

# Влияние катионного и анионного замещений в дисульфиде и диселениде вольфрама на электропроводность и термоэдс

© Г.Е. Яковлева<sup>1</sup>, А.И. Романенко<sup>1</sup>, А.С. Бердинский<sup>2</sup>, В.А. Кузнецов<sup>1</sup>,  
А.Ю. Леднева<sup>1</sup>, С.Б. Артемкина<sup>1</sup>, В.Е. Федоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный технический университет,  
630073 Новосибирск, Россия

E-mail: galina.yakovleva.91@mail.ru

(Получена 12 декабря 2016 г. Принята к печати 19 декабря 2016 г.)

Исследованы температурные зависимости электропроводности и коэффициента термоэдс для серии образцов  $W_{1-x}Nb_xS_2$ ,  $W_{1-x}Nb_xSe_2$ ,  $WS_{2-y}Se_y$ ,  $W_{1-x}Nb_xS_{2-y}Se_y$  при низких температурах. Установлено, что катионное замещение W атомами Nb приводит к увеличению электропроводности и уменьшению коэффициента термоэдс. Анионное замещение S атомами Se приводит к одновременному увеличению электропроводности и коэффициента термоэдс. Наибольшее значение фактора мощности среди изученных образцов имеет материал  $W_{0.8}Nb_{0.2}Se_2$ .

DOI: 10.21883/FTP.2017.06.44552.12

## 1. Введение

Термоэлектричество, основанное на эффекте Зеебека, вызывает особый интерес благодаря прямому преобразованию тепла в электричество. Более того, термоэлектрические генераторы могут использовать практически любые источники тепла, что существенно расширяет область их применения. Однако эффективность такого устройства ограничена эффективностью используемого термоэлектрического материала, которая характеризуется безразмерным параметром добротности  $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ , где  $S$  — коэффициент Зеебека,  $\sigma$  — электропроводность,  $\kappa$  — теплопроводность,  $T$  — температура.

Дихалькогениды переходных металлов имеют слоистую структуру. Внутри слоя атомы связаны друг с другом прочными ковалентными связями, но между этими слоями имеют место только слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия [1]. Ряд работ посвящен изучению термоэлектрических свойств  $WS_2$  и  $WSe_2$  [2,3]. Данные материалы имеют высокий коэффициент Зеебека, низкую теплопроводность и низкую электропроводность. Поэтому целью нашей работы было увеличение электропроводности данных материалов и оценка влияния этого увеличения на фактор мощности.

Для увеличения электропроводности были синтезированы и исследованы образцы дихалькогенидов вольфрама с катионным и анионным замещением W атомами Nb и S атомами Se.

## 2. Методика эксперимента

### 2.1. Приготовление образцов

Серии образцов  $W_{1-x}Nb_xS_2$ ,  $W_{1-x}Nb_xSe_2$ ,  $WS_{2-y}Se_y$ ,  $W_{1-x}Nb_xS_{2-y}Se_y$  были синтезированы высокотемпера-

турным ампульным методом. Для синтеза использовались элементы высокой степени чистоты. Исходные порошки металлов отжигали в потоке водорода при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, чтобы удалить адсорбированную воду и следы окислов. Стехиометрические количества металла и халькогена помещали в кварцевую ампулу. В дальнейшем ампулу вакуумировали и герметизировали. На последнем этапе ампулы дважды отжигались при температуре  $T = 850^\circ\text{C}$  в течение 4 дней.

По данным рентгенофазового анализа образцы были однофазные, соответствующие типу  $2H-WSe_2$  и  $2H-WS_2$  соответственно.

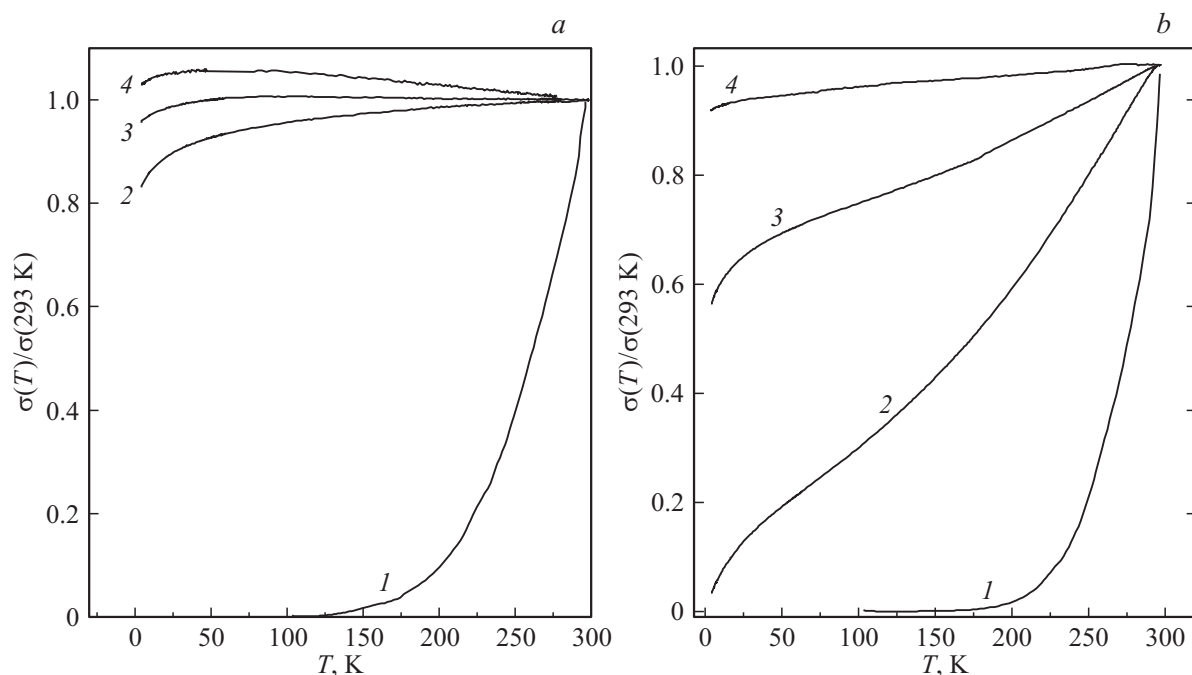
### 2.2. Методы измерения

Для исследования температурных зависимостей синтезированные порошки были спрессованы в таблетки, из которых были вырезаны образцы размером  $2 \times 2 \times 8$  мм. Контакты к образцам изготавливались с помощью графитовой пасты.

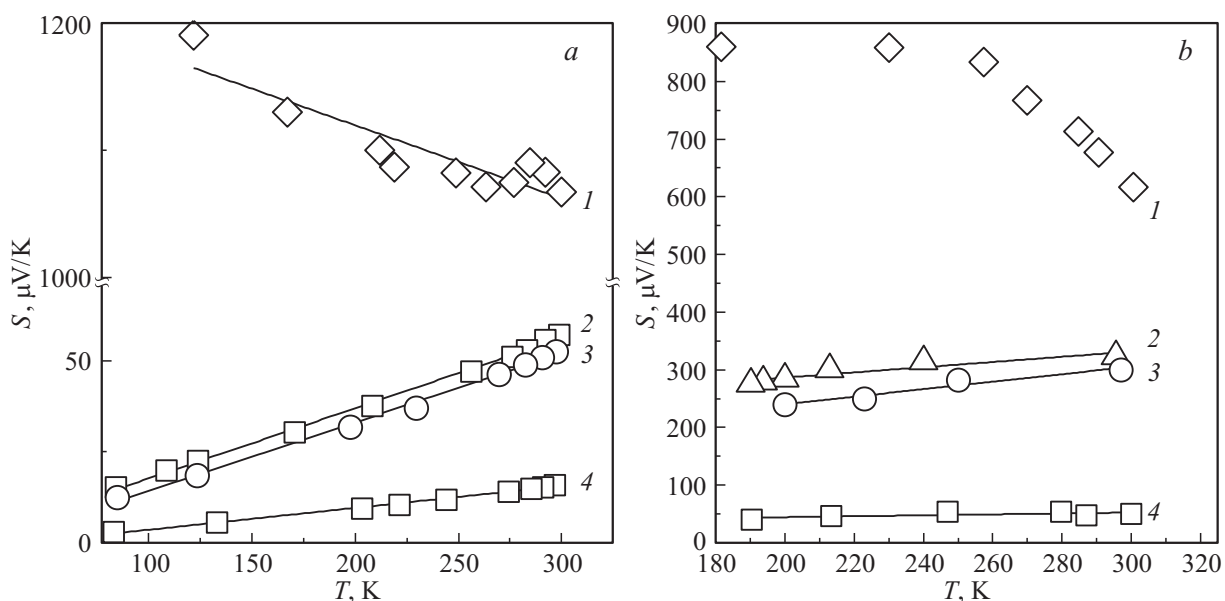
Температурные зависимости электропроводности были исследованы четырехконтактным методом в диапазоне температур  $T = 4.2-300$  К. Температурные зависимости коэффициента Зеебека были исследованы дифференциальным методом с переменным градиентом температуры в диапазоне температур  $T = 77-300$  К. Коэффициент Зеебека  $S$  определялся согласно формуле

$$S = \frac{U_2(\Delta T_2 - U_1(\Delta T_1))}{\Delta T_2 - \Delta T_1}, \quad (1)$$

где  $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$  — градиенты температуры,  $U_1$ ,  $U_2$  — термоэдс при соответствующих градиентах температуры. Все измерения проводились в гелиевой атмосфере.



**Рис. 1.** Температурные зависимости электропроводности  $W_{1-x}Nb_xSe_2$  (a) и  $W_{1-x}Nb_xS_2$  (b).  $a, b$  — содержание Nb  $x, \%$ : 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15.



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента Зеебека для образцов  $W_{1-x}Nb_xSe_2$  (a) и  $W_{1-x}Nb_xS_2$  (b).  $a, b$  — содержание Nb  $x, \%$ : 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15.

### 3. Экспериментальные данные

#### 3.1. Исследование температурных зависимостей электропроводности

Катионное замещение W атомами Nb в дисульфиде и диселениде вольфрама приводит к увеличению электропроводности. Поскольку  $WS_2$  и  $WSe_2$  являются полупроводниками  $p$ -типа проводимости, добавление

атомов Nb, имеющих на внешней оболочке на один электрон меньше, приводит к образованию акцепторных примесей. В результате электропроводность материала увеличивается. Ранее это было показано на системе  $Mo_{1-x}Nb_xS_2$  [4]. Температурные зависимости электропроводности  $W_{1-x}Nb_xS_2$  и  $W_{1-x}Nb_xSe_2$  представлены на рис. 1.

Из рис. 1,  $a, b$  видно, что  $WS_2$  и  $WSe_2$  имеют полупроводниковый ход температурной зависимости элек-

**Таблица 1.** Электропроводность  $WS_{2-y}Se_y$  при 293 К в зависимости от содержания Se

| y (Se)          | 0    | 0.1  | 0.2  | 0.25 | 2 |
|-----------------|------|------|------|------|---|
| $\sigma$ , См/м | 0.04 | 0.12 | 0.46 | 0.61 | 2 |

**Таблица 2.** Фактор мощности исследуемых соединений при 293 К

| Состав                       | x, y |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
|                              | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 0.20 | 0.25 |
| $W_{1-x}Nb_xSe_2$            | 270  | 277  | 72   | 40   | 6.5  | —    | —    |
| $W_{1-x}Nb_xS_2$             | —    | —    | 1.5  | 32   | 5    | —    | —    |
| $W_{1-x}Nb_xS_{0.1}Se_{1.9}$ | 20   | 136  | —    | —    | —    | —    | —    |
| $WS_{2-y}Se_y$               | —    | —    | —    | 0.2  | —    | 0.3  | 0.5  |

Примечание. Значения приведены в мкВт/м · К<sup>2</sup>.

тропроводности. При этом добавление ниобия в  $WSe_2$  приводит к замене экспоненциальной температурной зависимости электропроводности на степенной зависимостью. При добавлении 15% Nb происходит увеличение электропроводности на 4 порядка. Добавление Nb в  $WS_2$  также приводит к увеличению электропроводности.

В ряде работ [5,6] показано, что анионное замещение атомов S атомами Se приводит к изменению запрещенной зоны материала. Было установлено, что добавление Se уменьшает величину запрещенной зоны. В свою очередь в полупроводниках уменьшение ширины запрещенной зоны приводит к увеличению электропроводности. Зависимости электропроводности при комнатной температуре от содержания Se в образце  $WS_{2-y}Se_y$  представлены в табл. 1. Согласно работе [6], ширина запрещенной зоны для образцов имеет следующие значения: ~ 1.81 эВ в  $WS_{1.9}Se_{0.1}$ , ~ 1.8 эВ в  $WS_{1.8}Se_{0.2}$ , ~ 1.79 эВ в  $WS_{1.75}Se_{0.25}$ . Очевидно, что добавление Se ведет к значительно меньшему изменению электропроводности, чем при катионном замещении W атомами Nb.

**3.2. Исследование температурных зависимостей коэффициента Зеебека**

Полупроводниковые материалы имеют обратно пропорциональную зависимость коэффициента Зеебека от температуры ( $S \propto 1/T$ ). На рис. 2, а представлены температурные зависимости коэффициента Зеебека для  $W_{1-x}Nb_xSe_2$ . Видно, что добавление Nb уменьшает коэффициент Зеебека и меняет характер зависимости на металлический ( $S \propto T$ ). В случае дисульфида вольфрама добавление Nb также уменьшает коэффициент Зеебека.

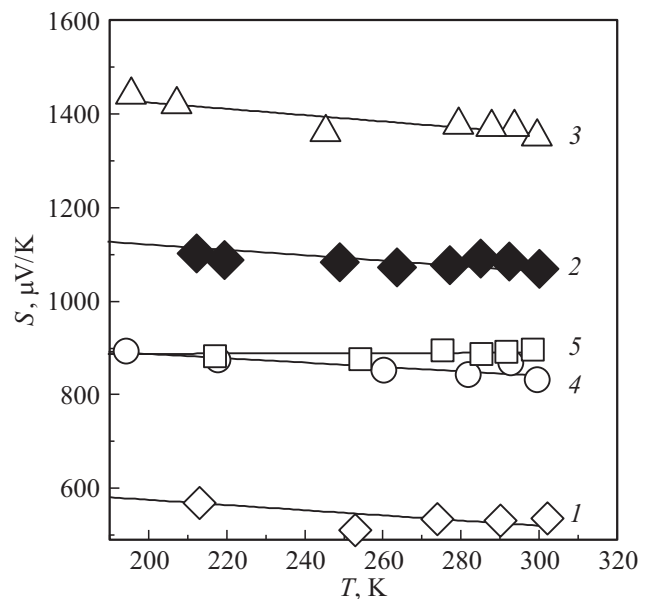
Температурные зависимости для  $W_{1-x}Nb_xS_2$  представлены на рис. 2, б.

В образцах  $WS_{2-y}Se_y$  анионное замещение S атомами Se привело к увеличению коэффициента Зеебека по

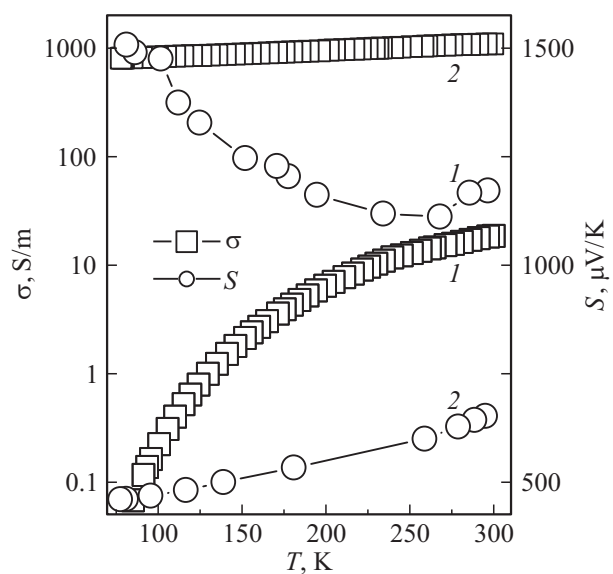
сравнению с исходным дисульфидом вольфрама. Температурные зависимости коэффициента Зеебека представлены на рис. 3. Возможным объяснением такого эффекта является малая концентрация носителей.

Так как и катионное, и анионное замещения имеют разное влияние на термоэлектрические характеристики, были исследованы образцы  $W_{1-x}Nb_xS_{2-y}Se_y$ . Результаты исследования представлены на рис. 4.

При добавлении 1 и 2% Nb в  $WSe_2$  не изменяется вид температурной зависимости электропроводности по отношению к  $WSe_2$  ( $\sigma \propto T$ ). Однако в образце



**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициента Зеебека для образцов  $WS_{2-y}Se_y$ : 1 —  $WS_2$ , 2 —  $WSe_2$ , 3 —  $WS_{1.9}Se_{0.1}$ , 4 —  $WS_{1.8}Se_{0.2}$ , 5 —  $WS_{1.75}Se_{0.25}$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости электропроводности и коэффициента термоэдс: 1 —  $W_{0.99}Nb_{0.01}S_{0.1}Se_{1.9}$ , 2 —  $W_{0.98}Nb_{0.02}S_{0.1}Se_{1.9}$ .

$W_{0.98}Nb_{0.02}S_{0.1}Se_{1.9}$  ход температурной зависимости меняется на металлический ( $\sigma \propto 1/T$ ). При этом значения коэффициента термоэдс больше в образцах с двойным замещением. Для сравнительного анализа был рассчитан фактор мощности. Результаты представлены в табл. 2.

#### 4. Заключение

В данной работе было изучено влияние катионного и анионного замещений в  $W_{1-x}Nb_xS_2$ ,  $W_{1-x}Nb_xSe_2$ ,  $WS_{2-y}Se_y$ ,  $W_{1-x}Nb_yS_{2-y}Se_y$  на термоэлектрические свойства при низких температурах. Наилучшее значение фактора мощности имеют материалы с катионным замещением атомов W атомами Nb. Максимальное значение фактора мощности в образцах с двойным замещением примерно в 2 раза меньше фактора мощности лучших составов  $W_{1-x}Nb_xSe_2$ . Однако при двойном замещении возможно более эффективное подавление решеточной теплопроводности, поэтому термоэлектрическая эффективность  $ZT$  образцов  $W_{1-x}Nb_xS_{2-y}Se_y$  может оказаться выше, чем  $WS_{2-y}Se_y$ . Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 14-13-00674.

#### Список литературы

- [1] H. Wang, H. Yuan, S.S. Hong, Y. Li, Y. Cui. *Royal Soc. Chem.*, **44**, 2664 (2015).
- [2] J.Y. Kim, S.M. Choi, W.S. Seo, W.S. Cho. *Korean Chem. Soc.*, **3**, 3225 (2010).
- [3] G.K. Solanki, D.N. Gujarathi, M.P. Lakshminarayana, M.K. Agarwal. *Cryst. Res. Technol.*, **43**, 179 (2008).
- [4] V.E. Fedorov, N.G. Naumov, A.N. Lavrov, M.S. Tarasenko, S.B. Artemkina, A.I. Romanenko, M.V. Medvedev. *Proc. 36th Int. Conf. on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics* (Opatija, Croatia, 2013) p. 11.
- [5] D.N. Gujarathi, G.K. Solanski, M.P. Deshpande, M.K. Agarwal. *Mater. Sci. Semicond. Processing*, **8**, 576 (2005).
- [6] J. Kang, S. Tongay, J. Li, J. Wu. *J. Appl. Phys.*, **113**, 143703 (2013).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Effect of anionic and cationic substitution on conductivity and thermopower in tungsten disulfide and tungsten diselenide

G.E. Yakovleva<sup>1</sup>, A.I. Romanenko<sup>1</sup>, A.S. Berdinsky<sup>2</sup>, V.A. Kuznetsov<sup>1</sup>, A.Yu. Ledneva<sup>1</sup>, S.B. Artemkina<sup>1</sup>, V.E. Fedorov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nicolaev Institute of Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup> Novosibirsk State Technical University, 630073 Novosibirsk, Russia

**Abstract** The temperature dependences of electrical conductivity and thermopower of  $W_{1-x}Nb_xS_2$ ,  $W_{1-x}Nb_xSe_2$ ,  $WS_{2-y}Se_y$ ,  $W_{1-x}Nb_yS_{2-y}Se_y$  samples have been investigated in low temperature range. It is found that cationic substitution of W by Nb leads to increase of electrical conductivity and to decrease of thermopower. Anionic substitution of S by Se leads to increase of both, electrical conductivity and thermopower.  $W_{0.8}Nb_{0.2}Se_2$  has the best value of power factor among the samples prepared.