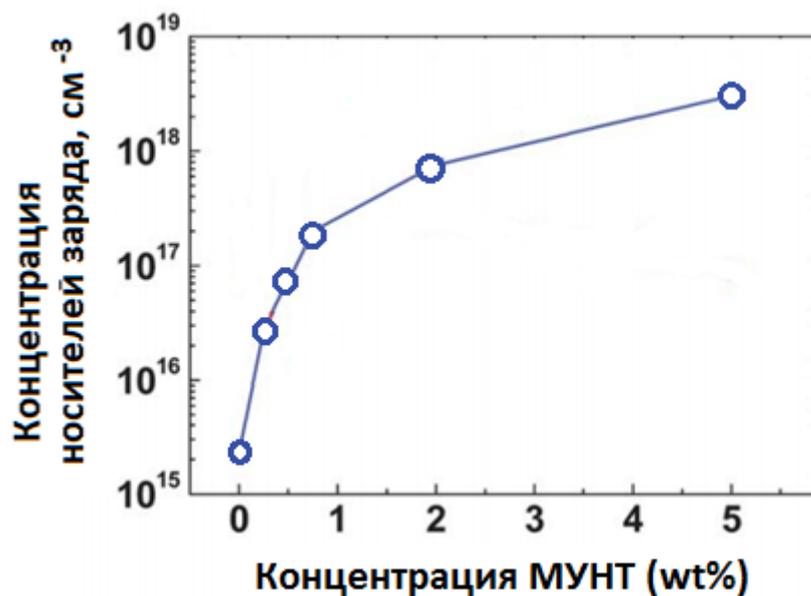
Одним из способов увеличения термоэлектрической эффективности является создание композитного материала. Так, в работе [51] были изучены термоэлектрические свойства композита  $WS_2$ -многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные методом порошковой металлургии. Смесь  $WS_2$  и МУНТ была получена обработкой ультразвуком и дальнейшей вакуумной сушкой. Затем, высушенный порошок спекали пропусканием импульсного тока.

В таких системах из-за наличия двух фаз изменяется количество границ раздела, что в свою очередь ведет к уменьшению фононной составляющей теплопроводности, из-за увеличения рассеяния на границах раздела фаз. Что и было получено в данной работе. На рис. 10 показаны температурные зависимости теплопроводности при различных концентрациях МУНТ в композите. С другой стороны, добавление хорошо проводящей фазы привело к увеличению концентрации носителей заряда с  $2 \cdot 10^{15}$  до  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при 5%wt МУНТ. На рис. 11 представлены данные результаты. При этом коэффициент Зеебека уменьшился. Стоит отметить, что в случае композитных материалов электронная структура исходного материала ( $WS_2$ ) не изменилась, а электрофизические свойства композита представляют собой сложную алгебраическую сумму свойств каждой фазы в отдельности.

Максимальный параметр  $ZT = 0.22$  ( $T = 800\text{K}$ ) получили при 3%wt содержании МУНТ. Однако добавление хорошо проводящей фазы не увеличило концентрацию до необходимой величины.



**Рис. 10.** Температурные зависимости теплопроводности для различных концентраций МУНТ в композите  $WS_2$ -МУНТ [51].



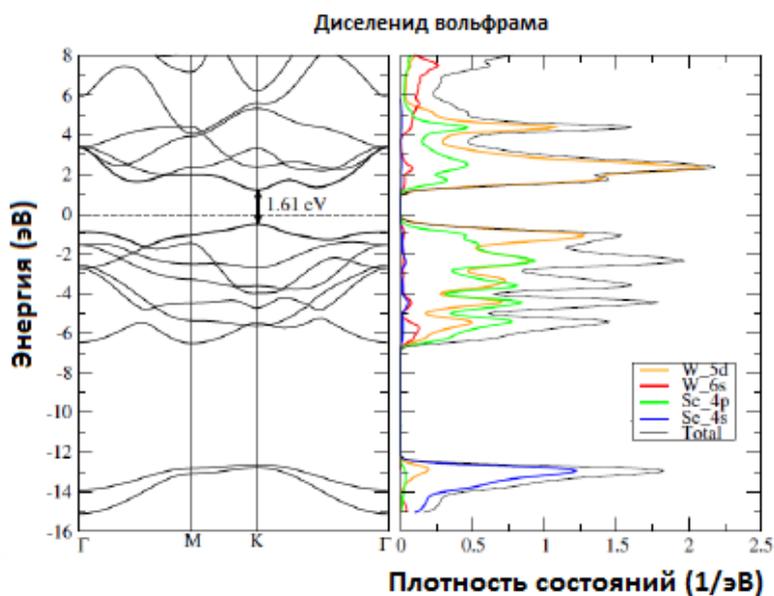
**Рис. 11.** Зависимость концентрации носителей заряда от содержания МУНТ в композите [51].

### Переход к двумерным материалам

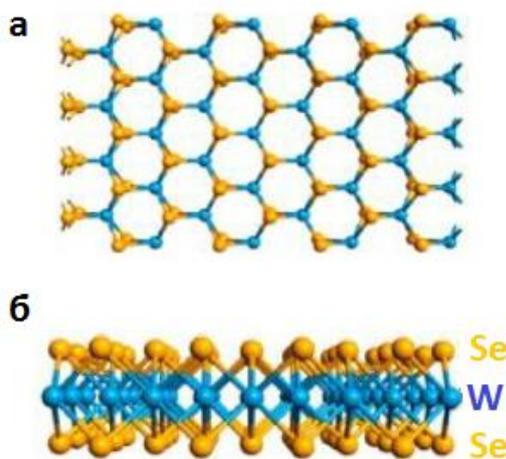
Другим эффективным методом для данного класса материалов является уменьшение размерности, а именно исследование свойств монослоев. Поскольку электрофизические свойства объемных ДХПМ отличаются от свойств монослоев. Объемный  $WSe_2$ , как было показано выше, является непрямозонным полупроводником, в то время как монослои  $WSe_2$  имеют прямые переходы. Зонная структура для монослоя  $WSe_2$  представлена

на рис. 12 [52]. Толщина монослоя составляет примерно 0.7 нм, а в объемном материале структура формируется путем укладки нескольких монослоев. Толщина такой структуры приблизительно равна 20 нм. Схема кристаллической структуры монослоя  $WSe_2$  показана на рис. 13 [53].

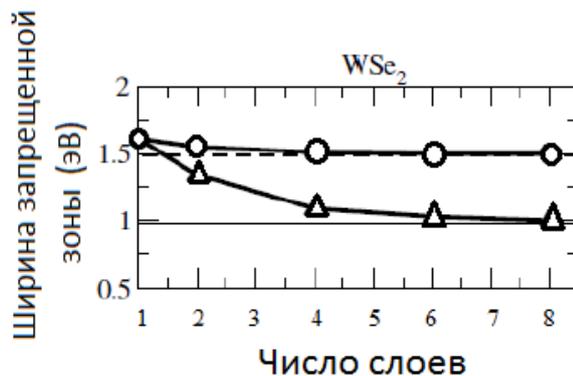
При этом изменение количества монослоев ведет к изменению ширины прямых и косвенных переходов в запрещенной зоне (рис. 14). Таким образом, меняя зонную структуру, можно изменять и электрофизические свойства монослоев диселенида вольфрама.



**Рис. 12.** Электронная структура монослоя  $WSe_2$  (слева), частичная и полная плотность состояний (справа) [53].

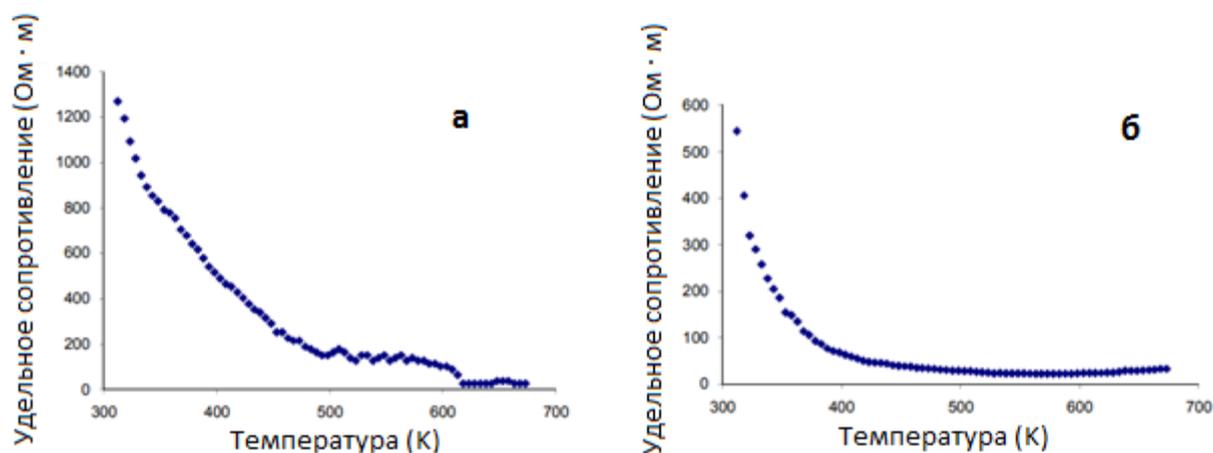


**Рис. 13.** Схема кристаллической структуры монослоя  $WSe_2$ : вид сверху (а), вид сбоку (б) [53].



**Рис. 14.** Зависимость энергии прямых (круг) и непрямых (треугольник) переходов от количества монослоев для WSe<sub>2</sub> [53].

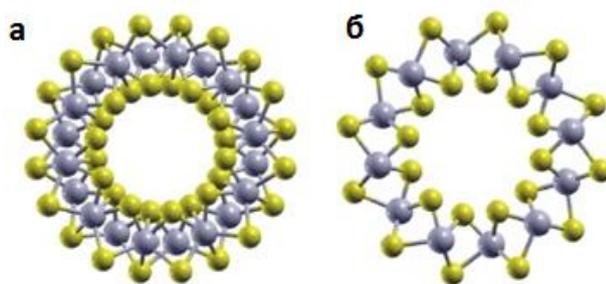
Однако большинство работ имеют теоретический характер. А экспериментальные работы посвящены изучению свойств монокристаллов, которые имеют размеры на уровне объемных материалов, но не на уровне монослоя [54]. При этом сопротивление таких монокристаллов имеет экспоненциальную температурную зависимость (рис. 15).



**Рис. 15.** Температурные зависимости удельного сопротивления для монокристалла WSe<sub>2</sub>, измеренные вдоль *c*-оси (а) и перпендикулярно *c*-оси (б) [54].

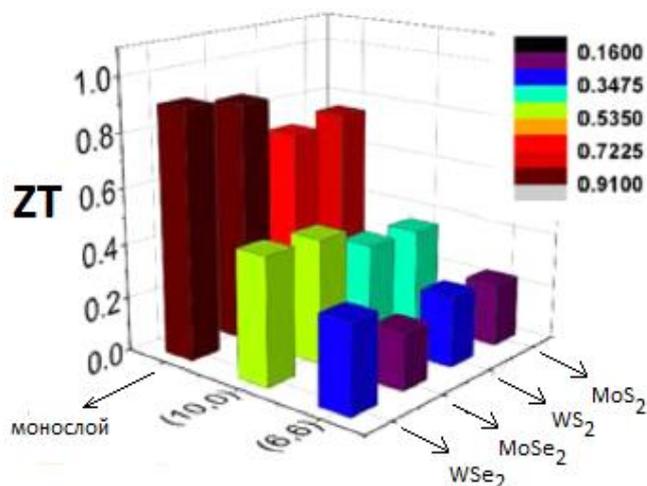
Несмотря на отсутствие хороших практических работ по исследованию собственно монослоев WSe<sub>2</sub> или WS<sub>2</sub>, в которых был бы исследован потенциал данных соединений с точки зрения термоэлектричества, существует ряд теоретических расчетов, которые показывают такой потенциал.

Так, в работе [55] была рассчитана термоэлектрическая эффективность монослоя, зигзагообразной нанотрубки (10, 0) (рис.16(а)) и armchair нанотрубки (6,6) (рис.16(б)).



**Рис. 16.** Схематическое представление вида сверху для зигзагообразных нанотрубок (а) и для armchair нанотрубок (б) [55].

Согласно результатам расчетов данной работы, большая термоэлектрическая эффективность наблюдается у монослоя из-за большего коэффициента Зеебека.  $ZT$  зигзагообразных (10,0) нанотрубок больше, чем у armchair (6,6) нанотрубок из-за более низкой фоновой составляющей теплопроводности. А фоновая теплопроводность монослоя при комнатной температуре больше, чем у зигзагообразной (10, 0) нанотрубки, но ниже, чем у armchair (6,6) нанотрубки. В результате, наибольшее значение  $ZT = 0.91$  при комнатной температуре имеет монослой  $WSe_2$  (рис. 17).



**Рис. 17.** Результаты расчета термоэлектрической эффективности для серии образцов  $WSe_2$ ,  $WS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $MoS_2$  в виде монослоя, зигзагообразных нанотрубок и armchair нанотрубок [55].

### Твердые растворы замещения

Другим способом увеличения термоэлектрической эффективности, а также наиболее простым для данного класса материала, является легирование. В первую очередь необходимо определиться с легирующим элементом.

Поскольку  $WSe_2$  является полупроводником  $p$ -типа, для увеличения концентрации основных носителей заряда необходимо допировать его акцепторной примесью. В таблице 2 представлены значения минимального удельного сопротивления среди серии замещений атома вольфрама на металл до 0.05%. Таким образом, допирование  $WSe_2$  элементами из V группы таблицы Менделеева позволяет добиться наименьшего удельного сопротивления, следовательно, большей концентрации основных носителей заряда [50]. Поскольку данные соединения имеют на один электрон меньше на электронной оболочке, возникает некомпенсированный заряд, и концентрация дырок увеличивается.

Т а б л и ц а 2

**Влияние акцепторных замещений на удельное сопротивление  $WSe_2$**

Me	$\rho_{min}$ , МОм·см	T, С
W	250-1000	600
V	4	600
Nb	4	600
Ta	4	600
Ti	25	600
Zr	410	RT
Hf	720	RT
Al	250	RT

Данную ситуацию можно рассмотреть с точки зрения зонной модели. В работе [56] были проведены расчеты зонной структуры  $W_{1-x}M_xSe_2$  ( $M= V, Nb, Ta$ ) с помощью теории функционала плотности.

При замещении атома металла замещающий металл может выбрать два пути: заместить атом в кристаллической решетке или встать между слоями слоистого материала (интеркалирование).

В работе [56] были рассчитаны термодинамическая устойчивость двух данных моделей, согласно формуле (16).

$$\begin{aligned} \Delta E(S) &= E(S_M) - E_{pure} - \mu_M + \mu_W \\ \Delta E(I) &= E(I_M) - E_{pure} - \mu_M \end{aligned} \quad (16)$$

где  $E(S)$  и  $E(I)$  суммарные энергии образования примесной модели и модели интеркалирования.  $E_{\text{pure}}$  представляет энергию образования для чистого  $\text{WSe}_2$ .  $\mu_M$  и  $\mu_W$  – химические потенциалы для легирующей примеси и для атома вольфрама, которые являются энергией на атом, полученные из соответствующего объемного материала. Результаты расчета представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

**Расчитанная энтальпия образования ( $\Delta E$ ) для модели допирования и интеркалирования  $\text{WSe}_2$  на V, Nb, Ta**

	$\Delta E(S)$	$\Delta E(I)$
V	-0.23	3.18
Nb	-0.82	4.42
Ta	-0.35	3.97

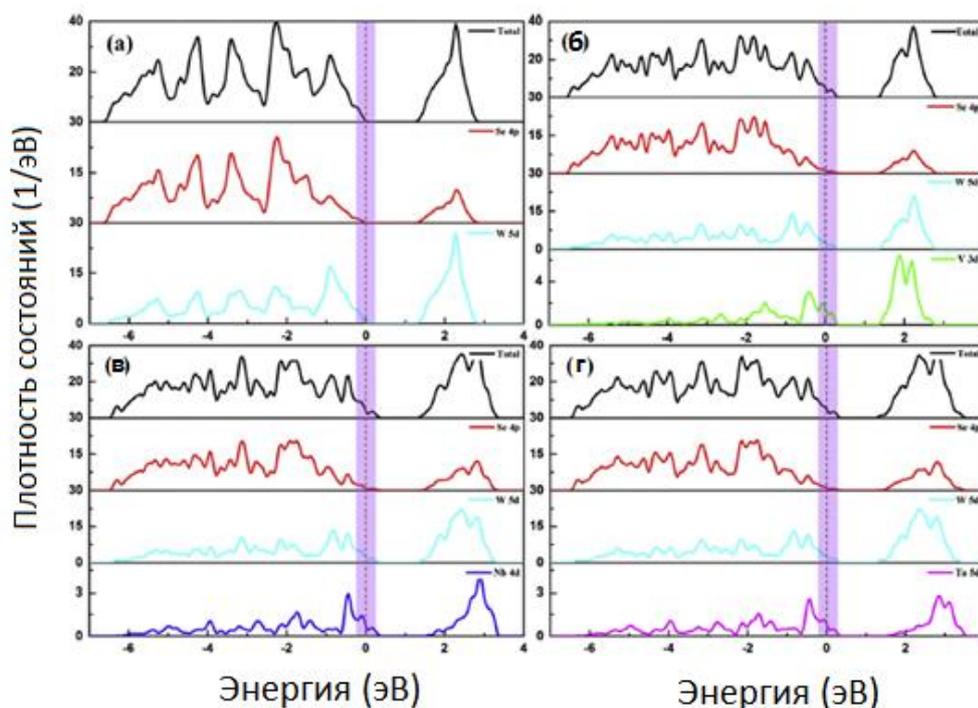
Исходя из полученных данных видно, что в модели замещения энтальпия образования имеет отрицательные значения, а модель интеркалирования – положительные. Это свидетельствует о том, что модель замещения является термодинамически стабильной в условиях окружающей среды, в то время как реакции интеркалирования нестабильны, и для их существования нужны дополнительные условия. Более того, наиболее энергетически выгодно и относительно проще заместить атом W на Nb, так как из всех этих систем он имеет наименьшее значение энтальпии образования.

Приведенные в работе расчеты зонной структуры также показывают, что диселенид вольфрама имеет непрямую запрещенную зону. Анализ парциальной плотности состояний (**PDOS**) показывает, что в электронной структуре  $\text{WSe}_2$  преобладает гибридизация между орбиталями  $W5d$  и  $Se4p$ , что отвечает за сильное ковалентное взаимодействие между атомами W и Se. При этом полупроводниковый  $\text{WSe}_2$  меняет свой характер на металлический при допировании элементами V, Nb и Ta. При этом ширина запрещенной зоны уменьшается 1.06 эВ, 1.02 эВ и 0.99 эВ, соответственно.

На рис. 18 представлены PDOS и DOS для легированных систем. Уровень Ферми находится в валентной зоне, в результате чего данное легирование приводит к металлическому поведению характеристик.

Анализ PDOS показывает, что орбитали  $V3d$ ,  $Nb4d$  и  $Ta5d$  вносят основной вклад в уровень Ферми благодаря их преобладающему распределению DOS, подтверждая, что металлические свойства вызывается именно примесями металла. Что еще более важно, PDOS  $V3d$ ,  $Nb4d$  и  $Ta5d$  довольно широки, и они почти находятся в той же энергии, что и орбиталь  $Se4p$ , что указывает на сильные гибридационные взаимодействия между ними.

Таким образом, подобрав необходимую концентрацию легирующей примеси можно получить необходимую концентрацию носителей заряда. Но при этом коэффициент термоЭДС уменьшится, согласно формуле (8), а электронная составляющая теплопроводности увеличится, согласно формуле (13).



**Рис. 18.** DOS и PDOS для чистого  $2H-WSe_2$ (a), легированного V (б), Nb (в), Ta (г). Уровень Ферми выровнен по нулю и обозначен пунктирной вертикальной линией [56].

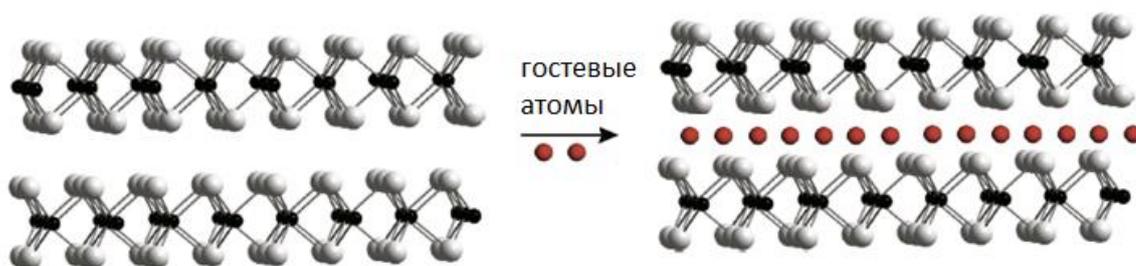
С другой стороны, можно производить замещения в анионной подрешетке. Так, в работе [57] были исследованы электрофизические свойства монокристаллов  $WSe_{2-y}S_y$ . Исследуемые монокристаллы были получены с

помощью газотранспортной реакции, где транспортным агентом был  $I_2$ . У монокристаллов, полученных таким методом, размеры максимально достигали величины до  $20 \times 10 \times 0.04$  мм<sup>3</sup>. Увеличение содержания селена привело к слабому изменению ширины запрещенной зоны, слабому увеличению концентрации носителей заряда и подвижности носителей заряда. А коэффициент термоЭДС неизбежно уменьшился. Однако такие изменения были незначительными по сравнению с замещениями в катионной подрешетке. Поэтому замещение в анионной подрешетке не является эффективным методом для увеличения термоэлектрической эффективности материала.

Подбирая концентрацию замещающего атома металла и атома халькогена, можно найти оптимальные концентрации атомов замещения, чтобы увеличить термоэлектрическую эффективность  $WSe_2$ , что не было сделано до настоящего момента и является целью исследования данной работы.

### Интеркалирование

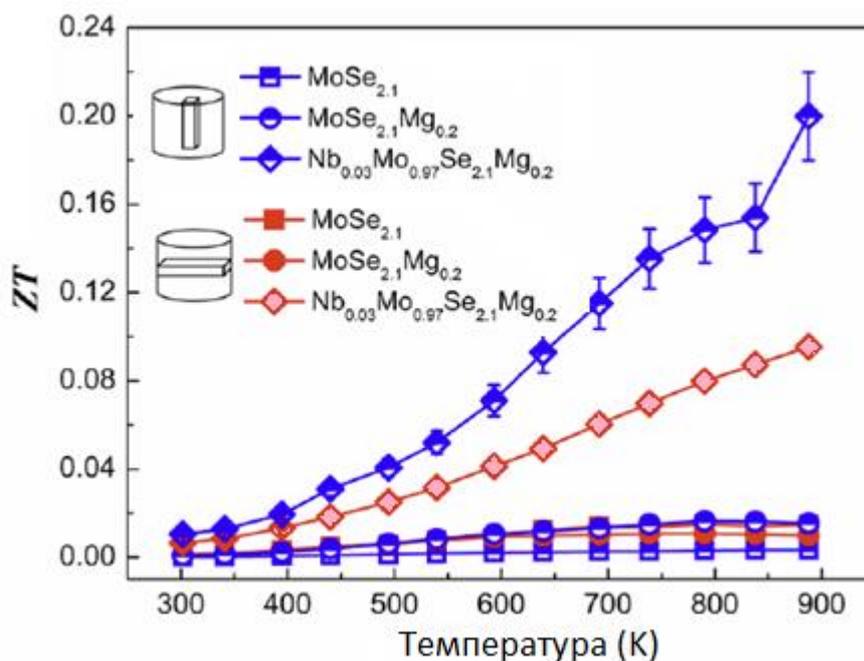
Из-за наличия слабого Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между слоями, слоистые дихалькогениды переходных металлов можно интеркалировать, поместив гостевой атом между слоями (рис. 19). Интеркаляция меняет ряд физических свойств материала. В случае ДХПМ наиболее распространенными интеркалянтами являются атомы щелочных металлов (Li, Na, K) и атомы переходных металлов (V, Cr, Mn, Fe). Перенос заряда, вызванный интеркаляцией атомов металла, увеличивает энергию Ферми и плотность состояний на уровне Ферми. Такой способ приводит к увеличению плотности носителей заряда на несколько порядков больше, чем при помощи обычного легирования [58,59].



**Рис. 19.** Схема интеркаляции в слоистых ДХПМ, где гостевые атомы могут быть внедрены в щель Ван-дер-Ваальса различными методами.

Существование металлического интеркалянта также означает, что слабое взаимодействие между слоями усиливается, а сам материал становится более трехмерным. При этом интеркалирование органическими молекулами может увеличить межслоевое пространство настолько, что каждый слой становится практически изолированным [60–63]. С точки зрения термоэлектричества, интеркаляция также может существенно снизить теплопроводность, в первую очередь решеточную составляющую. Так, в работе [64] было исследовано влияние допирования Nb и одновременного интеркалирования Mg на термоэлектрические свойства такого представителя ДХПМ, как  $\text{MoS}_2$ . Было установлено, что интеркаляция магнием увеличивает концентрацию носителей заряда, а так же их подвижность при сохранении величины коэффициента Зеебека. В то время как допирование Nb существенно увеличивает концентрацию носителей заряда и уменьшает решеточную составляющую теплопроводности за счет рассеяния на тяжелых атомах Nb. При этом результаты, измеренные в плоскости, параллельной плоскости прессования образцов, имеют лучшие результаты по сравнению с образцами, измеренными в плоскости, перпендикулярной плоскости прессования.

Результаты, полученные в работе [64], представлены на рис. 20.



**Рис. 20.** ZT для поликристаллических образцов  $\text{MoSe}_{2.1}$ ,  $\text{MoSe}_{2.1}\text{Mg}_{0.2}$  и  $\text{Nb}_{0.03}\text{Mo}_{0.97}\text{Se}_{2.1}\text{Mg}_{0.2}$ , измеренных в плоскости и перпендикулярно плоскости прессования [64].



### 1.3. Современное состояние развития в области термоэлектричества и применения ТЭГ

Для того чтобы оценить, какими свойствами должен обладать термоэлектрический материал, чтобы быть конкурентоспособным, нужно принимать во внимание следующие пункты:

- 1) Рабочий диапазон температур
- 2) Область применения
- 3) Стоимость процесса изготовления и токсичность используемых материалов

Для каждого материала  $ZT$  имеет максимум в определенном диапазоне температур. Поэтому, в зависимости от назначения использования, условно выделяют низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные термоэлектрические материалы. Так, на рис. 22 показан современный прогресс в исследовании новых термоэлектрических материалов. На рис. 23 представлена термоэлектрическая эффективность материалов в разных областях температур для  $n$ - и  $p$ - типа материалов [2,68].

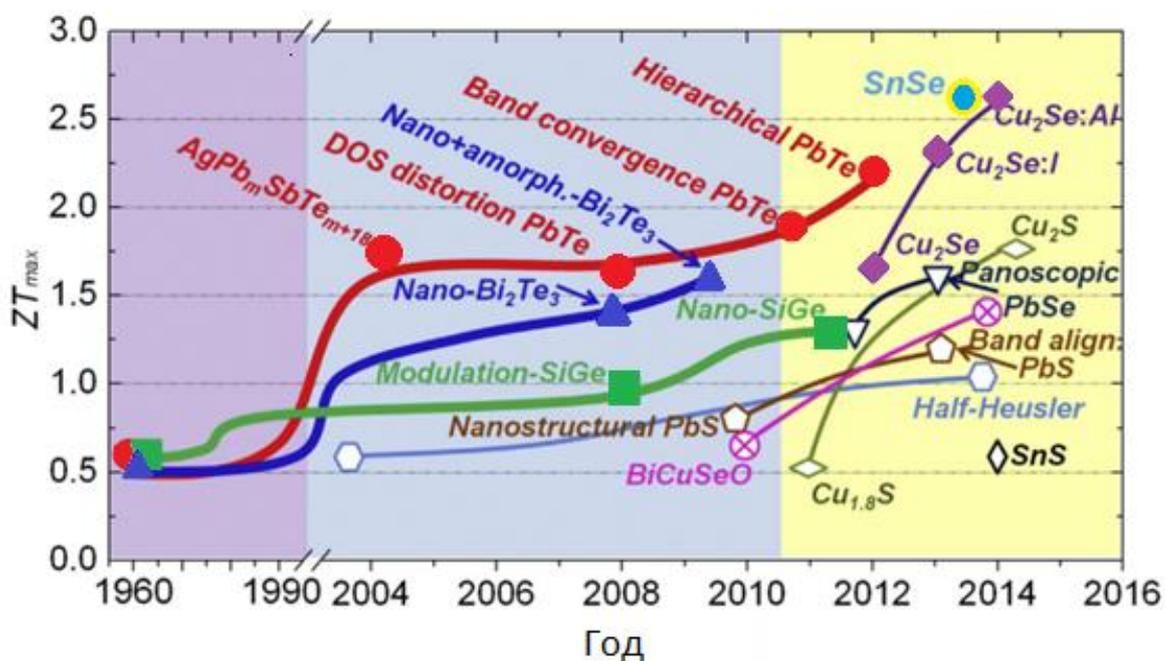


Рис. 22. Временная зависимость  $ZT$  объемных термоэлектрических материалов [2].

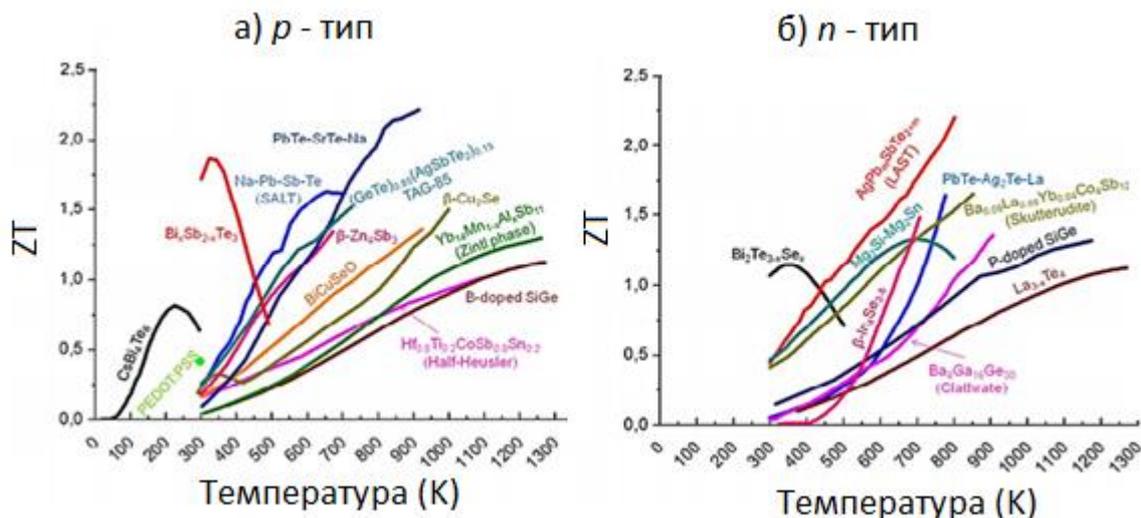


Рис. 23. Температурные зависимости  $ZT$  для некоторых материалов:

$p$  – типа (а),  $n$  – типа (б) [68].

Из рисунков видно, что в данной области исследования наблюдается значительный прогресс. Термоэлектрическая добротность на сегодняшний день достигает больше 2 для селенидов меди и олова. Но даже при таком прогрессе, термоэлектричество не может конкурировать с традиционными методами получения энергии.

Однако, ввиду современного развития в области миниатюризации, ТЭГ могут быть кандидатами для использования в приложениях, которые не требуют значительной мощности, а является некоторым слагаемым в общей эффективности системы или в приложениях, в которых важна независимость от источника электроэнергии, так называемая портативная электроника. Поскольку в данном вопросе также одним из главных критериев является стоимость процесса изготовления и токсичность элементов, поиск новых термоэлектрических материалов является актуальным исследованием для данной области применения.

Яркие примеры исследования таких приложений можно найти в медицине [69–75]. Ввиду постоянного прогресса в области миниатюризации и мобильности, современные жизненно важные медицинские устройства превратились из громоздких и инвазивных машин в переносимые имплантируемые устройства, позволяющие производить мониторинг пациентов вне клинической среды. Для таких устройств необходимо использование переносных энергетических решений. Термоэлектрические устройства могут

использоваться в двух видах: пригодные для носки и имплантируемые в организм человека.

### **Носимые биометрические датчики**

На рис. 24 показан пример беспроводной физиологической системы мониторинга пациентов с хроническими заболеваниями, госпитализированных пациентов или пожилых людей. Такие системы позволяют контролировать физиологические показатели пациентов вне клинической среды в течение длительного времени. Новые поколения медицинских диагностических «умных» датчиков часто требуют высокой частоты дискретизации, что приводит к высокоэнергетическому потреблению, что в конечном итоге ограничивает срок службы устройства.

Из-за ограничений мощности часто возникает компромисс между разрешением датчика, частотой дискретизации и временем использования устройства. ТЭГ могут обеспечить способ увеличения емкости хранения энергии путем использования термических градиентов между телом и окружающей средой. Требования к электропитанию и напряжению современных микроэлектронных систем значительно сократились, чтобы соответствовать выходной мощности ТЭГ при низких температурах (от 5 до 20К).

Исследования предполагают, что постоянный источник энергии, превышающий  $100 \text{ мкВт} / \text{см}^2$  при 1В, является идеальным энергосборником для практических носимых сенсорных сетей.

В настоящее время существует очень мало коммерчески доступных систем дистанционного физиологического мониторинга. Первым, полностью интегрированным и коммерчески доступным прибором был LifeShirt, выпущенный компанией VivoMetrics, представленный на рис. 25(a). Данный товар представлял собой носимый жилет с датчиками ЭКГ, датчиками дыхания, акселерометрами, пульсометрами, датчиками измерения гальванической чувствительности кожи, монитором артериального давления и записывающим устройством. В настоящее время данный продукт не продается.

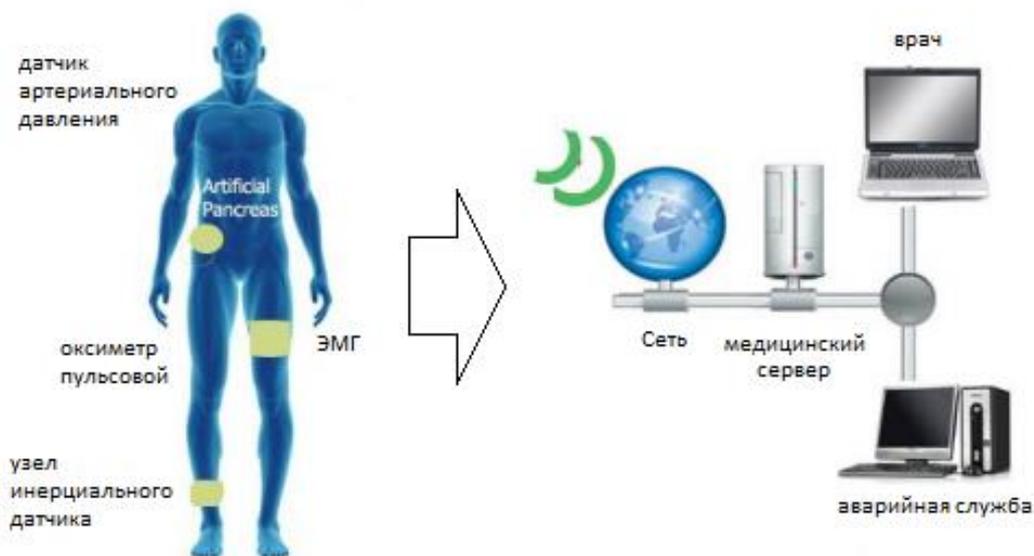


Рис. 24. Пример беспроводной системы физиологического мониторинга пациента [68].

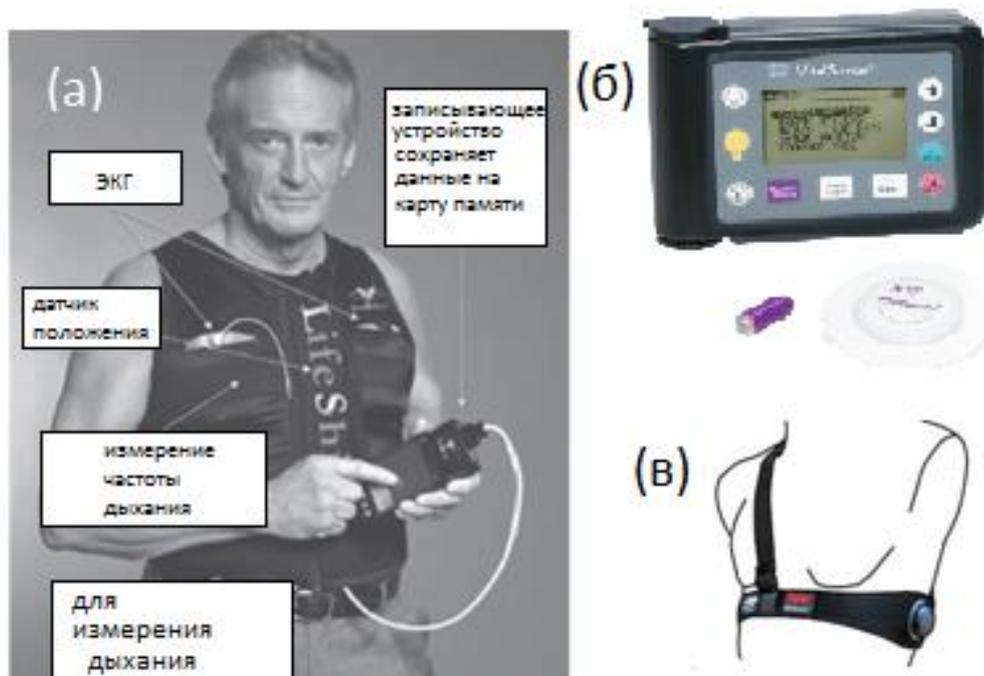


Рис. 25. Жилет Lifeshirt для непрерывного физиологического мониторинга (а), устройство Philips Respironics Vital Sense, которое состоит из портативного регистратора данных и монитора (сверху), самоклеящихся температурных патчей (внизу справа) и проглатываемого термометра (внизу слева) (б), устройство Biopharness Zephyr, которое крепится к телу и контролирует частоту сердечных сокращений и дыхание пользователя при беспроводной передаче данных через Bluetooth (в). [74]

Однако существуют другие разработки в данной области (рис. 25 (б, в)). И одним из важных вопросов в данных устройствах является энергопотребление.

Обычно, такая система состоит из биомедицинских датчиков, усилителя сигнала, микроконтроллера для обработки данных, источника питания и беспроводное радио для передачи данных на компьютер или мобильное устройство. В среднем потребление энергии радиоприемником является преобладающей потребляемой мощностью и становится ограничивающим фактором для долговечности беспроводного датчика. ТЭГ вряд ли сможет заменить батарею, однако он может использоваться для дополнения существующего питания, чтобы продлить срок службы батареи или датчика [75].

### **Имплантируемые биосеноры**

Очень интересна история развития имплантируемых кардиостимуляторов. В конце 1960-х годов, для питания кардиостимуляторов использовались цинк-ртутные батареи. Однако срок работы данного источника энергии составлял 20 месяцев [76,77]. В результате чего пациенты подвергались частому хирургическому вмешательству для замены батареи. Для решения этой проблемы Medtronic и Alcatel совместно разработали кардиостимулятор с ядерным питанием, состоящим из радиоизотопа Pu-238, который служил источником тепла и ТЭГ, который преобразовывал тепло в электричество для питания кардиостимулятора. Период полураспада Pu-238 составляет около 85 лет. Поэтому вопрос с долговечностью источника питания оказался решен.

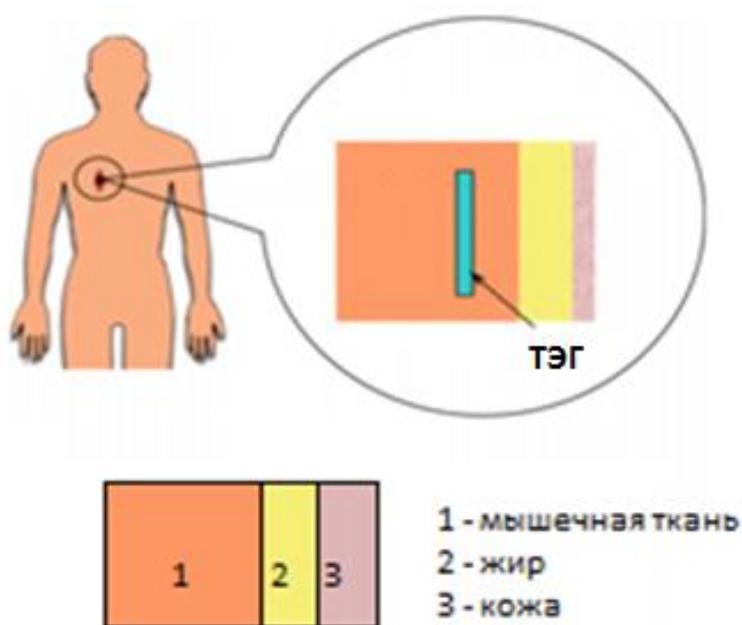
Однако перед исследователями встал другой вопрос: плутоний является очень токсичным и смертельным материалом. Поэтому крайняя мера предосторожности была применена к экранирующей конструкции устройства для предотвращения воздействия плутония и ограничения количества излучения до 100 мбэр в год. Несмотря на это, образование злокачественных опухолей у пациентов стало обычной статистикой. В середине 1970-х годов радиоизотопные кардиостимуляторы ТЭГ уступили место литиевым батареям. Но проблема со сроком службы батареи до сих пор остается. Поэтому, использование ТЭГ для зарядки имплантируемых приборов является активной областью исследования.

Так, в таблице 4 представлены необходимая мощность для питания имплантируемого устройства [74].

**Мощность потребления медицинских портативных устройств**

Тип прибора	Необходимая мощность
Кардиостимулятор	30 – 100 мкВт
Дефибриллятор сердца	30 – 100 мкВт
Неврологический стимулятор	30 мкВт – десятки мВт
Насос, для подачи лекарственных средств	100 мкВт – 2 мВт

Современные идеи использования ТЭГ базируются на использовании тепла от человека. Анализ показал, что в состоянии покоя максимальный градиент температуры 1–2К можно получить в области живота и подлопаточной области. Бег приводил к увеличению градиента во всех частях тела с максимальным градиентом в брюшной полости до 4.75К. Градиент температуры пропорционален толщине жира из-за низкой теплопроводности жира. Для устройства с предполагаемой мощностью 100 мкВт и выходным напряжением 1В ТЭГ на основе  $Bi_2Te_3$  потребует примерно 1000 пар при  $\Delta T=5K$ . А общая площадь устройства при идеальных условиях составит 1.3 см<sup>2</sup>. Данные требования требуют определенной конфигурации и дополнительных исследований. Примерная реализация данного типа ТЭГ, помещенного в жировой слой, представлена на рис. 26.



**Рис. 26.** Технологии ТЭГ, размещенные в жировом слое [78].

## **Автомобильная промышленность**

Активное применение ТЭГ находят в автомобильной промышленности, использующие тепло от выхлопных газов [79–81]. Эффективность современного двигателя колеблется от 37 до 50%. Примерно 30% энергии выбрасывается в виде отработанного тепла в выхлопных газах. Если примерно 6% отработанного тепла преобразовать в энергию, то расход топлива можно будет снизить на 10%. Поэтому, использование ТЭГ в автомобилях является активной областью исследования. При этом также возможно применение в самолетах и на кораблях.

## **Применение в космосе**

Внутри спутников существуют сильные тепловые потоки, вызванные эксплуатационными нагрузками. Окружающее внешнее тепло генерируется солнечным излучением, инфракрасным излучением Земли. Количество поглощенного тепла зависит от площади поверхности, ее покрытия и ориентации на источник излучения, а также от положения. Все эти тепловые потоки концентрируются и транспортируются к радиаторам, которые излучают тепло в дальний космос. Это обязательный процесс, чтобы защитить спутник от перегрева. Такое тепло может использоваться для преобразования в электроэнергию [82–85].

Из-за того, что ТЭГ не имеют движущихся частей (отсутствие вибрации), являются необслуживаемыми и высоконадежными, они с 1960-х используются в радиоизотопных термоэлектрических генераторах для снабжения космических систем в дальнем космосе. Но эффективность преобразования мала. Поэтому, современные исследования идут в нескольких направлениях. Одним из них является использование солнечных термоэлектрических генераторов, которые представляют собой совокупность ТЭГ и солнечной батареи. Эффективность преобразования при этом достигает 15%. С другой стороны, происходят дальнейшие исследования в поиске материала с большим  $ZT$  или улучшенной конструкцией ТЭГ. Так, одним из примеров является сегментированный ТЭГ, который состоит из двух или более слоев различных материалов в ветвях, которые позволяют работать в более широком градиенте температур. Пример модели

сегментированного термоэлектрического модуля представлен на рис. 27. При этом эффективность в таких системах может быть увеличена до 12—16% (у обычных ТЭГ ~5-8%) [86,87]. Стоит отметить, что приведенные оценки термоэлектрической эффективности сегментированного ТЭГ не учитывают реальных условий эксплуатации, в которых возникают потери на теплопереходах в системе.

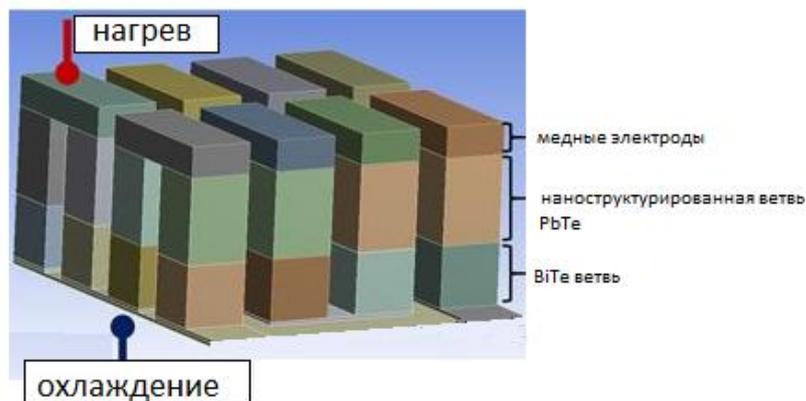


Рис. 27. Модель сегментированного ТЭГ [87].

Приведенный литературный обзор имеет цель представить возможные области применения ТЭГ. С одной стороны, можно изменять конструкцию ТЭГ, увеличив рабочий температурный диапазон и др., а, с другой стороны, можно исследовать новые материалы и использовать различные подходы для модификации их электронной структуры и внедрения различных центров рассеяния для уменьшения теплопроводности.

Поэтому исследование новых материалов и путей увеличения их термоэлектрической эффективности является актуальной областью исследования.

#### 1.4. Заключение и постановка задач исследования

Обобщая приведенные в настоящем литературном обзоре данные, следует отметить, что ввиду прогрессивно развивающихся областей, в которых ТЭГ могут быть успешно применены, актуальным является направление исследования новых термоэлектрических материалов. Также, отсутствие теоретического предела для термоэлектрической эффективности стимулирует данный интерес. Такие критерии, как дешевизна и простота синтеза, а так же

нетоксичность материалов, являются одними из главных параметров для исследования новых материалов, помимо термоэлектрической эффективности.

Высокотемпературный ампульный синтез является достаточно простым методом, с хорошей повторяемостью результатов. Для получения образцов используется холодное прессование, которое позволяет получать образцы конкретных размеров. Проанализировав все возможные пути увеличения термоэлектрической эффективности диселенида вольфрама, было установлено, что слабо изученным является метод замещения в катионной и анионной подрешетках.

В соответствии с целями данного исследования и проведенным обзором литературы были поставлены следующие задачи диссертационной работы:

- создание установки для измерения температурной зависимости термоЭДС в диапазоне температур 77 – 300К дифференциальным методом с переменным градиентом;
- синтез твердых растворов замещения высокотемпературным ампульным синтезом и характеристика полученных соединений;
- оптимизация состава замещений в катионной и анионной подрешетках для получения образца с наибольшей термоэлектрической эффективностью;
- установление влияния замещения в катионной подрешетке W на Nb на термоэлектрические свойства твердых растворов  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ ;
- установления влияния замещения в анионной подрешетке Se на S на термоэлектрические свойства твердых растворов  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ .

## Глава 2. Синтез и методы исследования образцов

### 2.1. Синтез твердых растворов замещения $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$

Для проведения исследования термоэлектрических свойств соединений и установления влияния замещений в катионной и анионной подрешетках на свойства соединений были синтезированы следующие серии образцов:

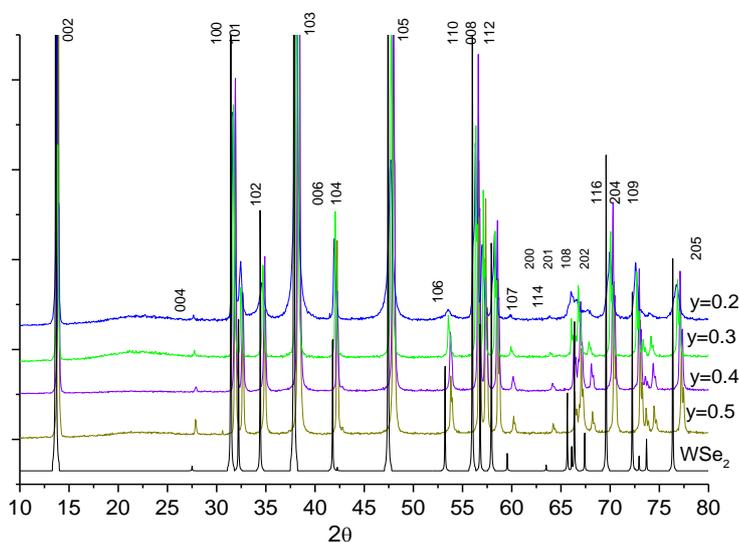
- $W_{1-x}Nb_xSe_2$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15$ );
- $W_{1-x}Nb_xS_2$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15$ );
- $WSe_{2-y}S_y$  ( $y = 1.9, 1.8, 1.75, 1$ );
- $W_{1-x}Nb_xSe_{1.9}S_{0.1}$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.10, 0.15$ );
- $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.10$ ;  $y = 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2$ );
- $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}Te_y$  ( $y = 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2$ ).

В ходе проведенных экспериментальных исследований, на основании полученных результатов, для установления влияния замещений на термоэлектрические свойства соединений была выбрана следующая серия образцов:  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  ( $y = 0.2, 0.3, 0.4$  и  $0.5$ ) и  $W_{1-x}Nb_xSe_{1.7}S_{0.3}$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06$ ). Дальнейшие результаты анализа синтеза будут приведены для данной серии образцов.

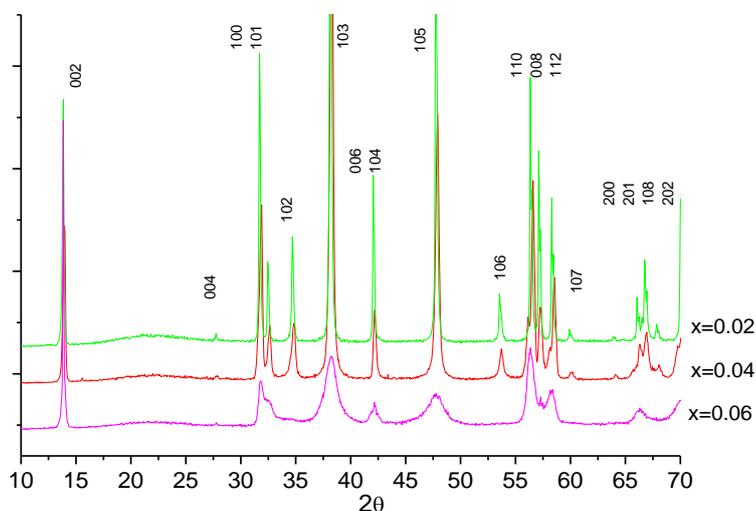
Серия образцов с составом  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  ( $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) и  $W_{1-x}Nb_xSe_{1.7}S_{0.3}$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06$ ) была синтезирована высокотемпературным ампульным методом. Элементы высокой чистоты были использованы для синтеза. Исходные порошки металлов отжигались в потоке водорода при  $1000^\circ\text{C}$  в течении 1 часа для удаления адсорбированной воды и следов оксидов. Стехиометрические количества металлического порошка и халькогенов были предварительно перетерты в агатовой ступке, а затем помещены в кварцевые ампулы. Затем ампулы вакуумировались и запаивались. Ампулы нагревались до  $800^\circ\text{C}$  в течение 12 часов и выдерживались при  $800^\circ\text{C}$  в течение 4 дней, после ампулы охлаждались и открывались. Для достижения однородности образцы опять перетирались в агатовой ступке, помещались в кварцевую ампулу, вакуумировались и запаивались. Последующий термический нагрев происходил при температуре  $820^\circ\text{C}$  в течение 6 дней.

## 2.2. Рентгенофазовый анализ

Порошковые дифрактограммы регистрировались с помощью автоматического дифрактометра PhilipsPW 1830/1710 (CuK $\alpha$  излучение, графитовый монохроматор, кремниевая пластина использовалась в качестве внешнего стандарта). Напряжение на аноде составляло 40кВ, сила тока – 35мА. Для регистрации дифрактограмм использовался следующий режим: значение  $2\theta$  в интервале  $10 - 80^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ , время накопления 2сек. Согласно данным РФА, полученные образцы являются монофазными и соответствуют  $2H$ -WS $_2$ . Наблюдаемые уширения пиков связано с замещением атомов металла и халькогена в слоях. Результаты измерения представлены на рис. 28 и 29.



**Рис. 28.** Порошковая дифрактограмма серии образцов  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  ( $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) в сравнении с рассчитанным  $WSe_2$ .



**Рис. 29.** Порошковая дифрактограмма серии образцов  $W_{1-x}Nb_xSe_{1.7}S_{0.3}$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06$ ).

Для ЭДА анализа на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения с энергодисперсионным анализатором химического состава JEOLJSM 6700F вещества (по 0.3 г) были запрессованы в таблетки диаметром 5мм и толщиной 2мм. Съёмку проводили при увеличении в 100, 600, 1000 и 1500 раз. Усредненные результаты приведены в таблице 5.

Т а б л и ц а 5

**Результаты энергодисперсионного анализа**

Теоретический состав	Результаты ЭДА
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.4}S_{0.6}$	$W_{0.98}Nb_{0.019}Se_{1.39}S_{0.59}$
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.5}S_{0.5}$	$W_{0.98}Nb_{0.019}Se_{1.48}S_{0.47}$
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.6}S_{0.4}$	$W_{0.98}Nb_{0.018}Se_{1.57}S_{0.38}$
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.7}S_{0.3}$	$W_{0.98}Nb_{0.019}Se_{1.73}S_{0.30}$
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.8}S_{0.2}$	$W_{0.98}Nb_{0.018}Se_{1.78}S_{0.19}$
$W_{0.96}Nb_{0.04}Se_{1.7}S_{0.3}$	$W_{0.96}Nb_{0.036}Se_{1.68}S_{0.28}$
$W_{0.94}Nb_{0.06}Se_{1.7}S_{0.3}$	$W_{0.94}Nb_{0.057}Se_{1.72}S_{0.29}$

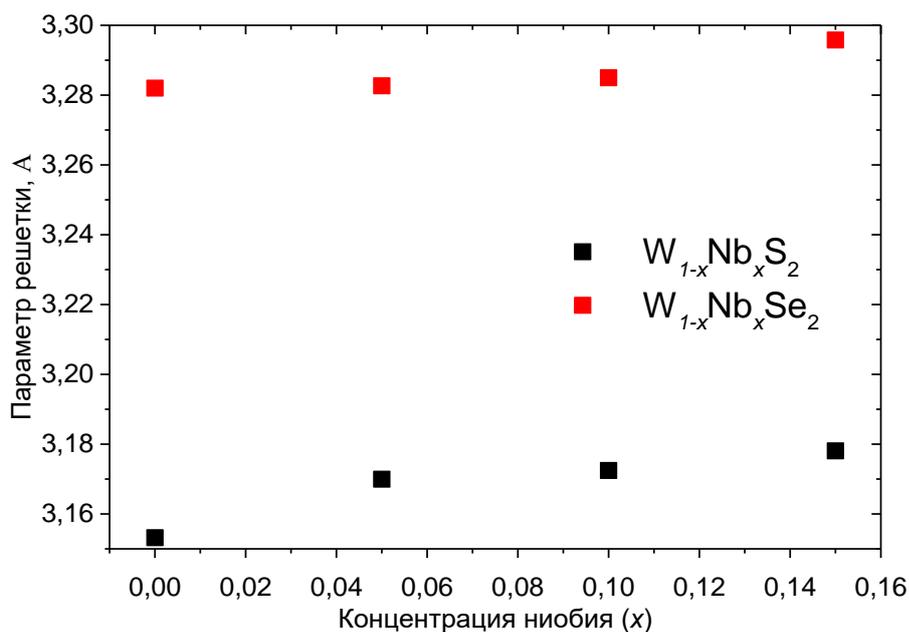
**2.3. Уточнение параметров кристаллической решетки**

Для анализа влияния замещений в катионной и анионной подрешетках были уточнены параметры кристаллической решетки. Расчет теоретических дифрактограмм  $WS_2$  и  $WSe_2$  проводился с помощью программы PCW по данным, полученным из Inorganic Crystal Structure Database ( $WS_2$  – 202366\_ICSD и  $WSe_2$  – 40752\_ICSD). Уточнение параметров кристаллической решетки полученных образцов  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$  проводилось с помощью программы PCW (версия 2.4).

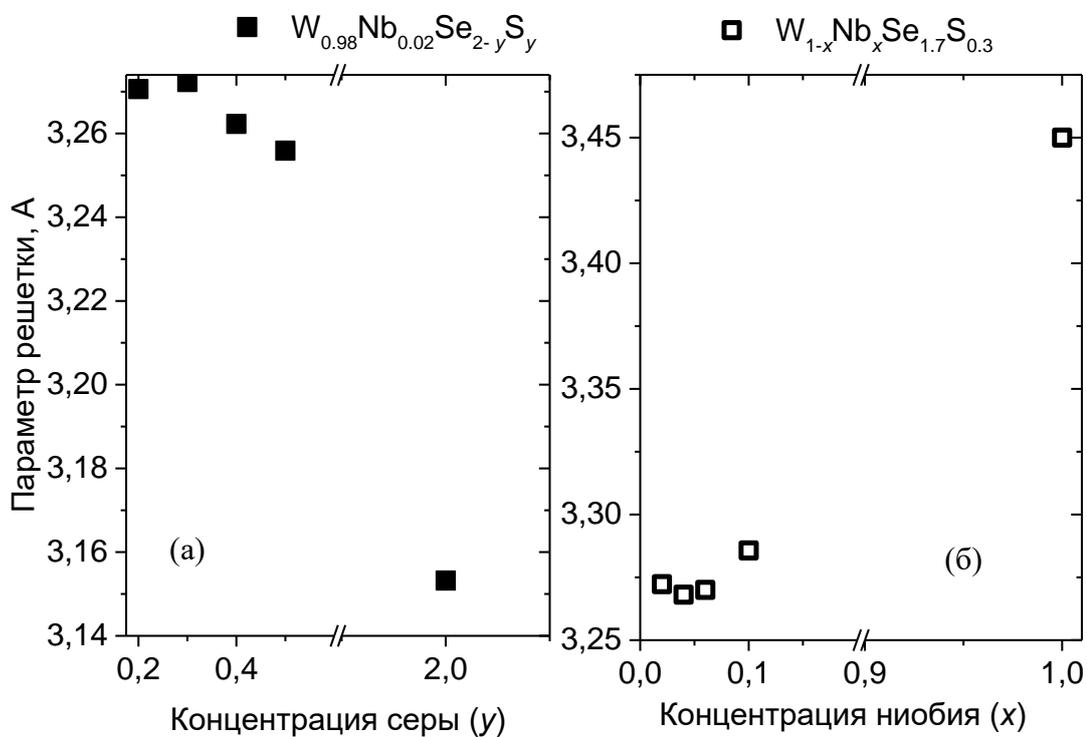
В соединениях  $W_{1-x}Nb_xS_2$ ,  $W_{1-x}Nb_xSe_2$  и  $W_{1-x}Nb_xSe_{1.7}S_{0.3}$  при увеличении количества допированного ниобия происходит увеличение значения  $a$ . Это можно объяснить увеличением расстояния металл-халькоген при переходе от вольфрама к ниобию, например, расстояние W–S в сульфиде вольфрама составляет 2.405 Å, а расстояние Nb–S 2.421 Å. Одновременно с увеличением расстояния металл-халькоген происходит и увеличение параметра  $a$  при переходе от  $WS_2$  к  $NbS_2$ .

В серии соединений  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  происходит уменьшение значения параметра  $a$  при увеличении количества серы в корреляции с уменьшением расстояния металл-халькоген от 2.526 Å для  $WSe_2$  до 2.405 Å в  $WS_2$ . На рис. 30

и 31 представлены рассчитанные параметры решетки для систем  $W_{1-x}Nb_xS_2$ ,  $W_{1-x}Nb_xSe_2$  и  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ .



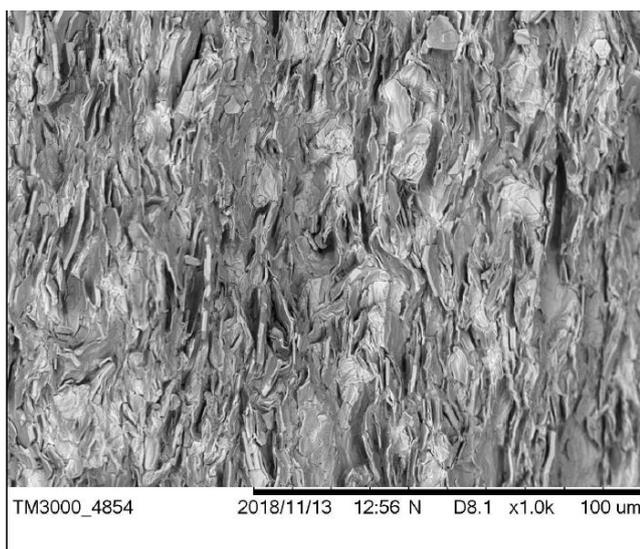
**Рис. 30.** Зависимость параметра  $a$  кристаллической решетки от концентрации Nb для  $WSe_2$  и  $WS_2$ .



**Рис. 31.** Зависимость  $a$  от содержания серы для образцов с 2% замещением Nb (а), зависимость  $a$  от содержания Nb для образцов с 15% содержанием S (б).

## 2.4. Методы исследования термоэлектрических свойств образцов

Для проведения измерений электронных транспортных свойств полученные порошки прессовались в таблетки с помощью лабораторного гидравлического пресса приложением давления 900 МПа при комнатной температуре. Полученные образцы вырезались в форме параллелепипеда с размерами  $2 \times 2 \times 10 \text{ мм}^3$ . Для создания контактов к образцу при исследовании низкотемпературных зависимостей электронных транспортных свойств использовалась угольная паста, которая химически не взаимодействует с исследуемыми материалами. Верхний предел измерения температурного диапазона составляет 650К во избежание термической диссоциации атомов халькогена. Так же, ввиду слоистости данных соединений, все измерения проводились в направлении перпендикулярном направлению прессования (вдоль слоев). Текстура образца представлена на рис. 32.

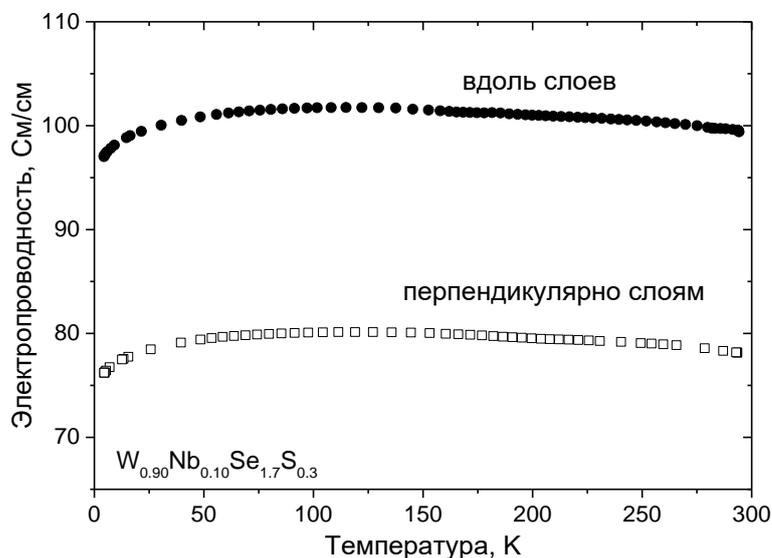


**Рис. 32.** СЭМ изображение торца таблетки, разломанной при 77.4К.

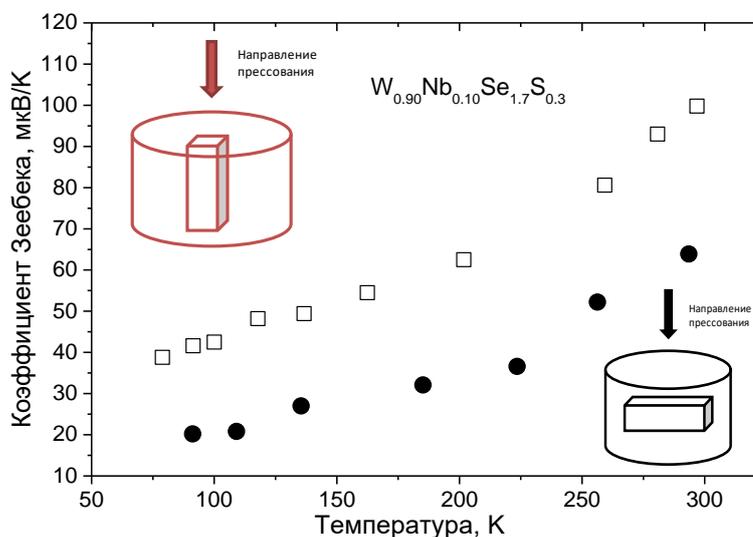
На изображении направление прессования слева направо.

Электропроводность (рис. 33), измеренная вдоль слоев (перпендикулярно оси прессования), в 2 раза больше электропроводности, измеренной перпендикулярно слоям (параллельно оси прессования), в случае теплопроводности тенденция аналогичная. С коэффициентом Зеебека ситуация обратная: вдоль слоев значение в 2 раза меньше, чем перпендикулярно слоям (рис. 34).

При этом данная анизотропия свойств была исследована на нескольких образцах, что дает обоснование полагать, что в большинстве случаев укладка слоев в слоистых соединениях происходит преимущественно перпендикулярно оси прессования.



**Рис. 33.** Температурная зависимость электропроводности образца  $W_{0.90}Nb_{0.10}Se_{1.7}S_{0.3}$ , измеренная вдоль и перпендикулярно укладке слоев.

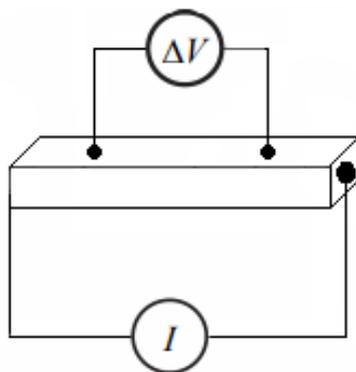


**Рис. 34.** Температурная зависимость коэффициента Зеебека образца  $W_{0.90}Nb_{0.10}Se_{1.7}S_{0.3}$ , измеренная вдоль и перпендикулярно укладке слоев.

#### 2.4.1. Метод измерения электропроводности

Для измерения электропроводности использовался четырехконтактный метод, в котором потенциальные и токовые контакты разнесены для исключения паразитных сопротивлений. Схема измерения представлена на

рис. 35. Во избежание перегрева образцов, напряжение на образце не превышало 1мВ. Измерение проводилось в атмосфере He в температурном диапазоне 4.2 – 300К. Для однородного распределения тока в образце, токовые контакты наносились на всю грань образца, площадь поперечного сечения которой  $2 \times 2 \text{ мм}^2$ . Основная погрешность данного метода заключается в определении размеров исследуемого образца. В условиях данных исследований данная погрешность составляла 7%.

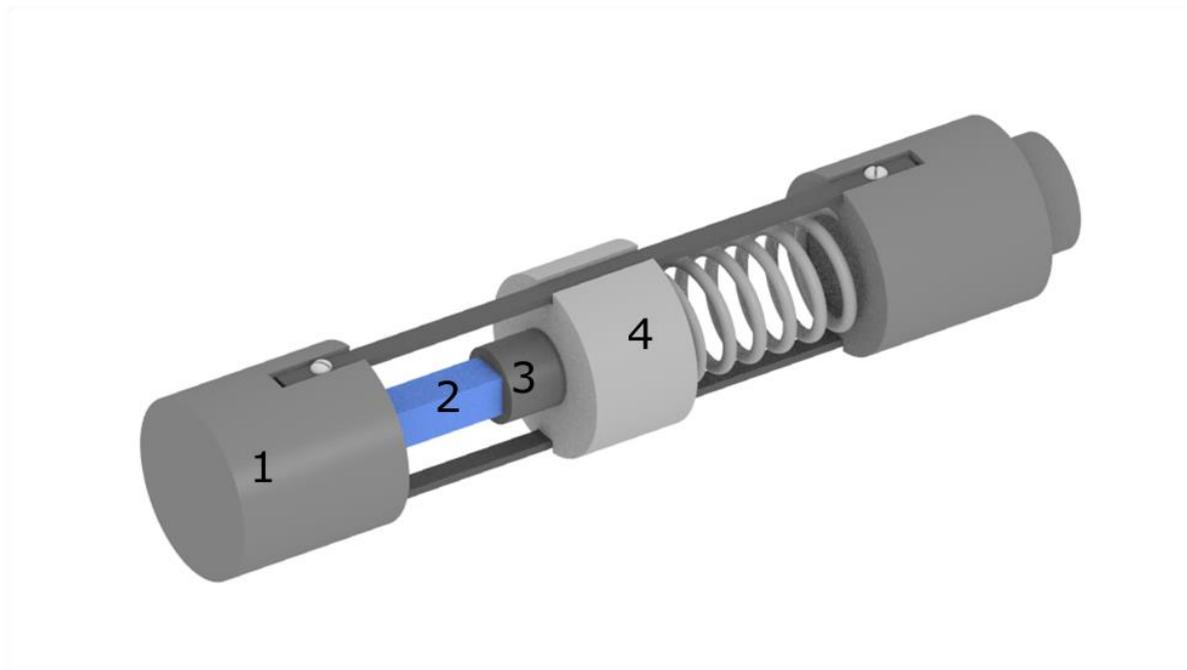


**Рис. 35.** Четырехконтактная схема измерения удельного сопротивления.

Для анализа однородности распределения легирующей примеси для серии образцов было проведено 6-контактное измерение электропроводности (дополнительные потенциальные контакты на параллельной грани образца), которое показало, что увеличение концентрации Nb увеличивает неоднородность его распределения. Для образца  $\text{W}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{Se}_{1.8}\text{S}_{0.2}$  разница между двумя измеренными значениями электропроводности составила 2% . Замещение в анионной подрешетке Se на S также приводят к неравномерному распределению примеси. С увеличением концентрации серы неравномерность распределения примеси также увеличилась, как и в случае с ниобием. Максимальная разница в измеренных величинах (10%) была получена для образца  $\text{W}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{Se}_{1.4}\text{S}_{0.6}$ . Для оценки неоднородности распределения за максимальное значение принято среднее значение между двумя измеренными величинами.

#### **2.4.2. Метод измерения коэффициента Зеебека**

Для измерения температурной зависимости термоЭДС в диапазоне температур 77.4 – 300К была создана оригинальная установка, схема которой представлена на рис. 36.



**Рис. 36.** Схема измерительной установки коэффициента Зеебека в диапазоне температур 77.4 – 300К. 1 – медный блок (теплоотвод), 2 – образец, 3 – нагреватель, 4 - держатель образца.

В данной установке измерение градиента температур  $\Delta T$  и напряжения  $\Delta U$  производилось отдельно. Для измерения  $\Delta T$  использовалась самодельная медь-константановая термопара. Для уменьшения теплоотвода по проводам диаметр используемых медных и константановых проводов составлял 0.05мм. Для крепления термопары к образцу использовался тонкий слой диэлектрического клея БФ-6. Для измерения  $\Delta U$  использовались медные провода диаметром 0.05мм. В качестве нагревателя использовалась константановая проволока. Мощность нагревателя составляла  $\sim 1$  Вт, что позволяло создавать на образцах градиент до 5К (в зависимости от исследуемого материала).

Для оценки погрешности данной установки использовались такие материалы, как поликристаллический Вi и Ni фольга. Также результаты измерения были сопоставлены с результатами измерений на сертифицированных установках, измеренных в других институтах. В результате, погрешность измерений на данной установке составляет 5 ~ 7%.

Измерения температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Зеебека в диапазоне температур 300 – 650К проводились в лаборатории физики термоэлектриков ФТИ им. Иоффе РАН. Схема данной установки детально рассмотрена в работах [88,89]. Погрешность измерения данной установки варьируется от 2 до 7 % в зависимости от расстояния между потенциальными электродами.

### 2.4.3. Метод измерения эффекта Холла

Суть эффекта Холла состоит в том, что при протекании тока в металлической пластинке, которая помещена в однородное магнитное поле, между двумя точками пластины, расположенными на прямой, перпендикулярной к линии тока и к вектору магнитного поля, возникает разность потенциалов.

Такое поведение объясняется тем, что поток электронов,двигающийся в магнитном поле, отклоняется от своего первоначального направления из-за воздействия силы Лоренца.

Потенциометрический метод измерения эффекта Холла на постоянном токе и постоянном магнитном поле имеет ряд недостатков, обусловленных малым сигналом (из-за большой концентрации носителей заряда) и влияния различного рода побочных эффектов, приводящих к возникновению паразитных потенциалов (трудность размещения контактов точно на эквипотенциальной поверхности, возникновение паразитной термоЭДС из-за эффекта Эттинсгаузена и д.р). Так, в общем случае э.д.с между измерительными контактами будет складываться из компонент, представленных в формуле (17).

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 \quad (17)$$

где  $E_1$  – э.д.с. эффекта Холла,  $E_2$  – э.д.с., обусловленная эффектом Нернста,  $E_3$  – эффектом Эттинсгаузена,  $E_4$  – эффектом Риги-Ледюка,  $E_5$  – неточным расположением холловских электродов.

Двухчастотный метод является наиболее подходящим методом измерения, который имеет высокую чувствительность. Суть данного метода заключается в

применении переменного магнитного и электрического поля с разными частотами (формула (18)).

$$\begin{aligned} I_x(\omega_x) &= I_x \cos \omega_x t \\ B_z(\omega_z) &= B_z \cos \omega_z t \end{aligned} \quad (18)$$

Тогда, э.д.с. Холла определяется формулой (19).

$$U_y = \frac{R_H I_x B_z}{2d} [\cos(\omega_x - \omega_z)t + \cos(\omega_x + \omega_z)t] \quad (19)$$

В результате э.д.с. Холла проявляется только на разностной и суммарной частотах. Другие паразитные э.д.с. проявляются на других частотах. Используя избирательный усилитель, пропускающий только одну частоту, можно измерить собственно э.д.с. Холла. Так, в данной работе, измерения происходили на частоте  $72-50=22$  Гц. Переменное магнитное поле с частотой 72 Гц и амплитудой 0.15 Тл. Переменный ток с частотой 50 Гц и величиной не более 0.1 А [90].

Исследования температурных зависимостей двухчастотным методом измерения коэффициента Холла проводились в лаборатории физики термоэлектриков ФТИ им. Иоффе РАН.

#### 2.4.4. Метод измерения теплопроводности

Для определения теплопроводности было использовано два метода и, на основании полученных экспериментальных результатов, наиболее удобный метод был выбран для исследования всех образцов.

##### 1) Метод лазерной вспышки

Расчет теплопроводности в рамках данного метода осуществляется по формуле (20).

$$k(T) = D(T)C_p(T)\rho \quad (20)$$

где  $D$  – температуропроводность,  $C_p$  – удельная теплоемкость,  $\rho$  – плотность.

Суть метода лазерной вспышки состоит в том, что нижняя поверхность образца нагревается коротким лазерным импульсом. В результате происходит изменение температуры на верхней поверхности образца (рис.37(а)).

Температурно-временная зависимость на нижней поверхности регистрируется твердотельным оптическим датчиком со сверхбыстрым откликом. Температуропроводность определяется на основе полученной термограммы (рис.37(б)).

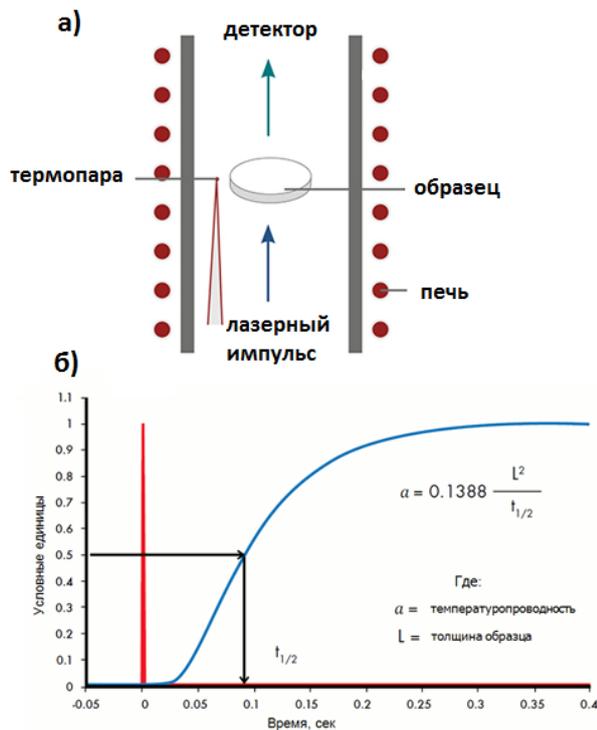
Плотность образцов определялась методом гидростатического взвешивания (метод Архимеда). Суть метода состоит в измерении массы образца в воздушной среде, а затем в жидкости с известной плотностью и температурой (в данном случае использовалась дистиллированная вода). Таким образом, плотность исследуемого вещества  $\rho_1$  измеряется по формуле (21), где  $m_1$  – масса на воздухе,  $m_2$  – масса в воде,  $\rho_2$  – плотность воды при известной температуре.

$$\rho_1 = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_2 \quad (21)$$

Температурная зависимость удельной теплоемкости  $C_p(T)$  для  $WSe_2$  была исследована в работе [91]. В диапазоне температур 60-300К  $C_p(T)$  была измерена адиабатическим методом в низкотемпературном калориметрическом эталонном приборе. Общая относительная погрешность составила 0.38 %. В диапазоне 400 – 1700К энтальпия  $WSe_2$  измерялась методом смешивания в средне- и высокотемпературных сертифицированных калориметрических приборах. Общая относительная погрешность определения энтальпии в используемых приборах составила 1.5%. Используя термодинамические соотношения, удельная теплоемкость для  $WSe_2$  была рассчитана из температурной зависимости энтальпии. Таким образом, температурная зависимость удельной теплоемкости для  $WSe_2$  определяется формулой (22).

$$C_p^\circ(T) = 14.627 \cdot 10^{-3} \cdot T + 71.086 - 253246 \cdot T^{-2} \quad (22)$$

Температурные зависимости теплопроводности методом лазерной вспышки измерялись в лаборатории Nano Material Science, Ewha Woman`s University, Seoul, South Korea.

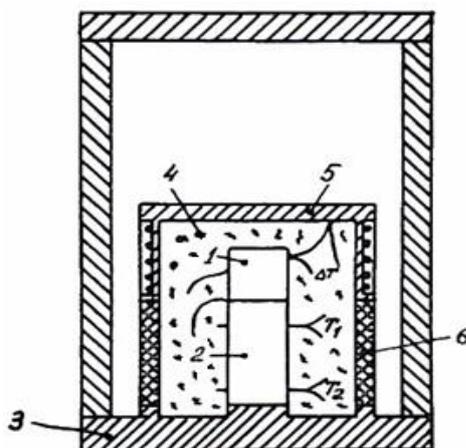


**Рис. 37.** Схема метода лазерной вспышки для измерения теплопроводности (а); термограмма для определения теплопроводности (б).

## 2) Стационарный метод

Для проверки достоверности результатов измерения был использован принципиально другой метод измерения [92].

Схема данного метода представлена на рис. 38, где 1 – градиентный нагреватель, 2 – образец, 3 – массивная металлическая пластина (теплоотвод), 4 – теплоизоляционный порошок (силикат кремния), 5 – внешний нагреватель, 6 – кварцевый цилиндр.

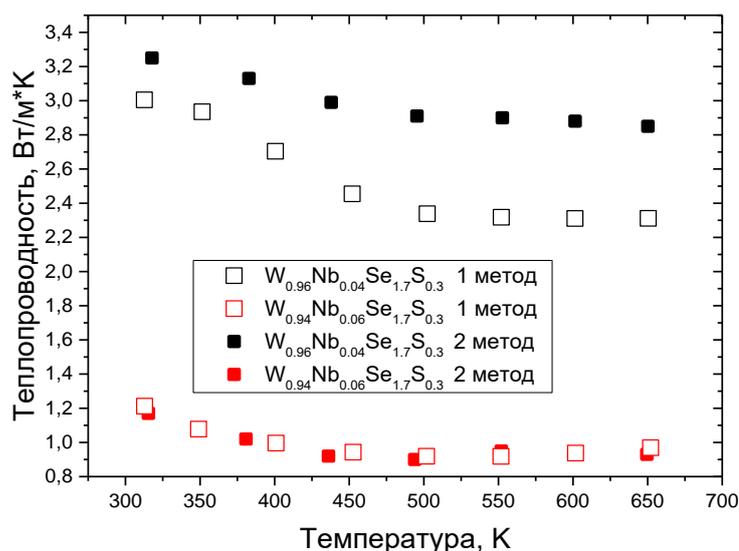


**Рис. 38.** Схема измерительной ячейки температурной зависимости теплопроводности при высоких температурах [92].

Температура экранирующего нагревателя поддерживается равной температуре градиентного нагревателя, поэтому практически весь тепловой поток, генерируемый в градиентном нагревателе, проходит через исследуемый образец. Тепловой поток, который уходит в боковом направлении, рассчитывается через известную теплопроводность теплоизоляционного порошка. Измерения производятся в стационарных условиях. Таким образом, для хорошей точности, данные измерения длительны по времени.

Данный метод был исследован в лаборатории физики термоэлектриков ФТИ им. Иоффе РАН.

Для сравнения двух методик использовались два образца:  $W_{0.96}Nb_{0.04}Se_{1.7}S_{0.3}$  и  $W_{0.94}Nb_{0.06}Se_{1.7}S_{0.3}$ . Образцы вырезались специальным образом, чтобы измерения в обоих случаях проводились вдоль плоскости перпендикулярной плоскости прессования (вдоль слоев). Результаты измерения представлены на рис. 39. Согласно данным результатам, максимальная разница в измерениях составила не больше 15 %. Поскольку метод лазерной вспышки является быстрым методом, а за один эксперимент измеряется 3 образца, данный метод был выбран для измерения всех остальных образцов.



**Рис. 39.** Сравнение метода лазерной вспышки (1 метод) и стационарного метода измерения теплопроводности (2 метод) в диапазоне температур выше комнатной температуры.

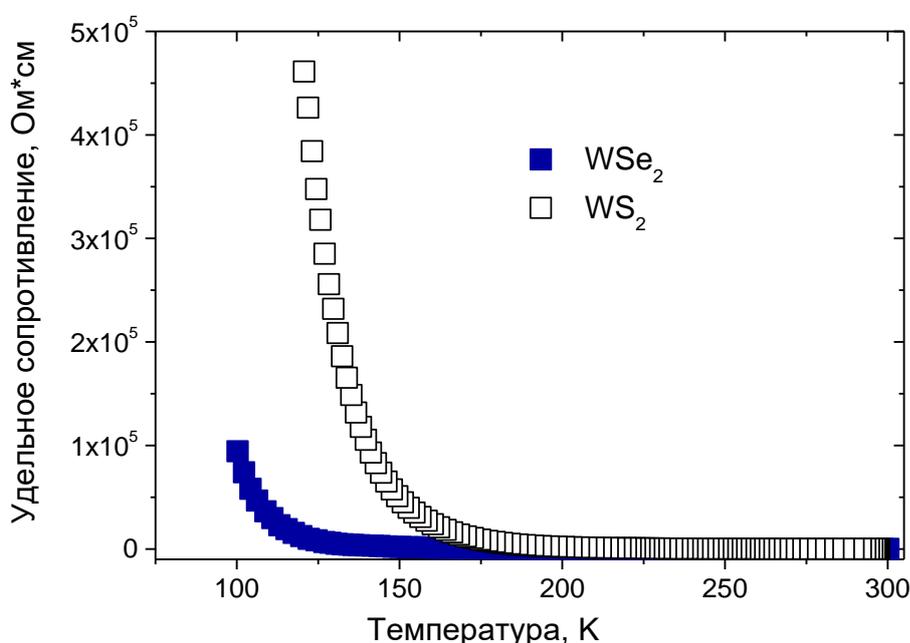
### Глава 3. Поиск оптимальной концентрации замещающих элементов

#### 3.1. Исследования влияния замещения в катионной подрешетке и влияния замещения в анионной подрешетке на $PF$

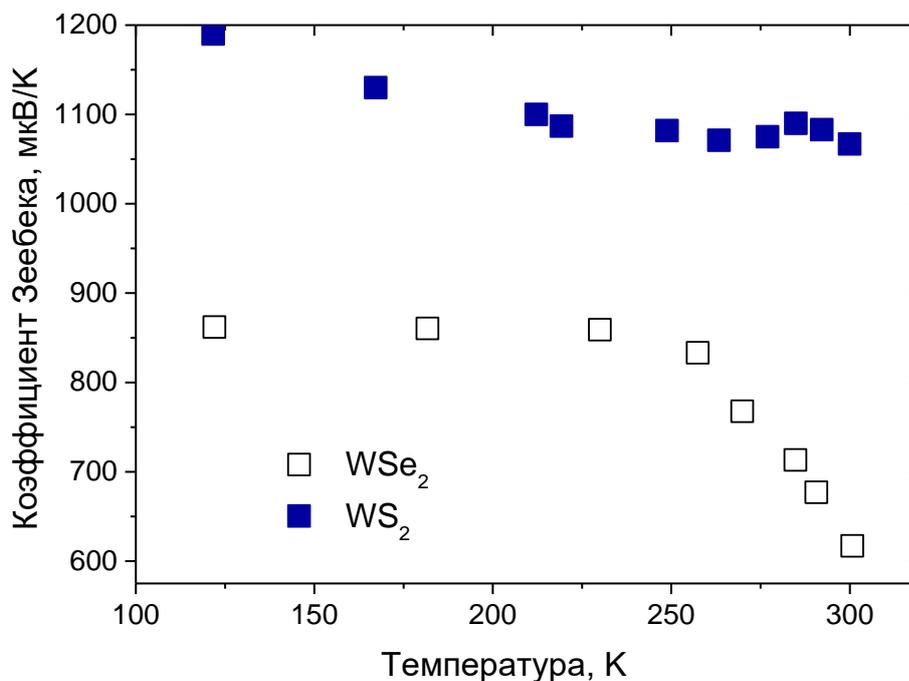
Как было описано в пункте 1.1.5, для наибольшей термоэлектрической эффективности уровень Ферми в материале должен находиться рядом с зоной или внутри, если ширина запрещенной зоны не превышает десятки  $k_B T$ , чтобы избежать вклада неосновных носителей заряда.

Для того чтобы увеличить термоэлектрическую добротность материала, было выбрано направление замещений в катионной и анионной подрешетках. Для поставленных задач, на основании литературного обзора, наиболее подходящим элементом для замещения в катионной подрешетке является Nb, что обосновано в главе 1 п.1.2.3 данной диссертационной работы.

Дисульфид и диселенид вольфрама являются непрямозонными полупроводниками. Ширина непрямого перехода, как было описано в главе 1, составляет 1.2 эВ. Поэтому и температурные зависимости электропроводности и термоЭДС имеют типичный полупроводниковый характер (рис. 40 и 41)



**Рис. 40.** Температурная зависимость удельного сопротивления для недопированных  $WS_2$  и  $WSe_2$ .



**Рис. 41.** Температурная зависимость коэффициента Зеебека для недопированных  $WS_2$  и  $WSe_2$ .

Из угла наклона температурной зависимости удельного сопротивления в полупроводниковых координатах  $\ln(\sigma) - 1/T$  была найдена  $E_a$  при низких температурах. Найденная энергия означает расстояние от уровня Ферми до ближайших примесных уровней. Для  $WSe_2$   $E_a = 0.21$  эВ, а для  $WS_2$   $E_a = 0.25$  эВ.

В работе [55] представлены теоретические расчеты влияния замещения элементов из V группы таблицы Менделеева на зонную структуру диселенида вольфрама. Однако такое влияние, а именно смещение уровня Ферми в валентную зону, может происходить при определенной концентрации замещающего элемента, что не указано в данной работе. Так, 1% Nb сохраняет полупроводниковое поведение образца согласно нашим результатам измерения. Переход полупроводник-металл можно наблюдать на температурной зависимости электропроводности (рис. 42). При увеличении концентрации Nb полупроводниковый ход (увеличение проводимости при увеличении температуры) меняется на металлический ход (уменьшение проводимости при увеличении температуры). При этом, при увеличении концентрации Nb электропроводность соединений увеличивается, согласно рис. 43.

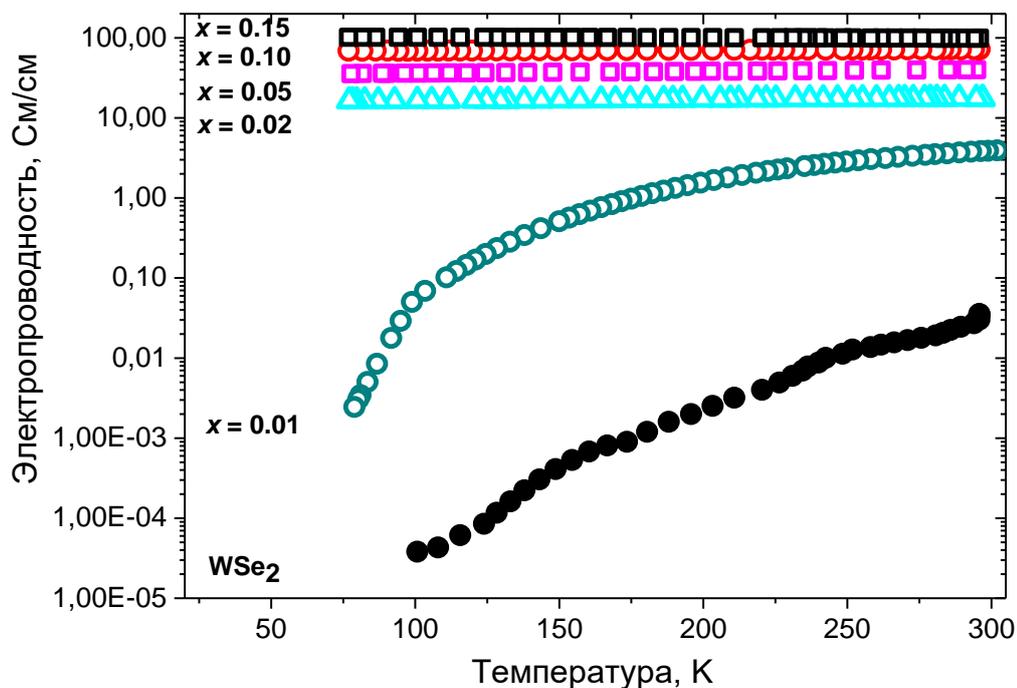


Рис. 42. Температурная зависимость электропроводности для твердых растворов замещения  $W_{1-x}Nb_xSe_2$ .

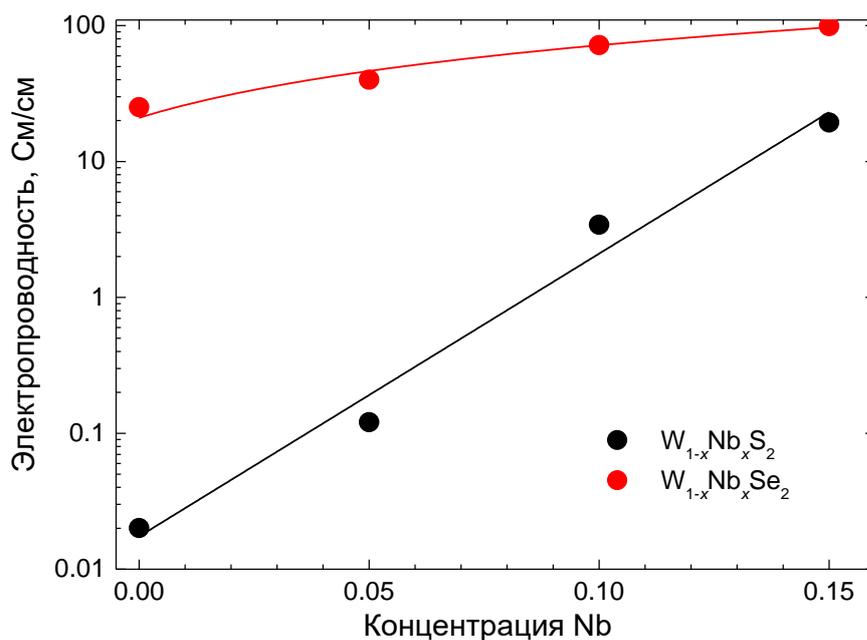
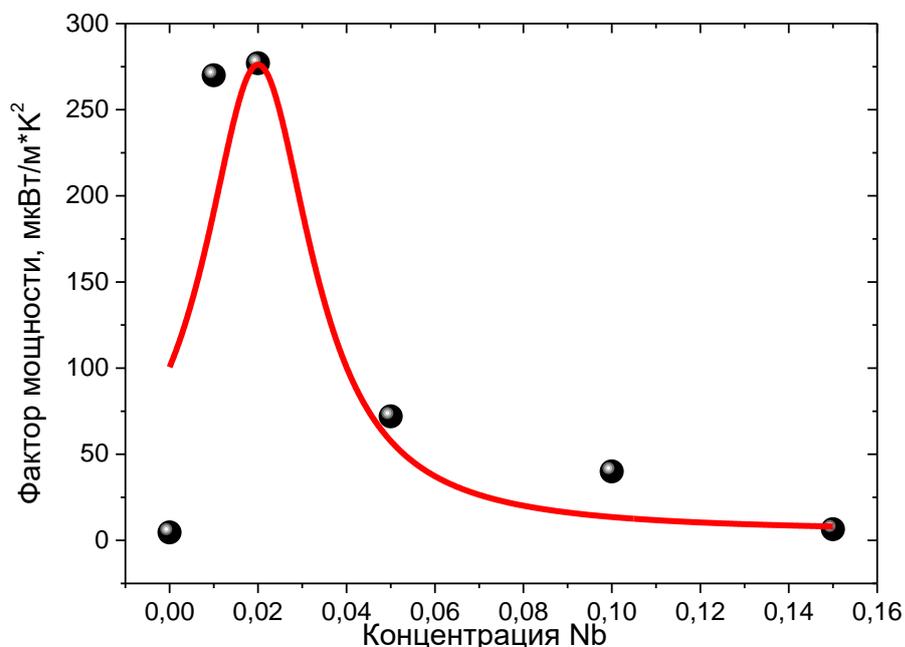


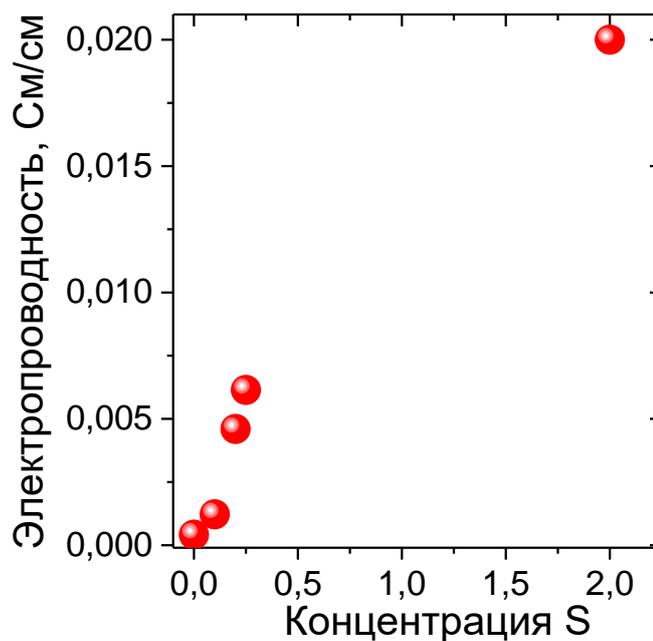
Рис. 43. Зависимость электропроводности от содержания Nb для  $W_{1-x}Nb_xS_2$  и  $W_{1-x}Nb_xSe_2$ .

Коэффициент Зеебека с увеличением концентрации Nb уменьшался. Для оценки наиболее эффективной концентрации ниобия был рассчитан фактор мощности  $PF=S^2 \cdot \sigma$ , где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность (рис. 44).



**Рис. 44.** Зависимость фактора мощности от концентрации Nb.

Исходя из полученных графиков видно, что наиболее интересными, с точки зрения наибольшей термоэлектрической эффективности, являются образцы с 2% замещением атомов W на Nb. Изовалентное замещение атомов Se на S в анионной подрешетке не привело к значительному изменению электропроводности соединений по сравнению с неизовалентным замещением в катионной подрешетке. Результаты измерения представлены на рис. 45.



**Рис. 45.** Зависимость электропроводности образцов  $WSe_{2-y}S_y$  от содержания S при комнатной температуре.

Однако замещения в катионной подрешетке значительно повлияли на коэффициент Зеебека (рис. 46). По отдельности замещения в катионной и анионной подрешетках незначительно увеличили фактор мощности [93–95].

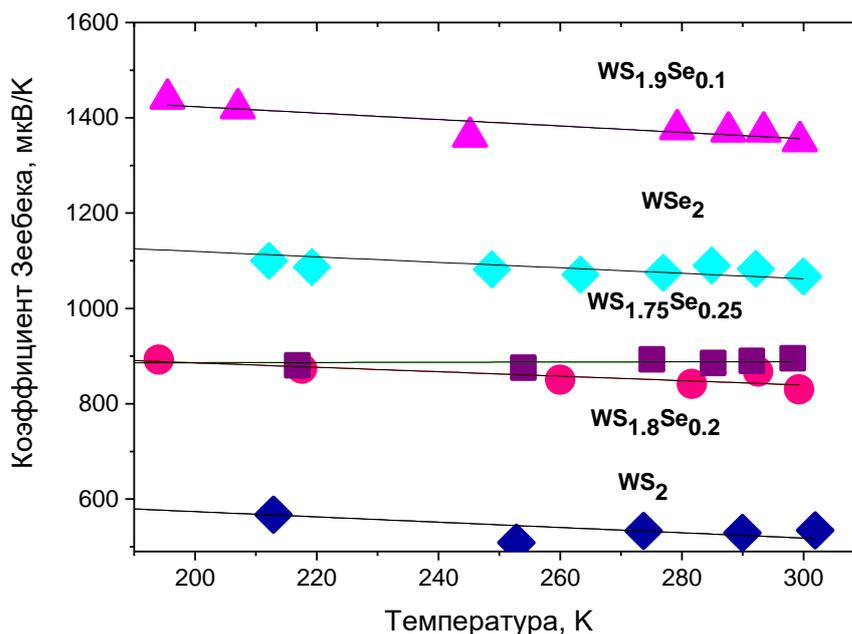


Рис. 46. Температурная зависимость коэффициента Зеебека для образцов  $WS_{2-y}Se_y$  ( $y = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 1$ ).

### 3.2. Поиск оптимальной концентрации замещающих элементов в твердых растворах $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$

Наиболее интересны, с точки зрения термоэлектрической эффективности, двойные замещения в катионной и анионной подрешетках. Первоначально, необходимо определить наиболее термоэлектрически эффективный состав. Для этого была проведена серия измерений для определения максимума термоэлектрической эффективности. При фиксированной концентрации Nb менялось содержание серы в данных образцах. Данные замещения в анионной подрешетке были проведены для серии образцов с  $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.10$ . Результаты измерений представлены на рис. 47 – 51.

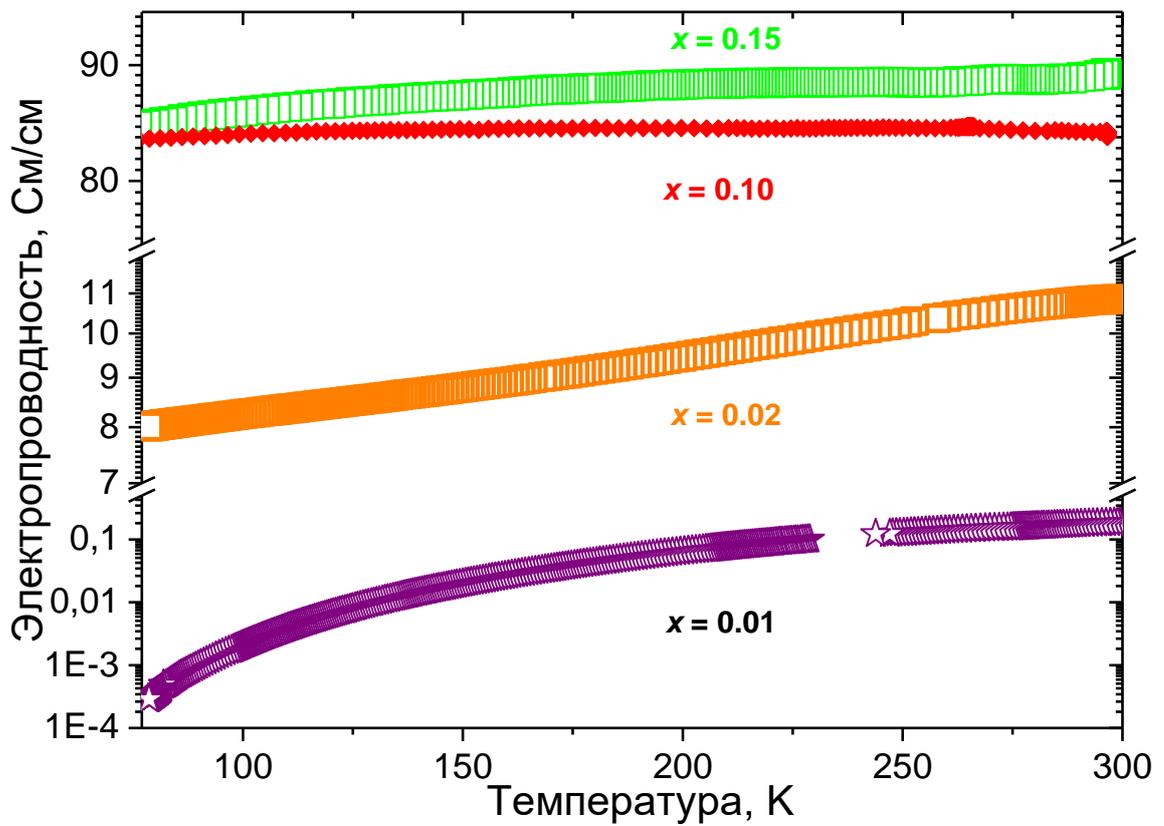
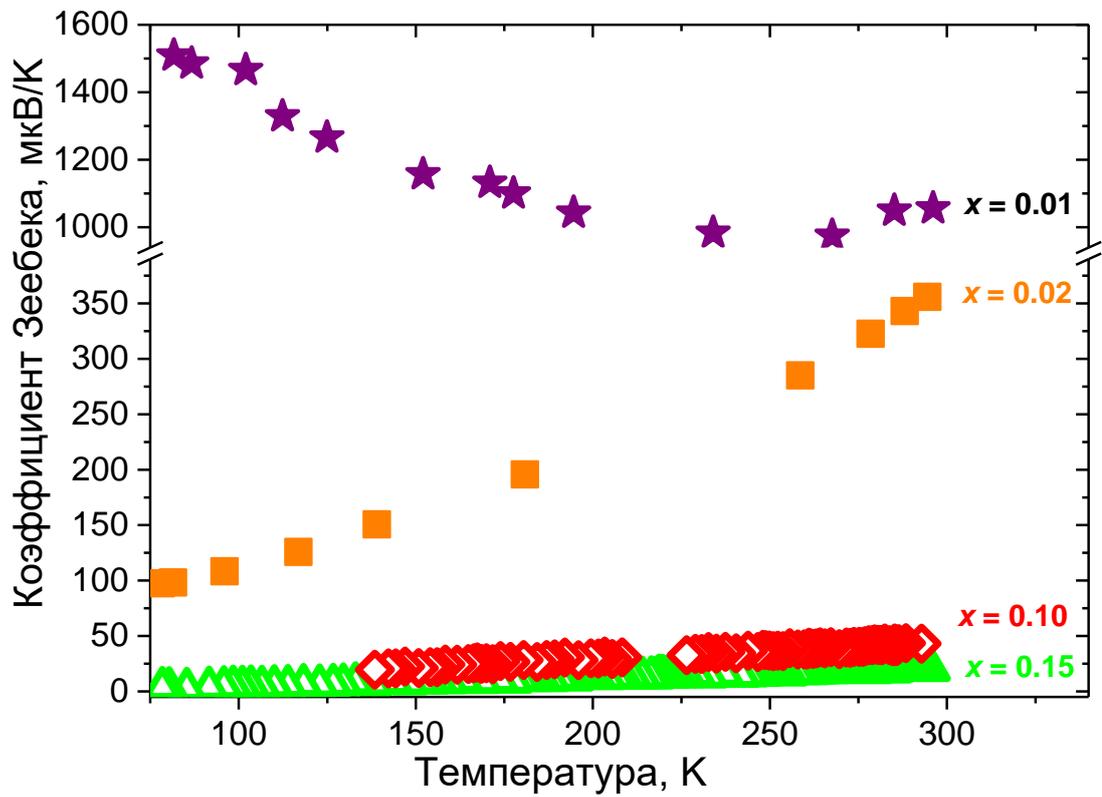


Рис. 47. Температурная зависимость коэффициента Зеебека и электропроводности серии образцов  $W_{1-x}Nb_xSe_{1.9}S_{0.1}$ .

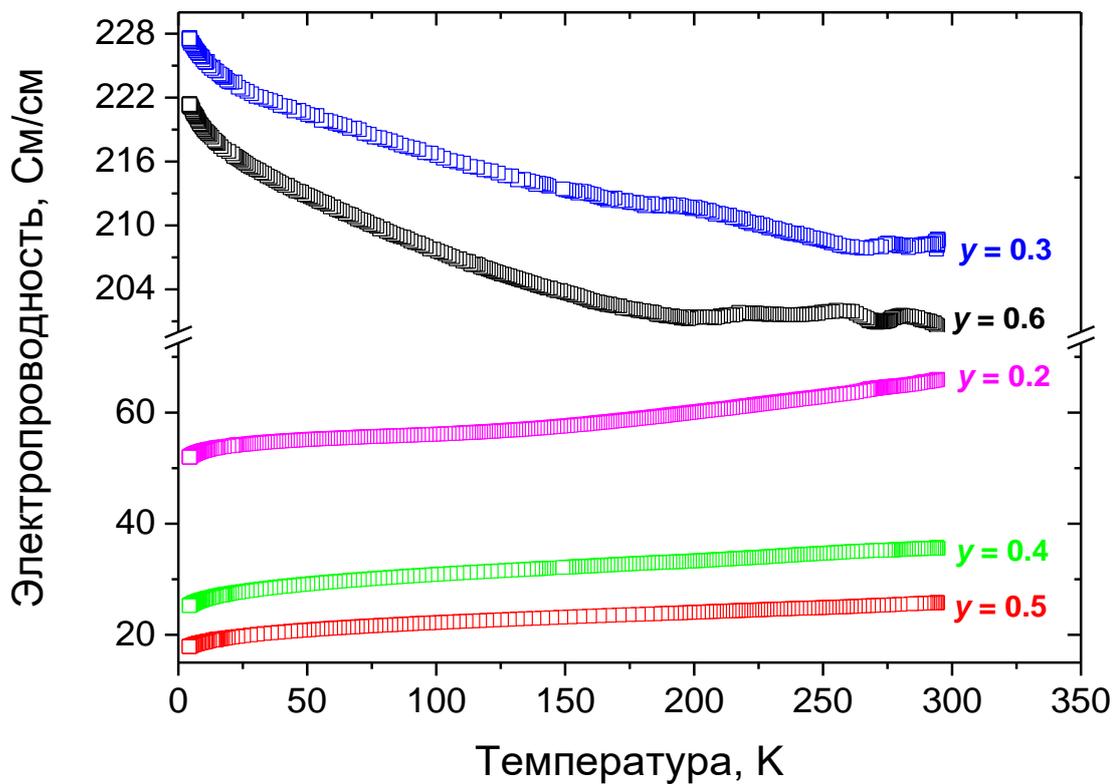
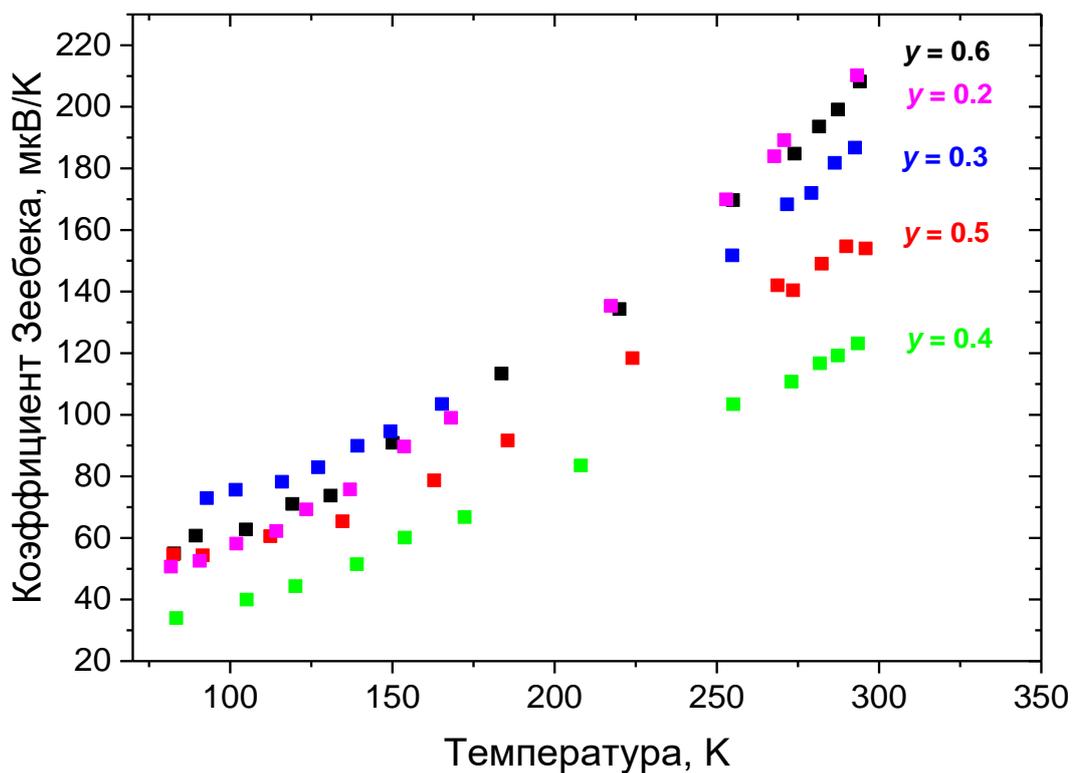


Рис. 48. Температурная зависимость коэффициента Зеебека и электропроводности серии образцов  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$ .

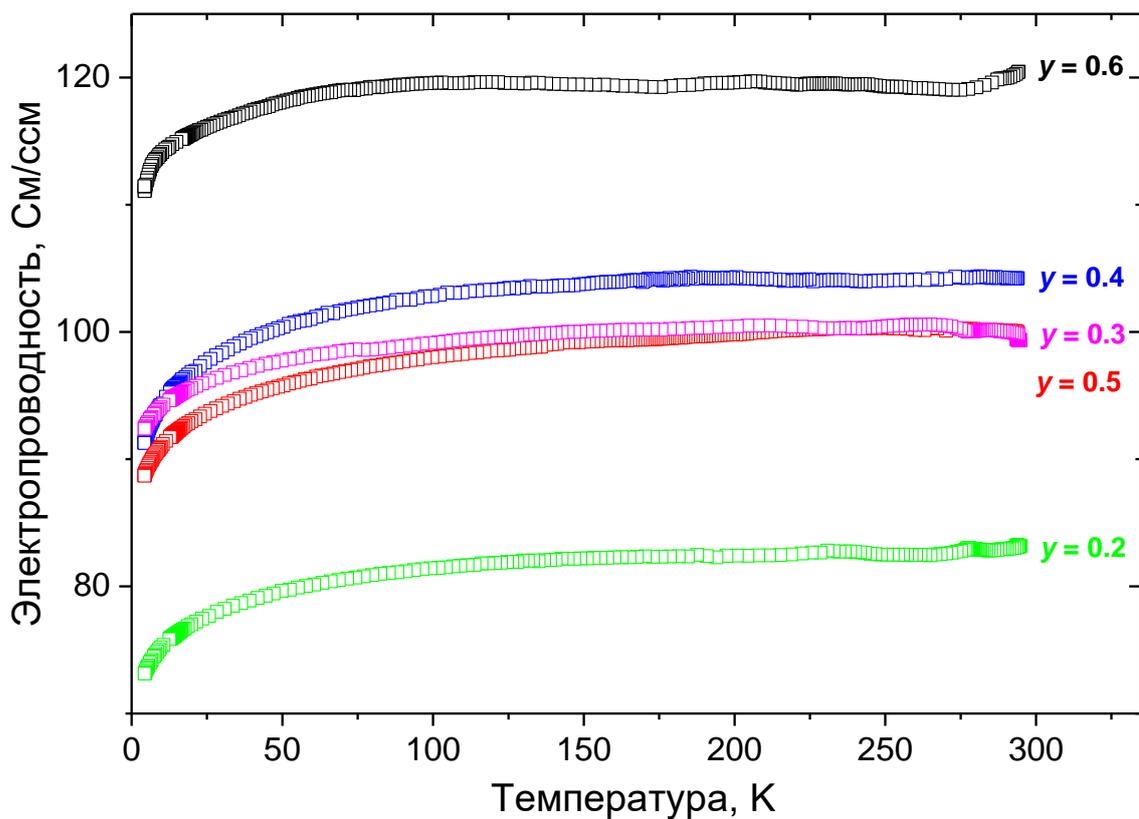
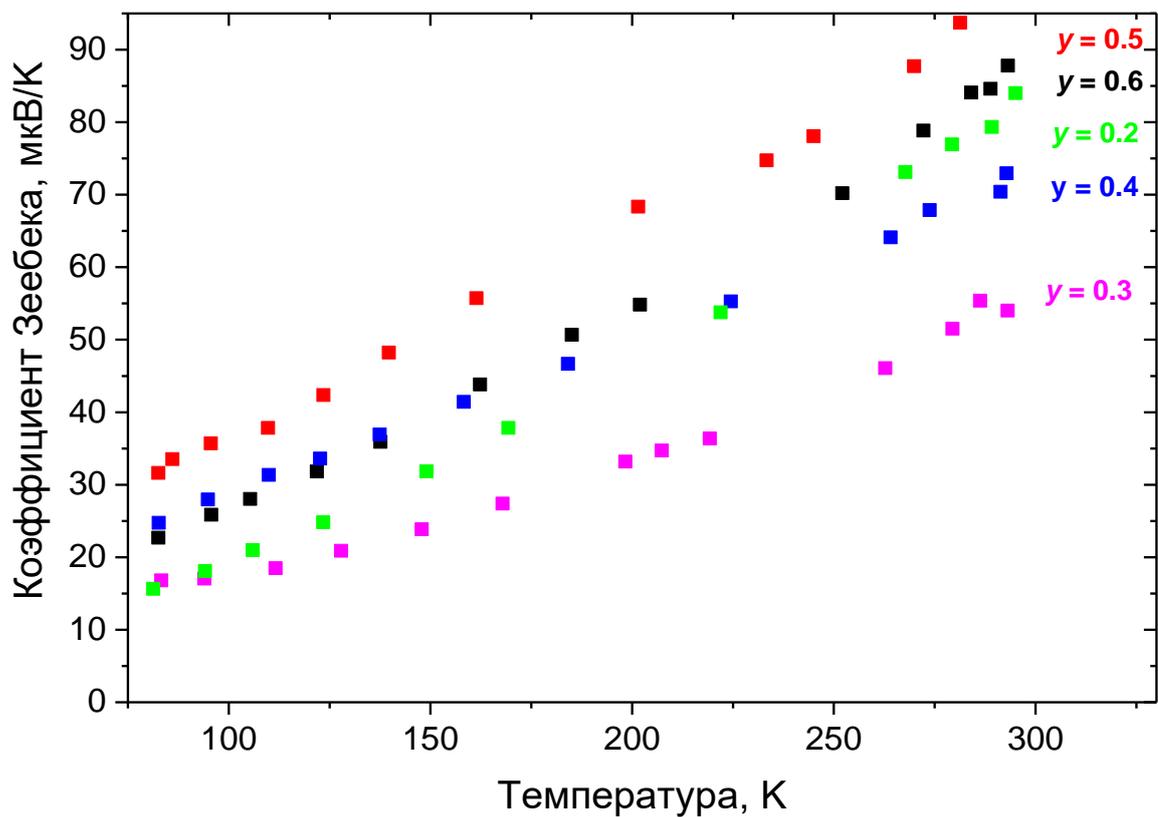


Рис. 49. Температурная зависимость коэффициента Зеебека и электропроводности серии образцов  $W_{0.96}Nb_{0.04}Se_{2-y}S_y$ .

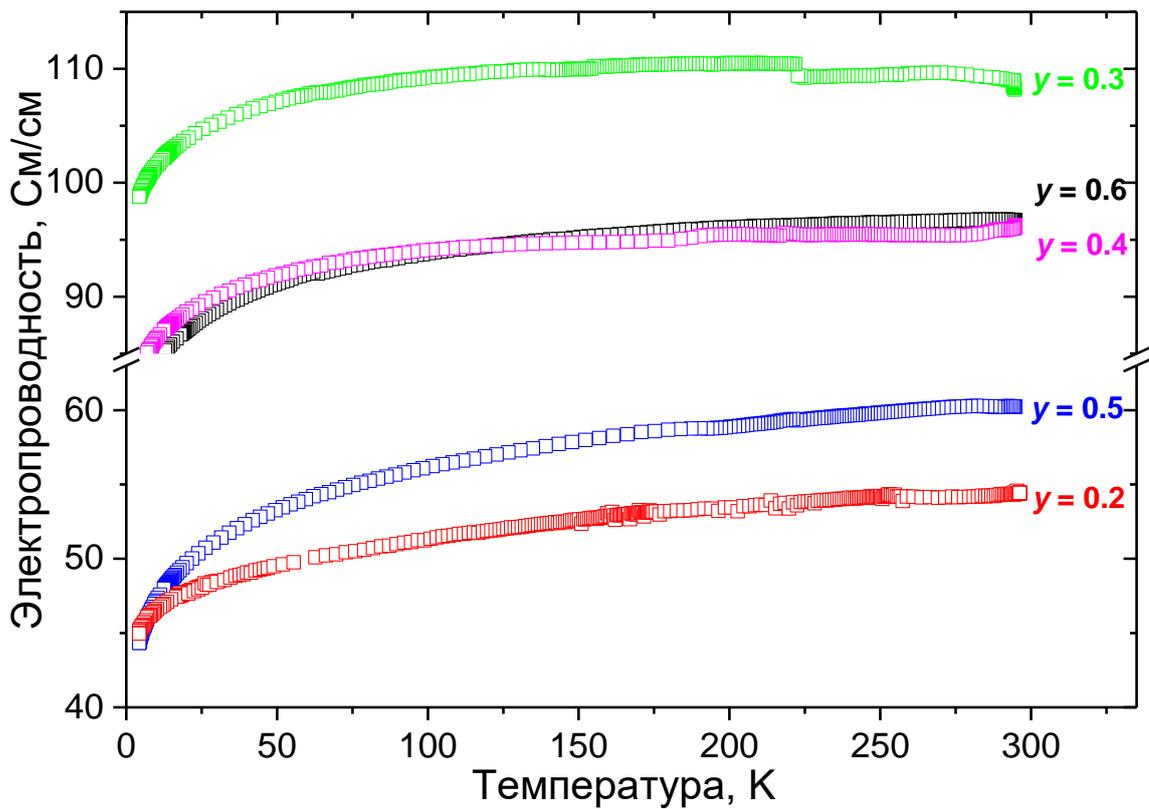
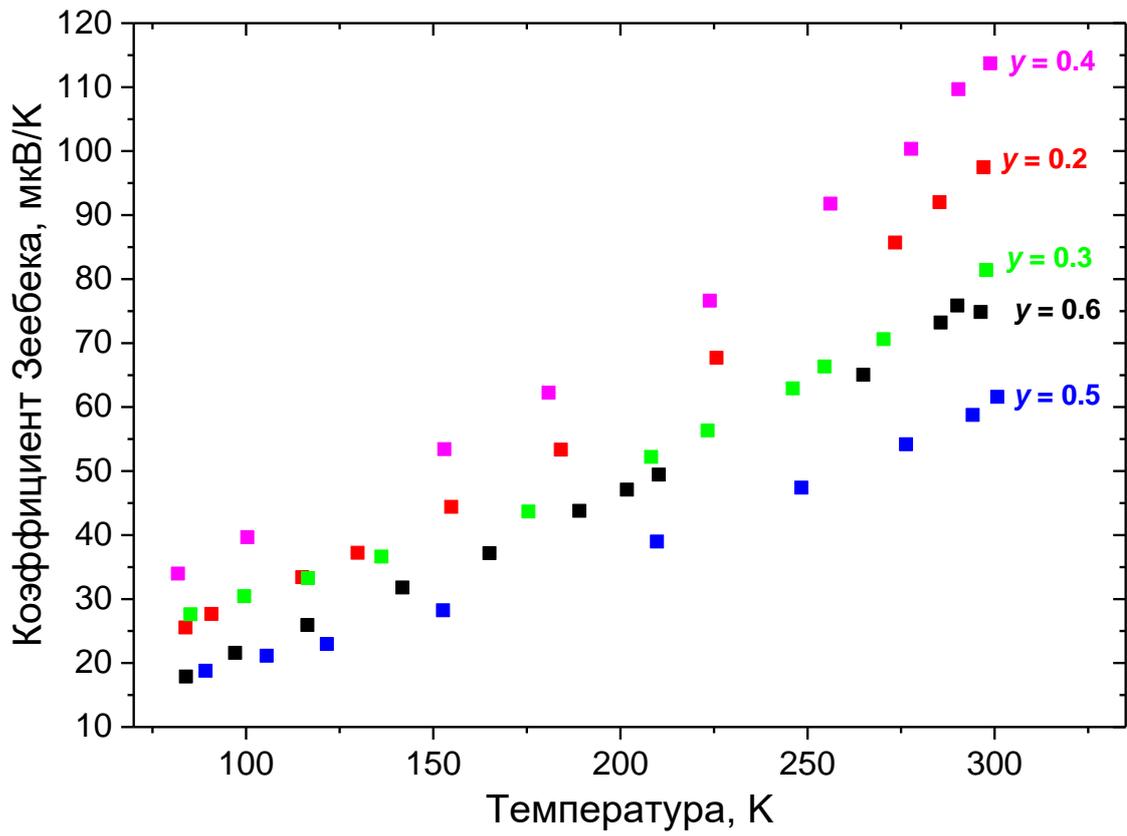


Рис. 50. Температурная зависимость коэффициента Зеебека и электропроводности серии образцов  $W_{0.94}Nb_{0.06}Se_{2-y}S_y$ .

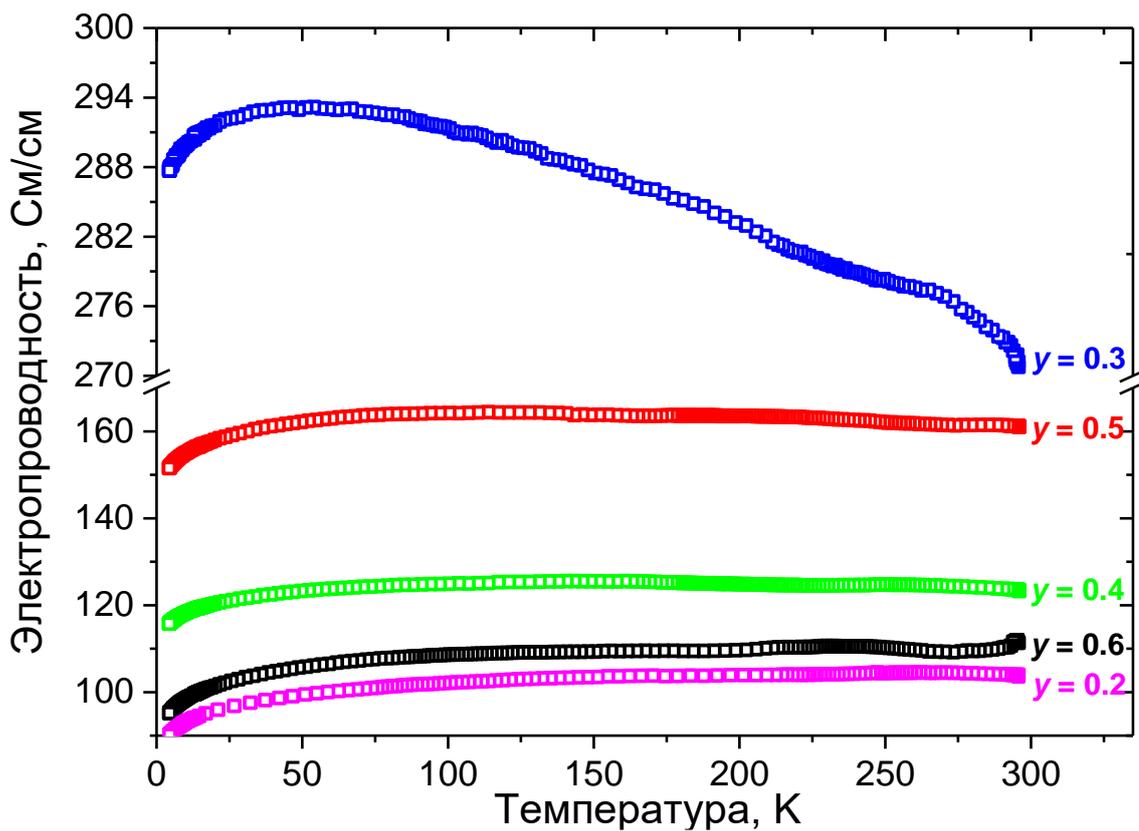
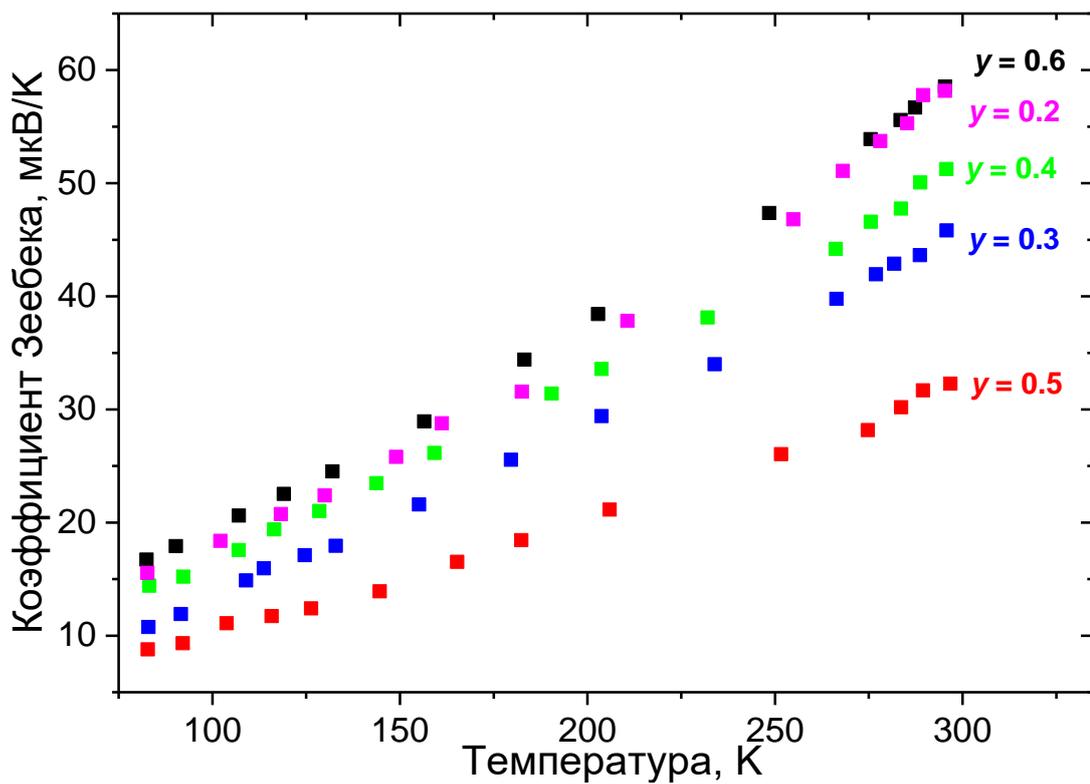


Рис. 51. Температурная зависимость коэффициента Зеебека и электропроводности серии образцов  $W_{0.90}Nb_{0.10}Se_{2-y}S_y$ .

Для каждой серии образцов наблюдается пик термоэлектрической эффективности при определенных концентрациях серы и ниобия (рис. 52). Наибольший фактор мощности имеет серия образцов  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  ( $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ ) Среди всей серии наибольшее значение  $PF$  имеет образец  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.7}S_{0.3}$ . Для дальнейшего исследования электронных транспортных свойств была выбрана данная серия образцов  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  ( $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ).

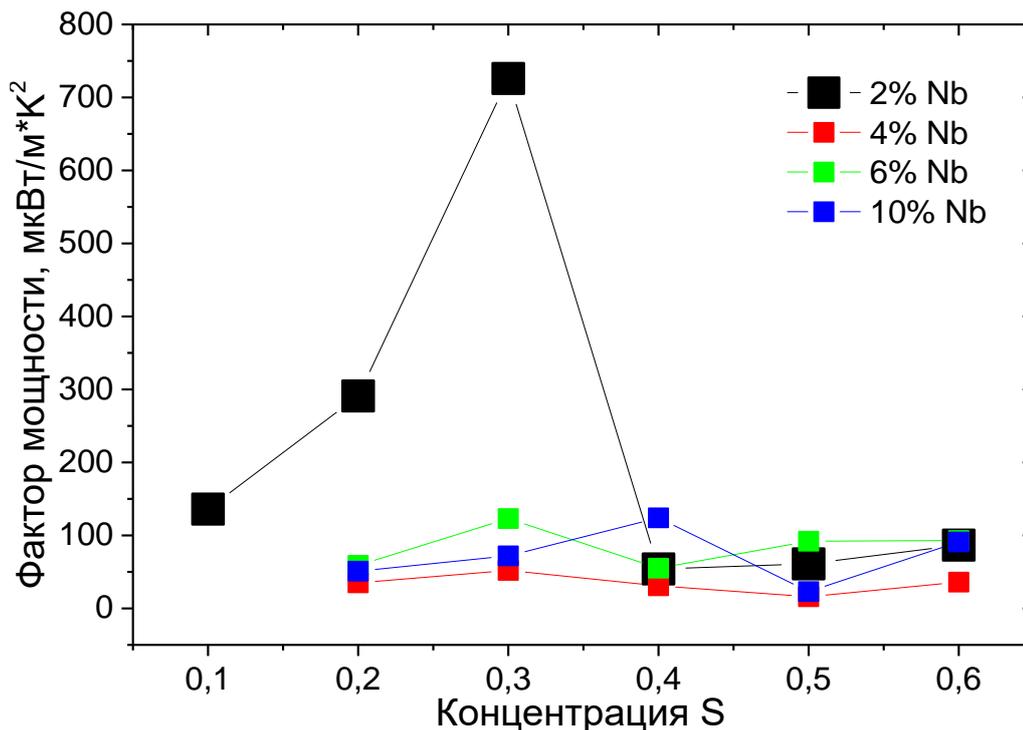
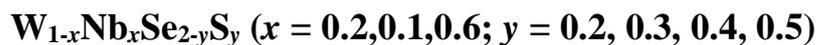


Рис. 52. Зависимость фактора мощности от содержания серы и ниобия в серии образцов  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ .

## Глава 4. Результаты

### 4.1. Температурная зависимость концентрации и электропроводности



Температурная зависимость концентрации Холла, измеренная двухчастотным методом измерения коэффициента Холла, описанным в главе 2, представлена на рис. 53.

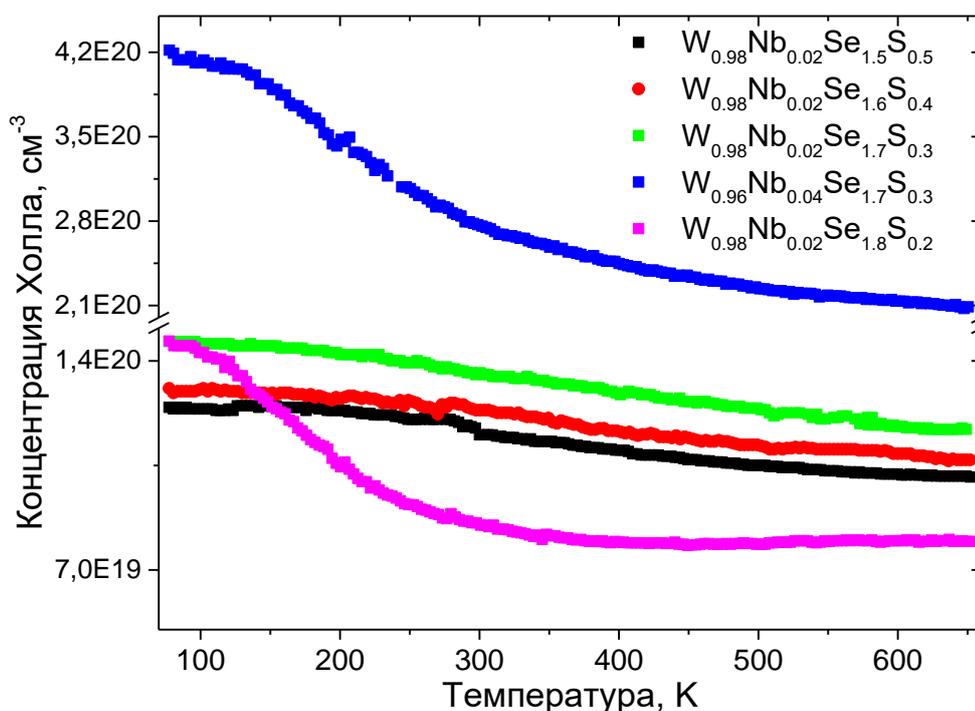


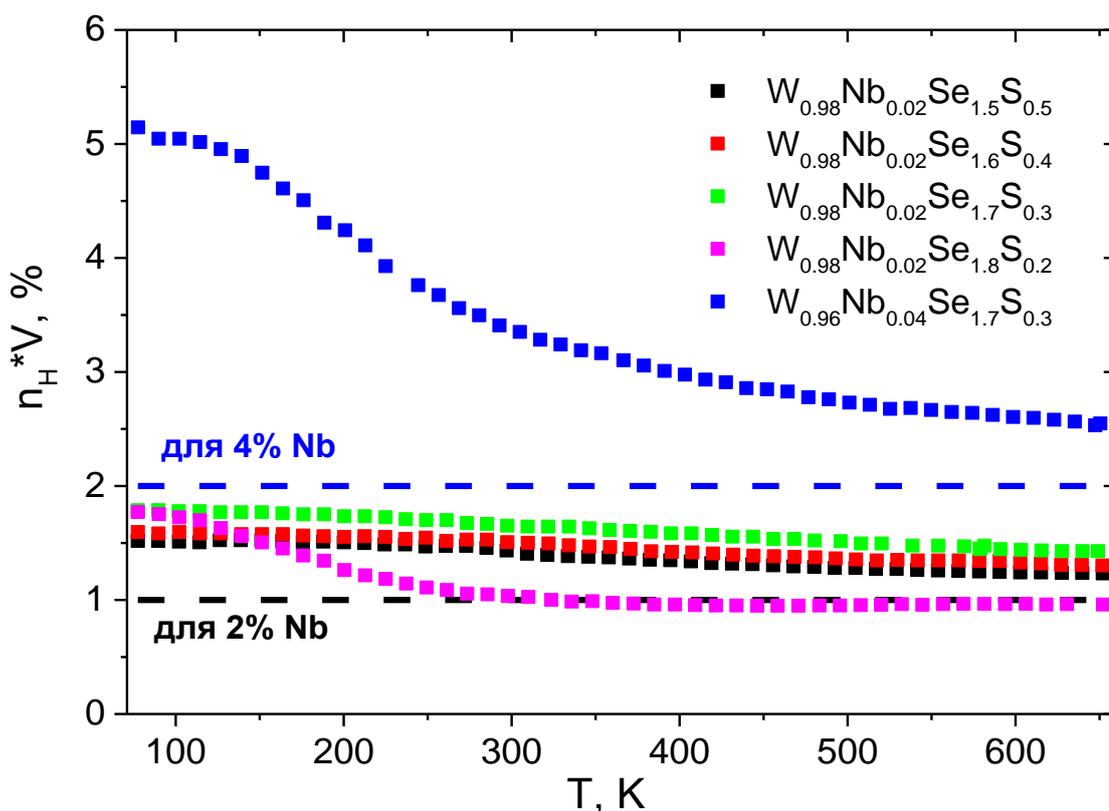
Рис. 53. Температурная зависимость концентрации Холла для серии образцов  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$  ( $x = 0.02, 0.04; y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ).

Если полученную концентрацию умножить на объем элементарной ячейки, то можно рассчитать количество атомов приходящихся на одну ячейку. Поскольку, диселенид вольфрама имеет гексоганальную ячейку и параметры  $a = 3.282\text{\AA}$  и  $c = 12.950\text{\AA}$ , то объем элементарной ячейки, рассчитанный по формуле (23), равен  $120.806 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ .

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (23)$$

При 2 % замещении атомов W на Nb, при условии, что все атомы ниобия заменили атомы вольфрама, для расчета количества атомов приходящихся на элементарную ячейку нужно разделить данное значение на число атомов металла, приходящихся в одну элементарную ячейку ( $Z = 2$ ). Таким образом, из

расчетов видно, что в экспериментальных образцах, с учетом погрешности, все атомы ниобия заместили атомы металла (рис. 54).



**Рис. 54.** Сравнение теоретических (пунктирные прямые) и экспериментальных данных о количестве замещенных атомов.

У нелегированного  $WSe_2$  концентрация носителей заряда порядка  $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Полученный высокий порядок концентрации  $10^{20}$  у систем  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$  свидетельствует о вырожденности полупроводника. Однако, как было рассмотрено в главе 1, для вырожденного полупроводника и металла концентрация носителей заряда должна не зависеть от температуры. Уменьшение концентрации Холла с увеличением температуры может быть объяснено воздействием неосновных носителей заряда. Данное поведение не может быть объяснено в рамках однозонной модели, что свидетельствует в пользу сложного строения валентной зоны. В первом приближении рост коэффициента Холла может быть интерпретирован в рамках двухзонной модели валентной зоны с основным и дополнительным экстремумами с разными массами плотности состояний и разделенные энергетическим зазором. При этом при низких температурах проявляется вклад одних носителей, а с

увеличением проявляется вклад неосновных носителей. Суммарная концентрация не изменяется, а перераспределяется между зонами.

Для данных соединений нами не было найдено информации о влиянии сложной валентной зоне, однако, аналогичная ситуация наблюдалась для таких соединений, как PbTe [96–102].

При наличии нижележащей подзоны, с ростом концентрации, при попадании уровня Ферми в вышележащую подзону, в которой носители имеют большую эффективную массу и, следовательно, меньшую подвижность, тяжелые дырки вносят относительно малый вклад в электропроводность и сопротивление Холла при высоких температурах. При переходе электронов в зону тяжелых дырок эффективная концентрация убывает, а сопротивление Холла растет.

Для двухзонной модели при  $b < 1$  можно оценить величину зазора между максимумами зон по формуле (24) [102].

$$\frac{R-R_0}{R_0} \approx (1 - b^2) \left[ \frac{m_2^*}{m_1^*} \right]^{3/2} \exp \left[ -\frac{\Delta E_0}{kT} \right] \quad (24)$$

где  $R_0$  – коэффициент Холла при  $T = 77.4\text{K}$ ,  $b$  – отношение подвижностей тяжелых и легких дырок,  $m_2^*$  и  $m_1^*$  – эффективные массы тяжелых и легких дырок.

Из наклона кривой  $\ln(\Delta R/R_0) = f(1/T)$  (рис. 55) было рассчитано значение энергетического расстояния  $\Delta E_0$  между валентной зоной, образованной  $p$  – состояниями халькогена и  $d$  – зоной, образованной состояниями металла.

Результаты расчетов представлены на рис. 56. Согласно полученным данным, увеличение содержания серы приводит к увеличению расстояния между экстремумами зон.

Коэффициент Холла в относительных единицах определяется формулой (25).

$$\frac{R}{R_0} = \left( 1 + \frac{A_1/A_2}{\eta} \right) \left( \frac{\eta}{1+\eta b} \right)^2 + \left( 1 + \frac{\eta}{A_1/A_2} \right) \left( \frac{1}{1+\eta b} \right)^2 \quad (25)$$

где  $R_0$  – сопротивление Холла, полученное экстраполяцией зависимости к  $T = 0\text{K}$ ,  $\eta = p_1/p_2$  – отношение концентраций дырок,  $A_1$  и  $A_2$  – Холл-факторы для носителей в основном и дополнительном экстремумах. Для оценки, примем, что  $A_1/A_2 = 1$ , предполагая, что доминирует акустический механизм рассеяния.

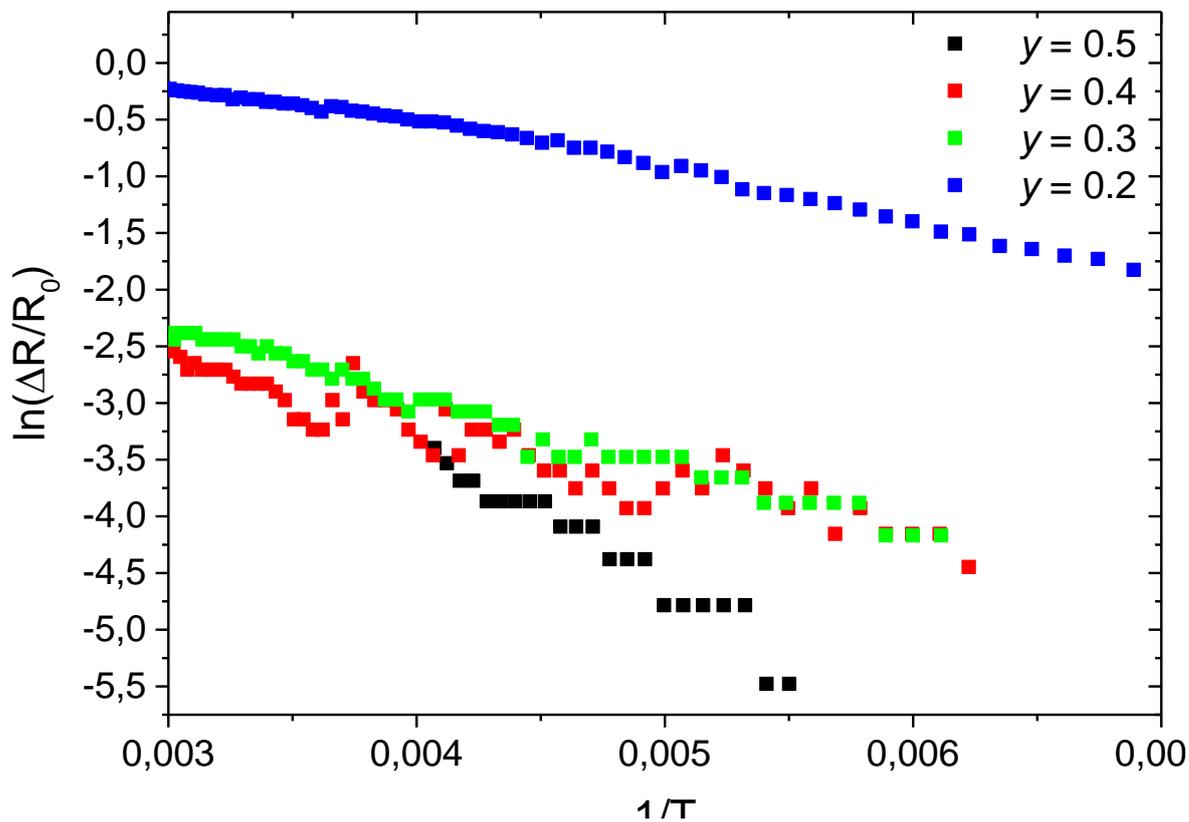


Рис. 55. Зависимость  $\ln(\Delta R/R_0) = f(1/T)$  от содержания серы в образцах  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  ( $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ).

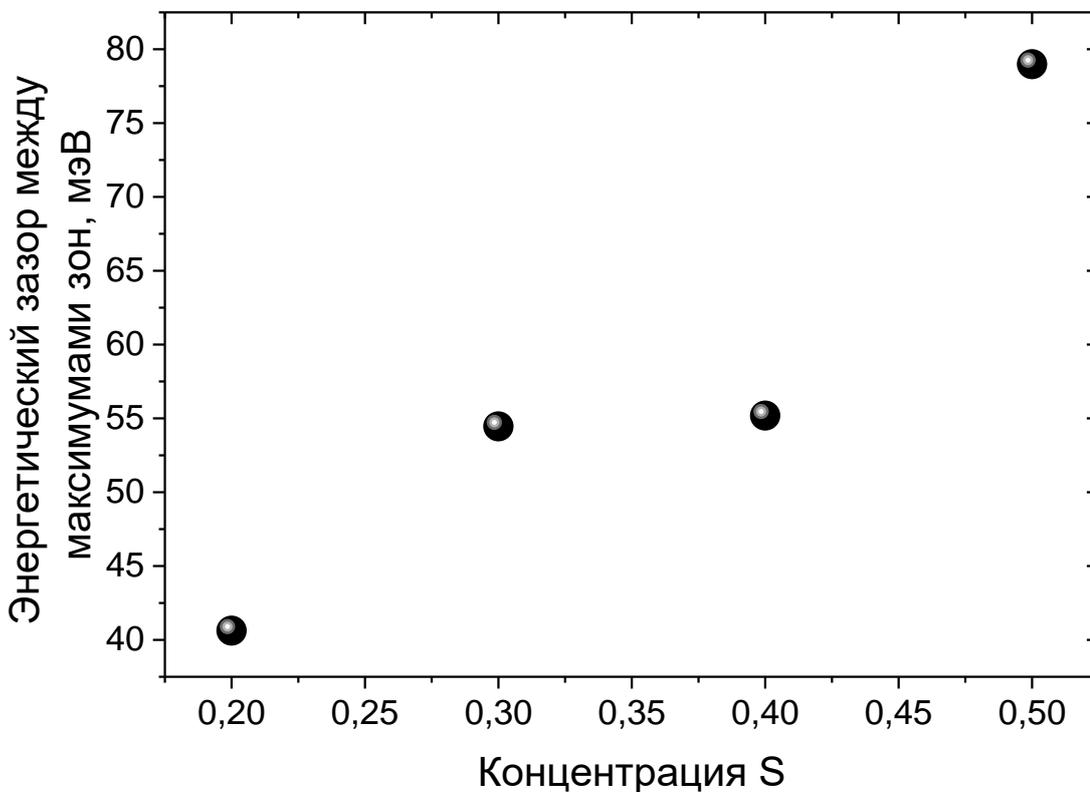


Рис. 56. Зависимость расстояния между максимумами зон в зависимости от содержания серы.

Температурная зависимость коэффициента Холла в области высоких температур достигает максимума. Максимум коэффициента Холла отвечает условию  $\sigma_1 = \sigma_2$  или  $\eta b = 1$ .

Тогда формула (25) с учетом вышеизложенных допущений принимает вид, представленный в формуле (26) [101].

$$\frac{R_{max}}{R_0} = \frac{(b+1)^2}{4b} \quad (26)$$

где  $R_{max}$  – максимальное значение сопротивления Холла. Результаты расчета по формуле (26) представлены в таблице 6.

Т а б л и ц а 6

**Результаты расчета отношений подвижности тяжелых и легких дырок**

Состав	b
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.5}S_{0.5}$	0.291
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.6}S_{0.4}$	0.399
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.7}S_{0.3}$	0.352
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.8}S_{0.2}$	0.193
$W_{0.96}Nb_{0.04}Se_{1.7}S_{0.3}$	0.169

Если принять, что отношение подвижностей слабо изменяется с температурой, а так же, что энергетический зазор между максимумами зон не зависит от температуры, то используя формулу (27) можно оценить температурные зависимости концентрации легких и тяжелых дырок [98].

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{c_2}{c_1} = M \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} \quad (27)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – эффективные массы легких и тяжелых дырок,  $M$  – коэффициент,  $c_1$  и  $c_2$  – относительные заселенности долин легких и тяжелых дырок. Так как мы не имеем реальных значений эффективных масс, то за отношение масс принято его приближенное значение, согласно формуле (28).

$$\frac{m_2}{m_1} \approx \frac{\mu_1}{\mu_2} = b \quad (28)$$

Тогда, используя вышеприведенные уравнения, можно оценить температурную зависимость относительной заселенности в максимумах валентной зоны (рис. 57 и 58) согласно формуле (29).

$$p = \frac{c_1 b^2 + c_2}{eR(c_1 b + c_2)^2} \quad (29)$$

Поскольку мы не имеем данных о температурной зависимости энергетического зазора между максимумами зон, данный рисунок имеет только качественную характеристику, но не количественную. Согласно этим данным, концентрация дырок в *d*-зоне уменьшается с ростом температуры, в то время как в нижележащей зоне увеличивается концентрация легких дырок, которые имеют большую подвижность и вносят основной вклад в электронные транспортные свойства соединений.

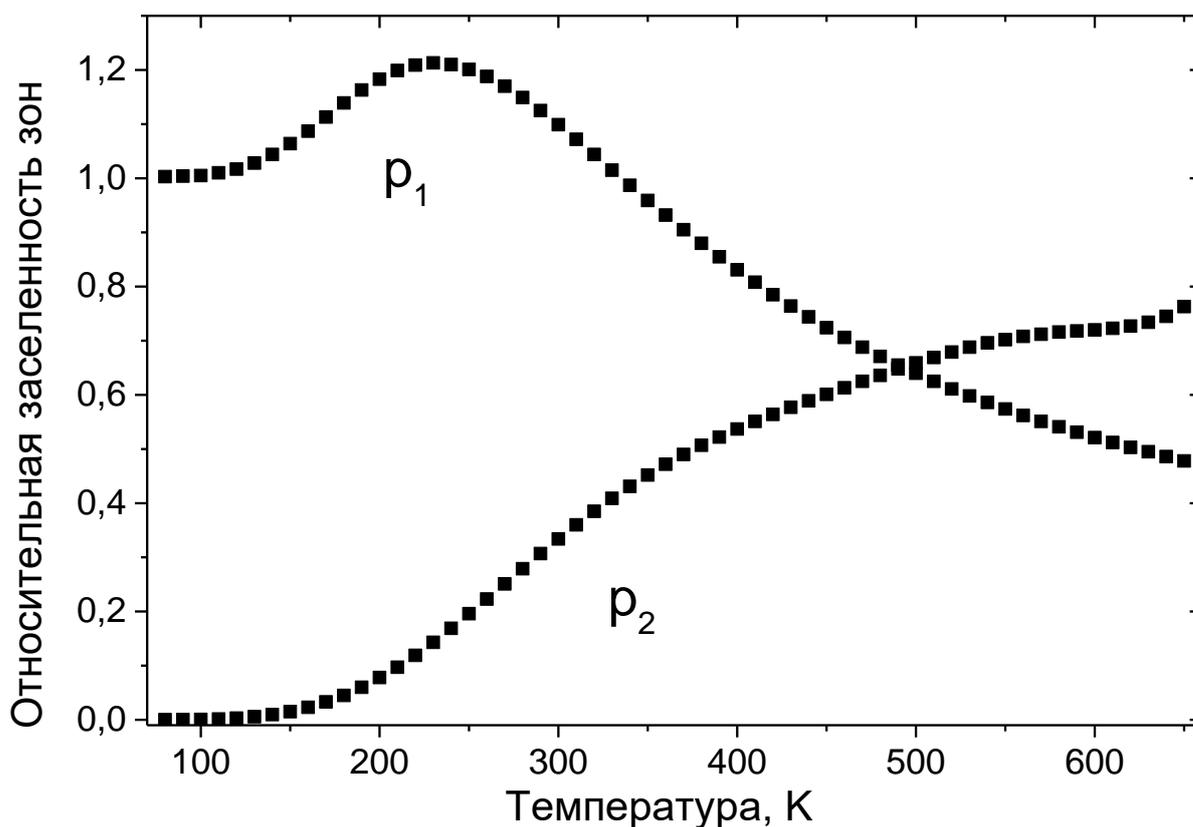
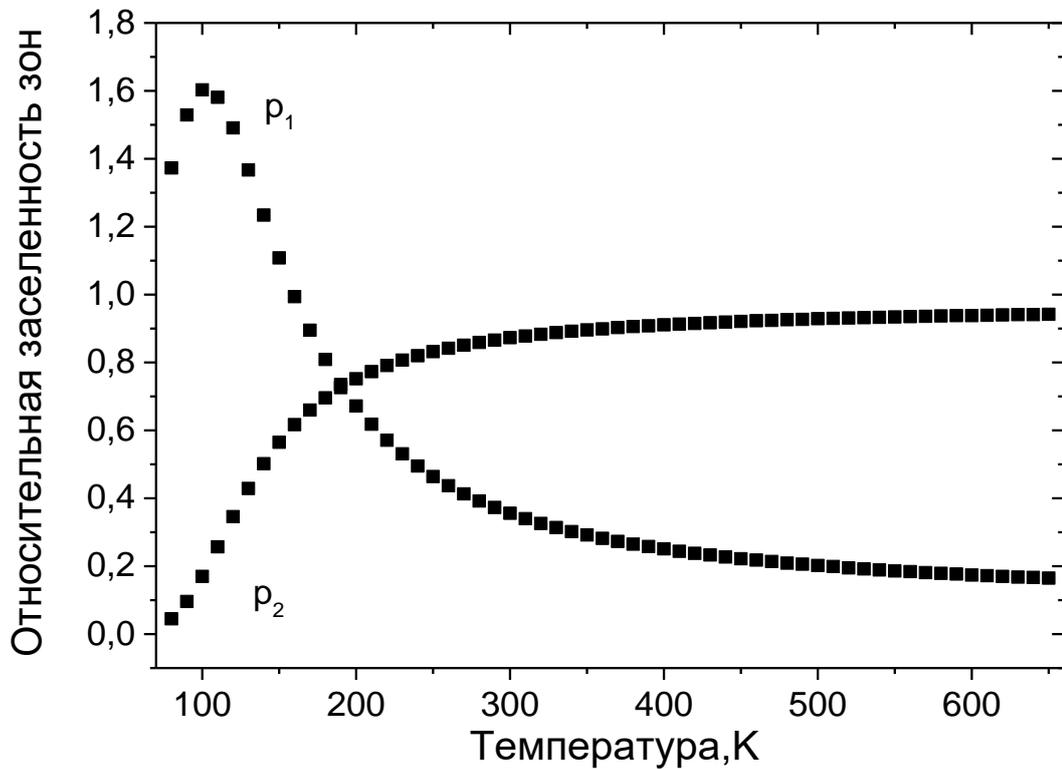


Рис. 57. Качественные зависимости заселенности зон от температуры для образца  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.5}S_{0.5}$ .

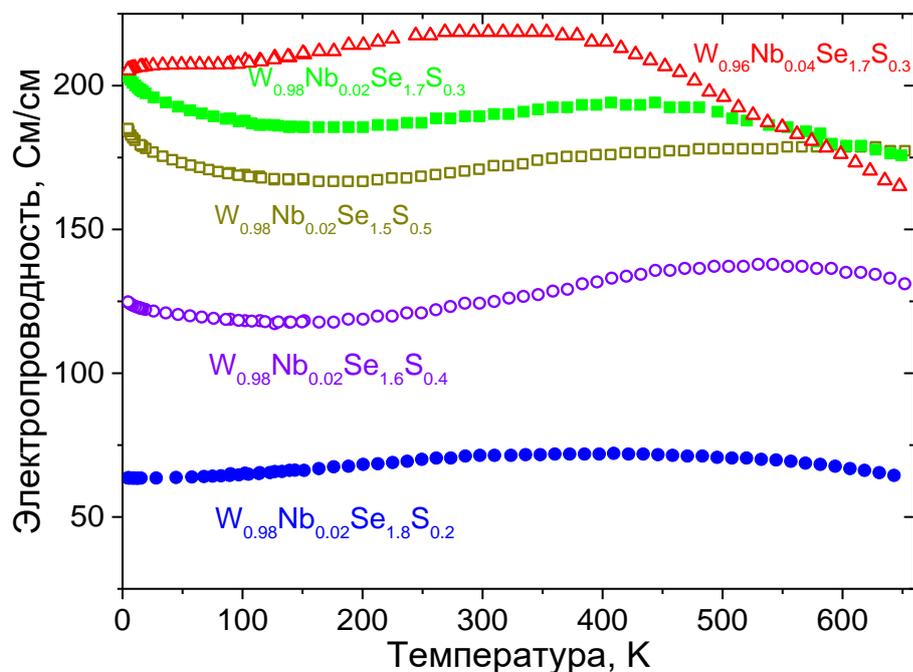


**Рис. 58.** Качественные зависимости заселенности зон от температуры для образца  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.8}S_{0.2}$ .

При этом для образцов  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.8}S_{0.2}$  и  $W_{0.96}Nb_{0.04}Se_{1.7}S_{0.3}$  влияние легких дырок наблюдается при более низких температурах (рис. 58). И температурная зависимость электропроводности полностью определяется температурной зависимостью легких дырок. Возможным объяснением является более низкая величина энергетического зазора между максимумами зон.

На температурной зависимости электропроводности, которая отличается от типичного поведения для металлов и вырожденных полупроводников, наблюдается влияние неосновных носителей заряда. Результаты измерения температурной зависимости электропроводности, измеренной четырехконтактным методом, представлены на рис. 59.

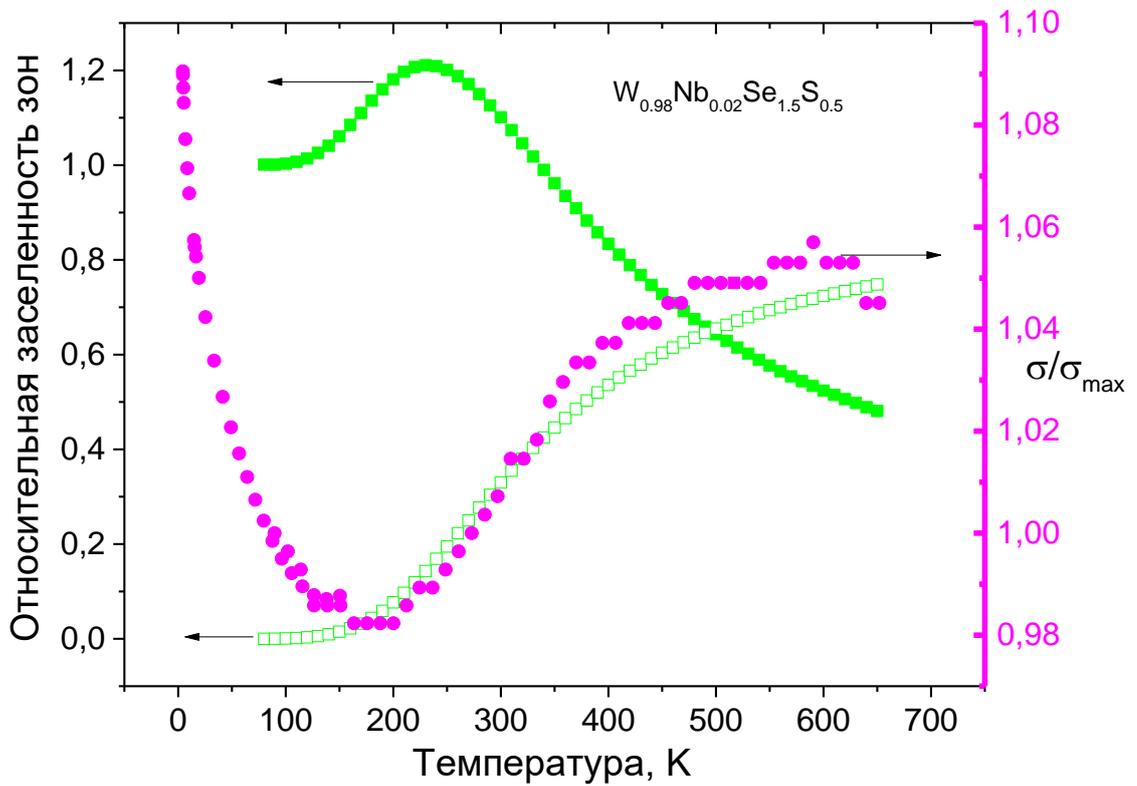
Для всех образцов в области высоких температур ( $T > 400K$ ), когда концентрация легких дырок выходит на насыщение и не зависит от температуры, электропроводность с ростом температуры уменьшается, как и в металлах и вырожденных полупроводниках, из-за уменьшения подвижности носителей заряда с ростом температуры.



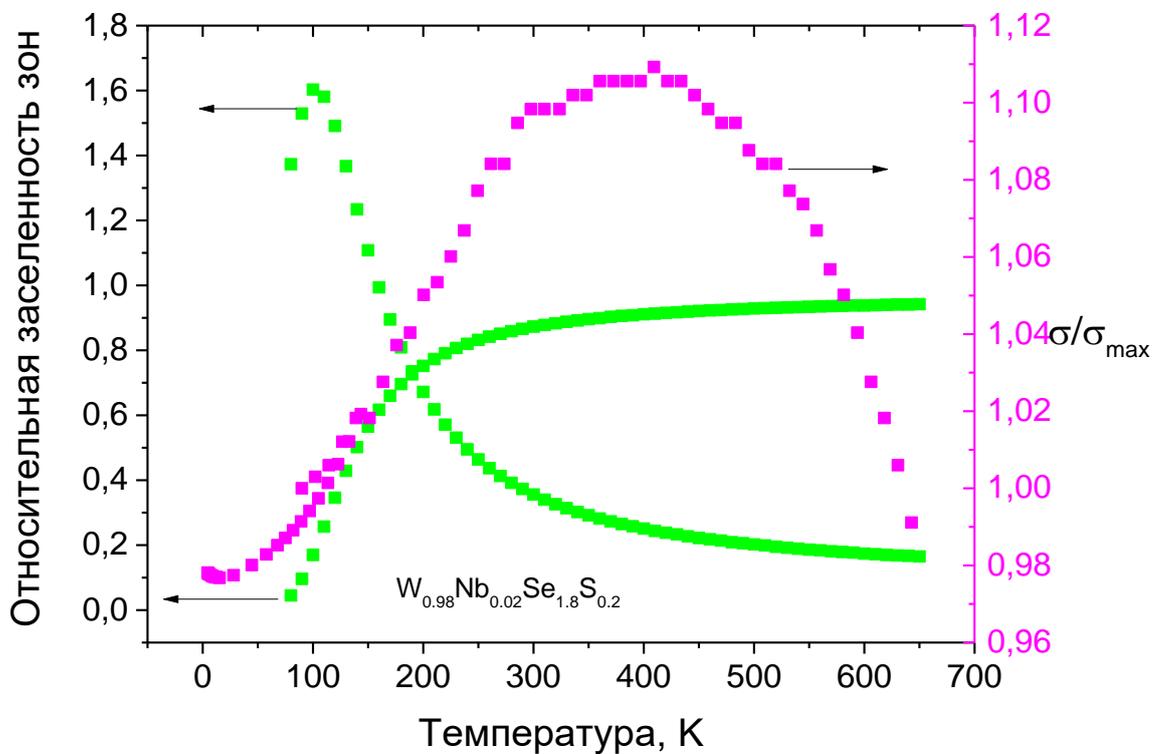
**Рис. 59.** Температурная зависимость электропроводности для серии образцов  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$  ( $x = 0.02, 0.04$ ;  $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ).

Влияние неосновных носителей заряда на температурную зависимость электропроводности соединений зависит от величины энергетического зазора между максимумами зон легких и тяжелых дырок. Так, для образцов с большей величиной энергетического зазора:  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.7}S_{0.3}$ ,  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.6}S_{0.4}$ ,  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.5}S_{0.5}$  влияние неосновных носителей заряда начинается с температуры  $T > 180K$  (рис. 60). Для образцов с меньшей величиной энергетического зазора между максимумами зон легких и тяжелых дырок ( $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.8}S_{0.2}$  и  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.8}S_{0.2}$ ) температурная зависимость электропроводности полностью определяется температурным поведением легких дырок (рис. 61).

В низкотемпературной области до 20K для всех образцов наблюдается логарифмическая зависимость электропроводности (рис. 62). При этом движение носителей тока включает наличие самопересекающихся траекторий. Низкотемпературное поведение электропроводности имеет особенности, характерные для проводящих систем с локальным беспорядком, то есть эффекты слабой локализации [103], антилокализации [104] и электрон-электрон взаимодействия [105].



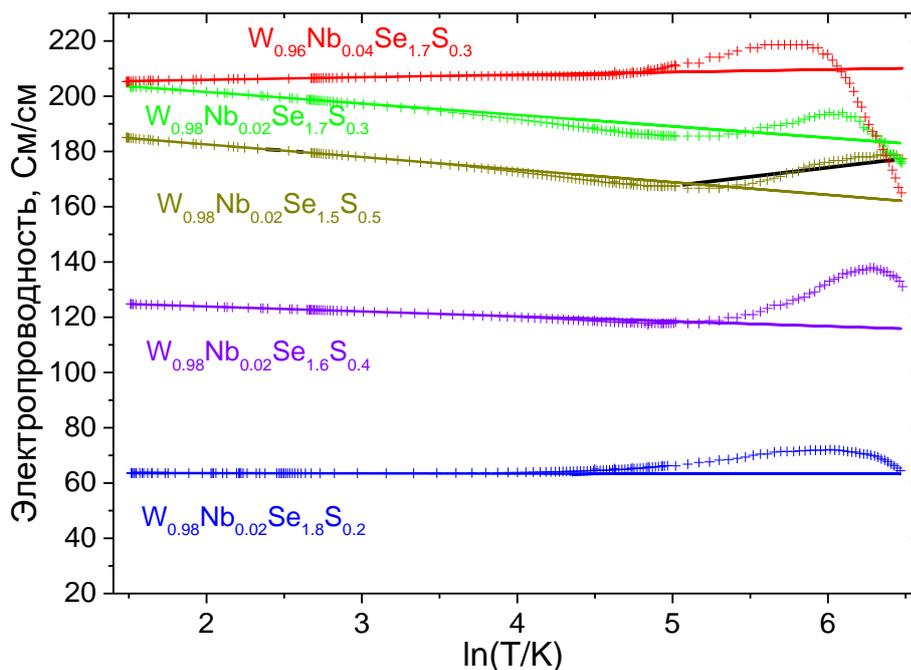
**Рис. 60.** Качественное описание влияния неосновных носителей заряда на температурную зависимость электропроводности  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.5}S_{0.5}$  (в относительных единицах).



**Рис. 61.** Качественное описание влияния неосновных носителей заряда на температурную зависимость электропроводности  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.8}S_{0.2}$  (в относительных единицах).

Такие квантовые поправки связаны с квантовой природой носителей тока. Конкретный вид температурной зависимости этих поправок не зависит от типа неупорядоченности и имеет универсальный функциональный вид, определяемый размерностью движения носителей заряда. Для квазидвумерной системы предсказана логарифмическая температурная зависимость электропроводности, представленная формулой (30).

$$\sigma \approx \sigma_D + A \ln T \quad (30)$$



**Рис. 62.** Зависимость электропроводности  $\sigma(T)$  от  $\ln(T)$ . Прямые линии представляют результат аппроксимации низкотемпературной части электропроводности, описываемой уравнением (30).

#### 4.2. Влияние неосновных носителей заряда на температурную зависимость коэффициента Зеебека

$$W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y \quad (x = 0.2, 0.1, 0.6; y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)$$

Для вырожденных полупроводников и металлов температурная зависимость термоЭДС линейна, согласно формуле 7. Таким образом, отношение  $S(T)/T$  должно быть постоянно и не зависеть от температуры при постоянном механизме рассеяния. Результаты экспериментальной зависимости термоЭДС в координатах  $S(T) - T$  представлены на рис. 63. Из рисунка видно, что данная зависимость нелинейна и наблюдается пик при температуре 450К.

Для всех образцов изменение составляет не больше 20%. В данных соединения наблюдается сложная зонная структура, а также смешанный механизм рассеяния, который изменяется с температурой. Результаты измерения температурной зависимости коэффициента Зеебека представлены на рис. 64.

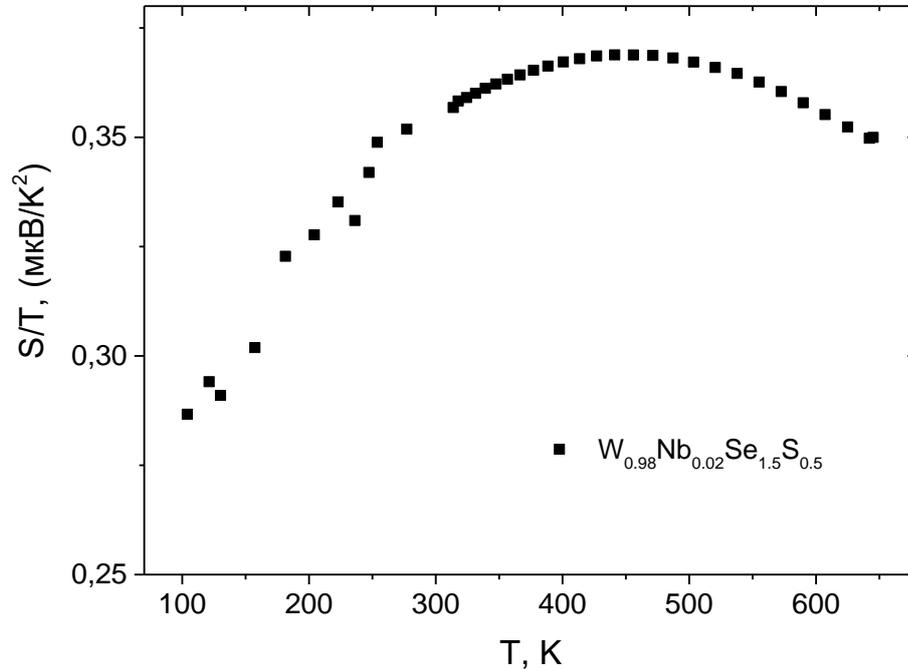


Рис. 63. Температурная зависимость  $S(T)/T$  для образца  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.5}S_{0.5}$ .

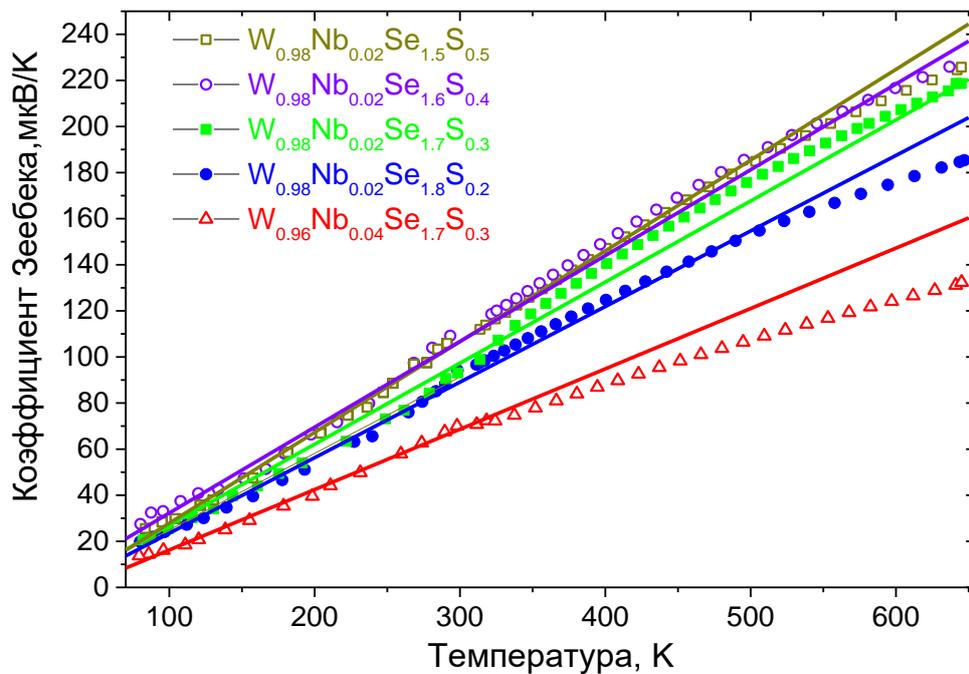
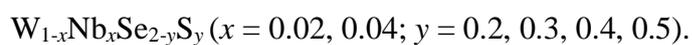


Рис. 64. Температурные зависимости коэффициента Зеебека для серии образцов



Дифференциальная термоЭДС для однозонной модели при произвольном вырождении имеет вид, представленный в формуле (31).

$$S(T) = \frac{k}{e} \left( \frac{(2r+5)F_{r+3/2}(\varepsilon)}{(2r+3)F_{r+1/2}(\varepsilon)} - \varepsilon \right) \quad (31)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $e$  – заряд электрона,  $\varepsilon = E_F/kT$ ,  $E_F$  – энергия Ферми,  $r$  – параметр рассеяния ( $r = -1/2$  для рассеяния на акустических фононах,  $r = 1/2$  для рассеяния на полярных оптических фононах,  $r = 3/2$  для рассеяния на ионизированных примесях),  $F_S(\varepsilon)$  – интеграл Ферми, который рассчитывается по формуле (32).

$$F_S(\varepsilon) = \int_0^\infty \frac{x^S}{e^{x-\varepsilon}+1} dx \quad (32)$$

При низких температурах до 150К температурная зависимость коэффициента термоЭДС ведет себя, согласно формуле (7) для металлов и вырожденных полупроводников, возрастает линейно с увеличением температуры. Из этой температурной зависимости была определена  $E_F$ . Результаты расчета представлены в таблице 7.

Т а б л и ц а 7

**Результаты расчета энергии Ферми из низкотемпературной зависимости коэффициента Зеебека**

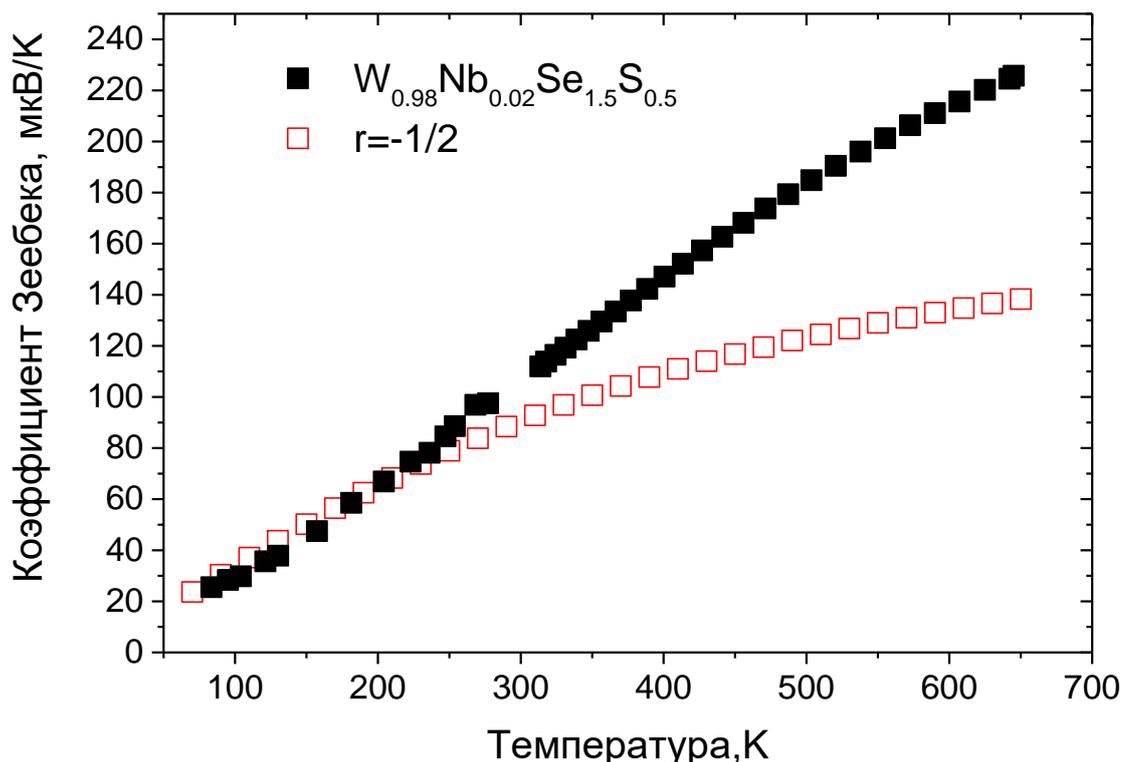
Состав	$E_F$ , мэВ
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.5}S_{0.5}$	47.7
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.6}S_{0.4}$	63.7
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.7}S_{0.3}$	84.4
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.8}S_{0.2}$	72.4
$W_{0.96}Nb_{0.04}Se_{1.7}S_{0.3}$	139.8

Используя формулу (31) для однозонной модели при  $r = -1/2$ , было найдено хорошее соответствие с температурной зависимостью термоЭДС при низких температурах (рис. 65). Однако при более высоких температурах данная формула не описывает поведение данных соединений, так как не учитывает влияние дополнительной зоны, а также температурную зависимость энергетического зазора между максимумами зон и межзонное рассеяние. Так, для образца  $W_{0.96}Nb_{0.04}Se_{1.7}S_{0.3}$  при учете наличия энергетического зазора, не

зависящего от температуры, результаты расчетов по формуле (33) представлены на рис. 6б.

$$S(T) = \frac{k}{e} \left( \frac{(2r+5)F_{r+3/2}(\varepsilon - \Delta E_0^*)}{(2r+3)F_{r+1/2}(\varepsilon - \Delta E_0^*)} - (\varepsilon - \Delta E_0^*) \right) \quad (33)$$

Для лучшего соответствия экспериментальных и теоретических данных необходимо учесть межзонное рассеяние. В работе [98] исследовались образцы p-PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, в которых так же наблюдалось влияние легких и тяжелых дырок. На основании результатов этой работы было выявлено, что для расчета теоретической температурной зависимости коэффициента Зеебека необходимо учесть энергетическую зависимость времени релаксации, температурную зависимость холл – фактора и температурную зависимость энергетического зазора между долинами легких и тяжелых дырок.



**Рис. 6б.** Сравнение экспериментальных данных и теоретических данных, рассчитанных по формуле (31) для образца  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.5}S_{0.5}$ .

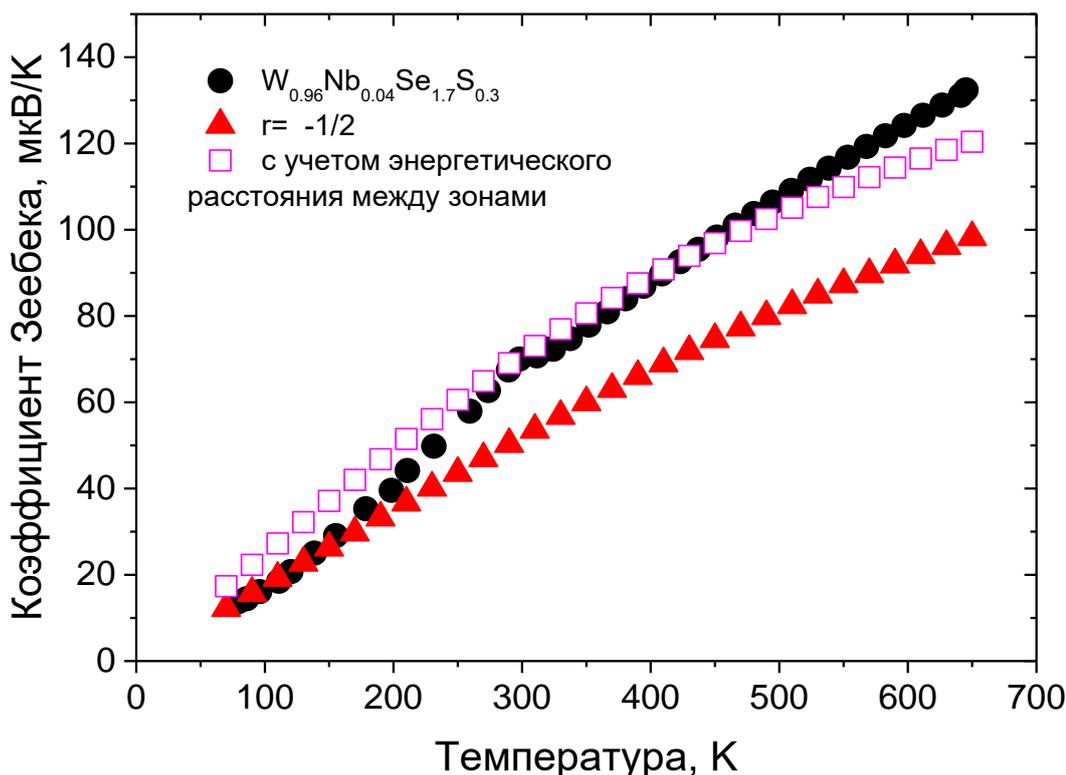


Рис. 66. Сравнение экспериментальной зависимости с теоретическими расчетами для образца  $W_{0.96}Nb_{0.04}Se_{1.7}S_{0.3}$ .

### 4.3. Температурная зависимость теплопроводности

Для определения теплопроводности методом лазерной вспышки необходимо определить плотность образца. Результаты, измеренные гидростатическим взвешиванием, представлены в таблице 8. Для сравнения в таблице представлены результаты расчета теоретической плотности и средней плотности, рассчитанной из отношения измеренных массы к объему образца.

Для определения теоретической плотности использовалась формула (34), где  $M$  – молекулярная масса,  $n$  – число атомов приходящихся на элементарную ячейку,  $a$  и  $c$  – параметры решетки,  $N_A$  – число Авагадро.

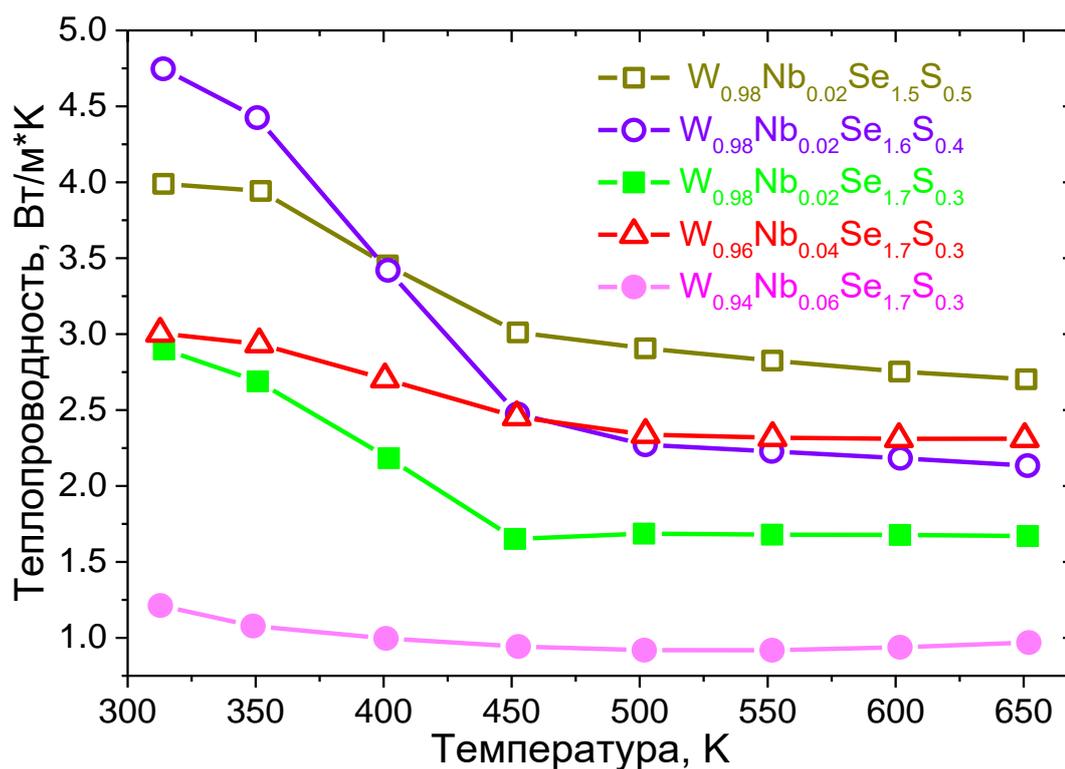
$$\rho = \frac{2 \cdot n \cdot M}{\sqrt{3} \cdot a^2 \cdot c \cdot N_A} \quad (34)$$

Параметры решетки были рассчитаны по результатам РФА анализа. Так как элементарная ячейка  $WSe_2$  состоит из 2 атомов металла и 4 атомов халькогена, количество формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, равно  $n = 2$ .

**Плотность образцов, измеренная гидростатическим взвешиванием, теоретическая и средняя**

	$\rho, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{теор}}, \text{г/см}^3$	$\rho = m/V, \text{г/см}^3$
$\text{W}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{Se}_{1.7}\text{S}_{0.3}$	7.74	8.99	8.16
$\text{W}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{Se}_{1.7}\text{S}_{0.3}$	8.76	9.01	8.04
$\text{W}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{Se}_{1.6}\text{S}_{0.4}$	8.76	8.94	8.22
$\text{W}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{Se}_{1.5}\text{S}_{0.5}$	8.52	8.84	8.24

Температурная зависимость теплопроводности, измеренная методом лазерной вспышки, представлена на рис. 67. Используя закон Видемана-Франца (формула 14), была рассчитана электронная и фононная составляющая теплопроводности. Из результатов, очевидно, что наибольший вклад вносит фононная теплопроводность. Температурные зависимости составляющих теплопроводности представлены на рис. 68 и рис. 69.



**Рис. 67.** Температурная зависимость теплопроводности для серии образцов  $\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$ .

Фононная составляющая находится в соответствии с приведенными в главе 1 формулами и обусловлена уменьшению длины свободного пробега фононов, которая уменьшается с повышением температуры из-за

увеличивающейся концентрации фононов. При понижении температуры концентрация фононов уменьшается, а длина свободного пробега фононов растет. Теплопроводность стремится к максимуму.

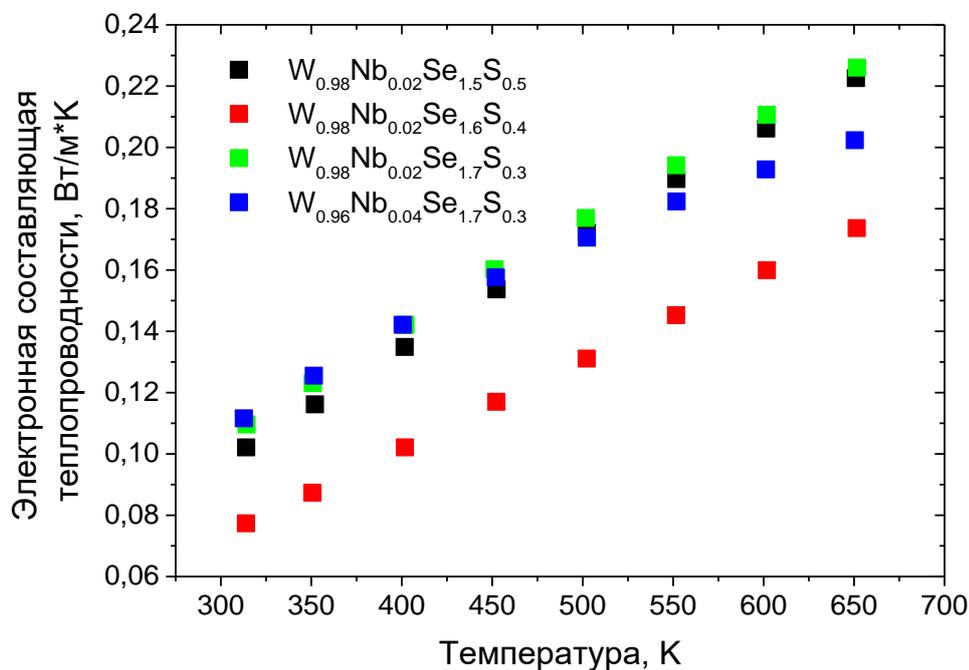


Рис. 68. Температурная зависимость электронной составляющей теплопроводности для серии образцов  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ .

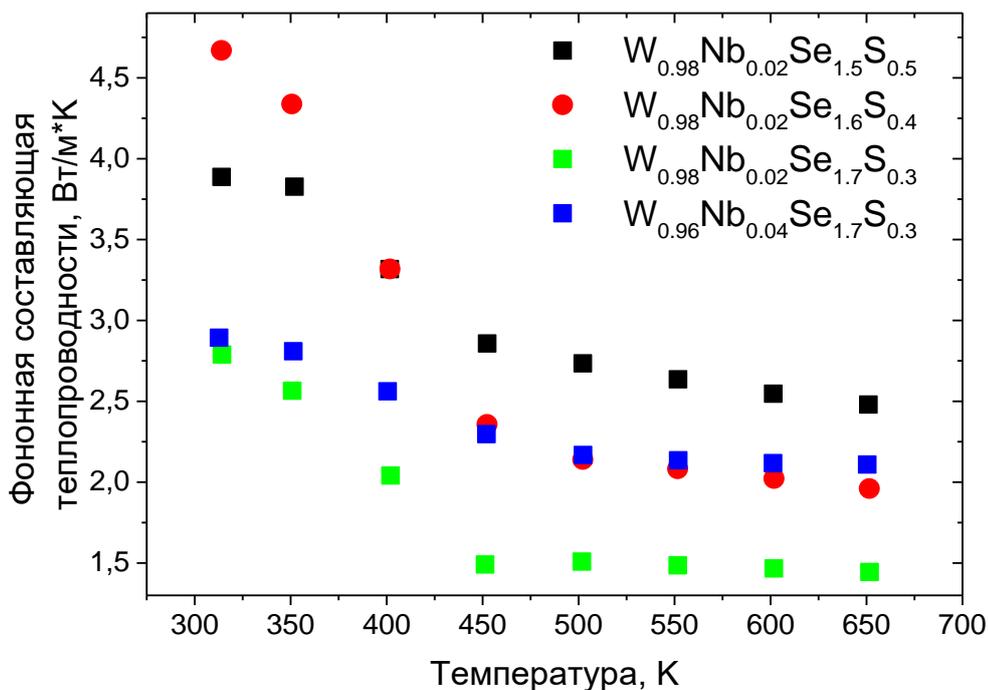


Рис. 69. Температурная зависимость фононной составляющей теплопроводности для серии образцов  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ .

Однако температурная зависимость фононной составляющей теплопроводности отличается от степенного закона  $k \sim 1/T^x$  при  $x = 1$  (рис. 70).

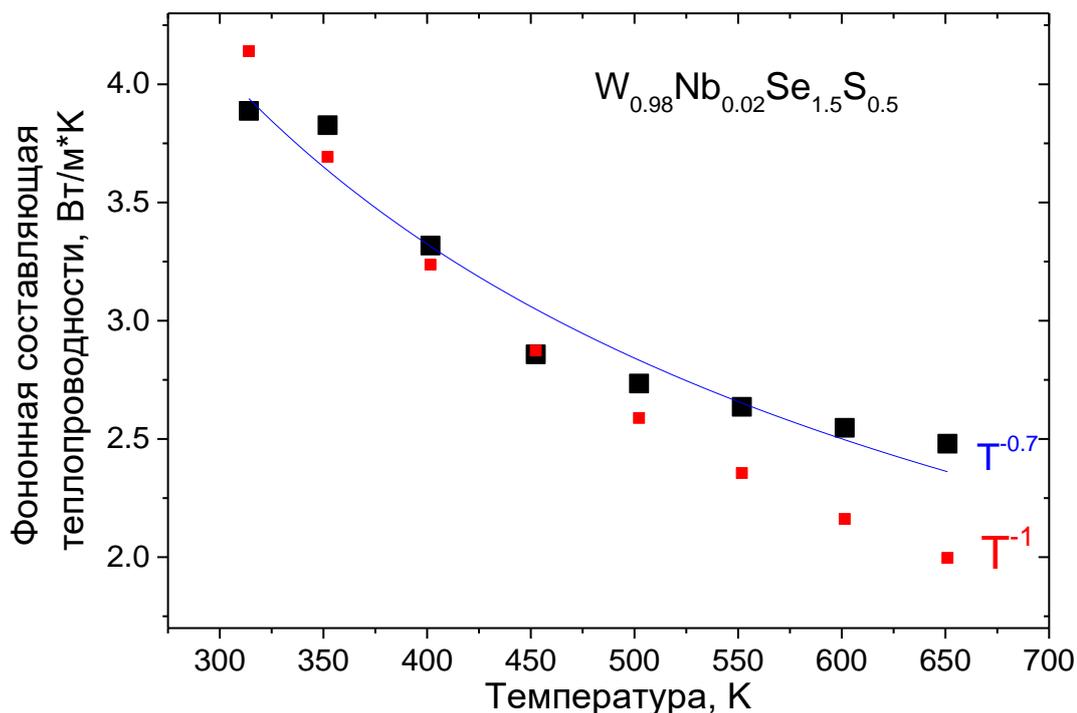


Рис. 70. Сравнение экспериментальной зависимости теплопроводности от температуры и теоретических кривых  $1/T^x$ .

Стоит отметить, что с увеличением степени влияния неосновных носителей заряда (уменьшение расстояния между максимумом зон легких и тяжелых дырок) величина степени  $x$  увеличивается по абсолютной величине, в случае изменения концентрации замещающей серы в анионной подрешетке (таблица 9).

Т а б л и ц а 9

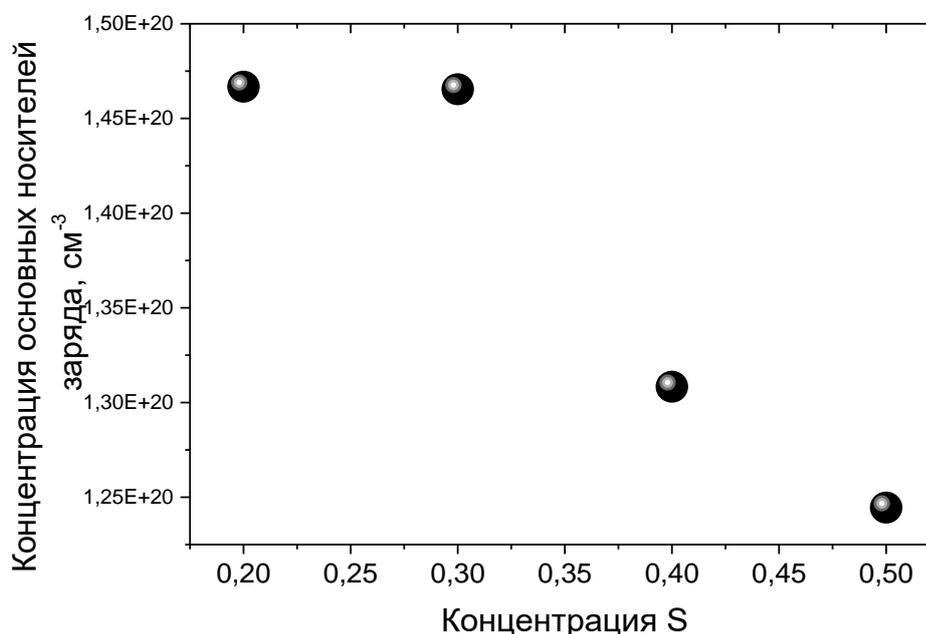
Степень  $x$ , полученная аппроксимацией экспериментальных зависимостей

	$x$
$W_{0.96}Nb_{0.04}Se_{1.7}S_{0.3}$	0.5
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.7}S_{0.3}$	1.5
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.6}S_{0.4}$	1.4
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.5}S_{0.5}$	0.7

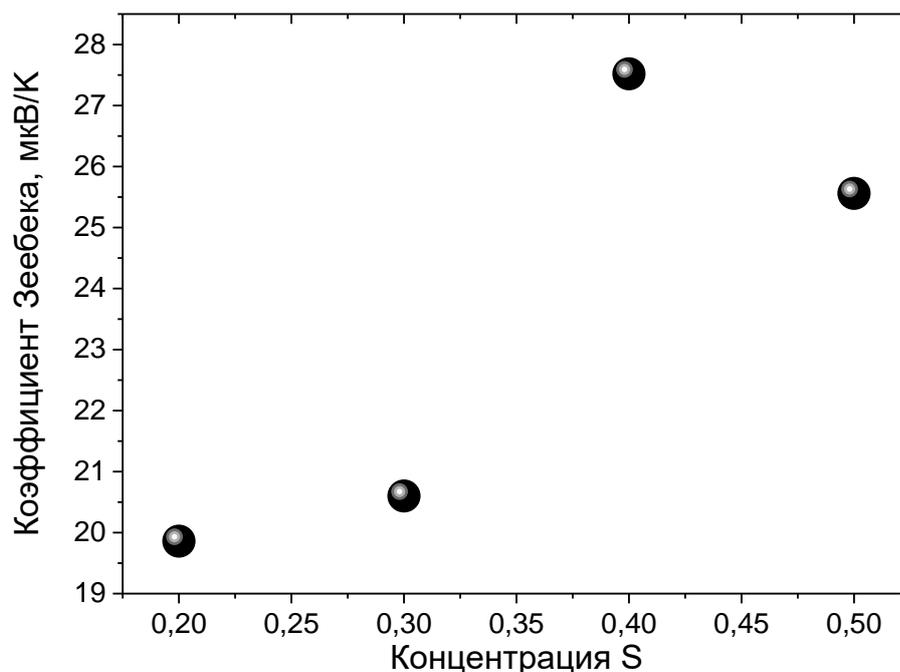
#### 4.4. Влияние морфологии структуры на термоэлектрические свойства соединений $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$

При изовалентном замещении в анионной подрешетке в соединениях не происходит значительных изменений в электронной структуре. Так, в работе [56] были проведены исследования температурных зависимостей сопротивления и коэффициента Зеебека монокристаллов  $WS_ySe_{2-y}$ . С увеличением концентрации серы в образцах электропроводность данных соединений уменьшалась. Это было объяснено увеличением ширины запрещенной зоны. При этом коэффициент Зеебека уменьшался с увеличением концентрации серы. При этом установлено, что при изменении концентрации серы на 10%, ширина запрещенной зоны изменялась на 0.01 эВ. В соединениях, исследуемых в данной работе, такие изменения являются незначительными и не позволяют объяснить полученные результаты.

При увеличении содержания серы, концентрация основных носителей заряда уменьшается (рис. 71). Поскольку, прядок концентрации  $10^{20}$ , такие изменения можно считать незначительными. Данные изменения повлияли также незначительно на величину коэффициента Зеебека (рис. 72).



**Рис. 71.** Зависимость концентрации основных носителей заряда от содержания серы в образцах  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  ( $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) при  $T = 77.4K$ .



**Рис. 72.** Зависимость коэффициента Зеебека от содержания серы для серии образцов  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  ( $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) при  $T = 77.4K$ .

Наибольший интерес представляют результаты влияния замещения в анионной подрешетке на электропроводность и теплопроводность. При этом, принимая во внимание, что на концентрацию носителей заряда такие изменения повлияли незначительно (при низких температурах), основное влияние на электропроводность добавление серы производит через влияние на подвижность носителей заряда. Подвижность тяжелых дырок была рассчитана при  $T = 77.4K$ , так как в данной области легкие дырки еще не оказывают заметного влияния на электронные транспортные свойства. Результаты расчета представлены в таблице 10.

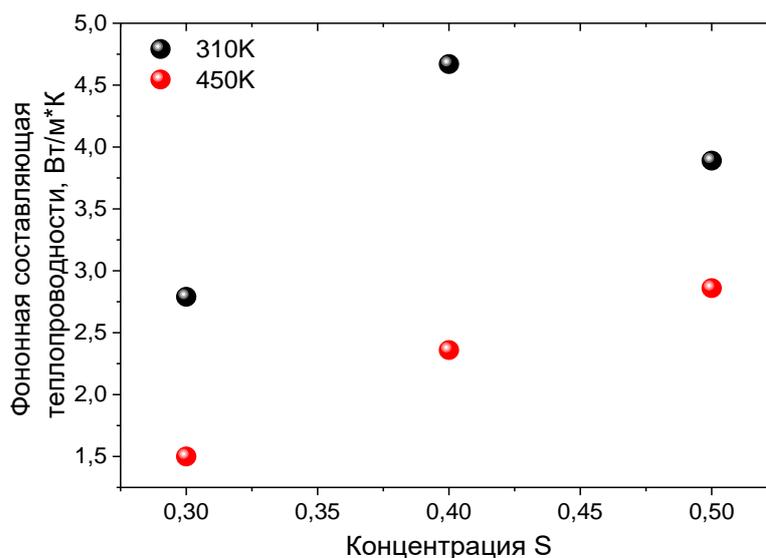
Т а б л и ц а 10

**Подвижность тяжелых дырок рассчитанная по формуле 3 при  $T = 77.4K$**

Состав	$\mu_1, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.5}S_{0.5}$	8.6
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.6}S_{0.4}$	5.7
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.7}S_{0.3}$	8.1
$W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.8}S_{0.2}$	2.8
$W_{0.96}Nb_{0.04}Se_{1.7}S_{0.3}$	3.1

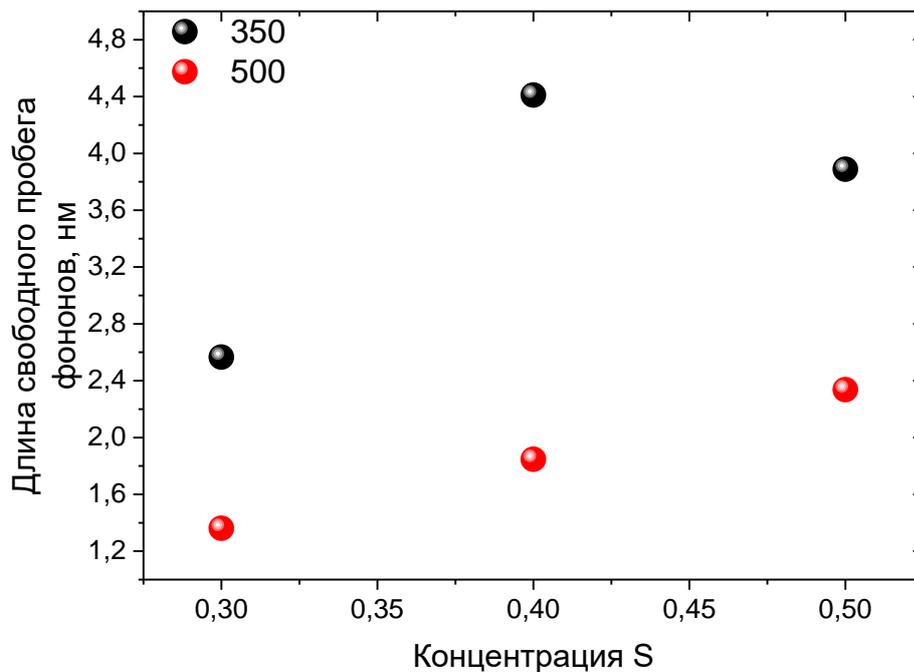
В первую очередь следует отметить, что в монокристаллах  $WSe_2$  подвижность составляет  $176 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . В исследуемых образцах подвижность тяжелых дырок составила не больше  $9 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Малая величина подвижности может быть обусловлена большим количеством межзеренных границ в поликристаллических образцах.

На теплопроводность увеличение концентрации серы имеет аналогичное влияние: увеличение приводит к увеличению фоновой составляющей теплопроводности (рис. 73). Поскольку, оба параметра (теплопроводность и подвижность) зависят от рассеяния носителей заряда, следует предположить, что замещения в анионной подрешетке влияют на зеренную структуру данных соединений. При этом, с другой стороны, уменьшение числа границ рассеяния приводит к увеличению распространения тепла, а, следовательно, увеличивает теплопроводность, что и было получено в данных экспериментах.



**Рис. 73.** Зависимость фоновой составляющей теплопроводности от содержания серы для серии образцов  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  ( $y = 0.3, 0.4, 0.5$ ).

Используя формулу 12, можно рассчитать длину свободного пробега фононов, используя значение скорости звука в  $WSe_2$   $V = 1.6 \text{ км/с}$  [106 – 108]. С увеличением концентрации содержания серы, длина свободного пробега фононов увеличивается. Данные результаты также согласуются с утверждением о том, что увеличение серы приводит к уменьшению количества межзеренных границ за счет увеличения размера зерна. Результаты расчетов представлены на рис. 74.

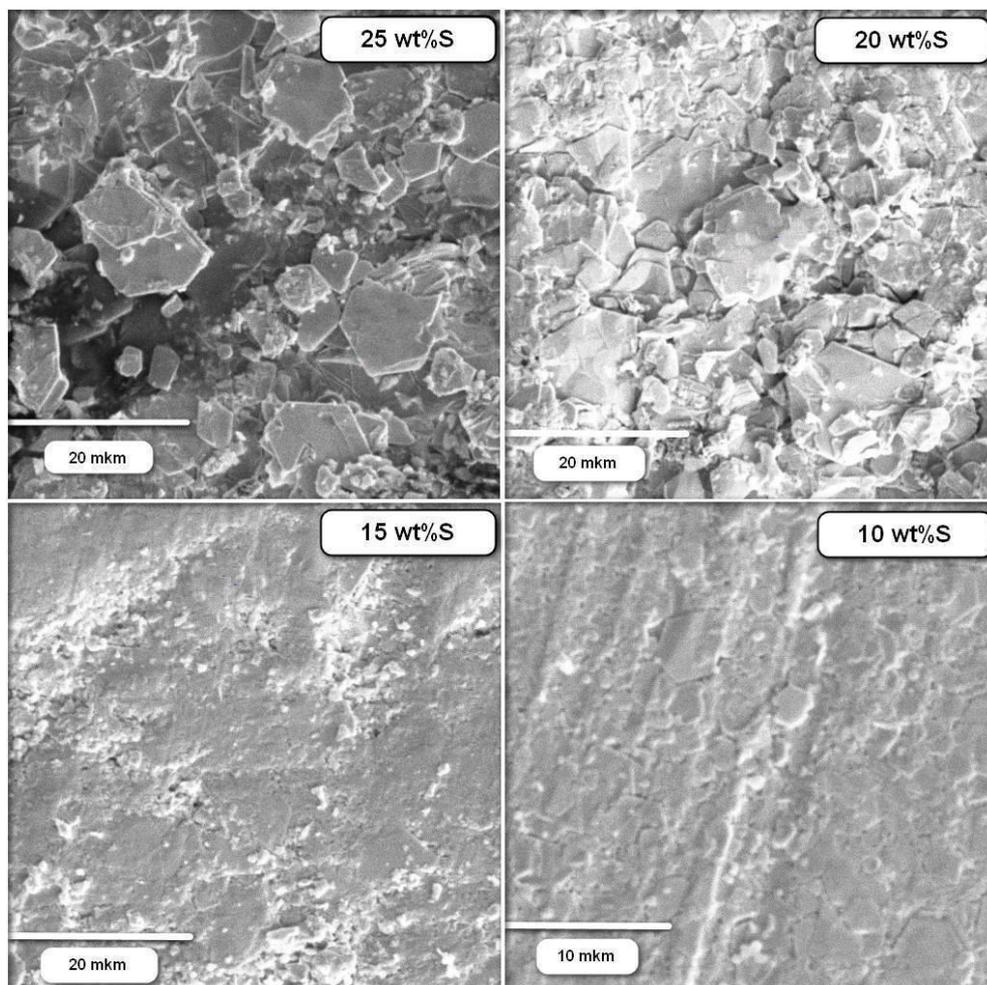


**Рис. 74.** Зависимость длины свободного пробега фононов от содержания серы для серии образцов  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  ( $y = 0.3, 0.4, 0.5$ ).

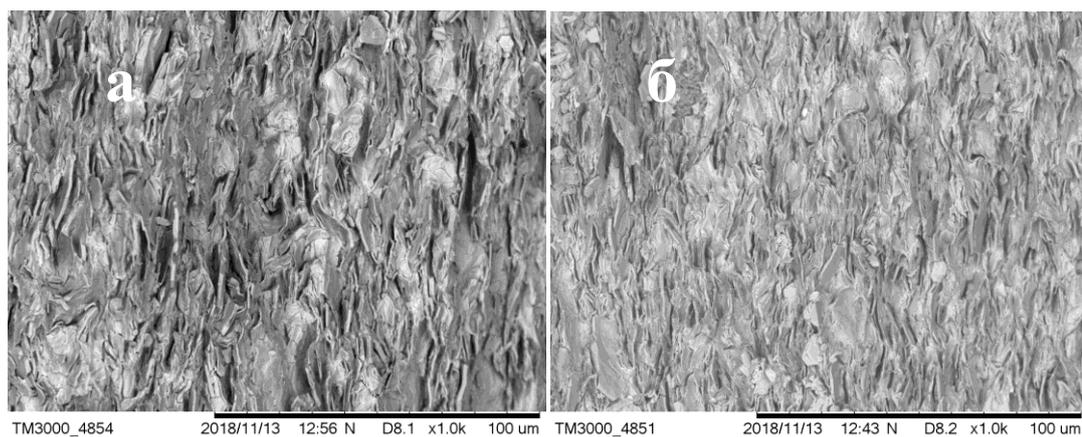
Для подтверждения данных предположений были сняты АСМ изображения для исследуемых соединений с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ – 3000.

При этом была исследована поверхность вдоль и поперек слоев. При увеличении содержания серы в твердом растворе увеличился размер поликристалла в соединении (рис. 75). При рассмотрении скола образца видно, что увеличение содержания серы приводит к образованию более тонких слоев, в отличие от образцов с малым содержанием серы (рис. 76).

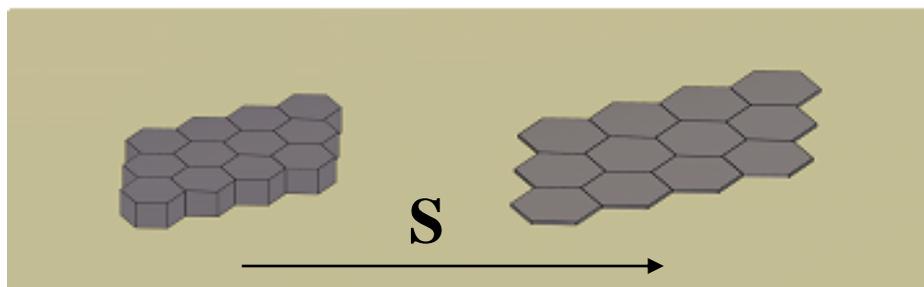
Таким образом, при увеличении концентрации серы, при синтезе образцов образуются более тонкие образцы с большей площадью поверхности. Схематично данная ситуация представлена на рис. 77.



**Рис. 75.** СЭМ изображения поверхности образцов  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  ( $y = 0.3, 0.4, 0.5$ ).



**Рис. 76.** СЭМ изображения сечения образцов при содержании серы  $y = 0.2$  (а) и  $y = 0.5$  (б).



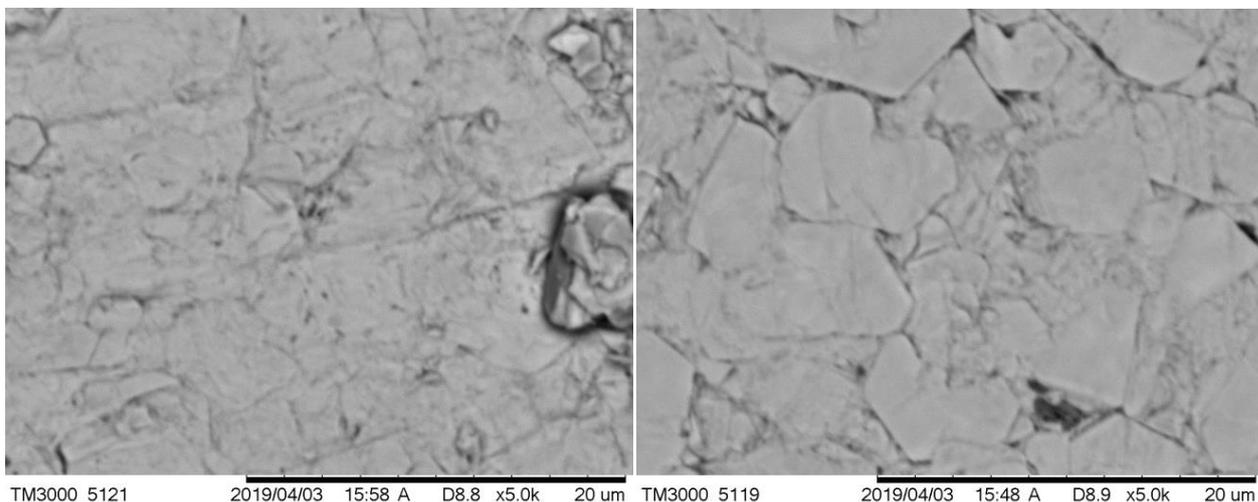
**Рис. 77.** Схематическое изображение изменения размера зерна при увеличении содержания серы в образцах  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  ( $y = 0.3, 0.4, 0.5$ ).

Из вышесказанного следует, что при увеличении площади поверхности кристаллитов, количество межзеренных границ уменьшается, что приводит к увеличению подвижности носителей заряда. Однако, с другой стороны, уменьшение межзеренных границ приводит к уменьшению числа границ рассеяния, что способствует увеличению фононной составляющей теплопроводности. Что и было получено в данном эксперименте [109].

Аналогичное поведение морфологии наблюдалось и в образцах с замещением в анионной подрешетке атомов селена на теллур  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}Te_y$  ( $y = 0.3, 0.4, 0.5$ ). С увеличением содержания теллура размеры кристаллитов увеличились. На рис. 78 представлены СЭМ изображения для образцов  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.8}Te_{0.2}$  и  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.6}Te_{0.4}$ .

Следует отметить, что и при замещении на селен, и при замещении на теллур размеры зерна увеличились приблизительно до 10 мкм.

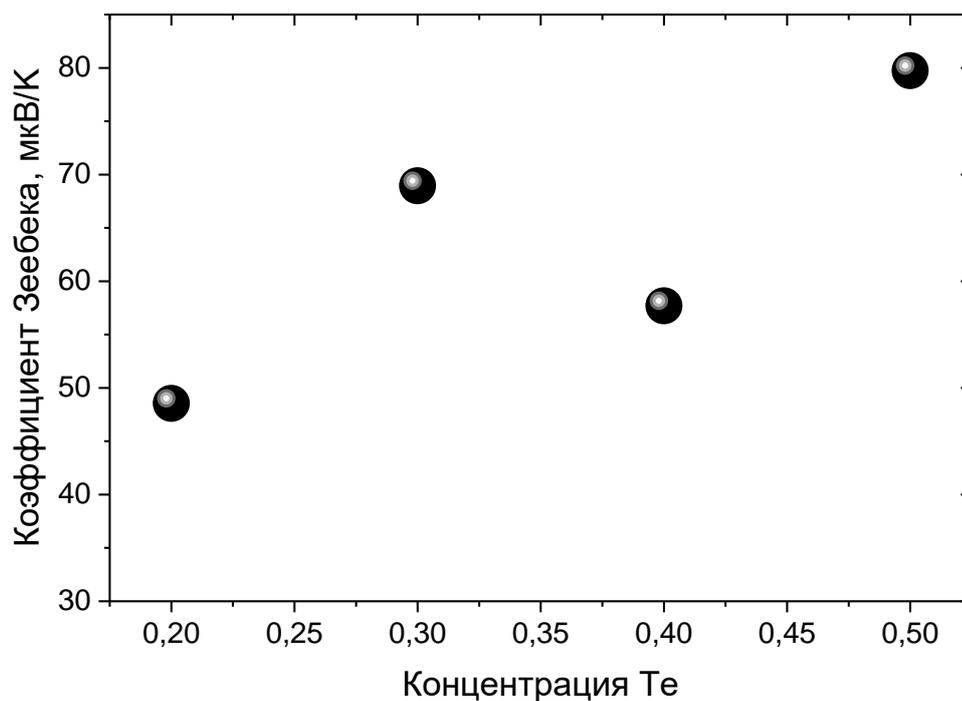
Таким образом, добавление замещающего элемента в анионной подрешетке уменьшает рост в вертикальном направлении, что способствует 2D росту. Объяснением такого поведения могут служить предположения, что на начальных этапах скорость образования зародышей высока, после чего следует замедление скорости образования зародышей. Возникает конкуренция между зародышеобразованием и присоединением адатома. Замещения в анионной подрешетке ограничивают образования богатых W ядер, а поверхность  $WSe_2$ , не содержащая ковалентных связей, способствует боковому росту зерна [110].



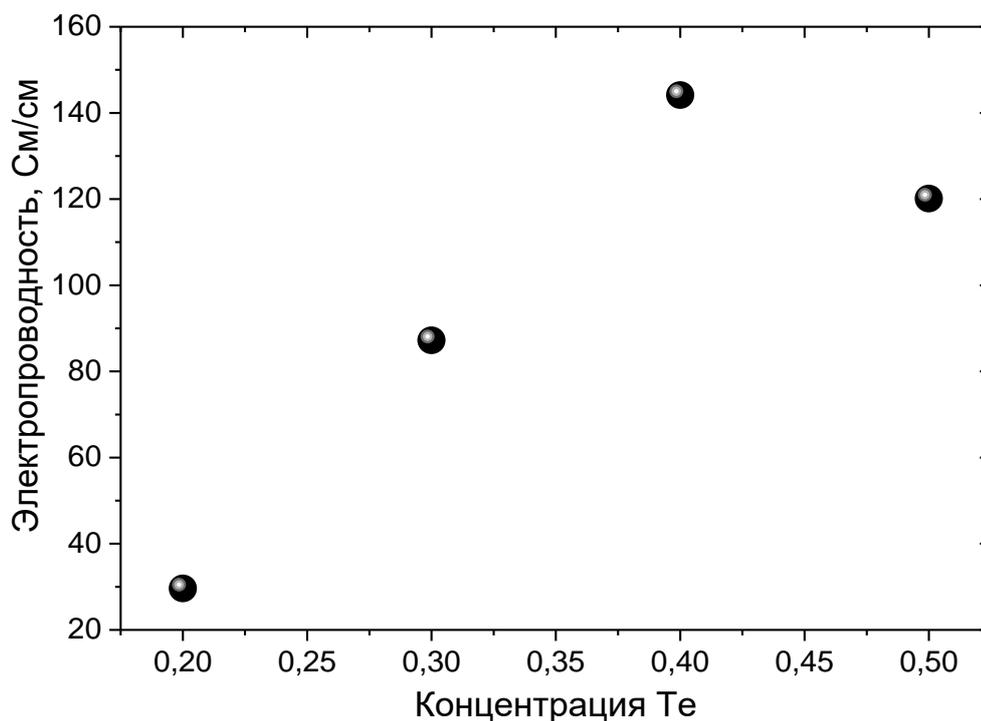
**Рис. 78.** СЭМ изображения поверхности образцов  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.8}Te_{0.2}$  и  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.6}Te_{0.4}$ .

Изменения в морфологии образцов также привели к изменениям электронных транспортных свойств в соединениях  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}Te_y$  ( $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ). Зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека от концентрации теллура в анионной подрешетке представлены на рис. 79 и 80. В отличие от образцов с содержанием серы, в образцах с содержанием теллура наблюдаются более значительные изменения в поведении измеренных характеристик. Поскольку, в предыдущих разделах было показано влияние сложной валентной зоны на термоэлектрические свойства исследуемых соединений, в образцах  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}Te_y$  ( $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) ожидается наблюдение такого же эффекта, которое может обосновать такие зависимости. Стоит отметить, что при синтезе соединений  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}Te_y$  ( $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) ниобий плохо растворялся в соединение, что также влияет на электронные транспортные свойства.

Таким образом, замещения в анионной подрешетке могут регулированием размеров зерна изменять термоэлектрические свойства материалов, не влияя на концентрацию носителей заряда. Что в совокупности позволяет улучшить термоэлектрические свойства соединений.



**Рис. 79.** Зависимости коэффициента Зеебека от концентрации Te для серии образцов  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}Te_y$  ( $y = 0.3, 0.4, 0.5$ ) при  $T = 77.4K$ .



**Рис. 80.** Зависимости электропроводности от концентрации Te для серии образцов  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}Te_y$  ( $y = 0.3, 0.4, 0.5$ ) при  $T = 77.4K$ .

#### 4.5. Термоэлектрическая эффективность твердых растворов



На основании измеренных параметров была рассчитана термоэлектрическая эффективность исследуемых образцов, согласно формуле 2. Полученные результаты представлены на рис. 81.

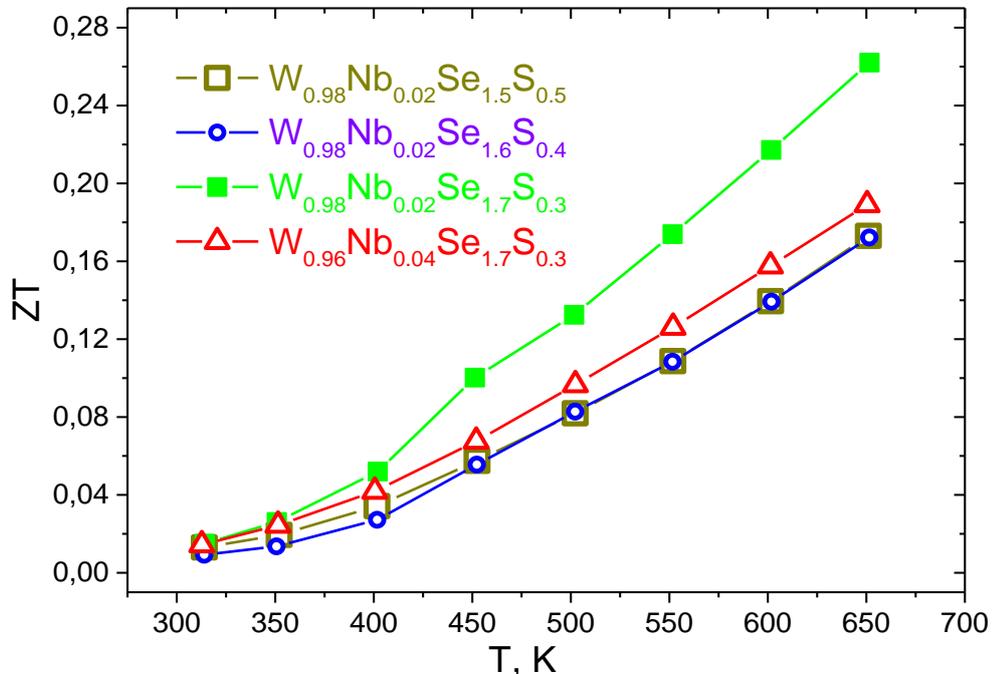
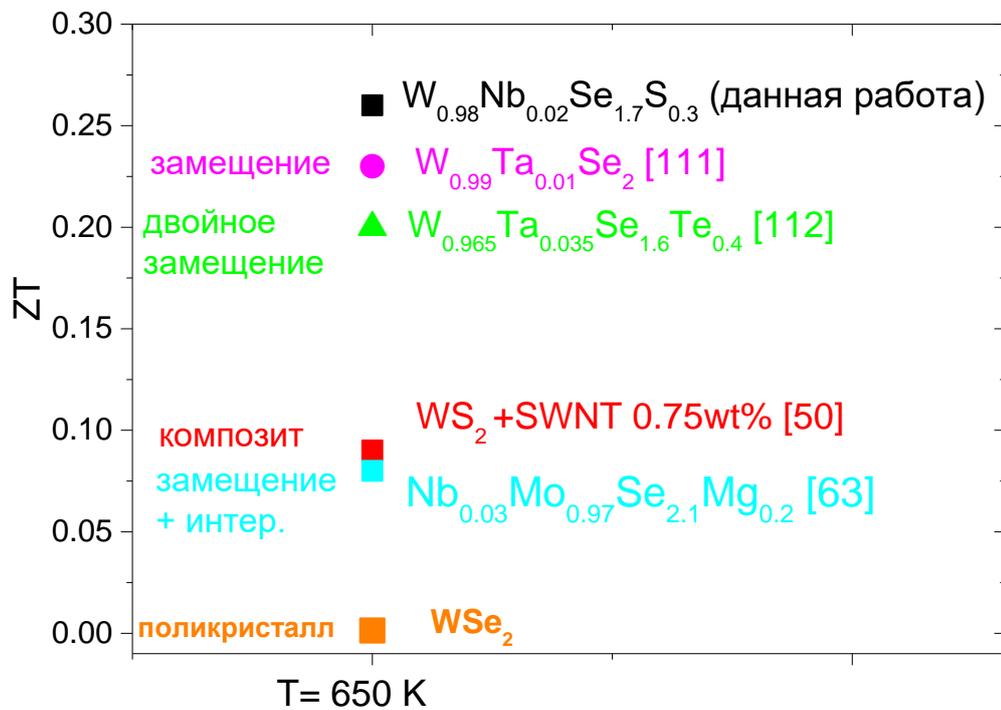


Рис. 81. Температурная зависимость безразмерного параметра добротности  $ZT$  для серии образцов  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$  ( $y = 0.3, 0.4, 0.5$ ).

Согласно полученным данным, наибольшую термоэлектрическую добротность имеет образец  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.7}S_{0.3}$ .  $ZT (T = 650\text{K}) = 0.26$ . Стоит отметить, что данные зависимости стремятся к максимуму при более высоких температурах, но было установлено, что при  $T > 650\text{K}$  наблюдается разложение атомов халькогена, поэтому исследование при более высоких температурах не имеет практического значения.

На основании литературного обзора, на рис. 82 представлено сопоставление данных исследования материалов на основе дисульфида и диселенида вольфрама при температуре 650К полученных разными способами. Изученный в данной работе метод совместного замещения в катионной и анионной подрешетках позволил получить большую термоэлектрическую эффективность по сравнению с другими методами.



**Рис. 82.** Результаты литературного обзора по исследованию путей увеличения термоэлектрической эффективности дихалькогенидов переходных металлов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Слоистые материалы привлекают внимание благодаря возможному переходу к двумерному материалу. Однако для такого перехода необходимо исследовать реальные объемные образцы, чтобы определить природу данного соединения и возможные пути изменения электронной структуры.

Первоочередной задачей стоял поиск оптимальной концентрации легирующих элементов. Установлено, что изовалентные замещения в анионной подрешетке Se на S не изменяют значительно концентрацию носителей заряда, в отличие от неизовалентных замещений в катионной подрешетке W на Nb. Такие замещения увеличили концентрацию носителей заряда на 4 порядка при  $x = 0.15$ . При этом наблюдалось нетипичное поведение температурной зависимости концентрации. Такое поведение объясняется сложным видом валентной зоны, образованной  $d$  – состояниями металла и  $p$  – состояниями халькогена. При этом, поскольку данные твердые растворы замещения впервые исследовались, такое поведение впервые наблюдалось на системах на основе диселенида вольфрама. Для объяснения данного поведения предложена модель, состоящая из зон тяжелых и легких дырок. При этом влиянием легких дырок можно управлять с помощью замещений в анионной подрешетке, которое изменяет энергетическое расстояние между максимумами зон.

С другой стороны, двойные замещения добавляют центры рассеяния, что способствует уменьшению теплопроводности. Поскольку атом ниобия имеет меньший атомный вес, что способствует увеличению ангармоничности колебаний решетки, теплопроводность  $W_{0.94}Nb_{0.06}Se_{1.7}S_{0.3}$  уменьшилась в 2 раза по сравнению с образцом  $W_{0.96}Nb_{0.04}Se_{1.7}S_{0.3}$ . Данное поведение ожидалось наблюдать и при замещениях в анионной подрешетке, поскольку атомный вес серы меньше атомного веса селена в 2 раза. Результаты эксперимента показали обратный результат. Такое поведение объясняется изменением морфологии зеренной структуры, которые повлекло за собой изменение количества межзеренных границ. Замещения в анионной подрешетке уменьшают рост в вертикальном направлении и увеличивают 2D рост зерен.

Таким образом, двойные замещения в катионной и анионной подрешетках способствуют увеличению термоэлектрической эффективности диселенида вольфрама. Оптимальный образец имеет следующий состав  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.7}S_{0.3}$ .  $ZT (T = 650K) = 0.26$ .

В современных ТЭГ, используемых в промышленности,  $ZT \approx 1$ . Литературный обзор, приведенный в данной работе, показал, что не всегда высокий параметр  $ZT$  является основополагающим для конкретной области применения. Преимуществом исследуемых в данной работе соединений является простота синтеза. При этом были получены новые данные о сложной валентной зоне в  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$  соединениях. Данный подход модификации химического состава соединений для улучшения термоэлектрических свойств материала может быть применен для других представителей ДХПМ, например,  $TiS_2$ . На основании литературного обзора найдена информация о возможности совместного интеркалирования и допирования материала, на примере  $MoSe_2$ . Так как в данной работе при совместных замещениях в катионной и анионной подрешетках теплопроводность соединений увеличилась, по сравнению с чистым  $WSe_2$  ( $k < 1 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ), то совместное интеркалирование могло бы уменьшить теплопроводность соединения. При этом интересен вопрос о влиянии такого подхода на остальные термоэлектрические параметры соединения.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые исследованы температурные зависимости основных термоэлектрических параметров соединений  $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ .
2. Впервые обнаружено нетипичное поведение температурной зависимости концентрации Холла, которое объяснено в рамках двухзонной модели с основным и дополнительным экстремумами с разными массами плотности состояний и разделенные энергетическим зазором.
3. Установлено, что в образцах с наименьшим энергетическим зазором между экстремумами наблюдается максимальное влияние легких дырок на температурную зависимость электропроводности.
4. Установлено, что расстоянием между зонами легких и тяжелых дырок можно управлять замещением в анионной подрешетке атомов Se на S.
5. Замещения в анионной подрешетке приводит к изменению морфологии образца, приводя к уменьшению роста в вертикальном направлении, способствуя росту зерна в направлении слоя.
6. Изменение морфологии ведет к изменению числа границ рассеяния, что повлияло на изменение теплопроводности и подвижности основных носителей заряда.
7. Двойные замещения в катионной и анионной подрешетках увеличили термоэлектрическую эффективность диселенида вольфрама. Максимальное значение получено для образца  $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.7}S_{0.3}$ .  $ZT (T = 650K) = 0.26$ .

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Романенко А. И. за поставку задач и обсуждение полученных результатов, д.х.н., профессору Федорову В. Е. за помощь в обсуждении химической стороны вопроса, сотрудникам лаборатории физики термоэлементов ФТИ им. Иоффе РАН за помощь в измерении образцов методом Холла – к.ф.-м.н. Константинову П. П., за измерение высокотемпературных характеристик электропроводности и термоЭДС – к.ф.-м.н. Новикову С. В., за обсуждения полученных результатов д.ф.-м.н. Буркову А. Т., сотрудникам лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов, а именно к.х.н. Ледневой А. Ю. за помощь в синтезировании образцов. Автор выражает благодарность профессору Хан и профессору Ким за предоставленную возможность измерения температурной зависимости теплопроводности в лаборатории Nano Material Science, Chemistry Department, Ewha Woman`s University, Seoul, South Korea.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М. : АН СССР. – 1960. – 188с.
2. Zhang X., Zhao L.-D. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity // Journal of Materiomics. – 2015. – V. 1. – P.92-105.
3. Zheng J.-C. Recent advances on thermoelectric materials // Front. Phys. China. – 2008. – V. 3 – N.5. – P.269-279.
4. Govardhan N., Dilip K.B., Meda K.K. State of the Art Review on Thermoelectric Materials // Int. J. Sci. Res. – 2016. – V.5. – N.10. – P. 1833-1844.
5. Chen J., Li K., Liu C., Li M., Lv Y., Jia L., Jiang S. Enhanced efficiency of thermoelectric generator by optimizing mechanical and electrical structures // Energies. – 2017. – V. 10. – P. 1329-1-1329-15.
6. Richner P., Gaspar P.G., Goncalves L.C., Almeida D. Experimental results analysis of the energy conversion efficiency of thermoelectric generators // The Renewable Energy & Power Quality J. – 2011. – V.1. – N.9. – P. 278-282.
7. Twaha S., Zhu J., Yan Y., Li B. A comprehensive review of thermoelectric technology: materials, applications, modelling and performance improvement // Renewable Sustainable Energy Rev. – 2016. – V. 65. – P. 698-726.
8. Sharma A., Lee J.H., Kim K.H., Jung J.P. Recent Advances in Thermoelectric Power Generation Technology // J. Microelectron. Packag. Soc. – 2017. – V. 24. – N. 1. – P. 9-16.
9. Patidar S. Applications of thermoelectric energy: a review // Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol. – 2018. – V. 6. – N. – 5. – P. 1992-1996.
10. Champier D. Thermoelectric generators: a review of applications // Energy Convers. Manage. – 2017. – V. 140. – P. 167-181.
11. Petsagkourakis I., Tybrandt K., Crispin X., Ohkubo I., Satoh N., Mori T. Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2018. V. – 19. – N. 1. – P. 836-862.

12. Riffat S., Ma X. Thermoelectrics: a review of present and potential applications // *Appl. Therm. Eng.* – 2003. – V. 23. – N. 8. – P. 913-935.
13. Solbrekken G.L., Yazawa K., Bar-Cohen A. Thermal management of portable electronic equipment using thermoelectric energy conversion // *Conference proceeding, 9<sup>th</sup> Intersociety Conference on Thermal and thermomechanical Phenomena in Electronic Systems.* – 2004. – V. 1. – P. 276-283.
14. Chowdhury I., Prasher R., Lofgreen K., Chrysler G., Narasimhan S., Mahajan R., Koester D., Alley R., Venkatasubramanian R. On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectric // *Nat. Nanotechnol.* – 2009. – V. – 4. – P. 235-238.
15. Dughaish Z.H. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation // *Physica B.* – 2002. – V. 322. – P. 205-223.
16. Kanimba E., Pearson M., Sharp J., Stokes D., Priya S., Tian Z. A comprehensive model of a lead telluride thermoelectric generator // *Energy.* – 2018. – V. 142. – P. 813-821.
17. Gaurav K., Pandey S.K. Efficiency calculation of a thermoelectric generator for investigating the applicability of various thermoelectric materials // *J. Renewable Sustainable Energy.* – 2017. – V. 9. – N.1. – P. 014701-1-014701-13.
18. Kim H.S., Kikuchi K., Itoh T., Iida T., Taya M. Design of segmented thermoelectric generator based on cost-effective and light-weight thermoelectric alloys // *Mater. Sci. Eng., B.* – 2014. – V. 185. – P. 45-52.
19. Lundgaard C., Sigmund O., Bjork R. Topology optimization of segmented thermoelectric generators // *J. Electron. Mater.* – 2018. – V. 47. – N. 12. – P.6959-6971.
20. Huang K., Yan Y., Li B., Li Y., Li K., Li J. A Novel design of thermoelectric generator for automotive waste heat recovery // *Automotive Innovation.* – 2018. – V. 1. – P.54-61.
21. Liu W., Hu J., Zhang S., Deng M., Han C.-G., Liu Y. New trends, strategies and opportunities in thermoelectric materials: A perspective // *Materials Today Physics.* – 2017. – V. 1. – P. 50-60.

22. Carmo J., Goncalves L., Wolffenbuttel R., Correia J. A planar thermoelectric power generator for integration in wearable microsystems // *Sens. Actuators, A.* – 2010. – V. 161. – N. 1-2. – P. 199-204.
23. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials // *Nat. Mater.* – 2008. – V. 7. – P. 105-114.
24. Ramachandran B., Wu K.K., Kuo Y.K., Ramachandra Rao M.S.. Phonon thermal transport and phonon-magnon coupling in polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> systems // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2015. – V. 48. – N. 11. – P. 115301-1-115301-7.
25. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: Учебное пособие по физике. М.: Наука. – 1978. – 789с.
26. Шалимова К.В. Физика полупроводников. М.: Мир. – 1970. – 381с.
27. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука. – 1990. – 688с.
28. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. М.: Наука. – 1978.– 616с.
29. Жузе В. П., Гусенкова Е.И. Библиография по термоэлектричеству. М. – АН СССР. – 1963. – 252с.
30. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М. – АН СССР. – 1960. – 188 с.
31. Мот Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир. – 1982. – 368с.
32. Snyder G., Toberer E. Complex thermoelectric materials // *Nat. Mater.* – 2008. – V. – 7. – P.105-114.
33. Коновалов В.М., Дубчак В.А. Очерки по истории физики полупроводников // *История физико-математических наук.* М. : АН СССР. – 1960. – С. 73-102.
34. Стильбанс Л.С. Физика полупроводников– М. : Сов. Радио. – 1967. – 452 с.
35. Chasmar R.P., Stratton R. The thermoelectric figure of merit and its relation to thermoelectric generators // *J. Electron. Control.* – 1959. – V. 7. – P. 52-72.

36. Sofo J.O., Mahan G. D. Optimum band gap of a thermoelectric material. *Phys. Rev. B* – 1994. – V.49. – N. 7. – P. 4565-4570.
37. Shi Y., Zhang H., Chang W.-H. , Shin H.S., Li L.-J. Synthesis and structure of two-dimensional transition-metal dichalcogenides // *MRS. Bull.* – 2015. – V.40. – N. 7. – P. 566-576.
38. Wang Q.H., Kalantar-Zadeh K., Kis A., Coleman J.N., Strano M.S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides // *Nat. Nanotechnol.* – 2012. – V. 7. – P. 699-712.
39. Huisman R., De Jonge R., Haas C., Jellinek F. Trigonal-prismatic coordination in solid compounds of transition metals // *J. Solid State Chem.* – 1971. – V. 3. – P. 56-66.
40. Lee H.N.S., Garcia M., McKinzie H., Wold A. The Low-temperature electrical and magnetic properties of TaSe<sub>2</sub> and NbSe<sub>2</sub> // *J. Solid State Chem.* – 1970. – V.1. – N. 2. – P. 190-194.
41. Vellinga M.B., De Jonge R., Haas C. Semiconductor to metal transition in MoTe<sub>2</sub> // *J. Solid State Chem.* – 1970. – V.2. – N. 2. – P. 299-302.
42. Wilson J., Yoffe, A.D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties // *Adv. Phys.* – 1969. – V. 18. – N.73. – P. 193-335.
43. Kumar S., Schwingenschlogl U. Thermoelectric Response of Bulk and Monolayer MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 1278-1284.
44. Kalikhman V., Umanskii Y. Chalcogenides of transition metals with a layered structure and the features of filling their Brillouin zone // *Usp. Fiz. Nauk.* – 1972. – V. 108. – P. 503-528.
45. Zhang G., Zhang Y.W. Thermoelectric properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides // *J. Mater. Chem. C.* – 2017. – V.5. – P. 7684-7698.
46. Gandhi A.N., Schwingenschloogl U. WS<sub>2</sub> as an excellent high-temperature thermoelectric material // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 6628-6637.
47. Eftekharil A. Tungsten dichalcogenides (WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, and WTe<sub>2</sub>): materials chemistry and applications // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5. – P.18299-18325.

48. Roldan R., Silva-Guill J.A., Lopez-Sancho M.P., Guinea F., Cappelluti E., Ordejon P. Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides  $MS_2$  (M=Mo, W and X=S, Se) // *Ann. Phys. (Berlin)*. – 2014. – V. 526. – N.9. – P. 347-357.
49. El-Mahalawy S.H., Evans B.L. Temperature dependence of the electrical conductivity and Hall Coefficient in 2H-MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> and MoTe<sub>2</sub> // *Phys. Status Solidi B*. – 1977. – V. 79. – P. 713-722.
50. Hicks V. Semiconducting behavior of substituted tungsten diselenide and its analogues // *J. Electrochem. Soc.* – 1964. – V. 111. – P. 1058-1065.
51. Suh D., Lee D., Kang C., Shon I.-J., Kim W., Baik W. Enhanced thermoelectric properties of tungsten disulfide-multiwalled carbon nanotube composites // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V.22. – P.21376-21381.
52. Kumar A., Ahluwalia, P.K. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX<sub>2</sub> (M= Mo, W; X= S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors // *Eur. Phys. J. B*. – 2012. – V. 85. – N.6. – P. 1-7.
53. Liu W., Kang J., Sarkar D., Khatami Y., Jena D., Banerjee K. Role of metal contacts in designing high-performance monolayer n-type WSe<sub>2</sub> field effect transistors // *Nanoletters*. – 2013. – V. 13. – N. 5. – P.1983-1990.
54. Thakar B.A. Investigations of TMDCs and use in solar cell. Thesis / Thakar B. A. – Patan, 2011. – 207p.
55. Chen K.-X., Wang X.-M., Mo D.C., Lyu S.S. Thermoelectric properties of transition metal dichalcogenides: from monolayers to nanotubes // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – V. 119. – N. 47. – P. 26706-26711.
56. Li H., Liu S., Huang S., Zhang Q., Li C., Liu X., et.al. Metallic impurities induced electronic transport in WSe<sub>2</sub>: first-principle calculations // *Chem. Phys. Lett.* – 2016. – V. 658. – P. 83-87.
57. Solanki G.K., Gujarathi D.N., Deshpande M.P., Lakshminarayana D., Agarwal M.K. Transport property measurements in tungsten sulphoselenide single crystals grown by a CVT technique // *Cryst. Res. Technol.* – 2008. – V. 43. – N. 2. – P. 179-185.

58. Klemm R.A. Pristine and intercalated transition metal dichalcogenide superconductors // *Physica C*. – 2015. – V. 514. – P. 86-94.
59. Wan J., Lacey S.D., Dai J., Bao W., Fuhrer M.S. and Hu L. Tuning two-dimensional nanomaterials by intercalation: materials, properties and applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – V. 45. – P. 6742-6765.
60. Jung Y., Zhou Y., Cha J.J. Intercalation in two-dimensional transition metal chalcogenides // *Inorg. Chem. Front.* – 2016. – V. 3. – P. 452-463.
61. Reshak A.H., Auluck S. Electronic and optical properties of 2H-WSe<sub>2</sub> intercalated with copper // *Phys. Rev. B*. – 2003. – V.68. – P. 195107-1-195107-5.
62. Matsumoto R., Hoshina Y., Akuzawa N. Thermoelectric properties and electrical transport of graphite intercalation compounds // *Mater. Trans.* – 2009. – V.50. – N.7. – P. 1607-1611.
63. Wang H., Yuan H., Hong S.S., Li Y., Cui Y. Physical and chemical tuning of two-dimensional transition metal dichalcogenides // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 2664-2680.
64. Ruan L., Zhao H., Li D., Jin S., Li S., Gu L., Liang J. Enhancement of thermoelectric properties of molybdenum diselenide through combined Mg intercalation and Nb doping // *J. Electron. Mater.* – 2016. – V. 45. – N. 6. – P. 2926-2934.
65. Julien C.M. Lithium intercalated compounds charge transfer and related properties // *Mater. Sci. Eng., R*. – 2003. – V.40. – P.47-102.
66. Biswas K., He J.Q., Blum I.D., Wu C.I., Hogan T.P., Seidman D.N., et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures // *Nature*. – 2012. – V. 489. – P. 414-418.
67. Liu H.L., Yuan X., Lu P., Shi X., Xu F.F., He Y., et al. Ultrahigh thermoelectric performance by electron and phonon critical scattering in Cu<sub>2</sub>Se<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub> // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 6607-6612.
68. Liu Z., Mao J., Sui J., Ren Z. High thermoelectric performance of a-MgAgSb for power generation // *Energy Environ. Sci.* – 2017. – V.11. – N. 1. – P. 1-23.

69. Darwish A., Hassanien A. E. Wearable and implantable wireless sensor network solutions for healthcare monitoring // *Sensors*. – 2011. – V. 11. – P. 5561-5595.
70. Rabaey J., Burghardt F., Steingart D., Seeman M., Wright P. Energy harvesting—a systems perspective// *IEEE Int. Electron Devices Meet.* – 2007. – P. 363-366.
71. Mitcheson P. Energy harvesting for human wearable and implantable biosensors // *IEEE/EMBS Spec. Top. Conf. Microtechnol. Med. Biol.*, 32. – 2010. – P. 3432-3436.
72. Penders J., Pop V., Caballero L., Molengraft J., Schaijk R., Vullers R. and Hoof C. Power optimization in body sensor networks: the case of an autonomous wireless EMG sensor powered by PV-cells // *IEEE/EMBS Spec. Top. Conf. Microtechnol. Med. Biol.*, 32. – 2010. – P. 2017-2020.
73. Torfs T., Leonov V., Hoof C.V., Gyselinckx B. Body-heat powered autonomous pulse Oximeter // *IEEE Sensors*. – 2006. – P. 427-430.
74. Torfs T. et al. Wearable autonomous wireless electro-encephalography system fully powered by human body heat // *IEEE Sensors*. – 2008. – P. 1269-1272.
75. Chen A., Wright P.K. Medical applications of thermoelectrics. modules, systems and applications in thermoelectric // *Modules, systems and applications in thermoelectric.*: CRC Press. – 2012. – V. 26. – P. 26-1-26-22.
76. Parsonnet V. Power sources for implantable cardiac pacemakers // *Chest*. – 1972. – V. 61. – N.2. – P. 165-173.
77. Huffman F.N., Migliore J.J., Robinson W.J., Norman J.C. Radioisotope powered cardiac pacemakers // *Cardiovasc. Dis.* – 1974. – V. 1. – N.1. – P. 707-713.
78. Yang Y., Wei X.-J., Liu J. Suitability of a thermoelectric power generator for implantable medical electronic devices // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – V. 40. – P. 5790-5800.
79. Saqr K.M., Mansour M.K., Musa M.N. Thermal design of automobile exhaust based thermoelectric generators: objectives and challenges // *International Journal of Automotive Technology*. – 2008. – V. 9. – N. 2. – P. 155-160.

80. Yang J., Stabler F.S. Automotive applications of thermoelectric materials // J. Electron. Mater. – 2009. – V. 38. – N. 7. – P. 1245-1251.
81. Wang Y., Dai C., Wang S. Theoretical analysis of a thermoelectric generator using exhaust gas of vehicles as heat source // Appl. Energy. – 2013. – V.112. – P. 1171-1180.
82. Yang J., Caillat T. Thermoelectric materials for space and automotive power generation // MRS BULLETIN. – 2006. – V. 31. – P. 224-229.
83. O'Brien R.C., Ambrosi R.M., Bannister N.P., Howe S.D., Atkinson H.V. Safe radioisotope thermoelectric generators and heat sources for space applications // J. Nucl. Mater. – 2008. – V. 377. – P. 506-521.
84. Rowe D.M. Applications of nuclear-powered thermoelectric generators in space // Appl. Energy. – 1991. – V. 40. – P. 241-271.
85. El-Genk M.S., Saber H.H., Caillat T. Efficient segmented thermoelectric uncouples for space power applications // Energy Conversion and Management. – 2003. – V.44. – P. 1755-1772.
86. Snyder G.J. Application of the compatibility factor to the design of segmented and cascaded thermoelectric generators // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V.84. – N.13. – P. 2436-3468.
87. Hadjistassou C., Kyriakides E., Georgiou J. Designing high efficiency segmented thermoelectric generators // Energy Convers. Manage. – 2013. – V.66. – P. 165-172.
88. Vedernikov M., Konstantinov P., Burkov A. Development of automated techniques of measuring of temperature dependencies of the transport properties of thermoelectric materials // 8th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion. – 1989. – P. 45-48.
89. Burkov A., Heinrich A., Konstantinov P., Nakama T., Yagasaki K. Experimental setup for thermopower and resistivity measurements at 100-1300 K // Meas. Sci. Technol. – 2001. – V. 12. – P. 264-272.
90. Кучис Е.В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. М. : Радио и связь. – 1990. – 264с.

91. Bolgar A., Trofimova Z., Yanaki A. Thermodynamic properties of tungsten diselenide in a broad temperature range // Powder Metall. Met. Ceram. – 1990. – V.29. – P. 382-385.
92. Vedernikov M.V., Konstantinov P.P., Burkov A.T. Development of automated techniques of measuring the temperature dependences of the transport properties of thermoelectric materials // XIII International Conference of thermoelectric energy convection. – 1989. – P. 45-48.
93. Яковлева Г. Е., Романенко А. И., Бердинский А. С., Кузнецов В. А., Леднева А. Ю., Артемкина С. Б., Федоров В. Е. Влияние катионного и анионного замещений в дисульфиде и диселениде вольфрама на электропроводность и термоэдс // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51. – №6. – С. 759-762.
94. Yakovleva G.E., Romanenko A.I., Berdinsky A.S., Kuznetsov V.A., Ledneva A.Yu., Fedorov V.E. The research of temperature dependences of electrical conductivity and thermopower of  $WS_2$  and  $WSe_2$  with partial replacement of W on Nb // Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. – 2018. – V. 11. – N. 4. – P. 459-464.
95. Романенко А.И., Яковлева Г.Е., Федоров В.Е., Леднева А.Ю., Кузнецов В.А., Сотников А.В., Цыганкова А.Р., Кучумов Б.М.. Электронные транспортные свойства термоэлектриков на основе слоистых дихалькогенидов переходных металлов с замещениями // Журнал структурной химии. – 2017. – Т. 58. – № 5. – С. 928-935.
96. Бабенко Н.И., Дмитриев А.В. Вычисление термоэлектрической эффективности сильно легированного теллурида свинца р- типа // ВМУ: ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. – 2007. – Т. 3. – №6. – С. 79-82.
97. Бабенко Н.И., Дмитриев А.В. Влияние зоны тяжелых дырок на термоэлектрическую эффективность сильно легированного теллурида свинца р – типа // ВМУ: ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. – 2017. – Т. 3. – №6. – С. 84-87.

98. Вганян А.И., Арутюнян В.М., Багиян Е.М., Епремян А.О., Абраамян В.К. Термоэлектрические свойства твердого раствора  $Pb_{0.22}Sn_{0.78}Te<Ge>$  // Известия НАН Армении, Физика. – 2007. – Т.42. – №2. – С. 96-102.
99. Пшенай-Северин Д.А., Федоров М.И. Влияние межзонного рассеяния на термоэлектрические свойства полупроводников и металлов // ФТТ. – 2010. – Т.52. – №7. – С. 1257-1-1257-5.
100. Пшенай-Северин Д.А., Федоров М.И. Влияние особенностей зонной структуры на термоэлектрические свойства полупроводников // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – №9. – С. 1559-1-1559-4.
101. Немов С.А., Благих Н.М., Джафаров М.Б. Влияние межзонного рассеяния на явления переноса в p –  $PbSb_2Te_4$  // ФТП. – 2014. – Т.48. – №8. – С. 1027-1-1027-6.
102. Таиров Б.А., Ибрагимова О.И., Рагимов А.Г., Бразис Р. Проявление легких и тяжелых электронов в гальваномагнитных характеристиках монокристаллов n-  $Bi_{0.88}Sb_{0.12}$  легированных Te // ФТП. – 2011. – Т.45. – №2. – С. 152-153.
103. Gorkov L., Larkin A., Khemelnitskii D. A highly stable N-heterocyclic carbene complex of trichloro-oxo-vanadium(v) displaying novel Cl—C(carbene) bonding interactions // Pisma v ZhETF. – 1979. – V. 30. – P. 248-255.
104. Hikami S, Larkin A, Nagaoka Y. Spin-Orbit interaction and magnetoresistance in the two dimensional random system // Prog. Theor. Phys. – 1980. – V. 63. – P. 707-710.
105. Altshuler B., Aronov A. In electron-electron interactions in disordered systems. Modern Problems in Condensed Matter Science. North-Holland, Amsterdam. – 1985. – 682p.
106. Znanag W., Huang Z., Zhang W. Two dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility // Nano Res. – 2014. – V.7. – N. 12. – P. 1731-1737.
107. Chiritescu C., Cahill D.G., Nguyen N., Johnson D., Bodapati A., Koblinski P., Zschack P. Ultralow thermal conductivity in disordered, layered  $WSe_2$  crystals // SCIENCE. – 2007. – V. 315. – P. 351-353.

108. Cremons D.R., Plemmons D.A., Flannigan D.J. Defect – mediated phonon dynamics in TaS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> // Struct. Dyn. – 2017. – V.4. – P. 044019-1-044019-16.
109. Yakovleva G.E., Romanenko A.I., Ledneva A.Yu., Belyavin V.A., Kuznetsov V.A., Berdinsky A.S., Burkov A.T., Konstantinov P.P., Novikov S.V., Han M.-K., Kim S.-J., Fedorov V.E. Thermoelectric properties of W<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>Se<sub>2-y</sub>S<sub>y</sub> polycrystalline compounds // J. Am. Chem. Soc. - DOI: 10.1111 / jace.16455.
110. Yue R., Nie Y., *et. al.* Nucleation and growth of WSe<sub>2</sub>: Enabling large grain transition metal dichalcogenides // 2D Mater. – 2017. – V.4. – N.4. – P. 1-20.
111. Brixner L.H. X-ray study and thermoelectric properties of the W<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>Se system // J. Electrochem. Soc. – 1963. – V. 110. – N. 4. – P. 289-293.
112. Kriener M., Kikkawa A., Suzuki T., Akashi R., Arita R., Tokura Y., Taguchi Y. Modification of electronic structure and thermoelectric properties of hole-doped tungsten dichalcogenides // Phys. Rev. B. – 2015. – V.91. – P. 075205-1-075205-10.