

МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ЭФФЕКТ ЗЕЕБЕКА В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДОВ ОЛОВА

В. К. Ксеневи¹, В. А. Доросинец¹, М. А. Самарина¹, С. Ю. Сташкевич¹,
И. А. Свито¹, Д. В. Адамчук², Г. Абдурахманов³

¹⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь,
e-mail: ksenevich@bsu.by

²⁾ Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, 11, 220006, Минск, Беларусь, e-mail: adamchuk_dmitry@yahoo.com

³⁾ Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, ул. Университетская, 4,
100174, Ташкент, Узбекистан, e-mail: gulmirzo@mail.ru

Исследованы структурные, электрические и термоэлектрические свойства неупорядоченных пленок оксидов олова. Для синтеза пленок использовался метод магнетронного распыления с последующим двухстадийным отжигом на воздухе при температуре 200 °С на 1-ой стадии отжига и температурах 350, 400 и 450 °С на 2-ой стадии отжига. Установлено, что в зависимости от температуры на 2-ой стадии отжига формируются аморфные либо поликристаллические многофазные пленки оксидов олова с варьируемыми значениями удельной электропроводности σ (в диапазоне от $\sim 2,1$ до $\sim 28,5$ См $\times$ м⁻¹) и коэффициента Зеебека S (в диапазоне от -90 до -163 В/К). Установлено, что основным механизмом электропроводности пленок является активация электронов со связанных с кислородными вакансиями примесных уровней в запрещенной зоне.

Ключевые слова: пленки оксидов олова; вакансии кислорода; электропроводность; коэффициент Зеебека

CONDUCTIVITY MECHANISMS AND SEEBECK EFFECT IN DISORDERED TIN OXIDE FILMS

V. K. Ksenevich¹, V. A. Dorosinets¹, M. A. Samarina¹, S. Yu. Stachkevich¹,
I. A. Svito¹, D. V. Adamchuk², G. Abdurakhmanov³

¹⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030, Minsk, Belarus

²⁾ Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, Bobruiskaya str. 11, 220030 Minsk, Belarus

³⁾ National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Universitetskaya str., 4,
100174, Tashkent, Uzbekistan

Corresponding author: V. K. Ksenevich (ksenevich@bsu.by)

The structural, electrical and thermoelectric properties of disordered tin oxide films were studied. Magnetron sputtering method followed by two-stage annealing in air at a temperature of 200 °C at the 1st stage of annealing and temperatures of 350, 400 and 450 °C at the 2nd stage of annealing was used for films' synthesis. It was found that in dependence of the 2nd stage annealing temperature amorphous or polycrystalline multiphase tin oxides films with varying values of specific electrical conductivity σ (in the range of from ~ 2.1 to ~ 28.5 S $\cdot$ m⁻¹) and the Seebeck coefficient S (in the range from -90 to -163 V/K) were fabri-

cated. It was found that the main mechanism of electrical conductivity of films is the activation of electrons from associated with oxygen vacancies impurity levels in the band gap.

Key words: tin oxide films; oxygen vacancy; electrical conductivity; Seebeck coefficient.

ВВЕДЕНИЕ

Твердотельные термоэлектрические преобразователи энергии уже достаточно давно используются как источники электричества в портативных устройствах, оборудовании медицинского, гидрометеорологического, оборонного и научного назначения, в автомобилях, на космических аппаратах и т.д. [1]. Коммерчески доступные устройства созданы на основе сплавов Bi_2O_3 , при этом такие термоэлектрические генераторы (ТЭГ) могут выдавать мощность ~ 10 Вт с КПД $\sim 5\text{--}7\%$ при перепаде температур $200\text{--}250$ К [2]. Однако для использования ТЭГ в промышленных масштабах необходимо значительное повышение их эффективности, которая обычно оценивается по безразмерному параметру термоэлектрической добротности $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, где S , σ и κ – коэффициент Зеебека, электро- и теплопроводность материала, используемого при создании ТЭГ, соответственно. В настоящее время значения ZT , превышающие при комнатной температуре 1, считаются достаточно высокими. Из-за взаимосвязи электронной теплопроводности k_e с электропроводностью σ посредством закона Видемана-Франца, основной метод улучшения термоэлектрических характеристик материалов связан с уменьшением величины k_L – решеточной составляющей теплопроводности, что достигается путем изготовления твердых растворов [3], инженерии границ зерен [4], использования материалов с микро- и нановключениями [5], точечными дефектами [6]. Однако упомянутые подходы обычно приводят к ухудшению подвижности носителей заряда, что обуславливает невысокое значение фактора мощности ($PF = S^2\sigma$) и ухудшение термоэлектрических характеристик материалов [7]. Поэтому поиск способов подавления фононного транспорта без негативного влияния на электронный транспорт является одной из основных задач современной науки в области термоэлектричества. В качестве перспективных термоэлектрических материалов в последние годы рассматриваются оксиды металлов, в том числе оксиды олова, обладающие высокой химической и термической стабильностью [8–10]. В таких материалах, в частности, исследуется влияние диффузионного рассеяния на границах кристаллитов на теплопроводность [11], а также модификация зонной структуры за счет резонансных состояний примесной зоны с целью повышения коэффициента Зеебека [12]. Нами ранее был разработан метод синтеза пленок оксидов олова, основанный на магнетронном распылении олова на постоянном токе с последующим двухстадийным отжигом на воздухе, который позволяет регулировать фазовый состав образцов, концентрацию кислородных вакансий в них, а также величину электропроводности посредством варьирования технологических параметров синтеза [13, 14].

Целью данной работы являлось определение влияния температуры отжига при синтезе неупорядоченных пленок оксидов олова на их структурные свойства, величины их электропроводности и коэффициента Зеебека, а также установление механизмов электропроводности образцов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез неупорядоченных пленок оксидов олова проводился на модернизированной установке ВУП-5М методом магнетронного распыления оловянной мишени (чистотой 99,99 %) на переменном токе частотой 70 кГц в плазме аргона с последующим отжигом на воздухе. Диаметр мишени составлял ~ 10 см. Напряжение, подаваемое на мишень, составляло ~ 380 В, расстояние мишень-подложка ~ 4 см. В качестве подложки использовалось предметное стекло. Далее проводился двухстадийный окислительный отжиг напыленных пленок: при 200 °С в течение 2 часов на 1-ой стадии с последующим повышением температуры до 350, 400 и 450 °С и изотермическим отжигом в течение 1 часа. Варьирование температуры 2-ой стадии отжига проводилось для изменения кристаллической структуры, электропроводности и коэффициента термоЭДС пленок.

Характеризация кристаллической структуры неупорядоченных пленок оксидов олова проводилась методом рентгеноструктурного анализа 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.

Для исследования электрических и термоэлектрических свойств пленок к образцам припаивались индиевые контакты при помощи ультразвукового паяльника. Измерения температурных зависимостей электропроводности $G(T)$ образцов в диапазоне температур ~ 80–300 К проводились 4-х зондовым методом измерения сопротивления в помещенном в сосуд Дьюара с жидким азотом вакуумном держателе со встроенными нагревателем и датчиком температуры резистивного типа. Измерения коэффициента Зеебека образцов проводились в ячейке для исследования термоЭДС со встроенным нагревателем для установления градиента температур между холодным и горячим концом пленки, а также термопарой для контроля температуры. Разница температур между холодным и горячим концом образцов при измерениях варьировалась от 0,2 до 7 К. Температура холодного конца образцов составляла 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного рентгеноструктурного анализа образцов установлено, что увеличение температуры на 2-ой стадии отжига при синтезе образцов приводит к изменению их кристаллической структуры [15]. Так, пленки, которые отжигались при температуре 350 °С, имели рентгеноаморфную структуру. При повышении температуры на 2-ой стадии отжига до 400 °С происходило формирование образцов, характеризующихся поликристаллической структурой, с наличием в их составе фаз SnO , SnO_2 , а также нестехиометрических фаз Sn_2O_3 и Sn_3O_4 . Для пленок, отожженных при 450 °С, характерно преобладание рефлексов, характерных для фазы SnO_2 , при этом наблюдается их уширение. Это свидетельствует о процессах доокисления фазы SnO и нестехиометрических фаз, а также об уменьшении размеров зерен в этих образцах и менее выраженной кристаллической структуре по сравнению с пленками, отожженными при 400 °С.

Пленки, синтезированные при различных температурах отжига, различаются не только своими структурными свойствами, но также и электрическими свойствами. Было установлено, что наибольшее значение удельной электропроводности $\sigma \sim 28,5 \text{ См/м}$ характерно для пленок с рентгеноаморфной структурой. Это может

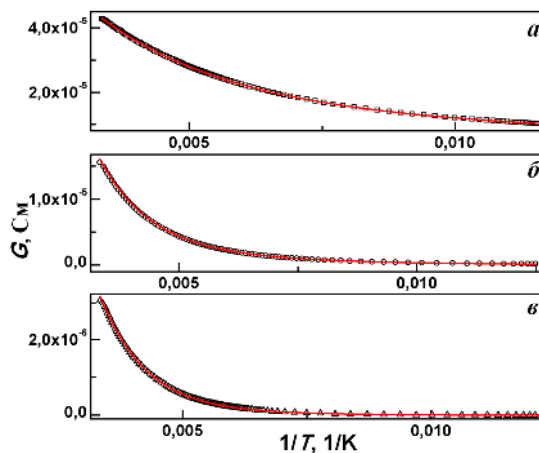
быть обусловлено как более высокой концентрацией кислородных вакансий в них (которые образуют донорные уровни энергии в запрещенной зоне диоксида олова), так и большим значением подвижности носителей заряда μ в них по сравнению с поликристаллическими образцами вследствие перекрытия сферически симметричных $5s$ орбиталей атомов Sn [16]. Наименьшая величина $\sigma \sim 2,1$ См/м характерна для пленок оксидов олова, синтезированных при температуре 450°C . Основным фактором невысокого значения σ в этих пленках является низкая концентрация кислородных вакансий из-за процессов доокисления пленок при высоких температурах. При этом поликристаллические пленки оксидов олова, полученные при температуре 400 и 450°C на 2-ой стадии отжига, характеризуются большим значением коэффициента Зеебека S (~ -156 мкВ/К и ~ -163 мкВ/К соответственно) по сравнению с величиной $S = \sim -90$ мкВ/К для аморфных пленок, синтезированных при температуре 350°C . Можно предположить, что одним из основных факторов, приводящих к увеличению коэффициента Зеебека S для более высокоомных поликристаллических образцов, является меньшее значение их фоновой теплопроводности $k_L = 1/3 C v l_L$ (где C – теплоемкость решетки, v – скорость распространения фононов, l_L – длина их свободного пробега) по сравнению с аморфными пленками.

Несмотря на различные значения удельной электропроводности σ образцов, синтезированных при различных температурах на 2-ой стадии отжига, было обнаружено (как видно из представленного рисунка), что температурные зависимости электропроводности $G(T)$ всех пленок могут быть аппроксимированы одним и тем же уравнением, характерным для полупроводниковых материалов, содержащих 2 примесных уровня с различными энергиями активации:

$$G = G_1 \exp(-\varepsilon_1 / k_B T) + G_2 \exp(-\varepsilon_2 / k_B T), \quad (1)$$

где ε_1 и ε_2 – энергии активации носителей заряда с примесных уровней, связанных с кислородными вакансиями, G_1 и G_2 – предэкспоненциальные факторы, k_B – постоянная Больцмана.

Таким образом, основным механизмом электропроводности как аморфных, так и поликристаллических пленок оксидов олова с различной степенью упорядоченности кристаллической решетки в диапазоне температур ~ 80 – 300 К является термическая активация электронов с примесных уровней в запрещенной зоне, связанных с однократно и двукратно заряженными кислородными вакансиями. Величины энергий



Зависимости электропроводности пленок оксидов олова от температуры в координатах $G(1/T)$ для образцов, синтезированных методом магнетронного распыления мишени Sn с последующим двухстадийным отжигом на воздухе: в течение 2 часов при температуре 200°C и в течение 1 часа при различных температурах на 2-ой стадии отжига: а – 350°C ; б – 400°C ; в – 450°C .

Сплошными красными линиями показаны результаты аппроксимации экспериментальных данных формулой (1)

активации ε_1 и ε_2 , а также значения удельной электропроводности σ и коэффициента Зеебека S для пленок, полученных при различных температурах на 2-ой стадии отжига, представлены в таблице ниже.

Значения удельной электропроводности σ , коэффициента Зеебека S и энергий активации ε_1 и ε_2 для пленок оксидов олова, подвергнутых отжигу на воздухе при температуре $T = 200^\circ\text{C}$ на 1-й и при различных температурах T на 2-й стадиях отжига

Температура на 2-й стадии отжига, $^\circ\text{C}$	σ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	S , мкВ/К	ε_1 , мэВ	ε_2 , мэВ
350	28,5	–90	9	34
400	11,5	–156	30	84
450	2,1	–163	39	97

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что посредством подбора технологических параметров синтеза неупорядоченных пленок оксидов олова возможно формирование материалов с варьируемыми величинами электропроводности σ и коэффициента Зеебека S . Установлено, что основной вклад в электропроводность как аморфных, так и поликристаллических пленок оксидов олова в диапазоне температур $\sim 80\text{--}300\text{ K}$ дает активация электронов с примесных уровней в запрещенной зоне, связанных с однократно и двукратно заряженными кислородными вакансиями. Полученные результаты могут быть использованы при разработке термоэлектрических преобразователей энергии.

Работа выполнена в рамках совместного белорусско-узбекского проекта, финансируемого БРФФИ (№ Ф22УЗБ-056) и МИРРУ (№ IL-482109667) с белорусской и узбекской стороны соответственно, а также в рамках задания 2.14 (НИР 3) ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» и задания 3.02.1 (НИР 4) ГПНИ «Конвергенция-2025».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Bell, L. E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems / L. E. Bell // Science. – 2008. – Vol. 321. – P. 1457–1461.
2. Best thermoelectric efficiency of ever-explored material / B. Ryu [et al.] // iScience. – 2023. – Vol. 26, № 4. – P. 106494 (1–17).
3. Recent progress in p-type thermoelectric magnesium silicide based solid solutions / J. de Boor [et al.] // Materials Today Energy. – 2017. – Vol. 4. – P. 105–121.
4. Graphene/strontium titanate: approaching single crystal-like charge transport in polycrystalline oxide perovskite nanocomposites through grain boundary engineering / Y. Lin [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2020. – Vol. 30. – P. 1910079 (1–7).
5. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures / K. Biswas [et al.] // Nature. – 2012. – Vol. 489. – P. 414–418.
6. Chen, Z. Manipulation of Phonon Transport in Thermoelectrics / Z. Chen, X. Zhang, Y. Pei // Adv. Mater. – 2018. – Vol. 30, № 17. – P. 1705617 (1–12).
7. On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory–experiment perspective / Y. Yang [et al.] // npj Comp. Mater. – 2016. – Vol. 2 – P. 15015 (1–17).
8. Metal oxides for thermoelectric power generation and beyond / Y. Feng [et al.] // Adv. Compos. Hybrid Mater. – 2018. – Vol. 1, № 1. – P. 114–126.
9. SnO as a potential oxide thermoelectric candidate / S. A. Miller [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2017. – Vol. 5. – P. 8854–8861.

10. Thermoelectric properties of Sb-doped tin oxide by a one-step solid-state reaction / R. L. Macario [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, № 3. – P. 3585–3591.
11. Thermal Transport Evolution Due to Nanostructural Transformations in Ga-Doped IndiumTin-Oxide Thin Films / A. Cocemasov [et al.] // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, № 4. – P. 1126 (1–6).
12. Pei, Y. Band Engineering of Thermoelectric Materials / Y. Pei, H. Wang, G. J. Snyder // *Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 24, № 46. – P. 6125–6135.
13. Адамчук, Д.В. Управление электрическими и оптическими параметрами активных элементов датчиков влажности на основе пленок оксидов олова переменного состава / Д.В. Адамчук, В.К. Ксеневич // *Приборы и методы измерений*. – 2019. – Т. 10, № 2. – С. 138–150.
14. Nonstoichiometric tin oxide films: study by X-ray diffraction, Raman scattering and electron paramagnetic resonance / D.V. Adamchuk [et al.] // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2019. – Vol. 59, № 4. – P. 179–187.
15. Синтез аморфных и поликристаллических пленок оксидов олова для применений в качестве термоэлектрических материалов / В.К. Ксеневич [и др.] // *Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ-2023): матер. 15-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 26–29 сент. 2023 г. / редкол.: В.В. Углов (отв. ред.) [и др.]*. – Минск: БГУ, 2023. – С. 521–523.
16. Kim, S. Transparent Amorphous Oxide Semiconductor as Excellent Thermoelectric Materials / S. Kim // *Coatings*. – 2018. – Vol. 8, № 12. – P. 462 (1–12).

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРЕСТРАИВАЕМОГО РЕЗОНАТОРА ФАБРИ–ПЕРО

А. С. Кузьмицкая, В. М. Кравченко, А. И. Конойко

*Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника
и лазерная техника», пр. Независимости, 68-1, 220072, Минск, Беларусь
e-mail: mickevichhanna@gmail.com*

В данной работе приведены результаты по исследованию влияния электрического тока на температуру и спектр пропускания экспериментального образца перестраиваемого резонатора Фабри-Перо. Показано, что при протекании электрического тока через нагревательный элемент (пленка ИТО) экспериментального образца происходит его нагрев, что в свою очередь приводит к смещению максимума коэффициента пропускания в более коротковолновую область светового спектра. Полученный результат свидетельствует о возможности применения подобной структуры в качестве перестраиваемого резонатора Фабри-Перо.

Ключевые слова: резонатор Фабри-Перо; термооптический эффект; спектр пропускания; интерференция; оптические характеристики.

RESEARCH OF THE CHARACTERISTICS OF A TUNABLE FABRY-PEROT RESONATOR

H.S. Kuzmitskaya, V.M. Kravchenko, A.I. Konoiko

*SSPA «Optics, Optoelectronics and Laser Technology», Nezavisimosti av. 68-1, 220072, Minsk, Belarus
Corresponding author: H. S. Kuzmitskaya (mickevichhanna@gmail.com)*

This paper presents the results of a study of the effect of electric current on the temperature and transmission spectrum of the structure of an experimental sample of a tunable Fabry-Perot