

СИНТЕЗ АМОРФНЫХ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ОЛОВА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В.К. Ксеневиц¹⁾, М.А. Самарина¹⁾, В.А. Доросинец¹⁾,
Е.Г. Щур¹⁾, Д.В. Адамчук²⁾, Г. Абдурахманов³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь,

Ksenevich@bsu.by, SamarinaMA@bsu.by, Dorosinets@bsu.by, fiz.schur@bsu.by

²⁾Белорусский государственный университет, Институт ядерных проблем,
ул. Бобруйская 11, Минск 220006, Беларусь, *adamchuk_dzmitry@yahoo.com*

³⁾Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
ул. Университетская 4, Ташкент 100174, Узбекистан, *gulmirzo@mail.ru*

Методом магнетронного распыления мишени олова с последующим двухстадийным отжигом на воздухе синтезированы пленки оксидов олова. С использованием методов рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света установлено, что пленки, полученные при температуре 350 °С на 2-ой стадии отжига, имеют рентгеноаморфную структуру. Пленки, подвергнутые отжигу на 2-ой стадии при температурах 400 и 450 °С имеют поликристаллическую структуру, в состав которой входят фазы SnO, SnO₂, а также нестехиометрические фазы Sn₂O₃ и Sn₃O₄. Наибольшей величиной электропроводности ($\sigma \sim 3.9 \cdot 10^{-5}$ См) характеризуются аморфные пленки оксидов олова. Величина коэффициента Зеебека составляет $9.4 \cdot 10^{-5}$, $1.6 \cdot 10^{-4}$ и $1.6 \cdot 10^{-4}$ В/К для образцов, полученных при 350, 400 и 450 °С на 2-ой стадии отжига соответственно.

Ключевые слова: пленки оксидов олова; термоэлектрические материалы; магнетронное распыление; рентгеновская дифракция; комбинационное рассеяние света; кристаллическая структура; коэффициент Зеебека.

SYNTHESIS OF AMORPHOUS AND POLYCRYSTALLINE TIN OXIDE FILMS FOR APPLICATIONS AS THERMOELECTRIC MATERIALS

Vitaly Ksenevich¹⁾, Maria Samarina²⁾, Vladimir Dorosinets³⁾, Lizaveta Shchur⁴⁾,
Dzmitry Adamchuk⁵⁾, Gulmurza Abdurakhmanov⁶⁾

¹⁾Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,
Ksenevich@bsu.by, SamarinaMA@bsu.by, Dorosinets@bsu.by, fiz.schur@bsu.by

²⁾Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
11 Bobruiskaya Str., 220006 Minsk, Belarus, *AdamchukDV@bsu.by*

³⁾National University of Uzbekistan,
4 Universitet Str., 100174 Tashkent, Uzbekistan, *gulmirzo@mail.ru*

Electrical conductivity σ and Seebeck coefficient S of tin oxide films with various crystalline structure were measured. Tin oxide films were synthesized by means of magnetron sputtering of a tin target followed by 2-stage annealing in air (at the temperature of about 200 °С during 2 hours at the 1st stage and at temperatures 350, 400 and 450 °С during 1 hour at the 2nd stage). Structural properties of the samples were investigated using X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy. It was found that films obtained at temperature 350 °С have an amorphous structure. Tin oxide films annealed at temperature 400 and 450 °С have a polycrystalline structure with both stoichiometric SnO, SnO₂ phases, and nonstoichiometric Sn₂O₃, Sn₃O₄ phases in their composition. It was found that amorphous tin oxide films are characterized by the maximal electrical conductivity value ($\sigma \sim 3.9 \cdot 10^{-5}$ S). It was found that the value of Seebeck coefficient S is of the same order of magnitude for tin oxide films obtained at different temperatures on the 2nd stage of annealing procedures ($9.4 \cdot 10^{-5}$, $1.6 \cdot 10^{-4}$ и $1.6 \cdot 10^{-4}$ V/K for the samples heat treated at 350, 400 и 450 °С respectively).

Keywords: tin oxides films; thermoelectric materials; magnetron sputtering; X-ray diffraction; Raman scattering; crystalline structure; Seebeck coefficient.

Введение

Одним из достаточно недавно развиваемых направлений практического использования оксидов олова является разработка на их основе термоэлектрических преобразователей энергии [1, 2]. В настоящей работе нами исследовано влияние кристаллической структуры на электропроводность σ и коэффициент Зеебека S пленок оксидов олова.

Материалы и методы исследования

Синтез пленок оксидов олова проводился методом магнетронного распыления мишени олова чистотой 99.99 % в плазме аргона с последующим двухстадийным отжигом на воздухе при температуре 200 °C в течение 2 часов на 1-ой стадии и при различных температурах (350, 400 и 450 °C) на 2-ой стадии отжига. Рентгеноструктурный анализ синтезированных пленок проводился с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV RIGAKU в геометрии скользящего пучка ($\alpha=3^\circ$) с использованием монохроматизированного медного излучения $\text{CuK}\alpha$ (0.154178 нм) и высокоскоростного рентгеновского детектора D/teX. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались с помощью спектрально-аналитического комплекса Nanofinder High End (Lotis ТП). Разрешение спектрометра составляло 2.5 см^{-1} . Использовалось возбуждение излучением лазера с длиной волны 532 нм. Измерения электропроводности σ и коэффициента Зеебека S образцов проводились с использованием источника-измерителя Keithley 2450.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок оксидов олова, полученных при различных температурах на 2-ой стадии отжига (350, 400 и 450 °C). Как видно из рис. 1, пленки, которые отжигались при температуре 350 °C, имеют рентgenoаморфную структуру.

Увеличение температуры отжига до 400 °C приводит к синтезу образцов, ко-

торые характеризуются поликристаллической структурой с наличием в их составе фаз SnO , SnO_2 , а также нестехиометрических фаз Sn_2O_3 и Sn_3O_4 .

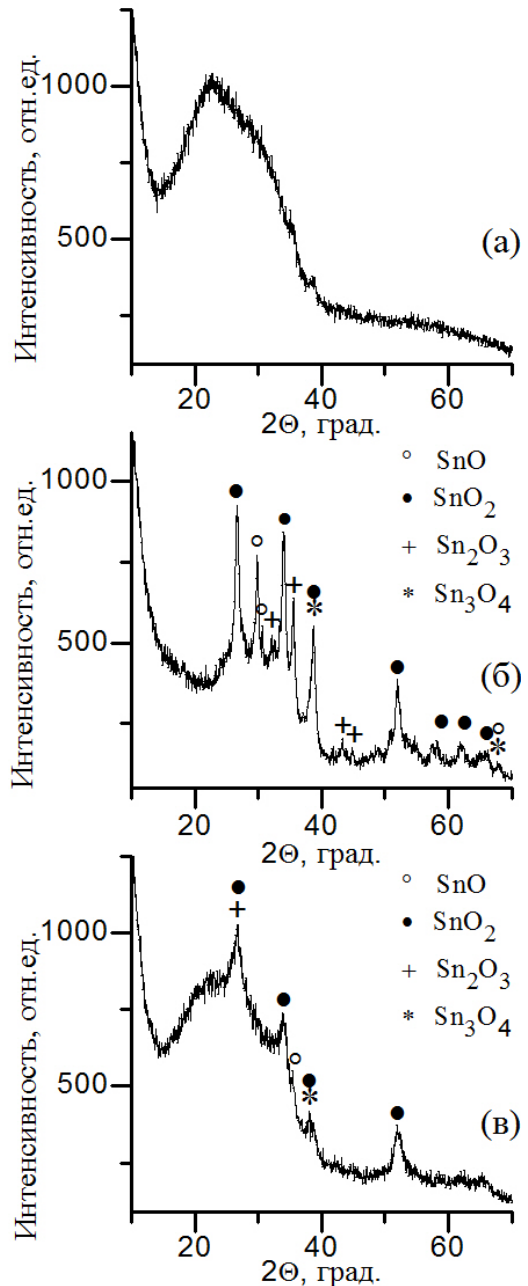


Рис. 1. Рентгенограммы пленок оксидов олова, полученных магнетронным распылением мишени олова с последующим отжигом на воздухе при температуре 200 °C в течение 2 часов на 1-ой стадии и 350 °C (а), 400 °C (б), 450 °C (в) в течение 1 часа – на 2-ой

Для пленок, полученных при температуре 450 °C на второй стадии отжига, характерна менее выраженная кристаллическая структура.

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов хорошо согласуются с их спектрами КРС, представленными на рис. 2. Так, отличительной особенностью спектра КРС пленки, полученной при температуре 350 °С на 2-ой стадии отжига, является сильное размытие линий, в результате чего они сливаются в интервале от 0 до 800 см⁻¹ в две полосы, что свидетельствует о сильной разупорядоченности кристаллической структуры таких образцов. Для пленок, полученных при температурах 400 и 450 °С на 2-ой стадии отжига, в спектрах КРС наблюдаются линии, характерные как для фаз SnO (вблизи 112, 204, 350 см⁻¹) и SnO₂ (вблизи 130, 631 см⁻¹), так и для нестехиометрических фаз Sn₂O₃ (вблизи 78, 296, 470 см⁻¹) и Sn₃O₄ (вблизи 171, 698 см⁻¹) [3].

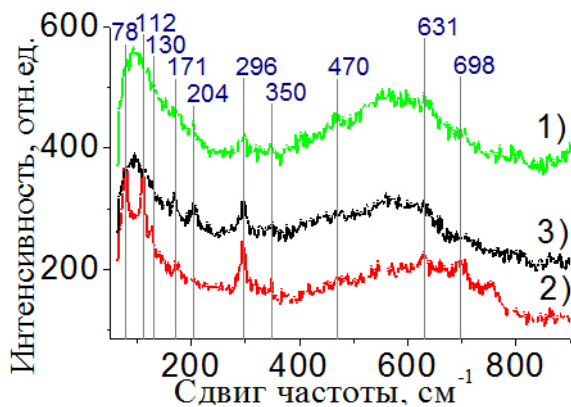


Рис. 2. Спектры КРС пленок оксидов олова, полученных магнетронным распылением мишени олова с последующим отжигом на воздухе при температуре 200 °С в течение 2 часов на 1-ой стадии и 350 °С (1), 400 °С (2), 450 °С (3) в течение 1 часа – на 2-ой

В табл. 1 представлены результаты измерений электропроводности и коэффициента Зеебека пленок оксидов олова, полученных при различных температурах на 2-ой стадии отжига. Как видно из табл. 1, наибольшей величиной σ характеризуются пленки оксидов олова, имеющие аморфную структуру.

Большая величина σ у аморфных материалов по сравнению с поликристаллическими обусловлена высокой подвижностью носителей заряда вследствие пере-

Табл. 1. Значения электропроводности σ и коэффициента Зеебека S пленок оксидов олова, подвергнутых отжигу на воздухе при температуре 200 °С на 1-ой стадии и при различных температурах T на 2-ой стадии

№ обр.	T , °С	σ , См	S , В/К
1	350	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$9.4 \cdot 10^{-5}$
2	400	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
3	450	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$

крытия сферически симметричных $5s$ орбиталей атомов Sn [4]. При этом у аморфных материалов величина теплопроводности снижается из-за неупорядоченности расположения атомов в кристаллической решетке.

Заключение

Установлено, что наибольшей электропроводностью среди пленок оксидов олова характеризуются аморфные пленки. При этом как аморфные, так и поликристаллические пленки имеют близкие по величине значения коэффициента Зеебека в диапазоне $9.4 \cdot 10^{-5} - 1.6 \cdot 10^{-4}$ В/К.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ №Ф22УЗБ-056 и задания ГПНИ 2.14 (НИР 3) «Материаловедение, новые материалы и технологии».

Библиографические ссылки

1. Macario L.R., Golabek A., Kleinke H., Leite E.R. Thermoelectric properties of Sb-doped tin oxide by a one-step solid-state reaction. *Ceramics International* 2022; 48(3): 3585-3591.
2. Miller S.A., Gorai P., Aydemir U., Mason T.O., Stevanovic V., Toberer E.S. et al. SnO as a potential oxide thermoelectric candidate. *Journal of Materials Chemistry C* 2017; 5(34): 8854-8861.
3. Eifert B., Becker M., Reindl C.T., Giar M., Zheng L., Polity A. et al. Raman studies of the intermediate tin-oxide phase. *Physical Review Materials* 2017; 1: 014602-1-014602-6.
4. Kim S. Transparent Amorphous Oxide Semiconductor as Excellent Thermoelectric Materials. *Coatings* 2018; 8(12): 462-1-462-12.