

Научная статья

УДК 621.362

DOI 10.25205/2541-9447-2024-19-1-89-96

**Термоэлектрические свойства халькогенидных
полупроводниковых соединений
и эффективность процесса преобразования**

**Джамиля Гусейновна Мустафаева¹
Тамерлан Таймуразович Магкоев²**

¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(Государственный технологический университет)
Владикавказ, Россия

²Северо-Осетинский государственный университет им. К. Л. Хетагурова
Владикавказ, Россия

¹dzhamilya79@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1694-1230>
²<https://orcid.org/0000-0001-7830-4715>

Аннотация

Достижение максимума термоэлектрической добротности обуславливает повышение эффективности процессов преобразования за счет совершенствования термоэлектрических свойств материала. В связи с этим актуальным является исследование термоэлектрической эффективности халькогенидных полупроводниковых соединений и эффективности процесса преобразования пленочных преобразователей на их основе. Положение максимального значения термоэлектрической эффективности предопределяется параметрами рассеяния и соотношением подвижностей и эффективных масс носителей заряда. Повышение термоэлектрической эффективности материала достигается оптимизацией термоэлектрических параметров путем совершенствования свойств, что обуславливает оптимизацию концентрации носителей заряда. Совершенствование термоэлектрических свойств материала и повышение эффективности процессов преобразования обеспечивается при соответствии концентрации оптимальному значению. Применение пленочных преобразователей позволяет получать информацию в процессе контроля и измерения физических величин, а также при изготовлении наукоемкой продукции.

Ключевые слова

свойство, материал, концентрация, структура, пленка, процесс, подложка, преобразование, эффективность

Для цитирования

Мустафаева Д. Г., Магкоев Т. Т. Термоэлектрические свойства халькогенидных полупроводниковых соединений и эффективность процесса преобразования // Сибирский физический журнал. 2024. Т. 19, № 1. С. 89–96. DOI 10.25205/2541-9447-2024-19-1-89-96

Thermoelectric Properties of Chalcogenide Semiconductor Compounds and Conversion Process Efficiency

Dzhamilya G. Mustafaeva¹
Tamerlan T. Magkoev²

¹North Caucasus Mining and Metallurgical Institute (State Technological University),
Vladikavkaz, Russian Federation

²North Ossetian State University named after K. L. Khetagurova,
Vladikavkaz, Russian Federation

¹dzhamilya79@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1694-1230>

²<https://orcid.org/0000-0001-7830-4715>

Abstract

Achieving a maximum thermoelectric figure of merit causes an increase in the efficiency of conversion processes by improving the thermoelectric properties of the material. In this regard, it is relevant to study the thermoelectric efficiency of chalcogenide semiconductor compounds and the efficiency of the conversion process of film converters based on them. The position of the maximum value of thermoelectric efficiency is predetermined by the scattering parameters and the ratio of the mobilities and effective masses of charge carriers. Increasing the thermoelectric efficiency of the material is achieved by optimizing the thermoelectric parameters by improving the properties, which leads to optimization of the concentration of charge carriers. Improving the thermoelectric properties of the material and increasing the efficiency of conversion processes is ensured when the concentration corresponds to the optimal value. The use of film transducers provides information in the process of monitoring and measuring physical quantities, as well as in the manufacture of high-tech products.

Keywords

property, material, concentration, structure, film, process, substrate, conversion, efficiency

For citation

Mustafaeva D. G., Magkoev T. T. Thermoelectric properties of chalcogenide semiconductor compounds and conversion process efficiency. *Siberian Journal of Physics*, 2024, vol. 19, no. 1, pp. 89–96 (in Russ.). DOI 10.25205/2541-9447-2024-19-1-89-96

Введение

Основной способ увеличения эффективности термоэлектрических устройств состоит в разработке новых или совершенствовании термоэлектрических свойств существующих термоэлектрических материалов. Актуальной задачей современного физического материаловедения выступают поиск новых материалов, разработка методов осаждения пленок соединений на основе халькогенидов металлов, позволяющих получить тонкопленочные материалы с воспроизводимыми свойствами, так как относительно небольшие вариации состава могут приводить к существенному изменению их свойств. К таким материалам относятся халькогениды меди и серебра ($A^I_2B^{VI}$, $A^I - Cu, Ag$; $B^{VI} - S, Se, Te$).

Пленки неорганических материалов получили широкое применение при создании высокоэффективных микро- и нанoeлектронных устройств различного назначения. В последние годы ведутся значительные исследования в области термоэлектрических материалов и устройств на их основе [1–5].

Среди различного рода и видов преобразователей весомую часть составляют преобразователи тепловые, которые представляют собой в основном первичные устройства в системах контроля или измерения [6–14]. Они характеризуются тем, что в их функционировании существенную роль играют тепловые процессы, так как применяются для измерения параметров тепловых процессов либо используются при преобразовании измеряемой величины в выходной сигнал [15–24].

Значительный интерес к исследованию и созданию тепловых пленочных преобразователей обусловлен ростом потребности в получении информации в области обработки, хранения,

передачи и представления информации, особенно в процессе контроля и измерения физических величин, а также при изготовлении наукоемкой продукции. Преобразователи подвергаются воздействию контролируемой физической величины и формируют эквивалентный выходной сигнал, являющийся функцией измеряемой величины.

Материалы и методы

Получение тонких пленок многокомпонентных материалов, в частности халькогенидов меди и серебра, затруднено из-за проблем, связанных с неконгруэнтным испарением компонентов исходного материала. Тонкопленочные материалы вызывают значительный интерес как с точки зрения планарной технологии, так и изготовления приборных структур и приборов функциональной электроники.

Осаждение тонких пленок полупроводниковых соединений $A^I_2B^{VI}$ ($A^I - Cu, Ag$; $B^{VI} - S, Se, Te$) обусловлено сложностью получения исходного состава на подложке.

В результате на подложке образуется пленка, имеющая весьма сложно изменяющийся состав по толщине. Кроме того, условия осаждения халькогенидов меди и серебра сильно влияют на состав и структуру пленки, а состав материала пленки влияет на их электрофизические свойства.

При термическом испарении соединений $A^I_2B^{VI}$ в вакууме имеет место изменение процентного соотношения составляющих, сравнительно невысокая адгезия пленки к материалу подложки и недостаточная стабильность пленок.

Для обеспечения воспроизводимости электрофизических свойств тонких пленок халькогенидов меди и серебра необходимо, чтобы методы осаждения позволяли получать пленки с точно контролируемым составом. Это требование становится весьма существенным при получении пленок халькогенидов металлов в силу таких их особенностей, как наличие множества различных модификаций при незначительно отличающихся составах пленок этих соединений [25].

Тонкие пленки халькогенидов металлов толщиной 0,5–1,2 мкм получали методами испарения и вакуумного напыления. В частности, пленки халькогенидов меди и серебра получены методом мгновенного испарения из предварительного синтезированного соединения. Для синтеза соединений в качестве исходных материалов использовали вещества марки ОСЧ. Навески брались с точностью $2 \cdot 10^{-4}$ г. После синтеза гомогенизация осуществлялась при температуре 600–800 °С в течение 8 ч.

Навеску халькогенида меди или серебра помещали в молибденовую лодочку и нагревали на 20–30 °С выше ее температуры плавления. Испарение проводилось в вакууме $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па на ситалловые подложки. Предварительно подложки нагревались до 150–200 °С.

Пленки халькогенидов металлов получены также методом импульсного напыления вещества в вакуумной установке с вакуумом $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. Для испарения используется навеска в виде порошка. Порошок вещества помещается в σ -образный испаритель, который разогревается импульсом тока. σ -образное сечение испарителя обеспечивает высокую теплопередачу испаряемой навески.

При этом повышается эффективная вакуумная чистота в процессе осаждения, что способствует улучшению структурных и электрофизических свойств осаждаемых тонких пленок.

Термоэлектрические свойства материала и эффективность процесса преобразования

Достижение максимума термоэлектрической добротности $Z = \alpha^2\sigma/\chi$ обуславливает повышение эффективности процессов преобразования за счет улучшения термоэлектрических

свойств материала, т. е. электропроводности σ , коэффициентов термо-ЭДС α и теплопроводности χ .

В полупроводниковых материалах коэффициент теплопроводности содержит фононную составляющую, обусловленную переносом тепла за счет тепловых колебаний атомов кристаллической решетки, и электронную (дырочную), обусловленную переносом тепла свободными носителями.

Для заданной температуры величина добротности достигает максимума при некоторой оптимальной концентрации:

$$Z = f(\mu^*, \beta_Z, r),$$

где

$$\beta_Z = \frac{2(2\pi)^{3/2}}{h^3 e} k_0^{7/2} \frac{\mu_0}{\chi_0} \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} T^{5/2},$$

h – постоянная Планка; k_0 – постоянная Больцмана; e – заряд электрона; χ_0 – фононная составляющая теплопроводности; μ^* – химический потенциал; μ_0 – подвижность носителей заряда; r – параметр, зависящий от механизма рассеяния; m^* – эффективная масса; m_0 – масса покоя.

Вместо термоэлектрической добротности Z используется безразмерный параметр (или эффективность): $Z \cdot T = \alpha^2 \sigma T / \chi$, где T – температура, К.

Положение максимального значения термоэлектрической эффективности предопределяется параметрами рассеяния и соотношением подвижностей μ_0 и эффективных масс носителей заряда m^* . Повышение термоэлектрической эффективности обеспечивается применением соединений и сплавов и совершенствованием их свойств.

Зависимости термоэлектрической добротности для халькогенидов меди от изменения концентрации в подрешетке металла приведены на рис. 1, которые построены по результатам измерения термоэлектрических свойств – электропроводности σ , термо-ЭДС α , теплопроводности χ . Из зависимостей следует, что термоэлектрическая добротность для халькогенидов меди имеет максимум при определенных значениях концентрации носителей заряда – для сульфида меди при концентрации $(1-3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, селенида меди – $(6-8) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, теллурида меди – $9 \cdot 10^{18} - 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Достижение максимума термоэлектрической добротности обеспечивается при соответствии концентрации оптимальному значению. При этом значения добротности увеличиваются в 1,4 раза по сравнению со значением добротности при стехиометрическом составе.

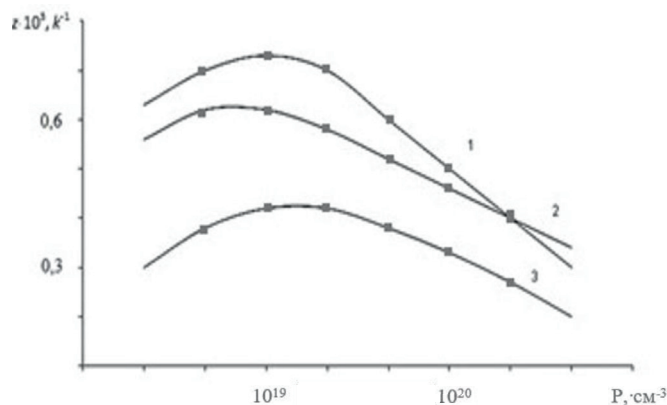


Рис. 1. Зависимости термоэлектрической добротности от концентрации:

1 – теллурид меди; 2 – селенид меди; 3 – сульфид меди

Fig. 1. Dependence of thermoelectric figure of merit on concentration:

1 – copper telluride; 2 – copper selenide; 3 – copper sulfide

Переход от объемной структуры к пленочной вызывает определенные трудности, связанные с разработкой пленочных преобразователей, которые обусловлены значительным уменьшением их размеров, так как размеры чувствительного элемента становятся соизмеримыми с размерами других элементов преобразователя, в частности, с размерами элементов – крепления, выводов, питания, при этом возрастает влияние данных элементов на характеристики преобразователя через различные взаимодействия между ними. Из-за малых размеров преобразователя усиливается действие на его характеристики различных паразитных воздействий.

Вследствие этого при их проектировании необходимо учитывать значительное количество параметров, которые существенно влияют на характеристики пленочного преобразователя. Это требование значительно усложняет процесс проектирования пленочных преобразователей. Пленочные преобразователи характеризуются тем, что в их функционировании большую роль играют тепловые процессы, так как они используются при преобразовании измеряемой величины в выходной сигнал.

Достижение высоких эксплуатационных характеристик при изготовлении пленочных преобразователей обеспечивается решением конструктивно-технологических подходов при их проектировании с учетом протекающих в них процессах. Физические процессы, протекающие в пленочных преобразователях, приводят к формированию сигнала, который зависит от уровня входной величины. Элементы конструкции пленочного преобразователя находятся в определенных связях и представляют собой структуру с комбинацией различных пленочных слоев.

Пленочные преобразователи имеют малые размеры, характеризуются малой инерционностью, малым энергопотреблением. Пленочные преобразователи изготавливаются по микроэлектронной технологии, в которой используются групповые методы при формировании структуры, что повышает воспроизводимость параметров, характеризуются высокой надежностью, совмещаются с устройствами последующей обработки измерительных сигналов и устройствами управления, изготовленными по микроэлектронной технологии. Конструкция и технология изготовления пленочных преобразователей взаимосвязаны и весьма коррелированы. Пленочный преобразователь включает конструктивные элементы: основание, изолированный, теплогенерирующий, термочувствительный, проводники, контактные площадки.

При создании пленочных преобразователей можно выделить следующие стадии: при проектировании – определение структуры, которая в наибольшей степени соответствует предъявляемым требованиям, определение конструктивных параметров; при исследовании – определение характеристик, исходя из значений его конструктивных параметров, изучение влияния различных факторов на характеристики; при изготовлении – определение режимов технологических операций изготовления, исходя из его конструктивных параметров; при эксплуатации – определение влияния условий эксплуатации на характеристики, оптимальных режимов функционирования. Результатом соответствия преобразователей является информация о конструктивных параметрах и эксплуатационных характеристиках, режимы технологических операций. Необходимо отметить, что при проектировании, исследовании и эксплуатации пленочных преобразователей параметры относятся собственно к преобразователю, тогда как при его изготовлении – к технологическим процессам.

При анализе пленочных преобразователей применяются различные подходы, которые различаются уровнем и используемым аппаратом: системный, распределенных систем, термодинамический, микроскопический. При исследовании и проектировании пленочных преобразователей используется подход системный и распределенных систем. При анализе процессов, протекающих в преобразователе, используется подход микроскопический и термодинамический.

Структура пленочного преобразователя зависит от физических принципов, используемых при функционировании элементов, применяемых конструкций, технологий изготовления и материалов. Тепловые процессы в пленочных преобразователях протекают в термически изолированной структуре и элементах, связанных с этой структурой, свойства которой и рас-

положенных на ней элементов определяют основные тепловые характеристики пленочных преобразователей.

Основание является несущим элементом, на котором располагаются контактные площадки, служащие для присоединения выводов. Выбор материала и конструкции основания пленочного преобразователя определяются ее конструктивно-технологическими особенностями. Изолированная структура играет роль подложки и служит для размещения других элементов пленочного преобразователя. В качестве теплогенерирующих элементов применяются слои поглощающие, обеспечивающие преобразование энергии излучения в тепловую энергию.

Термочувствительные элементы выполняют функцию преобразования значения температуры в электрический сигнал. В качестве чувствительных элементов в пленочных преобразователях используются термоэлектрические преобразователи на основе халькогенидных полупроводниковых соединений (рис. 2). В пленочных преобразователях уровень входного сигнала преобразуется в тепловой, для этого используется теплогенерирующий элемент, а затем в выходной электрический сигнал. При отсутствии измеряемой величины выделение тепла в пленочных преобразователях также прекращается. В пленочных преобразователях на основе халькогенидных полупроводниковых соединений в качестве термочувствительных элементов употребляются термопары пленочные, при их изготовлении используются адгезионные подслои. В качестве адгезионного подслоя применяются тонкие слои хрома, нихрома. Преимущество термоэлектрических элементов состоит в возможности варьировать их чувствительность путем изменения числа термопар.

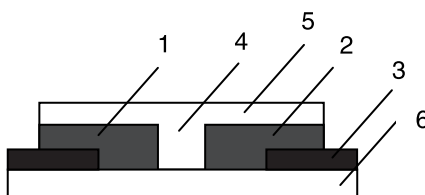


Рис. 2. Пленочная термопара:

1 – слой халькогенида меди; 2 – слой халькогенида серебра; 3 – контакты;
4 – резистивный слой; 5 – диэлектрическое покрытие; 6 – подложка

Fig. 1. Film thermocouple:

1 – layer of copper chalcogenide; 2 – silver chalcogenide layer; 3 – contacts;
4 – resistive layer; 5 – dielectric coating; 6 – substrate

Контактные выводы располагают на основании пленочного преобразователя. Элементы пленочного преобразователя изготавливаются в основном в тонкопленочном исполнении, которое совместимо с микроэлектронной технологией. Использование технологических приемов микроэлектроники при создании пленочных преобразователей позволяет значительно улучшить их эксплуатационные параметры.

Заключение

Проведенные исследования свидетельствуют, что зависимости термоэлектрической добротности для халькогенидов меди имеют максимум при определенных значениях концентрации носителей заряда. Достижение максимума термоэлектрической добротности обеспечивается при соответствии концентрации оптимальному значению. При этом значения добротности увеличиваются в 1,4 раза по сравнению со значением добротности при стехиометрическом составе. Достижение максимума термоэлектрической добротности обуславливает повышение эффективности процесса преобразования за счет улучшения термоэлектрических свойств материала. Технологические трудности получения пленок халькогенидных полупроводниковых

соединений с воспроизводимыми свойствами обусловлены различием парциальной упругости паров составляющих компонентов. Метод мгновенного испарения из предварительно синтезированных халькогенидных полупроводниковых соединений обеспечивает воспроизводимость и сохранение состава исходного материала на пленке.

Список литературы / References

1. **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. Vol. 1. № 9. P. 278–282.
2. **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. Vol. 65. P. 698–726.
3. **Champier D.** Thermoelectric generators: A review of applications // *Energy Convers. Manage.* 2017. Vol. 140. P. 167–181.
4. **Solbrekken G. L., Yazawa K., Bar-Cohen A.** Thermal management of portable electronic equipment using thermoelectric energy conversion // *Conference proceeding, 9th Intersociety Conference on Thermal and thermomechanical Phenomena in Electronic Systems.* 2004. Vol. 1. P. 276–283.
5. **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. Vol. 1. P. 50–60.
6. **Senturia S. D.** Simulation and design of microsystems: A 10-year perspective // *Sensors and Actuators A. Physical.* 1998. Vol. 67. P. 1–7.
7. **Baltes H., Paul O., Brand O.** Micromachined Thermally Based CMOS Microsensors // *Proceedings of the IEEE.* 1998. Vol. 86. P. 1660–1678.
8. **Van Herwaarden A. W., van Duyn D. C., van Oudheusden B. W., Sarro P. M.** Integrated thermopile sensors // *Sensors and Actuators A. Physical.* 1989. Vol. 21–23. P. 621–630.
9. **Middelhoek S., Hoogerwerf A. C.** Classifying solid-state sensors: The S'ensor effect cube' // *Sensors and Actuators.* 1986. Vol. 10. P. 1–8.
10. **Zerrik E., Badraoui L., El Jai A.** Sensors and regional boundary state reconstruction of parabolic systems // *Sensors and Actuators A. Physical.* 1999. Vol. 75. P. 102–117.
11. **Al-Saphory R., El Jai A.** Sensors characterizations for regional boundary detectability in distributed parameter systems // *Sensors and Actuators A. Physical.* 2001. Vol. 94. P. 1–10.
12. **Zerrik E., Bourray H.** Flux reconstruction: Sensors and simulations // *Sensors and Actuators A. Physical.* 2003. Vol. 109. P. 34–46.
13. **Ylilammi M.** Thermodynamics of sensors // *Sensors and Actuators.* 1989. Vol. 18. P. 167–178.
14. **Klaassen E. H., Reay R. J., Storment C., Kovacs G. T. A.** Micromachined thermally isolated circuits // *Sensors and Actuators A. Physical.* 1997. Vol. 58. P. 43–50.
15. **Mityakov A. V., Sapozhnikov S. Z., Mityakov V. Y., Snarskii A. A., Zhenirovsky M. I., Pyrhönen J. J.** Gradient heat flux sensors for high temperature environments // *Sensors and Actuators A. Physical.* 2012. Vol. 176. P. 1–9.
16. **Huang S., Tao H., Lin I.-K., Zhang X.** Development of double-cantilever infrared detectors: Fabrication, curvature control and demonstration of thermal detection // *Sensors and Actuators A. Physical.* 2008. Vol. 145–146. P. 231–240.
17. **Kersjes R., Mokwa W.** A fast liquid flow sensor with thermal isolation by oxide-filled trenches // *Sensors and Actuators A. Physical.* 1995. Vol. 46–47. P. 373–379.
18. **Neda T., Nakamura K., Takumi T.** A Polysilicon Flow Sensor for Gas Flow Meters // *Sensors and Actuators A. Physical.* 1996. Vol. 54. P. 626–631.

19. **Sun J., Cui D., Zhang L., Chen X., Cai H., Li H.** A micro gas chromatography column with a micro thermal conductivity detector for volatile organic compound analysis // *Sensors and Actuators A. Physical*. 2013. Vol. 193. P. 25–29.
20. **Lee M., Yoo M.** Detectivity of thin-film NTC thermal sensors // *Sensors and Actuators A. Physical*. 2002. Vol. 96. P. 97–104.
21. **Chung W.-Y., Lim J.-W., Lee D.-D., Miura N., Yamazoe N.** Thermal and gas-sensing properties of planar-type micro gas sensor // *Sensors and Actuators B. Chemical*. 2000. Vol. 64. P. 118–123.
22. **Hung S.-T., Wong S.-C., Fang W.** The development and application of microthermal sensors with a mesh-membrane supporting structure // *Sensors and Actuators A. Physical*. 2000. Vol. 84. P. 70–75.
23. **Fung S. K. H., Tang Z., Chan P. C. H., JSin. K. O., Cheung P. W.** Thermal analysis and design of a micro-hotplate for integrated gas-sensor applications // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1996. Vol. 54. P. 482–487.
24. **Van Herwaarden S.** Physical principles of thermal sensors // *Sensors and Materials*. 1996. Vol. 8. P. 373–387.
25. **Mustafaev G. A., Mustafaeva D. G., Mustafaev M. G.** Thermophysical properties of chalcogenide semiconductor compounds and the effect of defects on their properties // *Siberian Journal of Physics*. 2023. Vol. 18, no. 2. P. 76–82 (in Russ). DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-2-76-82

Сведения об авторах

Мустафаева Джамиля Гусейновна, кандидат технических наук

Магкоев Тамерлан Таймуразович, доктор физико-математических наук

Information about the Authors

Dzhamilya G. Mustafaeva, Candidate of Technical Sciences

Tamerlan T. Magkoev, Doctor of Physical and Mathematical Sciences

*Статья поступила в редакцию 20.11.2023;
одобрена после рецензирования 13.12.2023; принята к публикации 02.02.2024*
*The article was submitted 20.11.2023;
approved after reviewing 13.12.2023; accepted for publication 02.02.2024*