

УДК 538.935

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК В СИСТЕМЕ ИТО ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$ )

Д. ф-м. н. В. И. Брынзарь<sup>1</sup>, д. ф-м. н. И. А. Дамаскин<sup>2</sup>, д. ф-м. н. Л. И. Трахтенберг<sup>3</sup>,  
д. т. н. Б. К. Чо<sup>4</sup>, д. ф-м. н. Г. С. Коротченков<sup>4</sup>

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

<sup>3</sup>Институт химической физики им. Семенова, г. Москва, Россия;

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

*Приведены результаты изучения термоэлектрических свойств тонких пленок в системе ИТО ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$ ), полученных из водных растворов хлоридов металлов методом спрэй пиролиза. Были исследованы составы, с содержанием Sn в диапазоне относительных концентраций к In от 0 до 0.5. Фактор мощности пленок при температуре 450 °С превысил известные результаты не только для системы ИТО, но и для других исследованных ранее металлоксидов.*

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

Поиск новых металлооксидных материалов, пригодных для термоэлектрических преобразователей, считается одним из перспективных направлений исследований, направленных на повышение их эффективности. Одним из основных резервов такого роста является увеличение рабочих температур вплоть до 1000 °С, достигаемой благодаря экстраординарной термической стабильности металлооксидов. Существует еще одна принципиальная возможность увеличения эффективности. Она связана с созданием в этих материалах наноструктурированности, способствующей увеличению коэффициента Зеебека и существенному уменьшению теплопроводности. Система ИТО ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$ ), известная как материал, пригодный для прозрачных проводящих контактов [1], практически не исследована с точки зрения термоэлектрических свойств. Оксиды, входящие в эту бинарную систему, обладают *n*-типом электропроводности и могут быть использованы в тандеме с уже достаточно хорошо зарекомендовавшими себя термоэлектрическими материалами *p*-типа, например такими как кобальтиты  $\text{Na}_2\text{CoO}_2$  [2]. Изучение термоэлектрических свойств указанной выше системы являлось целью данной работы.

Пленки  $\text{In}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$  осаждались методом спрэй-пиролиза на подложки ситалла. Напыление производилось из 0,2 М водных растворов  $\text{InCl}_3$  и  $\text{SnCl}_4$ , взятых в требуемых пропорциях для получения необходимого состава в пленке. Осаждение проводилось при температурах  $T_{\text{пыр}}=350$  и 450 °С в несколько циклов в целях предотвращения существенного охлаждения подложек. Средняя скорость роста пленок была около 0,5—1 нм/с, а их толщина составляла около 100 нм. В качестве контактов использовались Ag-электроды, отожженные при  $T=550$  °С в течение 0,5 ч. Измерительная установка позволяла проводить измерение электрического сопротивления и напряжения Зеебека в диапазоне рабочих температур 20—450 °С в режиме постоянного нагрева со скоростью примерно 10 °С/мин. Структурные свойства пленок изучались с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA, а поверхностная морфология – сканирующим электронным микроскопом JSM-7001F (Jeol). Толщина пленок измерялась при помощи прибора F20 фирмы Filmetrics.

Несмотря на предел растворимости Sn в  $\text{In}_2\text{O}_3$  около 6% [1], рентгеновские спектры наших пленок показывают наличие одной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  (биксбиит, ICDD 01-089-4595) в количестве вплоть до  $x=0,3$ , и лишь при  $x=0,5$  начинают появляться слабые рефлексы в области больших дифракционных углов, указывающие на наличие фазы, связанной с образованием  $\text{SnO}_2$ . Такое поведение спектров при  $x=0,06\text{—}0,3$  характерно при образовании мелкодисперсной фазы  $\text{SnO}_2$ , когда размер кристаллитов не превышает 2—3 нм. Спектры демонстрируют наличие текстуры (100) для пленок с  $x < 0,1$ , полученных при  $T_{\text{пыр}}=350$  °С. При этих условиях зерна основной фазы имеют наименьший размер 30—40 нм и кубическую огранку. Морфология пленок сильно зависит от введения добавок Sn, которое приводит к существенному уменьшению размеров зерен и кардинальному изменению в микроструктуре пленки.

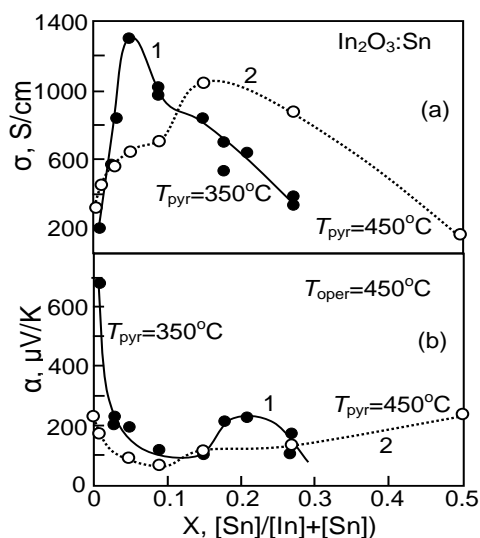


Рис. 1. Удельная проводимость (а) и коэффициент Зеебека (б), измеренные при  $T_{oper} = 450^\circ\text{C}$  в зависимости от содержания Sn в пленках ИТО, осажденных при  $T_{pyr} = 350$  и  $450^\circ\text{C}$

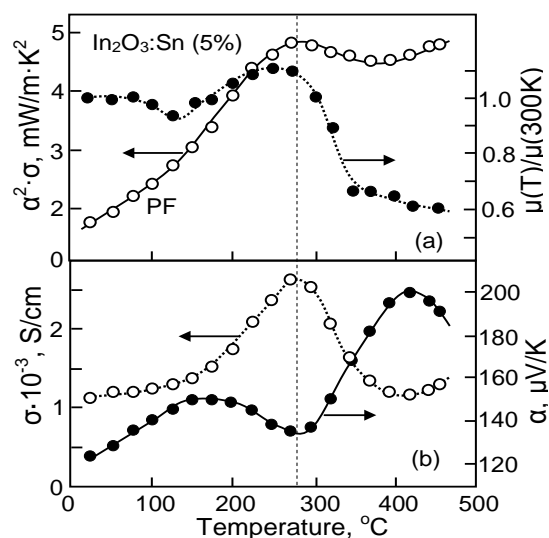


Рис. 2. Температурные зависимости фактора мощности и подвижности электронов (а) и удельной проводимости и коэффициента Зеебека (б) для пленки с оптимальными параметрами:  $T_{pyr} = 350^\circ\text{C}$  и  $x=0,05$

На рис. 1 и 2 представлены основные термоэлектрические параметры пленок, характеризующие электрическую часть термопреобразования, в зависимости от состава и температуры пиролиза (рис. 1), и от температуры измерения (рис. 2). Для этих зависимостей характерен немонотонный ход от состава, который может быть объяснен изменениями в концентрации основных носителей заряда и микроструктуры пленок. Максимальное значение фактора мощности  $PF \approx 4,5 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{К})^2$  было получено для пленок, осажденных при  $T_{pyr} = 350^\circ\text{C}$  с содержанием 5% Sn при  $T_{oper} = 450^\circ\text{C}$ . Значение  $PF$  превышает результаты, полученные для ИТО пленок (10% Sn) [3], и для наших пленок, полученных при  $T_{pyr} = 450^\circ\text{C}$ , в среднем в 4–5 раз. Столь большие значения  $PF$  определяются аномально высокими значениями коэффициента Зеебека в наших структурах. Исходя из особенностей наноструктуры указанных пленок нами была предложена модель, описывающая такое поведение параметров, в частности поля Зеебека. Она основана на эффекте фильтрации низкоэнергетичных электронов потенциальными барьерами на границах зерен. Появление барьера обуславливается сегрегацией атомов Sn на поверхности кристаллитов  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Полученные результаты указывают на перспективность дальнейших исследований ИТО пленок.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Hoel C. A., Mason T. O., Gaillard J-F., Poepelmeier K. R. Transparent conducting oxides in the ZnO– $\text{In}_2\text{O}_3$ – $\text{SnO}_2$  system // Chem. Mater.– 2010.– 22.– 3569.
2. Fergus J. W. Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion // J. European Ceram. Soc.– 2012.– 32.– 525.
3. 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.– 94(1).– 187.

V. I. Brinzari, I. A. Damaskin, L. I. Trakhtenberg, B. K. Cho, G. S. Korotcenkov  
**Thermoelectric properties of nanoscale films in ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3$ — $\text{SnO}_2$ ) system.**

The paper presents the results of investigation of thermoelectric properties of thin films based on  $\text{In}_2\text{O}_3$ – $\text{SnO}_2$  system prepared by spray pyrolysis method from water solutions of metal chlorides. The compositions with relative atomic concentration of Sn compared to In in the range from 0 to 0.5 were studied. It was found that the power factor of the obtained films at  $T = 450^\circ\text{C}$  exceeds the known results for the samples prepared on the basis of ITO system, as well as for other well-known metal oxides.

Keywords: *spray pyrolysis, thin nanoscale films,  $\text{In}_2\text{O}_3$ – $\text{SnO}_2$  binary system, thermoelectricity.*