ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ SnSe, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF SnSe SINGLE CRYSTALS PRODUCED BY THE BRIDGMAN METHOD

Емил РУСУ, ORCID: 0000-0001-9010-4927
Леонид КОНОПКО, ORCID: 0000-0002-5734-212X
Альбина НИКОЛАЕВА, ORCID: 0000-0002-9998-207X
Вадим МОРАРЬ, ORCID: 0000-0003-3625-251X
Иван ПОПОВ, ORCID: 0000-0002-8629-530X
Татьяна КОРОМЫСЛИЧЕНКО, ORCID: 0000-0002-5733-4170
Денис НИКА, ORCID: 0000-0002-3082-3118
Институт электронной инженерии и нанотехнологий им. Д. Гицу,
Молдавский государственный университет

CZU: 621.315.592

e-mail: rusue@nanotech.md
e-mail: l.konopko@nanotech.md
e-mail: a.nikolaeva@nanotech.md
e-mail: vadimmorari2018@gmail.com
e-mail: ros_tov@mail.ru
e-mail: tatiana@nanotech.md
e-mail: dlnika@yahoo.com

В последние два десятилетия наблюдается всплеск интереса к разработке альтернативных технологии возобновляемых источников энергии. В частности, термоэлектрические материалы привлекли большое внимание, потому что термоэлектрические эффекты позволяют прямое преобразование между тепловой и электрической энергии, а также обеспечивают выработку электроэнергии из бросового тепла и используются для охлаждения. Эффективность термоэлектрических материалов определяется безразмерной добротностью (ZT), определяемой как $ZT = (S^2\sigma/\kappa)T$, *где* S, σ, κ *и* T – коэффициент Зеебека, электропроводность, суммарная теплопроводность (сумма электронной κ_e и решеточной κ_l теплопроводности) и абсолютнаятемпература, соответственно.Таким образом, для достижения высоких термоэлектрических характеристик требуется каквысокий коэффициент мощности ($S^2\sigma$) так и низкая теплопроводность (κ). Достаточно трудно контролировать вышеперечисленные параметры самостоятельно из-за их сложной взаимосвязи. На сегодняшний день появилось несколько подходов к увеличению ZT, включая повышение коэффициента мощности, снижение теплопроводности или то и другое одновременно. Стратегиидля повышения коэффициента мощности включают в себя проектирование зонной структуры (резонансные уровни) иманипуляции с микроструктурой (модуляционное легирование итекстурирование).Наиболее эф-

фективные подходы к снижению теплопроводности используют наноструктурирование.

SnSe – давно известный полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,86 эВ. Обычно он ведет себя как материал *p*-типа с концентрацией дырок в диапазоне 10^{17}-10^{18} $см^{-3}$ при комнатной температуре. В последнее время SnSe проявил себя как новый перспективный термоэлектрический материал, демонстрирующий одну изсамых низкихрешеточных теплопроводностей, известных для кристаллических материалов (κ_l< 0,3$Wm^{-1}K^{-1}$ при 923К), и достигающий высоких ZT> 2,3 при 723-973К. [1 – 3].

Задачей проведенного исследования было выявление возможностей применения SnSe при температурах близких к комнатной. Для этого был использован запатентованный нами метод механического отслаивания при низкой температуре от массивного монокристалла теллурида висмута [4], позволяющий получать тонкие (t< 10 μm) монокристаллические слои площадью до 1 $см^2$. Монокристаллы SnSeбыли выращены вертикальным методом Бриджмена из расплава стехиометрического состава. Градиент температуры в зоне кристаллизации составлял 10-18 °C. Скорость перемещения расплава варьировалась в интервале 0,02–0,04 см/час. Были выращены нелегированные и легированные Ag монокристаллы SnSe. КонцентрацияAgв расплаве составляла 0,9 ат.%. Из массивных монокристалловSnSeметодом механического отслаивания изготавливались тонкие слои толщиной 20-30 μm, к которым создавались омические контакты для выполнения электрофизических измерений. Выращенные монокристаллы и сформированный отщепленный слой SnSeпредставлены на рис. 1. Из отщепленных монокристаллических слоев SnSeбыли изготовлены 2 образца со следующими параметрами: 1. – нелегированный SnSe, длина l=2,6 mm, ширина w=0,75 mm, толщина t=19 μm; 2. –легированный AgSnSe, длина l=2,6 mm, ширина w=0,3mm, толщина t=35μm.

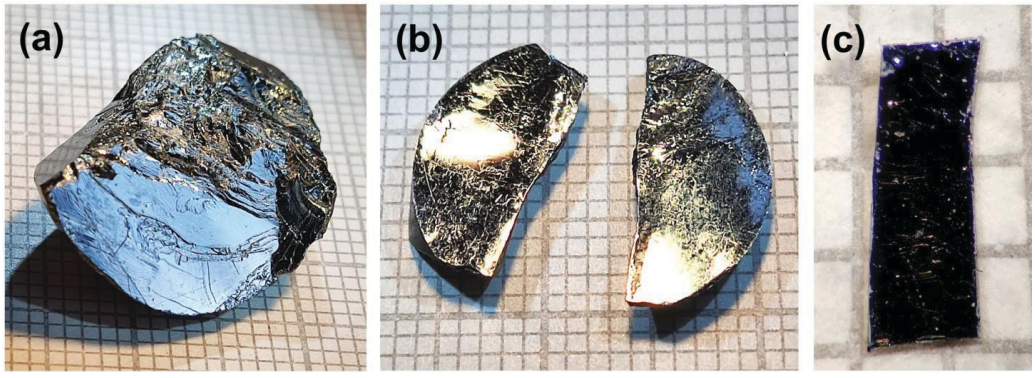


Рис. 1. (a) Монокристалл SnSe; (b) Монокристалл SnSe, легированный Ag; (c) монокристаллический слой SnSe

На рис. 2.(a) представлены температурные зависимости сопротивления *R* и термоэдс *S*нелегированного образца SnSe. На вставке представлена температурная зависимость фактора мощности $P.f.=S^2\sigma$. На рис. 2.(b) представлены температурные зависимости сопротивления *R* и термоэдс *S*легированного Ag образца SnSe. На вставке представлена температурная зависимость фактора мощности $P.f.=S^2\sigma$.

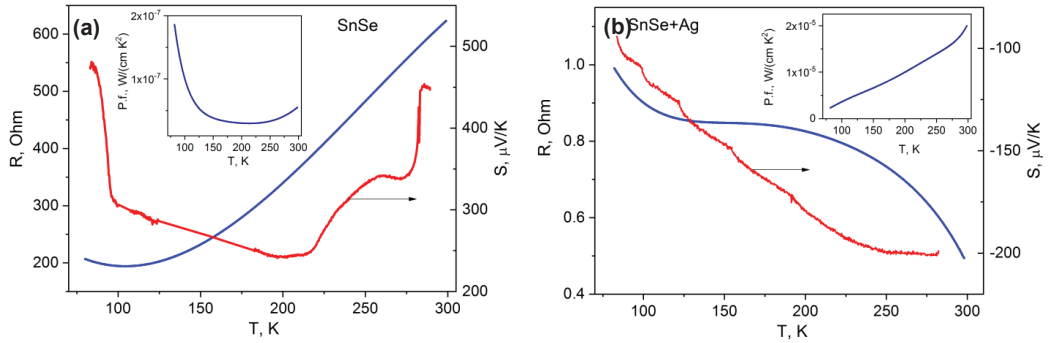


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления *R* и термоэдс *S*слоев SnSe. На вставке представлена температурная зависимость фактора мощности $P.f.=S^2\sigma$.
(a) – нелегированный образец SnSe; (b) – легированный Agобразец SnSe

По результатам проведенных измерений можно заключить, что фактор мощности *P.f.* легированных Ag слоев SnSe, при комнатной температурехорошо соответствует данным, опубликованным в работе [2]. SnSeявляется сильно анизотропным материалом и величина *P.f.* вдоль различных кристаллографических осей может отличаться в 5 раз, что предполагает дополнительные требования при вырезании из монокристаллического слоя образца с требуемой ориентацией кристаллографических осей. Дальнейшее развитие технологии механического отслаивания позволит уменьшить толщину полученного слоя и, в конечном итоге, уменьшит теплопроводность слоев и повысит термоэлектрическую эффективность устройств на базе таких слоев.

Литература:

1. ZHAO, L., LO, S., ZHANG,Y. et al.Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. În: *Nature*, 2014, vol. 508, pp. 373- 377.
2. ZHAO, L., CHANG, C., TAN, G. et al. SnSe: a remarkable new thermoelectric material.În: *Energy Environmental Science*, 2016, vol. 9, pp. 3044-3060.
3. ZHOU, C., LEE, Y., YU, Y. et al. Polycrystalline SnSe with a thermoelectric figure of merit greater than the single crystal. În: *Nature Materials*, vol. 20, pp.1378-1384.

4. Albina NIKOLAEVA, A., KONOPKO, L., BODIUL, P.,GHERGHISAN, I., COROMISLICHENCO, T., PARA, Gh. Procedeu de obţinere a peliculelor monocristalinesubcţiri. *Brevet de invenţie de scurtădurată* nr. 1366 Z 2020.03.31.

Работа выполнена в рамках проекта: „Materiale nanostructurate avansate pentru aplicații termoelectrice și senzori” № 20.80009.50007.02 Государственной Программы Молдовы.