

УДК 538.935

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ В СИСТЕМЕ ZITO ($\text{ZnO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$): ПЕРСПЕКТИВЫ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Д. ф.-м. н. В. Брынзарь¹, д. ф.-м. н. И. Дамаскин², д. ф.-м. н. Л. Трахтенберг³,
д. т. н. Б. К. Чо⁴, д. ф.-м. н. Г. Коротченков⁴

¹Государственный университет, ²Институт прикладной физики АН Молдовы,
г. Кишинев, Республика Молдова;

³Институт химической физики им. Семенова, г. Москва, Россия;

⁴Институт науки и технологий, г. Гванджу, Корея
vbrinzari@mail.ru, litrakh@gmail.com, ghkoro@yahoo.com

Приведены результаты изучения термоэлектрических свойств тонких пленок в системе $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, полученных из водных растворов хлоридов металлов методом спрэй-пиролиза. Были исследованы равнозамещенные составы, т. е. с равным содержанием Zn и Sn в диапазоне относительных концентраций In от 0 до 1. Фактор мощности пленок даже при температуре 600 К оказался на уровне лучших известных результатов в системе ИТО.

Ключевые слова: спрэй-пиролиз, тонкие пленки, наноконпозиты $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, термоэлектричество.

Поиск и исследование новых оксидных материалов, пригодных для термоэлектрических преобразователей, считается одним из самых перспективных путей, позволяющих повысить их эффективность. Одной из основных причин и резервов такого роста является увеличение рабочих температур. Как известно, эффективность преобразования, выражаемая обычно через безразмерный фактор добротности ZT , линейным образом зависит от температуры:

$$ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa, \quad (1)$$

где α — коэффициент Зеебека; σ — удельная электропроводность; κ — коэффициент теплопроводности; T — абсолютная температура. Электрическая составляющая эффективности выражается через так называемый фактор мощности $PF = \alpha^2 \cdot \sigma$. По сравнению с традиционными термоэлектрическими материалами, оксиды обладают существенно большей химической и термической стабильностью и способны работать при температурах выше 1000°C. Как правило, с ростом рабочей температуры в оксидах наблюдается рост электрофизических параметров α и σ и уменьшение теплопроводности, что, в свою очередь, приводит к увеличению ZT . Существует еще одна принципиальная возможность увеличения ZT , связанная с созданием материалов с определенной структурой, обеспечивающей увеличение α на фоне существенного уменьшения теплопроводности. К таким материалам, которые являются наноструктурированными, можно отнести и самые простые с точки зрения технологии их создания — нанокристаллические и наноконпозитные материалы. Наличие зерен определенных размеров в таких материалах приводит на их границах к рассеянию длинноволновых фононов [1], дающих основной вклад в перенос тепла, а возможные потенциальные барьеры на границах зерен — к фильтрации [2] низкоэнергетичных электронов, а значит, к росту параметра α .

Система ZITO ($\text{ZnO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$) изучалась как материал, пригодный для прозрачных проводящих контактов [3]. С точки зрения термоэлектрических свойств система практически не исследована. Как и все простые оксиды, входящие в эту тройную систему, она обладает n -типом электропроводности и может быть использована в тандеме с уже достаточно хорошо зарекомендовавшими себя материалами p -типа (например, Na_2CoO_2 [4]). Необходимо отметить высокую термическую стойкость

этой системы, позволяющую сохранять наноструктурированность (отсутствие коалесценции зерен) вплоть до температуры 900°C.

Из всего многообразия составов системы ZITO для исследования были выбраны составы с равнозамещенными элементами II и IV групп, т. е. составы с общей приведенной формулой $Zn_xInSn_xO_{1,5}$, где величина x варьировалась от 0 до 1.

Спрэй-пиролиз [5] как метод получения оксидных пленок, по сравнению с другими методами, обладает рядом преимуществ, такими как простота, большая скорость осаждения, широкий выбор прекурсоров и гибкость в управлении составами. Однако такой недостаток, как широкий разброс размеров зерен в осаждаемой пленке, может, в принципе, обернуться увеличением фактора ZT . В ряде работ, например в [6], было показано, что фактор ZT зависит от соотношения размеров зерен и доли мелкодисперсной фракции в общем объеме материала и имеет оптимум в зависимости от этих величин.

Экспериментальные образцы получали пульверизацией раствора из форсунки на подложки из ситалла (0,4×1 см) или монокристаллического кремния (1×1 см), расположенные на подогреваемом вращающемся держателе. В целях улучшения однородности пленок форсунка, расположенная на расстоянии 20 см от держателя, имела возможность качаться в направлении, поперечном траектории вращения. Напыление пленок производилось из смеси 0,2 М водных растворов $InCl_3$, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ и $ZnCl_2$, взятых в требуемых пропорциях для получения необходимого состава $Zn_xInSn_xO_{1,5}$ в пленке. Осаждение проводилось при температуре 450°C несколькими циклами, при распылении порций раствора не более 1,5 мл для предотвращения существенного охлаждения держателя подложек. Средняя скорость роста слоя находилась в пределах от 0,5 до 1 нм/с, а толщина осаждаемых пленок составляла около 100 нм. В качестве контактов использовались электроды из Ag-пасты, отожженные при 550°C в течение 0,5 часа.

Измерительная установка позволяла проводить измерение электрического сопротивления и напряжения Зеебека в диапазоне рабочих температур 20—450°C в режиме постоянного нагрева со скоростью, не превышающей 10°C/мин. Две термопары, расположенные в непосредственной близости к измерительным контактам, позволяли измерять по площади образца разность температур, которая не превышала 20°C во всем диапазоне температур. Точность измерений была не хуже 5%.

Структурные свойства пленок изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA, а поверхностную морфологию — с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7001F (Jeol). Толщину пленок измеряли при помощи прибора F20 фирмы Filmetrics.

Особенностью выбранных составов системы ZITO является образование твердых растворов в диапазоне значений $x=0—0,33$ [3]. Рентгеновские спектры полученных пленок показывают наличие фазы In_2O_3 (со структурой типа биксбиита, ICDD 01-089-4595) вплоть до $x=0,5$, а далее при увеличении x начинают появляться слабые рефлексы в области больших дифракционных углов, что указывает на наличие фаз, связанных с образованием SnO_2 и ZnO . Такое поведение характерно при образовании мелкодисперсной фазы, когда размеры кристаллитов не превышают 2—3 нм. Морфология пленок сильно зависит от величины x , т. е. от введения добавок SnO_2 и ZnO , приводящих к существенному уменьшению размеров зерен. На рис.1 показаны электронные микрофотографии поверхности в двух случаях (при $x=0$ и $x=0,5$), иллюстрирующие вышесказанное. Подобные кардинальные изменения в микроструктуре пленки наблюдались при легировании оксида индия оловом [7]. Как видно, характер микроструктуры пленки с добавками — столбчатого типа. Средний размер зерна при $x > 0,5$ порядка 40 нм и практически не меняется с ростом x .

Полученные температурные зависимости проводимости σ и коэффициента Зеебека α обнаруживают экстремумы для $T=600$ К, при этом имеется максимум для $\sigma(T)$ и минимум для $\alpha(T)$. Фактор мощности максимален для указанной температуры, поскольку с ростом температуры наблюдается одновременно спад коэффициента Зеебека и резкое увеличение проводимости. Измерения проводимости пленок показывают сложную зависимость от содержания добавок Zn и Sn. На рис. 2 а, где показана эта зависимость при рабочей температуре $T=600$ К, видно что она обладает двумя максимумами в районе $x=0,25$ и $x=0,5$. При этом минимум между ними достаточно точно совпадает с переходом от твердого раствора при $x=0,33$ к тройному композиту, что отмечалось ранее. Что касается поведения коэффициента Зеебека, то он практически постоянен в области гомогенности ($\alpha \approx 150$ мкВ/К) и возрастает с ростом x до $\alpha \approx 220$ мкВ/К. Численная оценка концентрации электронов при рабочей температуре дает значение $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что указывает на слабое вырождение материала, когда уровень Ферми находится в зоне проводимости на расстоянии примерно 0,1 эВ от края. Характер поведения

фактора мощности качественно повторяет зависимость $\sigma(x)$, но с большим значением во втором максимуме, которое составляет $0,73 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$. Это объясняется большим значением величины α в этой области легирования. Анализ зависимостей $\sigma(x)$ и $\alpha(x)$ позволяет утверждать, что поведение $\sigma(x)$ и $PF(x)$ определяется в основном зависимостью подвижности электронов $\mu(x)$. При этом основной вклад в изменение подвижности вносит не изменение механизмов рассеяния носителей, поскольку это также отражалось бы на величине α , а так называемый структурный фактор или эффективная площадь поперечного сечения пленки. Иными словами, в токопереносе участвует не всё (геометрическое) сечение пленки, а лишь некоторая часть, которая определяется контактами между зернами пленки. Естественно, что эта площадь будет достаточно сильно зависеть от наноструктуры (величины и формы зерен). Полученное значение PF близко к предельному значению для системы ИТО, измеренному при $T=1100 \text{ К}$ [8]. Необходимо подчеркнуть достаточно большое значение коэффициента Зеебека для данной концентрации электронов. По нашему мнению, природа такого повышенного значения связана с нанокompозитной структурой пленки. За счет формирования мелкодисперсной, более высокоомной фазы ZnO или SnO_2 , на поверхности основной фазы могут возникать потенциальные барьеры, создающие эффект фильтрации для низкоэнергетичных носителей заряда, что в конечном счете приводит к росту величины α . Понятно, что слишком большая высота барьера будет ограничивать прохождение тока, поэтому ее величина должна быть порядка kT . Что же касается теплопроводности, измерения которой планируются в дальнейшем, то ее оценки показывают, что она должна быть меньше, чем в пленках In_2O_3 , что составляет примерно $2\text{--}4 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ в зависимости от микро-структуры материала.

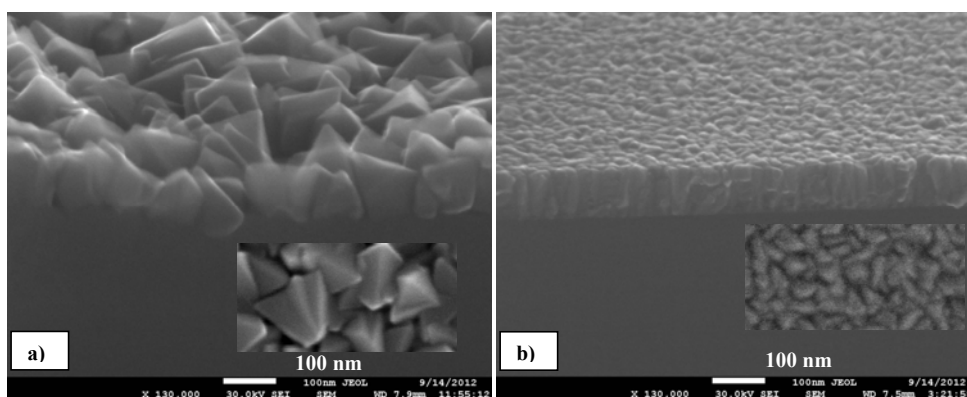


Рис. 1. Микрофотографии пленок In_2O_3 ($x=0$) (a) и $\text{Zn}_x\text{InSn}_x\text{O}_{1,5}$ ($x=0,5$) (b), снятые при угле наклона 75° и в плоскости подложки (на вставках)

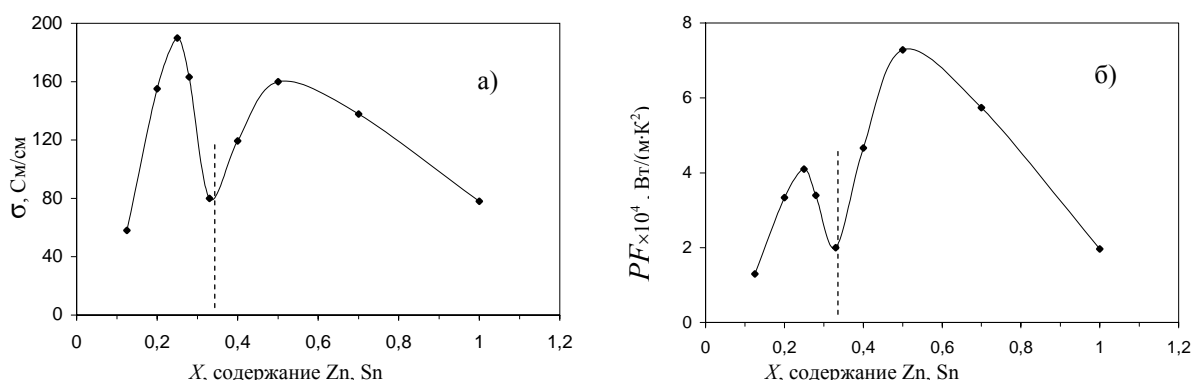


Рис. 2. Зависимости удельной электропроводимости σ и фактора мощности PF пленок ZITO от содержания Zn и Sn при рабочей температуре 600 К . Пунктиром указана граница между областями твердых растворов и трехфазными составами

Полученное в эксперименте значение термоэлектрического фактора мощности позволяет сделать вывод о перспективности дальнейшего изучения системы ZITO с целью практического применения в качестве термоэлектрических преобразователей. Для этого необходимы поиски оптимального технологического режима получения пленок и полное исследование их свойств, в особенности — теплопроводности в области высоких температур.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Zheng J.-C. Recent advances on thermoelectric materials // *Front.Phys. China.* – 2008.— N 3(3).— P. 269.
2. Minnich A. J., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects // *Energy Environ. Sci.*— 2009.— N 2.— P. 466.
3. Hoel C.A., Mason T.O., Gaillard J-F., Poeppelmeier K.R. Transparent conducting oxides in the ZnO-In₂O₃-SnO₂ system // *Chem. Mater.*— 2010.— N 22.— P. 3569.
4. Fergus J.W. Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion // *J. European Ceram. Soc.*— 2012.— N 32.— P. 525.
5. Patil P.S. Versatility of spray pyrolysis technique // *Mater. Chem. & Phys.* – 1999. – Vol. 59. – P. 185.
6. Li J-F., Liu W-S., Zhao L-D., Zhou M. High-performance nanostructured thermoelectric materials // *NPG Asia Mater.* – 2010. – N 2(4). – P. 152.
7. Neri G., Bonavita A., Micali G. et al. Effect of the chemical composition on the sensing properties of In₂O₃-SnO₂ nanoparticles synthesized by a non-aqueous method // *Sensors&Actuators. B.*— 2008.— Vol. 130.— P. 222.
8. Zhu Q., Hopper E.M., Ingram B.J., Mason T.O. Combined Jonker and Ioffe analysis of oxide conductors and semiconductors // *J. Am. Ceram. Soc.*— 2011.— Vol. 94(1).— P. 187.

V. Brinzar¹, I. Damaskin, L. Trakhtenberg, B. K. Cho, G. Korotcenkov

Nanocomposite films based on ZITO (ZnO–In₂O₃–SnO₂) system: perspectives for thermoelectric conversion.

The results of investigation the thermoelectric properties of thin films based on ZnO–In₂O₃–SnO₂ system prepared by spray pyrolysis method from water solutions of metal chlorides are presented. The equally-substituted compounds, i. e., with the equal content of Zn and Sn with In relative concentration range from 0 to 1 has been studied. The power factor of obtained films was found to be on the level of the best samples prepared on the base of ITO system.

Keywords: *spray pyrolysis, thin films, nanocomposites ZnO-In₂O₃-SnO₂, thermoelectricity*