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

В.К. Ксеневич¹⁾, 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 °C на 2-ой стадии отжига, имеют рентгеноаморфную структуру. Пленки, подвергнутые отжигу на 2-ой стадии при температурах 400 и 450 °C имеют поликристаллическую структуру, в состав которой входят фазы SnO, SnO₂, а также нестехиметрические фазы Sn₂O₃ и Sn₃O₄. Наибольшей величиной электропроводности (σ ~3.9·10⁻⁵ Cм) характеризуются аморфные пленки оксидов олова. Величина коэффициента Зеебека составляет 9.4·10⁻⁵, 1.6·10⁻⁴ и 1.6·10⁻⁴ В/К для образцов, полученных при 350, 400 и 450 °C 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 °C during 2 hours at the 1st stage and at temperatures 350, 400 and 450 °C 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 °C have an amorphous structure. Tin oxide films annealed at temperature 400 and 450 °C 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 (σ ~3.9·10⁻⁵ 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 (9.4·10⁻⁵, 1.6·10⁻⁴ µ 1.6·10⁻⁴ V/K for the samples heat treated at 350, 400 µ 450 °C respectively).

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

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus

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 °С в течение 2 часов на 1-ой стадии и при различных температурах (350, 400 и 450 °С) на 2-ой стадии отжига. Рентгеноструктурный анализ синтезированных пленок проводился с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV RIGAKU в геометрии скользящего пучка (α=3°) с исмонохроматизированного пользованием медного излучения СиКа (0.154178 нм) и высокоскоростного рентгеновского детектора D/teX. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались с спектрально-аналитического помощью комплекса Nanofinder High End (Lotis TII). Разрешение спектрометра составляло 2.5 см⁻¹. Использовалось возбуждение излучением лазера с длиной волны 532 нм. Измерения электропроводности о и коэффициента Зеебека S образцов проводились с использованием источника-измерителя Keythley 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 рентгеноаморфную структуру.

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

торые характеризуются поликристаллической структурой с наличием в их составе фаз SnO, SnO₂, а также нестехиометрических фаз Sn₂O₃ и Sn₃O₄.



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.

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus

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 о у аморфных материалов по сравнению с поликристаллическими обусловлена высокой подвижностью носителей заряда вследствие пере-

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

N⁰	<i>T</i> , °C	σ, См	<i>S</i> , B/K
обр.			
1	350	3.9·10 ⁻⁵	9.4·10 ⁻⁵
2	400	1.7.10-5	1.6.10-4
3	450	3.2.10-6	1.5.10-4

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 9.4·10⁻⁵ – 1.6·10⁻⁴ B/K.

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.

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus