

На правах рукописи

ЯКОВЛЕВА Галина Евгеньевна

**Исследование влияния замещений
в катионной и анионной подрешетках
на термоэлектрические свойства диселенида вольфрама**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, профессор
главный научный сотрудник,
Романенко Анатолий Иванович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
ведущий научный сотрудник
Быков Алексей Александрович
ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
г. Новосибирск

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Пшенай-Северин Дмитрий Александрович
ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
г. Санкт-Петербург

Ведущая организация

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский государственный университет, г. Томск

Защита диссертации состоится «16» октября 2019 года в 09-30
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovets/>

Автореферат разослан «18» июля 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

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, 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. Основной проблемой данной области на сегодняшний день является низкая эффективность преобразования энергии [1–2].

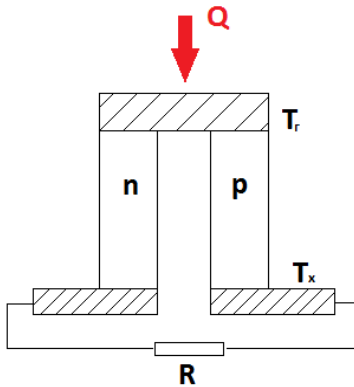


Рис. 1. Схема термоэлектрического генератора

Схема термоэлектрического генератора представлена на рис. 1. Эффективность термоэлектрического генератора η , а именно, эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую, определяется формулой (1), где T_r – температура на горячей стороне термоэлемента, T_c – температура на холодной стороне термоэлемента, ΔT – разница между горячим и холодным концом, ZT – безразмерный параметр добротности термоэлектрического материала. В современных термоэлектрических генераторах эффективность преобразования не превышает ~8% . Для улучшения

эффективности преобразования ведется поиск новых термоэлектрических материалов с высоким значением параметра добротности ZT , который описывается формулой (2), где σ – электропроводность, S – коэффициент Зеебека, k – теплопроводность, T – температура.

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

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

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

В отличие от других альтернативных преобразователей энергии, термоэлектричество не зависит от погодных условий. Для его реализации необхо-

димо 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. 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 исследования в настоящее время.

Степень разработанности темы исследования

Интерес в исследовании 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 [3– 4]. 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 являлось установление 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: σ – 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 и подвижность носителей заряда увеличиваются, что обусловлено изменением морфологии образцов;
- 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 – 650K. 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 подтвердить достоверность полученных результатов. Для исследования 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 11th International Forum on Strategic Technology IFOST (Новосибирск, Россия, 2016), 39th 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 российских 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 и выводов.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** раскрыта актуальность выбранной темы диссертационного исследования, степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи данной работы, представлены научная новизна, практическая значимость работы и изложены положения, выносимые на защиту.

Первая глава является обзорной. В разделе **1.1.** описываются основные параметры термоэлектрического материала, такие как: электропроводность, теплопроводность и коэффициент Зеебека. Раздел **1.2.** посвящен

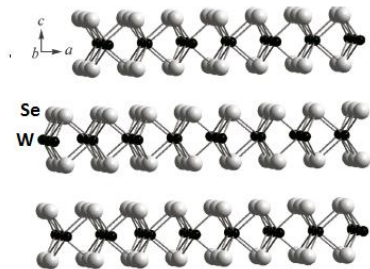


Рис. 2. Кристаллическая структура диселенида вольфрама

описанию структуры диселенида вольфрама. Диселенид вольфрама представляет собой слоистый материал, в котором слои атомов металла находятся между двумя слоями атомов халькогена в ковалентной связи, а между атомами халькогена действуют слабые Ван-дер-Ваальсовы силы (рис. 2). Способы модификации электронных транспортных свойств дихалькогенидов переходных металлов с помощью различных методов, описанных в литературе, а именно: допирование, интеркалирование, создание композитного материала и создание двумерного материала приведены в данном разделе. Раздел **1.3.** посвящен анализу современных областей применения термоэлектрических генераторов. Особое внимание уделено современному прогрессу в области миниатюризации медицинских устройств, которые требуют относительно небольшого энергопотребления, что вполне может осуществить термоэлектрический генератор. В данной главе приведено заключение и постановка задачи диссертационной работы.

Вторая глава описывает методику синтеза соединений $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$; $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$). Твердые растворы замещения получены высокотемпературным ампульным синтезом. Для анализа полученных соединений использовались рентгенофазовый и энергодеспирионный методы. При замещении элементов в катионной и анионной подрешетках изменения параметров решетки были уточнены, что свидетельствовало о произошедшем замещении. Так же в данной главе приведены методики измерения параметров. Температурная зависимость электропроводности измерена четырехконтактным методом, теплопроводности – методом лазерной вспышки, коэффициента Зеебека – дифференциальным методом с переменным градиентом, коэффициента Холла - двухчастотным методом измерения коэффициента Холла.

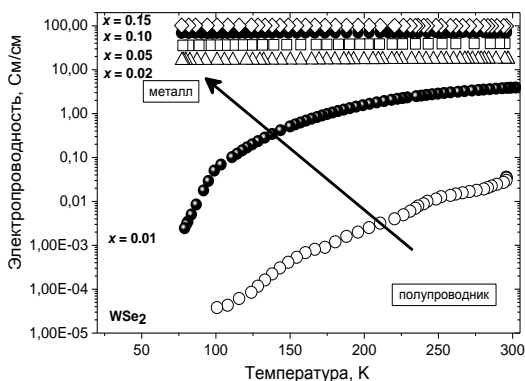


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности для твердых растворов замещения $W_{1-x}Nb_xSe_2$ ($x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15$)

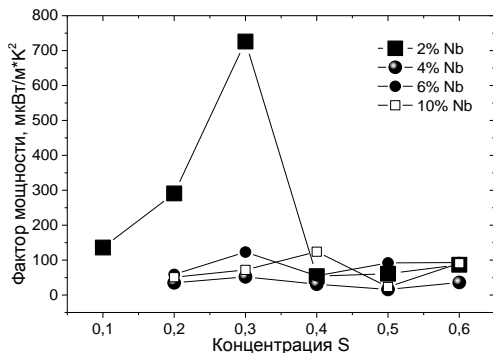


Рис. 4. Зависимость PF от содержания серы и ниобия в серии образцов $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$

Третья глава посвящена поиску оптимальной концентрации легирующих элементов с точки зрения термоэлектрической эффективности.

В первую очередь в литературе найдено, что наименьшее удельное сопротивление в диселениде вольфрама достигается при легировании элементами из V группы таблицы Менделеева, такими как V, Nb и Ta. При этом наблюдается переход полупроводник – металл при концентрации легирующего элемента $>1\text{wt}\%$ (Рис. 3). При замещении в анионной подрешетке Se на S незначительно изменяется ширина запрещенной зоны. При этом изovalентное замещение не привело к значительному изменению концентрации носителей заряда. Анализ влияния совместного замещения в катион-

ной и анионной подрешетках на свойства диселенида вольфрама (и для других представителей класса дихалькогенидов переходных металлов) не найден в литературных источниках. Поэтому для поиска оптимальной концентрации легирующих элементов проведена поисковая работа. Серия образцов с варьируемой концентрацией ниобия и серы $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.10$; $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) синтезирована высокотемпературным ампульным методом, измерены температурные зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека, рассчитан фактор мощности по формуле $PF=S^2\cdot\sigma$, где S – коэффициент Зеебека, σ – электропроводность. На основании рассчитанных значений (рис. 4) с точки зрения максимальной термоэлектрической эффективности для дальнейшего исследования влияния производимых замещений на термоэлектрические свойства материала выбрана следующая серия образцов $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ ($x = 0.02, 0.04$; $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$).

В Главе 4 представлены результаты исследования и обсуждение полученных экспериментальных данных. Измеренная зависимость коэффициента Холла R_H имеет нетипичное поведение. Рассчитанная концентрация Холла представлена на рис. 5.

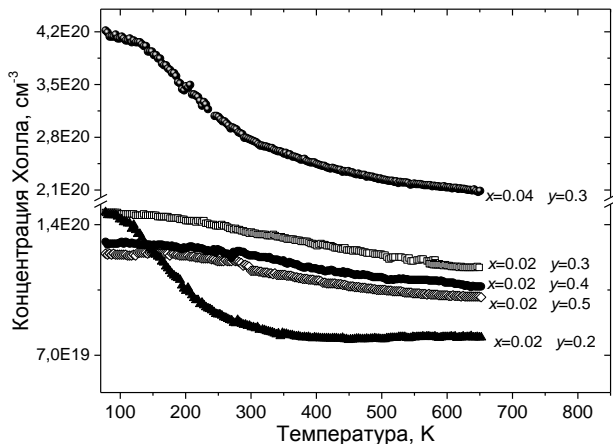


Рис. 5. Температурная зависимость концентрации Холла для серии образцов $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ ($x = 0.02, 0.04$; $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)

Уменьшение концентрации Холла с увеличением температуры 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 энер-

гетическим зазором. При этом при низких температурах проявляется вклад одних носителей, а с увеличением проявляется вклад других – неосновных носителей. Суммарная концентрация не изменяется, а перераспределяется между зонами. Для данных соединений нами не было найдено информации о влиянии сложной валентной зоны, однако, схожая ситуация наблюдалась для таких соединений, как PbTe [5–8].

Из максимума температурной зависимости коэффициента Холла оценено отношение подвижностей тяжелых и легких дырок. Результаты оценки представлены в табл. 1. Стоит отметить, что при изменении соотношения серы и селена в анионной подрешетке отношение подвижностей тоже изменяется.

Т а б л и ц а 1

Результаты расчета отношения подвижностей 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

При наличии нижележащей подзоны, в вышележащей подзоне носители имеют большую эффективную массу и, следовательно, меньшую подвижность и 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. В диссертационной работе качественно рассчитано поведение носителей в зоне легких и тяжелых дырок с ростом температуры (рис. 6).

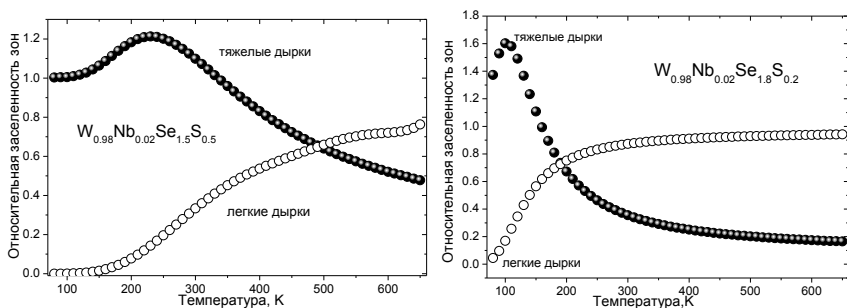


Рис. 6. Качественные зависимости заселенности зон от температуры для образцов $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.5}S_{0.5}$ и $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.8}S_{0.2}$

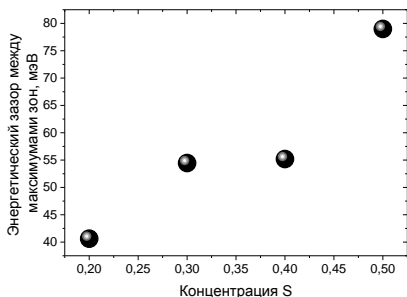


Рис. 7. Зависимость расстояния между максимумами зон в зависимости от содержания серы

значением ΔE_0 наблюдает большее влияние неосновных носителей заряда на электронные транспортные свойства. Так, температурные зависимости электропроводности для исследуемых соединений (рис. 8) имеют ярко выраженные области влияния легких дырок на температурное поведение электропроводности (например, от 50 до 500К для образца $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.6}S_{0.4}$).

Влияние неосновных носителей заряда также проявлялось и для температурных зависимостей коэффициента Зеебека и теплопроводности. Результаты измерения коэффициента Зеебека представлены на рис. 9(а), теплопроводности – на рис. 9(б). При низких температурах, когда вклад неосновных носителей заряда минимальный, полученные зависимости хорошо описываются в рамках однозонной модели, но при повышении температуры, когда вклад неосновных носителей увеличивается, необходимо учитывать температурную зависимость энергетического зазора, межзонное рассеяние и др.

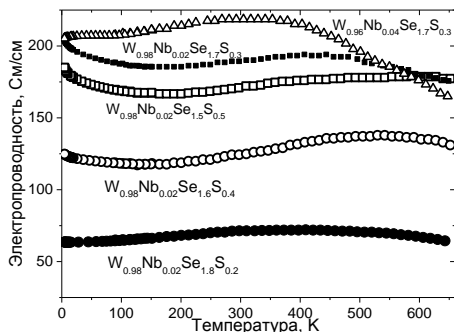


Рис. 8. Температурная зависимость электропроводности для серии образцов $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ ($x = 0.02, 0.04$; $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)

Согласно полученным данным, концентрация дырок в d -зоне, образованной атомами металла, 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. Оценив величину расстояния между максимумами зон ΔE_0 , установлено, что добавление серы приводит к его увеличению (Рис. 7). Для образцов с наименьшим

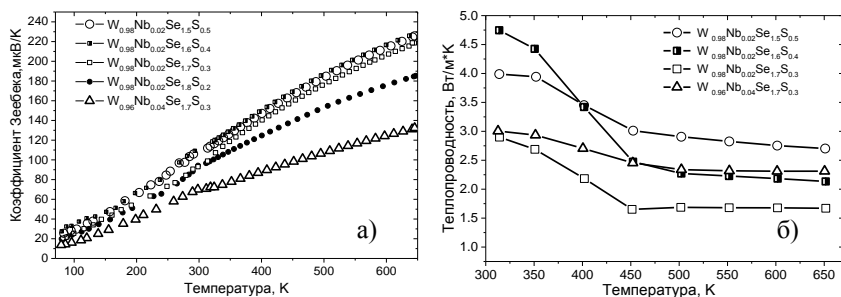


Рис. 9. Температурные зависимости для серии образцов $W_{1-x}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$ ($x = 0.02, 0.04$; $y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$): коэффициента Зеебека (а) и теплопроводности (б)

В серии соединений $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$ ($y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) при изменении концентрации серы наблюдалось немонотонное изменение концентрационных зависимостей электропроводности и теплопроводности, которое не может быть объяснено влиянием неосновных носителей заряда.

Увеличение концентрации серы не повлияло значительно на концентрацию основных носителей заряда (рис. 10) и коэффициент Зеебека (рис. 11). Однако привело к значительному изменению теплопроводности и электропроводности.

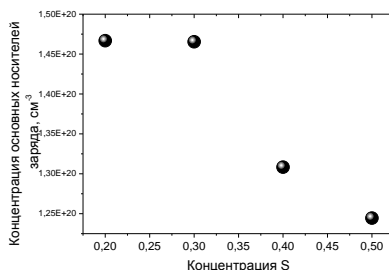


Рис. 10. Зависимость концентрации основных носителей заряда от содержания серы в образцах $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$ ($y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) при $T = 77.4$ К

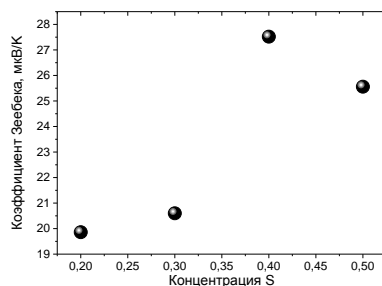


Рис. 11. Зависимость коэффициента Зеебека от содержания серы для серии образцов $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$ ($y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) при $T = 77.4$ К

Если принять, что при низких температурах вклад неосновных носителей заряда минимальный, можно рассчитать подвижность тяжелых дырок при $T = 77.4\text{K}$. Результаты расчета представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Подвижность тяжелых дырок при $T = 77.4\text{K}$

Состав	$\mu_1, \text{cm}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$
$\text{W}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{Se}_{1.5}\text{S}_{0.5}$	8.6
$\text{W}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{Se}_{1.6}\text{S}_{0.4}$	5.7
$\text{W}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{Se}_{1.7}\text{S}_{0.3}$	8.1
$\text{W}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{Se}_{1.8}\text{S}_{0.2}$	2.8
$\text{W}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{Se}_{1.7}\text{S}_{0.3}$	3.1

На теплопроводность увеличение концентрации серы имеет аналогичное влияние: увеличение приводит к увеличению фоновой составляющей теплопроводности. В работе предположено, что такое влияние обусловлено изменением количества межзеренных границ. Для подтверждения данных рассуждений сделаны СЭМ-изображения исследуемых образцов. Результаты представлены на рис. 12 и 13.

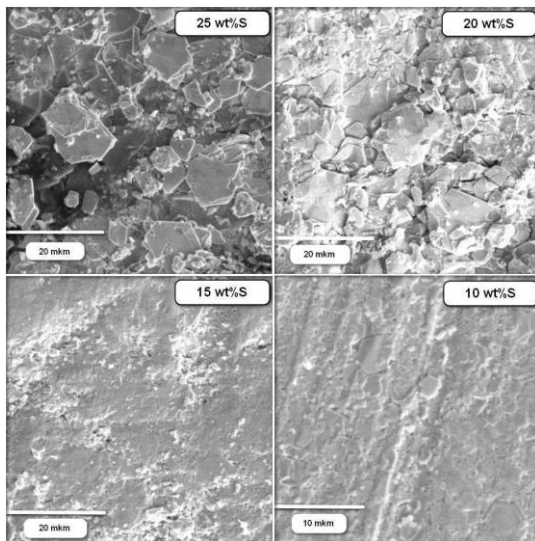


Рис. 12. СЭМ-изображения поверхности образцов $\text{W}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$ ($y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)

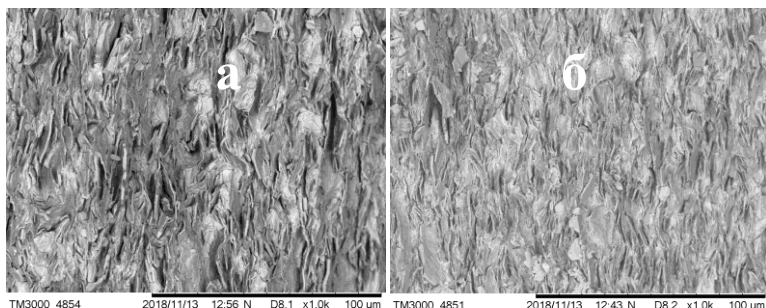


Рис. 13. СЭМ-изображения сечения образцов при содержании серы $y = 0.2$ (а) и $y = 0.5$ (б)

На основании данных изображений, видно, что увеличение концентрации серы в образце приводит к изменению размеров зерен. При увеличении

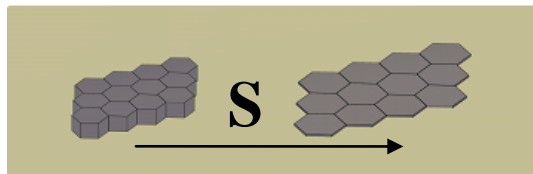


Рис. 14. Схематическое изображение изменения размера зерна при увеличении содержания серы в образцах $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$ ($y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)

концентрации серы, в процессе синтеза образцов образуются более тонкие образцы с большей площадью поверхности. Схематично данная ситуация представлена на рис. 14. 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 фоновой составляющей теплопроводности. Что и было получено в данном эксперименте.

Аналогичное поведение морфологии наблюдалось и в образцах с замещением в анионной подрешетке атомов селена на теллур $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}Te_y$ ($y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$). С увеличением содержания теллура размеры кристаллитов увеличились. На рис. 15 представлены СЭМ-изображения для образцов $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.8}Te_{0.2}$ и $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.6}Te_{0.4}$.

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. Таким образом, замещения в анионной подрешетке могут регу-

лированием размеров зерна изменять термоэлектрические свойства материалов, не влияя на концентрацию основных носителей заряда. Что в совокупности позволяет улучшить термоэлектрические свойства соединений.

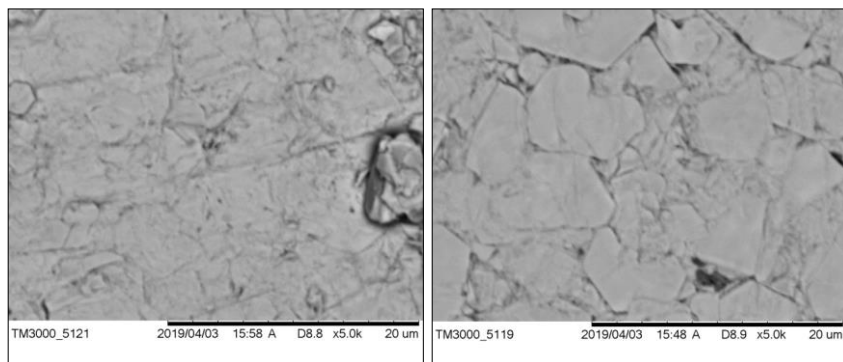


Рис. 15. СЭМ-изображения поверхности образцов $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.8}Te_{0.2}$ и $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.6}Te_{0.4}$

На основании измеренных параметров была рассчитана термоэлектрическая эффективность исследуемых образцов, согласно формуле 2. Полученные результаты представлены на рис. 16.

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

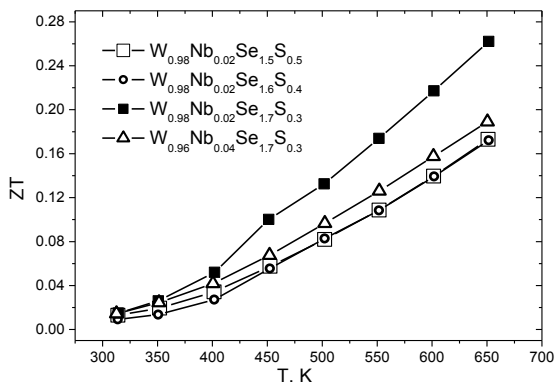


Рис. 16. Температурная зависимость безразмерного параметра добротности ZT для серии образцов $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{2-y}S_y$ ($y = 0.3, 0.4, 0.5$)

На основании литературного обзора, на рис. 17 представлено сопоставление данных об исследовании других способов увеличения термоэлектрической эффективности материалов на основе дисульфида и диселенида вольфрама при температуре 650К. Изученный в данной работе метод совместного замещения в катионной и анионной подрешетках позволил получить большую термоэлектрическую эффективность по сравнению с другими методами, найденными в литературных источниках.

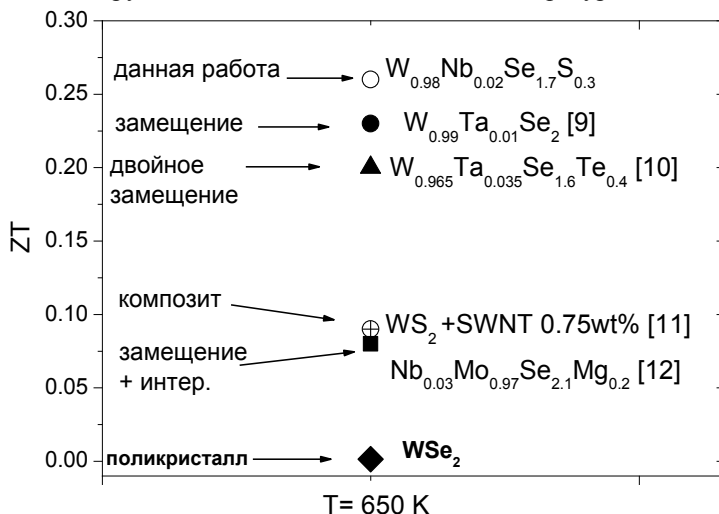


Рис. 17. Результаты литературного обзора по исследованию способов увеличения термоэлектрической эффективности дихалькогенидов переходных металлов

В заключении диссертационной работы кратко подведены итоги исследования и указано возможное дальнейшее развитие работы. Преимуществом исследуемых в данной работе соединений является простота синтеза. При этом 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 соединений. 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 твердых растворов замещения $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$.
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 $W_{0.98}Nb_{0.02}Se_{1.7}S_{0.3}$. $ZT (T = 650K) = 0.26$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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 $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ polycrystalline compounds // J. Am. Chem. Soc. – DOI: 10.1111/jace.16455
 5. Бердинский А.С., Хабаров С.П., Яковлева Г.Е., Федоров В.Е. «Влияние металлической фазы на температурные характеристики электропроводности и термоЭДС дисульфида молибдена // Сборник научных трудов НГТУ. – 2014. – №4 (78). – С. 165-175.
 6. Yakovleva G. The effect study of the thermopower in transition metals chalcogenides // Научно-практическая конференция аспирантов и магистрантов «Progress through innovation»: Тез.докл. – Новосибирск, 2014. – С. 101-102.
 7. Yakovleva G. Metallic phase influence on electrical conductivity and thermopower of molybdenum disulfide // Городская научно-практическая конференция аспирантов и магистрантов «Progress through innovation»: Тез.докл. – Новосибирск, 2015. – С. 100.
 8. Yakovleva G.E., Berdinsky A.S., Romanenko A.I., Khabarov S.P., Fedorov V.E. The conductivity and TEMF of MoS_2 with Mo_2S_3 additive // Proc. of 38th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics – Opatija, Croatia, 2015. – P. 12-14.
 9. Yakovleva G.E., Berdinsky A.S., Romanenko A.I., Khabarov S.P., Kozlova M.N. and Fedorov V.E. Thermopower and conductivity of composite materials on the basis of chalcogenides of molybdenum // III международная конференция «Мезоскопические структуры в фундаментальных и прикладных исследованиях»: Тез.докл. – Новосибирск, 2015. – С. 17-18.
 10. Яковлева Г.Е., Романенко А.И., Бердинский А.С., Леднева А.Ю., Федоров В.Е. Термоэлектрические свойства поликристаллического WSe_2 с замещениями атомов металла на ниобий // Russian National Conference on Nanotechnologies Nanomaterials and Microsystems Technologies : Тез. докл. – Новосибирск, 2016. – С. 26-28.
 11. Яковлева Г.Е., Романенко А.И., Бердинский А.С., Артемкина С.Б., Федоров В.Е. Исследование электронных транспортных свойств термоэлектриков на основе слоистых халькогенидов переходных металлов // Международный сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур: Тез. докл. – Красноярск, 2016. – С. 21.
 12. Yakovleva G.E., Romanenko A.I., Ledneva A.Yu., Fedorov V.E., Berdinsky A.S., Kuznetsov V.A. Thermoelectric properties of polycrystal-

- line WS_2 with Nb replacement of metal atoms // Proc. of the 11th International Forum on Strategic Technology IFOST – Novosibirsk, Russia, 2016. – P. 106-108.
13. Yakovleva G.E., Romanenko A.I., Berdinsky A.S., Ledneva A.Yu., Kuznetsov V.A., Han M.K., Kim S.J., Fedorov V.E. Thermoelectric properties of polycrystalline WS_2 and solid solutions of $W_{1-x}Nb_xS_2$ and $WS_{2-y}Se_y$ types // Proc. of 39th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics – Opatija, Croatia, 2016. – P. 11-15.
 14. Yakovleva G.E., Romanenko A.I., Berdinsky A.S., Ledneva A.Yu., Fedorov V.E. Optimization of thermoelectric properties of materials based on transition metals chalcogenides // Proc. of the Russia-Japan conference «Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures» – Novosibirsk, Russia, 2016. – P. 40.
 15. Romanenko A.I., Yakovleva G.E., Fedorov V.E., Ledneva A.Yu., Artemkina S.B., Kuznetsov V.A., Bryantsev Ya.A., Arkhipov V.E., Berdinsky A.S., Gusel'nikov A.V., Okotrub A.V. Experimental study of the mechanisms of electrical conductivity and thermopower in composites based on carbon nanostructures and chalcogenide // The Twenty-Sixth Annual International Conference on Composites/Nano engineering (ICCE-26) Paris, France.
 16. Yakovleva G.E. Investigation of thermoelectric properties of $W_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ and $Ti_{1-x}Nb_xSe_{2-y}S_y$ over a wide range of temperature // XVI Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения – 2018», г. Санкт-Петербург.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ 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]. 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.
- [4]. 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.

- [5]. Бабенко Н.И., Дмитриев А.В. Вычисление термоэлектрической эффективности сильно легированного теллурида свинца р- типа // ВМУ. Серия 3: ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. – 2007. – №6. – С. 79-82.
- [6]. Бабенко Н.И., Дмитриев А.В. Влияние зоны тяжелых дырок на термоэлектрическую эффективность сильно легированного теллурида свинца р – типа // ВМУ. Серия 3: ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. – 2017. – №6. – С.84-87.
- [7]. Вганян А.И., Арутюнян В.М., Багиян Е.М., Епремян А.О., Абрамян 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.
- [8]. Пшеная-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.
- [9]. Brixner L.H. X-ray study and thermoelectric properties of the $W_xTa_{1-x}Se$ system // J. Electrochem. Soc. – 1963. – V. 110. – N. 4. – P. 289-293.
- [10]. 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.
- [11]. 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.
- [12]. 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.

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 термо-ЭДС – 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.

ЯКОВЛЕВА Галина Евгеньевна

**Исследование влияния замещений
в катионной и анионной подрешетках
на термоэлектрические свойства диселенида вольфрама**

Изд. лиц. ИД № ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 28.06.2019г.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 177
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090