

«INVENTOR»
(шифр)

**«СТРУКТУРА І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРІВ ЙОДИДУ МІДІ НА
ТВЕРДИХ І ГНУЧКИХ ПІДКЛАДКАХ ДЛЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРІВ»**

Галузь:
Фізика та астрономія

2019

АНОТАЦІЯ
до наукової роботи під шифром «INVENTOR»

Наукова робота: 30 с., 12 рис., 3 табл., 22 джерело

Ключові слова: ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ГЕНЕРАТОР (ТЕГ), ЙОДИД МІДІ, СКАНУЮЧА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ (SEM), ПОЛІЕТИЛЕНТЕЛЕФТАЛАТ (PET), ЛЕГОВАНИЙ ФТОРОМ ОКСИД ОЛОВА (FTO), SILAR, МІКРОНАПРУЖЕННЯ.

Об'єкт дослідження – плівки йодиду міді CuI які були виготовлені методом SILAR на підкладках FTO та PET для двох типів ТЕГ, а саме вертикального і планарного.

Мета роботи – Дослідження структури, морфології поверхні, елементного складу, оптичних і термоелектричних властивостей плівок CuI, осаджених методом SILAR на твердих і гнучких підкладках.

Методика дослідження – виготовлення методом SILAR плівок йодиду міді CuI на твердих та гнучких підкладках. Дослідження їх структури методом рентгенівської дифрактометрії (XRD), визначення морфології поверхні методом скануючої електронної мікроскопії (SEM), елементного складу рентгенофлуоресцентного аналізу (XRF) і оптичних властивостей методами спектрофотометрії, та інфрачервоної спектроскопії, а також дослідження термоелектричних властивостей тонких плівок CuI на твердих і гнучких підкладках.

Проведено порівняльний аналіз структури і оптичних властивостей плівок CuI на підкладках FTO та PET, досліджено вихідні параметри створених на їх основі експериментальних зразків вертикальних та планарних ТЕГ.

Виявлено, що плівки CuI на FTO та PET мають кубічну структуру, є полікристалічними, оптичні властивості плівки CuI на підкладках FTO та PET визначаються досить великою середньою енергією Урбаха, що вказує на наявність в плівках CuI дефектів. Найкращі вихідні параметри має вертикальний ТЕГ

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК ПОЗНАК ТА СКОРОЧЕНЬ.....	3
ВСТУП	4
1 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	6
1.1 Методика нанесення тонких плівок йодиду міді CuI методом рідиннофазного молекулярного нашарування SILAR	6
1.2 Методика рентген –дифрактометричного аналізу структури тонких плівок CuI.....	6
1.3 Методика дослідження морфології поверхні і елементного складу плівок CuI.....	7
1.4 Методика дослідження оптичних властивостей тонких плівок CuI.....	7
1.4.1 Спектрофотометрія	7
1.4.2 Інфрачервона спектроскопія.....	9
1.4.3 Тепловізійне дослідження.....	10
1.5 Методика дослідження термоелектричних властивостей тонких плівок CuI на твердих і гнучких підкладках	10
2 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	12
2.1 Структура, морфологія поверхні, елементний склад і оптичні властивості плівок CuI, осаджених методом SILAR плівок CuI на твердих і гнучких підкладках	12
2.2 Термоелектричні властивості тонких плівок CuI на твердих і гнучких підкладках, які були отримані шляхом аналізу вихідних параметрів експериментальних зразків термоелектричних генераторів	24
ВИСНОВКИ.....	27
СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ	28

ПЕРЕЛІК ПОЗНАК ТА СКОРОЧЕНЬ

TEG	–	термоелектричний генератор
SEM	–	скануюча електронна мікроскопія
PET	–	поліетилентелефталат
FTO	–	легований фтором оксид олова
XRD	–	рентгенівська дифрактометрія
XRF	–	рентгенофлуоресцентний аналіз
FTIR	–	інфрачервона спектроскопія
SILAR	–	рідиннофазне іонне нашарування
EDS	–	енергодисперсійна спектрометрія

ВСТУП

Термоелектричні (ТЕ) матеріали становлять великий інтерес завдяки здатності перетворювати температурні градієнти між гарячими і холодними зонами систем безпосередньо на електрику для таких застосувань, як наприклад, твердотільні охолоджуючі пристрої, інфрачервоні детектори і джерела електроенергії у вигляді безпечних для навколишнього середовища термоелектричних генераторів (ТЕГ) [1-8]. Навколо нас є багато теплових градієнтів, які, в принципі, можуть бути використані для стійкого енергозбереження термоелектричними засобами. Проте головною перешкодою для більш широкого використання термоелектричних пристроїв для збору енергії є висока вартість і низька ефективність, які у випадку існуючих ТЕГ мають тенденцію призводити до великої ціни одиниці отриманої потужності [8]. Перспективним напрямком є використання тонкоплівкових ТЕ матеріалів на поверхні твердих і гнучких підкладок. Поряд із надійністю через відсутність рухомих частин, відносною довговічністю та безшумною роботою, інтеграція ТЕГ на основі тонких плівок у мікромасштабні системи забезпечує такі переваги для великої кількості різних приладів як портативність та спроможність об'єднувати багато компонентів та з'єднань між ними, тобто масштабування [2]. Гнучка електроніка і термоелектрика потребують для використання в різних мікросистемах можливості конструкції приймати різноманітні форми, а також мають потребу у відповідних технологіях виготовлення із високою пропускнуою здатністю та достатнім рівнем і однорідністю функціональних властивостей ТЕ матеріалів [3]. Серед інших, йодид міді кубічної модифікації (γ -CuI, далі – CuI) є перспективним матеріалом електроніки і термоелектрики у якості напівпровідника *p*-типу [11-13].

На даний час виготовлення тонкоплівкових термоелектричних пристроїв зазвичай здійснюється із застосуванням складного вакуумного обладнання, процеси виготовлення потребують багато часу. Найчастіше використовується напилення плівок методом вакуумного випаровування,

імпульсне лазерне осадження, молекулярно-променева епітаксія та магнетронне розпилення [4-6]. Інший підхід полягає у струменевому друку із використанням чорнил, які утворені із раніше синтезованих наночастинок термоелектричних напівпровідникових матеріалів [7]. Отже проблема розробки придатних для широкомасштабного виробництва і дешевих методів створення плівок ТЕ матеріалів із необхідними функціональними властивостями безпосередньо на твердій або гнучкій підкладці є актуальною.

Метою даної дипломної роботи бакалавра стало виготовлення плівок CuI недорогим і доступним хімічним методом послідовної адсорбції і реакції іонних шарів із водних розчинів SILAR, а також дослідження їх кристалічної структури і властивостей з метою використання в новій конструкції тонкоплівкового термоелектричного генератора.

1 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

1.1 Методика нанесення тонких плівок йодиду міді CuI методом рідиннофазного молекулярного нашарування SILAR

У цьому дослідженні тонкі плівки CuI, були виготовлені методом SILAR на підкладках поліетилентелефталату (PET) і оксида олова, легованого фтором (FTO). Осадження плівок йодиду міді проводили з використанням водного розчину, що містить 0,1 М CuSO₄ і 0,1 М Na₂S₂O₃ катіонного прекурсор, в якому утворювався Na[Cu(S₂O₃)], з якого вивільнялися іони Cu⁺ в розчин. Цикл SILAR полягає у наступному. Підкладки, вставлені в рамку "спина до спини", занурюються в катіонний прекурсор протягом 20 секунд. Потім підкладки промивають у дистильованій воді протягом 10 секунд. Для реакції міцно адсорбованих іонів Cu⁺ на поверхні підкладок з іонами Γ для отримання моношарів CuI підкладки потім занурювали на 20 секунд у водний розчин NaI (аніонний прекурсор), концентрація якого становила 0,05, 0,075 та 0,1 М. Після цього підкладки промивають у дистильованій воді протягом 10 секунд. Перерахована процедура була одним SILAR циклом осадження плівки CuI. Такі цикли SILAR повторювали 25-40 разів. Після цього з рамки виймали підкладки з плівками CuI, які були осажені на одній стороні кожної підкладки, промивали дистильованою водою і сушили феном. Товщину плівок CuI в діапазоні 0,1-0,82 мкм для PET і 0,1-1,2 мкм для FTO визначали гравіметрично із використанням для розрахунку об'ємної густини CuI 5,67 г / см³.

1.2 Методика рентген – дифрактометричного аналізу структури тонких плівок CuI

Для аналізу фазового складу і структурних параметрів плівок CuI, були отримані рентгенівські дифрактограми за допомогою дифрактометра «ДРОН-4», як і в [14] (метод XRD). Мікронапруження в нанокристалічних плівках CuI визначали $\varepsilon = \Delta d/d$ (де d – інтерпланарний інтервал між

кристалами відповідно до бази даних JCPDS і Δd - різниця між відповідними експериментальними і еталонними міжплощинними відстанями) оцінювали шляхом аналізу розширення рентгенівських дифракційних піків використовуючи метод Шеррера [15]. Середній розмір D нанокристалічних зерен CuI розраховували, відповідно до [14], за рівнянням Шеррера (2.1)

$$D = (0.9 \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta), \quad (2.1)$$

де λ – довжина хвилі опромінення;
 β – ширина дифракційного піку на половині його висоти;
 θ – кут, відповідний до положення піку.

Щільність дислокацій оцінювали як $1 / D^2$ згідно [16].

1.3 Методика дослідження морфології поверхні і елементного складу плівок CuI

Морфологія плівок CuI на підкладках спостерігалася за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) у режимі вторинних електронів. Прилад SEM “Tescan Vega 3 LMH” працював при прискорювальній напрузі 30 кВ без використання додаткових провідних покриттів. Елементний аналіз плівок CuI на підкладках проводили методом рентгенівського флуоресцентного (XRF) мікроаналізу з використанням енергодисперсійної спектрометрії (EDS) системи «Bruker XFlash 5010». Спектри дисперсії енергії були взяті з областей плівки CuI 50×50 мкм. Кількісне визначення спектрів проводили в самокалібруючому детекторному режимі.

1.4 Методика дослідження оптичних властивостей тонких плівок CuI

1.4.1 Спектрофотометрія

Принцип дії спектрофотометра оснований на вимірюванні відношення двох світлових потоків: світлового потоку, який пройшов крізь досліджуваний зразок, і потоку, що падає на досліджуваний зразок (або того, що пройшов крізь контрольний зразок). В світловий потік від джерела випромінювання (дейтерієва або галогенна лампи) по черзі вводяться

розташований всередині СФ-2000 затвор для визначення темного сигналу, контрольний зразок і досліджуваний зразок.

Коефіцієнт пропускання досліджуваного зразка розраховується за формулою:

$$T = (I - I_T) / (I_K - I_T), \quad (2.2)$$

де I – сигнал, пропорційний світловому потоку, який пройшов крізь досліджуваний зразок;

I_K – сигнал, пропорційний світловому потоку, який пройшов крізь контрольний зразок;

I_T – сигнал, пропорційний темновому струму приймача.

Керування роботою СФ-2000 здійснюється за допомогою персонального комп'ютера через USB-порт. Програмне забезпечення СФ-2000 представляє собою комплект з трьох програм: «Сканування», «Концентрація» і «Кінетика». При зйомці спектрів оптичного пропускання і дифузного відбиття використовується програма «Сканування», за допомогою якої здійснюються наступні операції: вибір джерела випромінювання при запуску програми, вибір типу кювет і кількості зразків для вимірювання, вибір режиму установки кювет – ручний або автоматичний, тип експозиційного режиму із зазначенням кількості циклів накоплення, відображення результатів вимірювання.

Оптична ширина забороненої зони E_g напівпровідників визначається (у варіанті без урахування оптичного відбиття) згідно із загальним співвідношенням, справедливим як для прямозонних так і для непрямозонних напівпровідників:

$$\alpha = \frac{A \cdot (h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \quad (2.3)$$

де A – константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду у матеріалі;

$h\nu$ – енергія оптичних квантів, eВ;

α – коефіцієнт поглинання напівпровідника, $\alpha = -1/t \cdot \ln(T)$, де t – товщина напівпровідникового шару;

n – показник ступеню, який визначається механізмом поглинання фотонів у напівпровіднику (дозволені або недозволені. прямі або непрямі оптичні переходи).

Ширину забороненої зони напівпровідникових плівок із урахуванням оптичного відбиття одержують шляхом екстраполяції лінійної ділянки залежності $(\alpha h\nu)^m$ від $h\nu$ на вісь енергій.

Розупорядкування структури приладових наноструктур для оптоелектроніки і термоелектрики оцінюється за значенням енергії Урбаха, виходячи з того, що коефіцієнт поглинання α поблизу краю зони поглинання характеризується експоненційною залежністю від енергії фотонів:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right), \quad (2.4)$$

де α_0 – константа;

E_0 – енергія Урбаха, eВ.

Енергію Урбаха для наноструктурованих шарів визначають за кутом нахилу лінійної ділянки залежності $\ln\alpha$ від $h\nu$

Фактор розсіювання світла (Hf , Haze factor) розраховують як відношення дифузного відбиття R_d до загального відбиття R (суми дифузного R_d і дзеркального R_s відбиттів).

1.4.2 Інфрачервона спектроскопія

Спектри інфрачервоного пропускання для підкладок PET та FTO осаджених через SILAR, були отримані методом інфрачервоної спектроскопії

(FTIR) з використанням перетворення Фур'є спектрофотометром SPECTRUM ONE (PerkinElmer) в діапазоні $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ від 2,5 до 25 мкм) і з роздільною здатністю 1 cm^{-1} при кімнатній температурі. Крім того, для ІЧ-досліджень за допомогою FTIR-спектроскопії використовували таблетки з наповнювачем броміду калію (KBr).

1.4.3 Тепловізійне дослідження

Розподіл температур по нагрітій ділянці, включаючи ΔT між поверхнею CuI і непокритою підкладкою FTO, фіксується і вимірюється інфрачервоною камерою «FLUKE Ti10».

1.5 Методика дослідження термоелектричних властивостей тонких плівок CuI на твердих і гнучких підкладках шляхом аналізу вихідних параметрів експериментальних зразків термоелектричних генераторів

Дослідження проводились для двох типів термоелектричних генераторів, а саме вертикального ТЕГ з плівкою CuI на підкладці FTO і планарного ТЕГ з плівкою CuI на підкладці PET (рис 1.1). Для оцінки термоелектричних властивостей плівок CuI коефіцієнти Зеебека S в діапазоні температур 295-395 К були одержані шляхом виміру термоелектричної напруги, яка виникає у разі наявності градієнта температур ΔT між металевими контактами, розташованими на експериментальних зразках ТЕГ вертикального і планарного типів, як показано на рис. 1.1. Коефіцієнти термоелектричної потужності P для осаджених у різних режимах методу SILAR плівок CuI на підкладках PET були розраховані як S^2/ρ , згідно з [17]. Відповідно до [17], вихідна напруга U і вихідна потужність p термоелектричної тонкоплівкової ніжки p -типу із плівки CuI на підкладці PET довжиною 3 см і шириною 0,5 см була отримана як функція вихідних струмів I між металевими електродами, які вимірювали при різних опорах

навантаження R_{load} для декількох температурних градієнтів в діапазоні $\Delta T = 7-35$ К.

Ми досліджуємо вихідні характеристики вертикальної конструкції тестового зразка ТЕГ (рис. 1.1(а)), яка складається з підкладки FTO, частково покритої плівкою CuI товщиною 0,6 мкм, з смуговими контактами Cr / Cu.

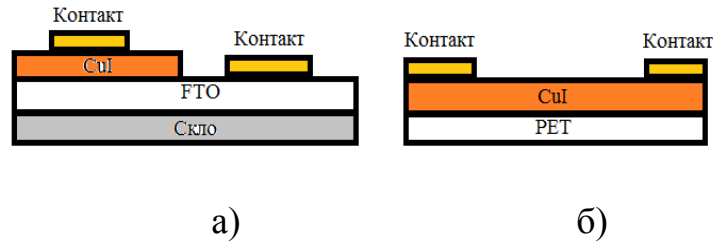


Рисунок 1.1 – Схема двох пристроїв ТЕГ: (а) – вертикального типу на підкладці FTO, (б) – планарного типу на підкладці PET

Відповідно до [11] напруга V_{oc} розімкнутого ланцюга для таких тонкоплівкових термоелектричних елементів одного типу провідності описувалося рівнянням $V_{oc} = S\Delta T$, отже, вихідна потужність p обчислювалася за допомогою рівняння [17] :

$$p = (S\Delta T)^2 R_{load} / (R_{load} + R_{int})^2, \quad (2.5)$$

де R_{int} є внутрішнім опором термоелектричного елемента.

Таким чином, в даній роботі R_{int} описується як:

$$R_{int} = V_{oc}^2 / 4P_{max}. \quad (2.6)$$

Відповідно, максимальна вихідна потужність на одиницю площі, тобто питома вихідна потужність P_{max}^* (нВт/м²) планарного тонкоплівкового термоелектричного елемента p -типу провідності, була визначена як $P_{max}^* = P_{max} / (0.5 \times 3) \cdot 10^{-4}$.

2 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

2.1 Структура, морфологія поверхні, елементний склад і оптичні властивості плівок CuI, осаджених методом SILAR на твердих і гнучких підкладках

На рисунку 2.1 показано SEM - зображення плівки CuI, нанесеної на підкладку FTO методом SILAR, порівняно з SEM - зображенням підкладки FTO без покриття. Очевидно, що така мережева волокниста структура CuI з великою питомою поверхнею повинна забезпечувати високу адсорбцію компонентів навколишнього повітря, насамперед атмосферних газів і водяної пари. Навпаки, поверхня FTO є щільною і гладкою, тому на ній набагато менше центрів адсорбції.

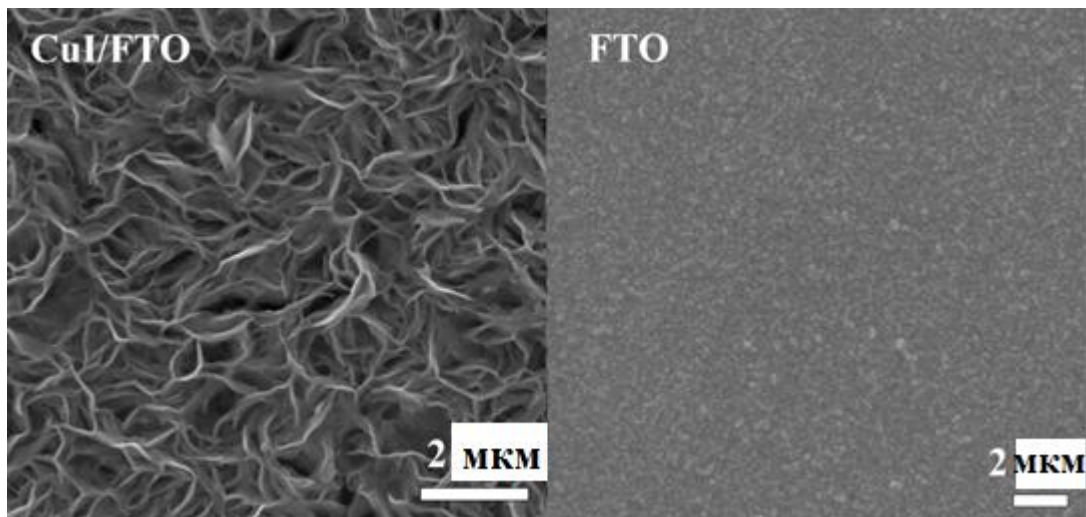


Рисунок 2.1 - Вид зверху SEM зображення плівки CuI товщиною 1,2 мкм, нанесеної на підкладку FTO за допомогою методу SILAR протягом 60 циклів з використанням аніонного прекурсора 0,1 М NaI (зліва) і підкладки FTO без покриття (праворуч)

Як показали експерименти, товщина плівки CuI, отримана за 40 циклів SILAR, збільшувалася (від 0,1 мкм до 0,82 мкм) з підвищенням концентрації аніонного прекурсора в діапазоні 0,05 - 0,1 М NaI. На рисунку 2.2 представлена морфологія плівок CuI, отриманих на PET підкладках за технологією SILAR, в залежності від концентрації аніонного прекурсора.

Видно, що всі плівки є однорідними, але шорсткими, особливо CuI плівка, отримана з використанням розведеного розчину 0,05 М NaI, що добре продемонстровано на вставці на рисунку 2.2 (а).

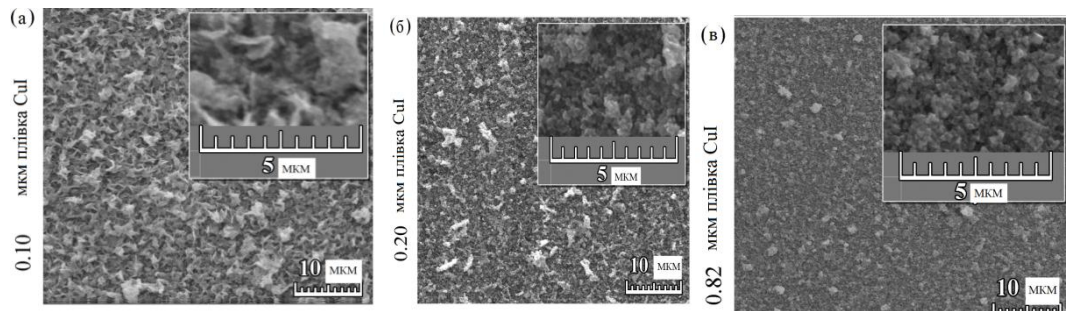


Рисунок 2.2 - Зображення SEM виду зверху плівок CuI, нанесених на підкладки PET методом SILAR з використанням аніонних прекурсорів з різними концентраціями NaI: 0,05 М (а); 0,075М (б); 0,1 М (в).

Порівнюючи морфологію поверхні плівок CuI нанесених на підкладки FTO та PET методом SILAR ми бачимо, що зі збільшенням концентрації аніонного прекурсора NaI поверхня плівок стає одноріднішою та щільнішою.

Згідно з даними рентгенофлуоресцентного аналізу (XRF) на рисунку 2.3 і в таблиці 2.1, плівка йодиду міді збагачена йодом. Ймовірно, такий хімічний склад відповідає наявності великої кількості мідних вакансій у плівці CuI, які є точковими акцепторними центрами, що викликають високу електропровідність цього матеріалу. Олово в обох спектрах XRF є компонентом підкладки FTO. Відповідно до [18], появу O і C можна віднести до H₂O, O₂ і CO₂, адсорбованих на повітрі на поверхні кристалів CuI. Таким чином, надлишковий вміст кисню в спектрі XRF CuI/FTO на рисунку 2.3 і таблиці 2.1 можна пояснити адсорбцією води і кисню на великій питомій поверхні CuI. Крім того, наявність вуглецю може бути свідченням забруднення органічними речовинами.

На рисунку 2.4 представлені рентгенівські дифрактограми трьох зразків CuI/FTO з плівками CuI товщиною 0,1-0,8 мкм, осадженими на підкладках FTO методом SILAR, з використанням різних концентрацій аніонного прекурсора (0,05, 0,075 і 0,1 М NaI). Всі дифрактограми показують очевидну

присутність двох кристалічних фаз, одна з яких відноситься до підкладки FTO, а інша ідентифікована як плівка CuI на її поверхні. Додаткові піки дифракції на рисунку 2.4, що відповідають міжплощинній відстані кристала $d \approx 3,63 \text{ \AA}$, ймовірно, стосуються невідомої домішкової кристалічної фази. Як видно на рисунку 2.4, кожне зображення рентгенівських дифрактограм (XRD) містить кілька дифракційних піків, які належать кубічній структурі йодиду міді (γ -CuI, JCPDS # 06-0246).

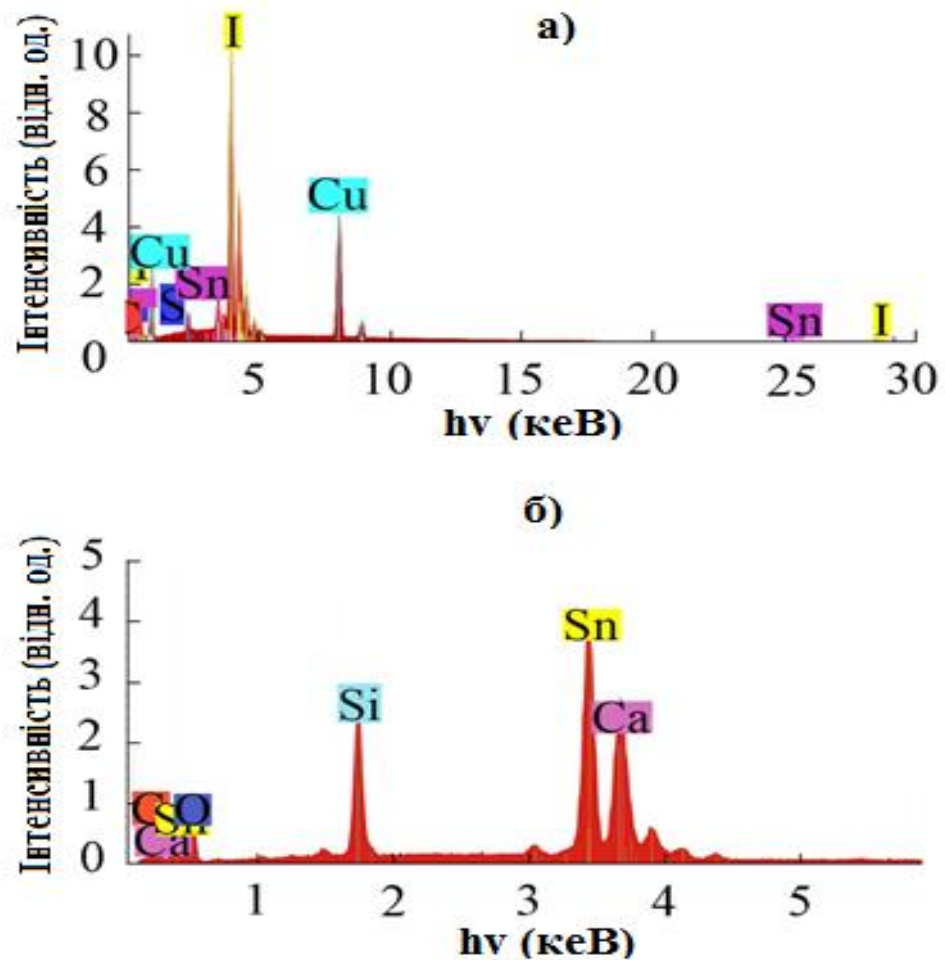


Рис. 2.3 - Хімічний склад зразка CuI/FTO з плівкою CuI товщиною 1,2 мкм, нанесеною на підкладку FTO методом SILAR з використанням аніонного прекурсора 0,1 М NaI (а) порівняно з непокритою підкладкою FTO (б), за даними їх рентгенівського флуоресцентного мікроаналізу.

Таким чином, всі плівки CuI є полікристалічними. Інтенсивність дифракційних піків CuI збільшується з товщиною плівок, яка, у свою чергу,

зростає зі збільшенням концентрації аніонного прекурсора NaI. Розрахунки показали, що всі плівки CuI складаються з дуже дрібних зерен, оскільки середній розмір кристалітів D складає 7–18 нм. При цьому розмір зерна не залежить від товщини CuI і режиму методу SILAR. Плівки CuI мають невелику переважну орієнтацію в площині (220) ($P_{(hkl)} = 1,6$ для плівки CuI з товщиною 0,8 мкм на рисунку 2.4) і великі мікронапруження $\varepsilon = (1,0-1,5) \cdot 10^{-2}$ (відн. од). Досить велика щільність дислокацій, оцінена як $1/D^2$, становить $3 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 10^{16}$ ліній/м².

Таблиця 2.1 - Дані XRF про хімічний склад зразка CuI/FTO з плівкою CuI товщиною 1,2 мкм, яка була нанесена на підкладку FTO методом SILAR із використанням аніонного прекурсора 0,1 М NaI

Елемент	Зразок	
	CuI/FTO (ат. %)	FTO (ат. %)
C	12	34
O	6	47
S	4	-
Cu	37	-
Sn	3	9
I	38	-
Ca	-	3
Si	-	7

На рисунку 2.5 представлені експериментальні рентгенівські дифрактограми для чотирьох зразків плівок йодиду міді, нанесених на підкладки PET (а, б, в, г), а також рентгенівська дифрактограма підкладки PET (*r*). Як видно на рисунку 2.5, зображення XRD містять дифракційні піки, які належать до кубічної структури йодиду міді (γ -CuI, JCPDS # 06-0246) або підкладки PET. Отже, всі плівки CuI є однофазними і полікристалічними.

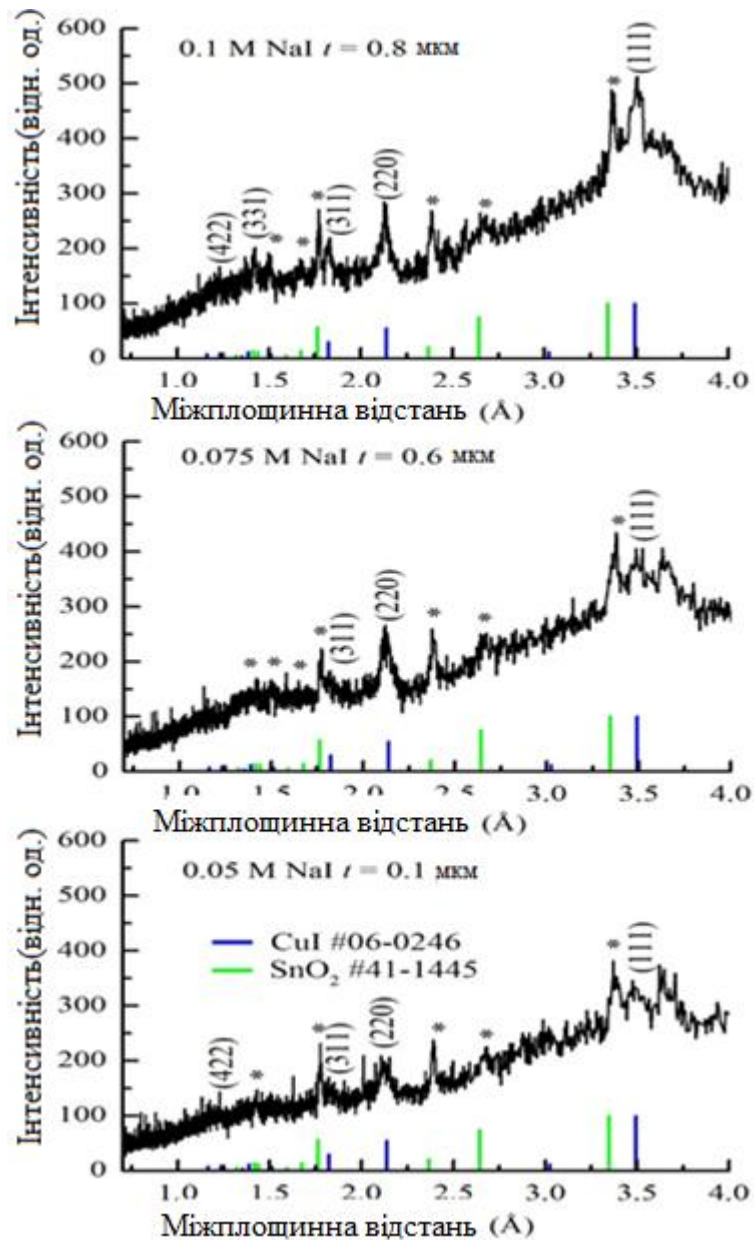


Рисунок 2.4 - XRD зразків CuI/FTO з плівками CuI товщиною 0,1-0,8 мкм, які були нанесені на підкладки FTO методом SILAR з використанням різних концентрацій аніонного прекурсора NaI

Розрахунки середнього розміру кристалітів D дали значення 18–55 нм, плівки CuI не мають явної текстури. Аналіз структурних параметрів плівок йодиду міді дозволив виявити невеликі розтягуючі мікронапруження $\varepsilon = (2-5) \cdot 10^{-3}$ (відн. од). Найбільш товста плівка CuI з $t = 0.82$ мкм, яка була осаджена методом SILAR із використанням аніонного прекурсора 0,1 М NaI, має досконалішу кристалічну структуру. Загалом, кристалічна структура плівок CuI, що виробляються в різних режимах методу SILAR на гнучких підкладках PET, характеризується дещо більшим середнім розміром кристалітів йодиду міді, ніж напівпровідникові шари p -типу CuI, виготовлені для гнучкої прозорі електроніки в [18] на PET.

Рентгенофлуоресцентний аналіз (рис. 2.5 (д, е, є)) виявив, що всі отримані в цій роботі плівки CuI збагачені міддю незалежно від режиму методу SILAR, подібні до плівки CuI, нанесеної за допомогою SILAR на підкладки FTO. Деякі інші елементи спостерігаються в XRF-спектрах. Серед них С і О належать до PET та/або можуть бути віднесені до H_2O , O_2 та CO_2 , адсорбованим на поверхні кристалітів CuI на повітрі. Малі піки Al, що спостерігаються в спектрах XRF, ймовірно, генеруються алюмінієвою оснасткою вакуумної камери, в якій проводився рентгенофлуоресцентний аналіз. Всі плівки CuI, отримані за допомогою методу SILAR, містять сірку з хімічно нестабільного з'єднання тиосульфату натрію $Na_2S_2O_3$ в катіонному розчині-прекурсорі. Сірка як елемент шостої групи здатна утворювати акцепторні рівні в йодиді міді і таким чином може збільшувати електропровідність плівок CuI без утворення фаз сульфідів міді, що розрізняються за допомогою рентгендіфракційного аналізу. Як видно із вставок в рисунок 2.5 (д, е, є)), відсоток сірки в плівках CuI зменшується зі збільшенням концентрації аніонного прекурсора NaI.

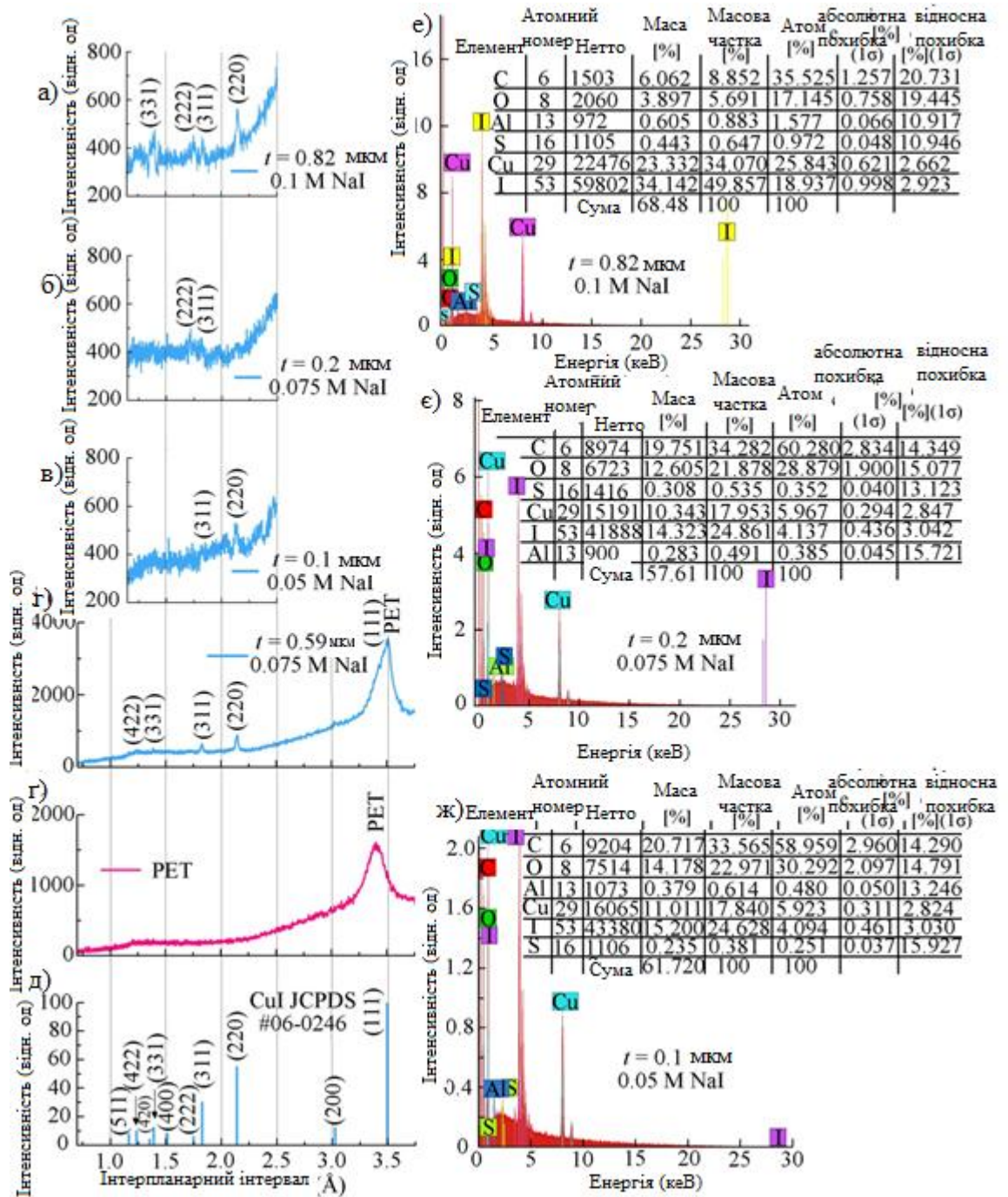


Рисунок 2.5 - XRD і відповідні спектри рентгенівської флуоресценції плівок CuI, нанесених на підкладки PET методом SILAR з використанням аніонних прекурсорів з різними концентраціями NaI: 0,1 М (а, д); 0,075М (б, г, е); 0,05М (в, ж) і рентгенівська дифрактограма підкладки PET (г).

Отже, плівки CuI на FTO та мають кубічну структуру γ -CuI і є полікристалічними. Середній розмір кристалітів в плівках CuI на підкладках FTO (7–18 нм) менший, ніж у плівок на підкладках PET (18–55 нм). Плівки

CuI на FTO мають вищі мікронапруження $\varepsilon = (1,0-1,5) \cdot 10^{-2}$ (відн. од), ніж плівки CuI на PET, у яких мікронапруження $\varepsilon = (2-5) \cdot 10^{-3}$ (відн. од).

На рисунку 3.6 показані оптичні властивості плівок CuI (t в діапазоні 0,6-1,2 мкм), нанесених методом SILAR на підкладки FTO. Очевидно, що ці плівки CuI є напівпрозорими внаслідок сильного дифузного відбиття і розсіювання світла, їх максимальна прозорість не перевищує 8,5%. Ширина забороненої зони E_g для прямих оптичних переходів, наведена у таблиці 2.2 $E_g \approx 2,9 - 3,0$ еВ, була розрахована через залежність $(\alpha \cdot hv)^2$ від hv на рисунку 3.6. Середня енергія Урбаха плівок CuI, осаджених методом SILAR $E_o \approx 0,2-0,7$ еВ, досить велика, ймовірно, через їх нанокристалічність і через наявність великої кількості дефектів.

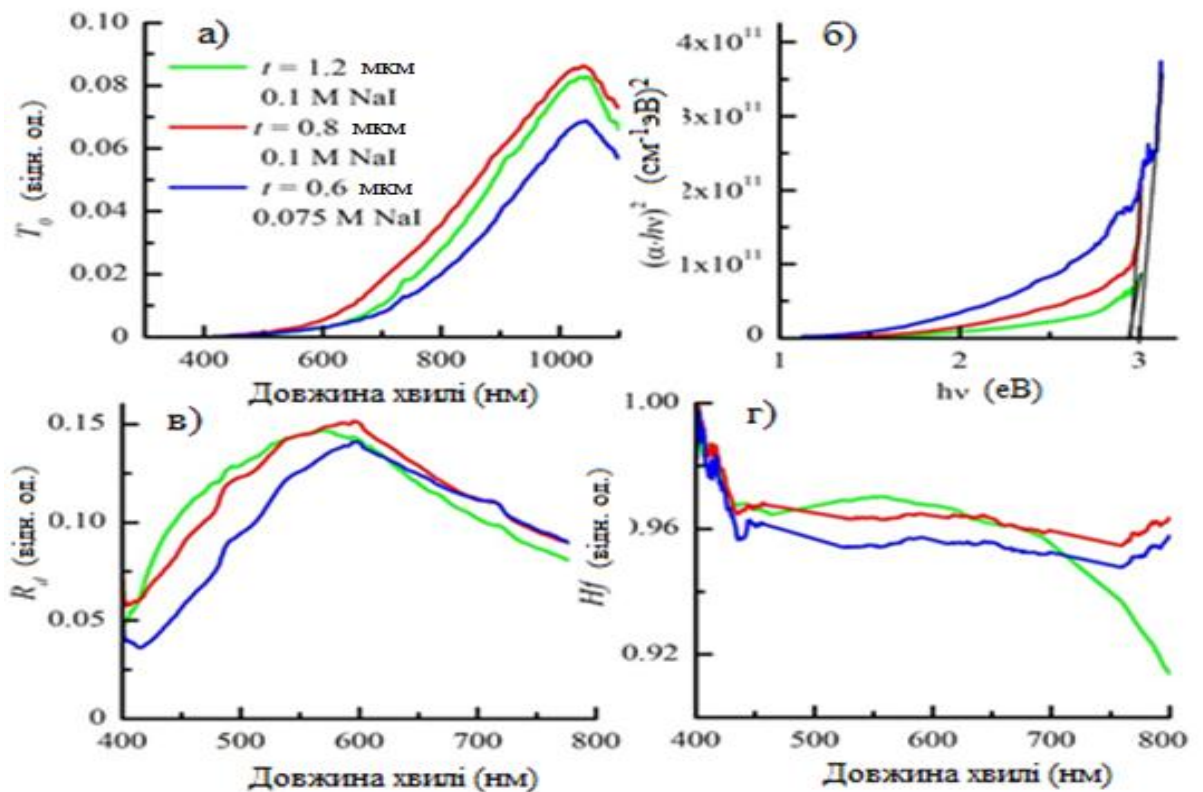


Рисунок 2.6 - Оптичні властивості плівок CuI, які були нанесені на підкладки FTO методом SILAR з використанням різних концентрацій аніонного прекурсору NaI: (а) - спектри пропускання; (б) - графіки для визначення E_g ; (в) - спектри дифузного відбиття; (г) - спектри фактору світлорозсіювання H_f .

Спектри оптичного відбиття $R_d(\lambda)$ на рисунку 3.6 підтверджують значне дифузне відбиття у всьому видимому діапазоні, а надзвичайно великі значення фактору світлорозсіювання Hf відповідають високому розсіюванню світла, що добре узгоджується з морфологією поверхні плівки CuI на підкладці FTO.

Таблиця 2.2 - Значення оптичної ширини забороненої зони E_g і енергії Урбаха E_o для плівок CuI товщиною t в зразках CuI/FTO, які показано на рисунку 3.4

Зразок		E_g (eV)	E_o (eV)
t (мкм)	NaI		
0.6	0.075	3.0	0.2
0.8	0.1	2.9	0.2
1.2	0.1	2.9	0.7

На рисунку 2.7 показано зображення інфрачервоною камерою з добре помітними температурними градієнтами $\Delta T \approx 7$ К між поверхнями плівок CuI і не покритої підкладки FTO у зразках CuI/FTO, які спонтанно створювалися при нагріванні всього приладу до ~ 30 ° С. Крім того, на рисунку 2.9 показано також фото зразка CuI/FTO, що лежить на поверхні елемента Пельтьє. Видно, що ΔT не залежить суттєво від товщини плівки CuI і від режиму її осадження методом SILAR.

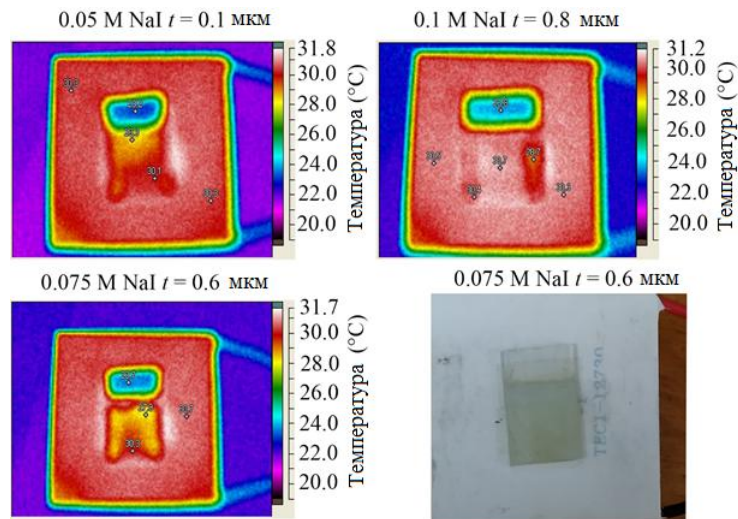


Рисунок 2.7 –Зроблені інфрачервоною камерою під час нагрівання елементом Пельтьє зображення зразків CuI/FTO з різною товщиною плівок CuI, які були нанесені на підкладки FTO за 40 циклів SILAR з використанням різних концентрацій аніонного прекурсора NaI, а також фото зразка CuI/FTO з плівкою CuI товщиною 0,6 мкм, отриманої методом SILAR з використанням 0,075 М аніонного прекурсора, що лежить на гарячій поверхні елемента Пельтьє.

Для пояснення причин спонтанних температурних градієнтів $\Delta T \approx 7$ К між поверхнями плівок CuI і не покритою плівкою підкладкою FTO у зразках CuI/FTO при нагріванні всіх зразків до ~ 30 °С. ми використали спектри інфрачервоного пропускання трьох зразків CuI/FTO порівняно з підкладкою FTO без покриття, як показано на рисунку 2.8 (а). На рисунку 2.8 (а) видно, що плівки CuI помітно зменшують пропускання в короткохвильовому інфрачервоному діапазоні, що принаймні частково обумовлено поглинанням ними тепла. Відповідні три спектри FTIR матеріалу йодиду міді цих зразків в таблетках із KBr (рис. 2.8, б), дозволяють з'ясувати причину поглинання інфрачервоного випромінювання плівками йодиду міді з великими питомими поверхнями. Так, згідно з літературними даними, два характерні піки нанокристалічного γ -CuI в спектрах FTIR, які відповідають коливанням-розтягуванням зв'язків Cu-I, знаходяться при хвильових числах $610,6$ cm^{-1} [20] або при $638,92$ cm^{-1} [21], і 474 cm^{-1} , згідно [19]. Наші результати аналізу

методом інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є також продемонстрували наявність подібних піків у всіх спектрах йодиду міді FTIR на рисунку 2.8 (б). Смуги поглинання з максимумами при 3427 і 1632 cm^{-1} відповідають коливанням розтягування і деформації молекул води [19]. Два піки при частоті розтягування ~ 2900 cm^{-1} , згідно з [20], дають свій внесок у зв'язок С-Н, наприклад, через неминуче органічне забруднення поверхні CuI.

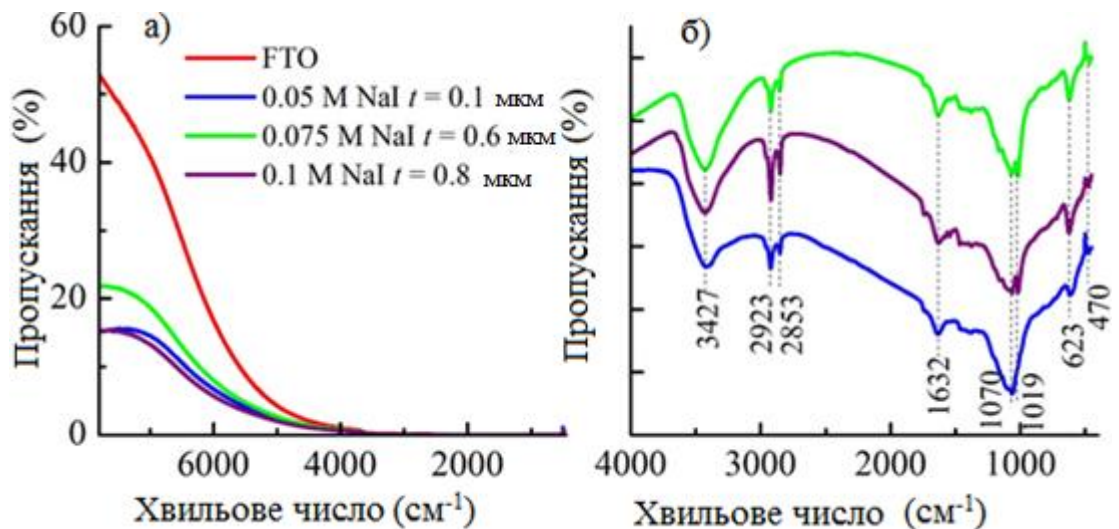


Рисунок 2.8 - (а) - Спектри інфрачервоного пропускання для підкладки FTO і для трьох зразків CuI/FTO з різною товщиною CuI, які були нанесені на підкладки FTO за 40 циклів SILAR з використанням різних концентрацій аніонного прекурсора NaI; (б) - спектри FTIR таблетованої суміші, отриманої шляхом зчищення йодиду міді з підкладки FTO і додавання KBr.

На рисунку 2.9 показані оптичні властивості плівок CuI, осаджених методом SILAR на підкладках PET. Всі плівки CuI є напівпрозорими у видимому діапазоні, їх максимальна прозорість зменшується зі збільшенням товщини плівок з 57 до 6%. Проте найтонша плівка CuI, одержана з використанням найбільш розведеного аніонного прекурсора, не просвічується, що, ймовірно, пояснюється його грубою морфологією. Ширина забороненої зони E_g для прямих оптичних переходів у осаджених плівок CuI методом SILAR визначається через залежність $(\alpha \cdot hv)^2$ від hv на

рисунку 3.9 як $E_g \approx 2.84\text{--}3.1$ еВ. Вона близька до величини $2.95\text{--}3.1$ еВ для об'ємного CuI [18]. Середня енергія Урбаха плівок CuI, осаджених методом SILAR $E_o \approx 0,13 \pm 0,55$ еВ, досить велика, ймовірно, через їх нанокристалічність. Спектри оптичного відбиття на рисунку 3.9 підтверджують значне відбиття у всьому діапазоні пропускання. Як правило, коефіцієнт відбиття CuI посилюється зі збільшенням концентрації аніонного прекурсора [22]. Відповідно до спектрів фактора Hf на рисунку 2.9 відбиття переважно дифузне з високим світлорозсіюванням.

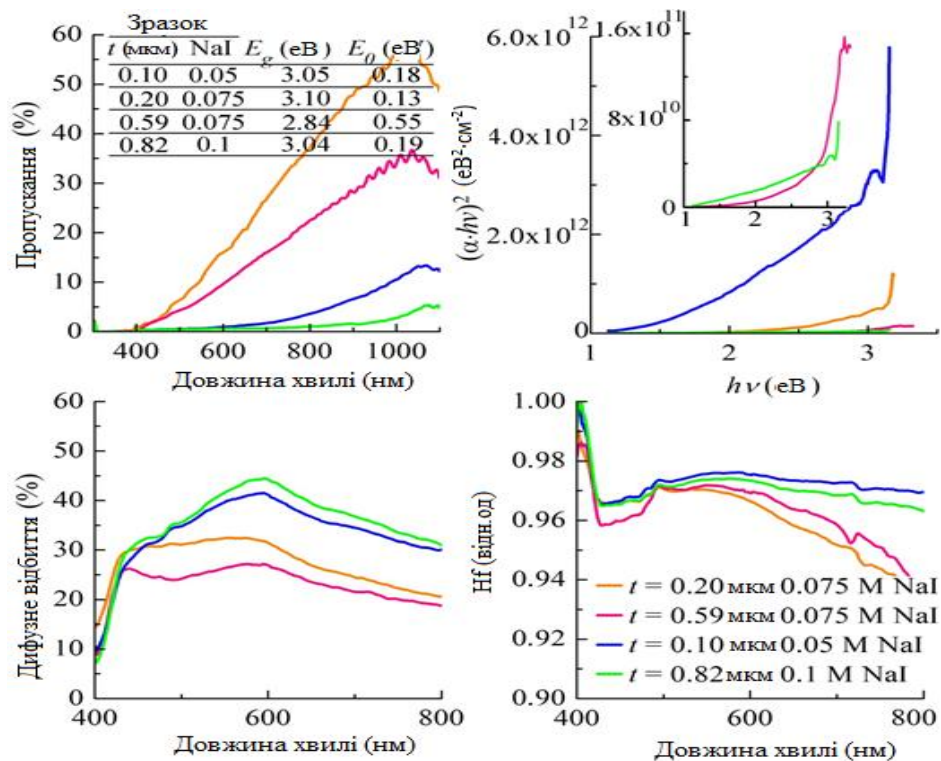


Рисунок 2.9 - Оптичні властивості плівок CuI з різною товщиною t , нанесених на підкладки PET за допомогою методу SILAR з використанням різних концентрацій аніонного прекурсора NaI

Порівнюючи оптичні властивості плівок CuI, нанесених методом SILAR на підкладки FTO і PET, зазначимо наступне. Ширина забороненої зони E_g для прямих оптичних переходів, для плівки CuI на підкладках FTO та PET є типовою для матеріала CuI (для масивного CuI $E_g \approx 3,0$ еВ), але середня енергія Урбаха плівок CuI, $E_o \approx 0,2\text{--}0,7$ еВ на підкладках FTO і $E_o \approx$

$0,13 \pm 0,55$ eV на підкладках PET, досить велика, ймовірно, через наявність в плівках великої кількості дефектів.

2.2 Термоелектричні властивості тонких плівок CuI на твердих і гнучких підкладках, які були отримані шляхом аналізу вихідних параметрів експериментальних зразків термоелектричних генераторів

На рисунку 2.10 показані вихідна напруга V_{out} і вихідна потужність P_{out} відносно вихідного струму I_{out} для зразка ТЕГ вертикального типу на основі CuI/FTO при нагріванні усього зразка до 50 °C з утворенням температурного градієнта $\Delta T \approx 7$. Перед вимірюванням вихідних характеристик зразок ТЕГ нагрівали протягом півгодини. Напруга розімкненого кола становила $V_{oc} = 0.09$ мВ, максимальна вихідна потужність $P_{max} = 0.4$ нВт.

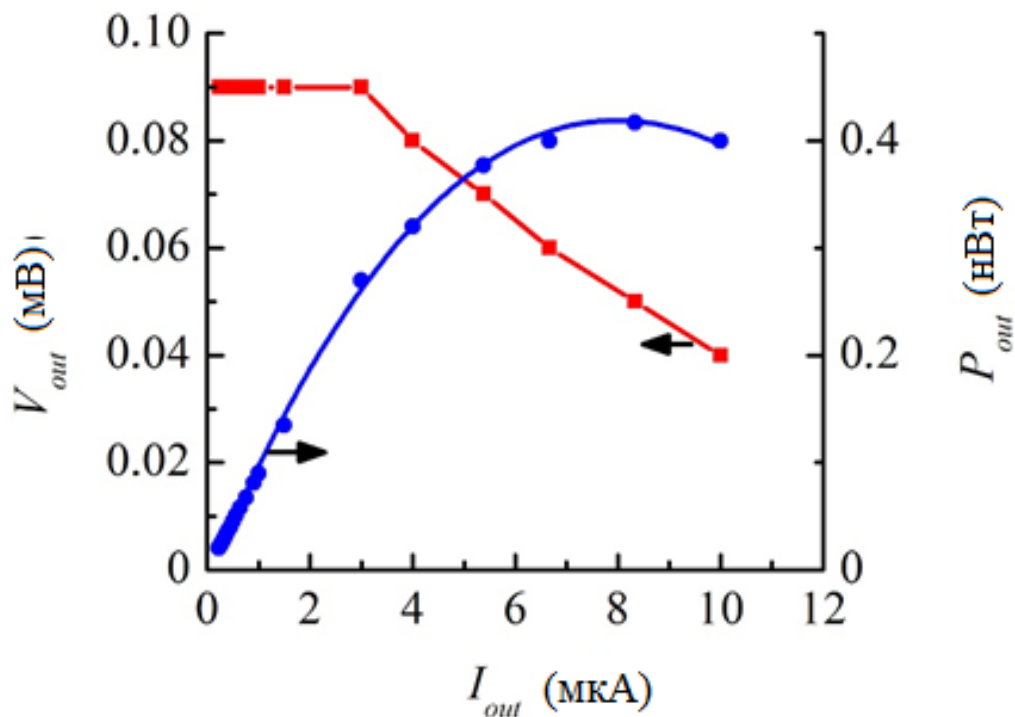


Рисунок 2.10 - Вихідна напруга V_{out} і вихідна потужність P_{out} відносно вихідного струму I_{out} для зразка ТЕГ вертикального типу з плівкою CuI товщиною $0,6$ мкм на підкладці FTO, нанесеною методом SILAR з використанням аніонного прекурсора $0,075$ М NaI, при нагріванні усього ТЕГ до 50 °C з утворенням градієнта $\Delta T \approx 7$

На рисунку 2.11 показані властивості генерування чотирьох різних тонкоплівкових термоелектричних елементів CuI на гнучких підкладках PET з площею $(0,5 \times 3) \text{ см}^2$ кожна, тобто чотирьох ТЕГ планарного типу, при градієнті температур ΔT між гарячими і холодними краями (відстань дорівнює 2,3 см) в діапазоні 5–35 К. На рисунку 2.11 видно, що напруги розімкненого кола V_{oc} і максимальні вихідні потужності P_{max} знаходяться в діапазонах 0,5–4,5 мВ і 0,03–2,56 нВт, залежно від товщини і режиму виготовлення плівки CuI. Спостерігається збільшення вихідних параметрів при збільшенні температурного градієнта ΔT в зразках CuI/PET. Серед тонкоплівкових термоелектричних елементів планарного типу найкращі термоелектричні параметри V_{oc} , P_{max} і P_{max}^* спостерігалися для найбільш товстої плівки CuI ($t = 820 \text{ нм}$), яка була виготовлена методом SILAR з використанням аніонного прекурсора 0,1 М NaI. Отримані результати подано в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 - Коефіцієнти термоелектричної потужності P плівок CuI на підкладках PET, які було виготовлено в різних режимах методу SILAR, і вихідні параметри відповідних гнучких тонкоплівкових термоелектричних зразків на підкладках PET при $\Delta T = 35 \text{ К}$

Зразок CuI/PET	$P = S^2/\rho$, мкВт/(м·К ²)	V_{oc} , мВ	R_{int} , кОм	P_{max} , нВт	P_{max}^* , мкВт/м ²
0.05 М NaI, $t = 0.10 \text{ мкм}$	66.1	4.5	2.74	1.85	12.3
0.075 М NaI, $t = 0.20 \text{ мкм}$	40.1	3.5	6.66	0.46	3.1
0.075 М NaI, $t = 0.59 \text{ мкм}$	32.2	4.2	2.64	1.67	11.1
0.1 М NaI, $t = 0.82 \text{ мкм}$	30.4	3.7	1.34	2.56	17.1

Вихідні параметри вертикального ТЕГ на FTO при $\Delta T \approx 7$ К мають напругу розімкненого кола $V_{oc} = 0.09$ мВ і максимальну вихідну потужність $P_{max} = 0.4$ нВт, вихідні параметри планарного ТЕГ на PET при $\Delta T = 5$ К мають напругу $V_{oc} = 0.9$ мВ і максимальну вихідну потужність $P_{max} = 0.1$ нВт, та при $\Delta T = 11$ К мають напругу $V_{oc} = 1.1$ мВ і максимальну вихідну потужність $P_{max} = 0.2$ нВт. Отже, кращі термоелектричні властивості демонструють плівки CuI на підкладках FTO в складі вертикального ТЕГ: максимальну вихідну потужність $P_{max} = 0.4$ нВт при напрузі розімкненого кола $V_{oc} = 0.09$ мВ для $\Delta T \approx 7$ К.

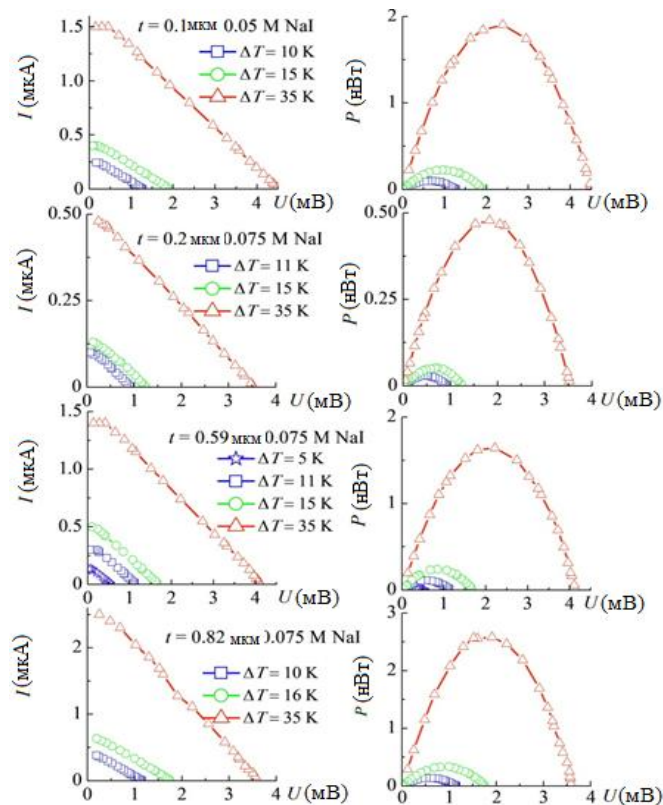


Рисунок 2.11 - Вихідний струм I_{out} (зліва) та вихідна потужність P_{out} (праворуч) для кількох температурних градієнтів ΔT у порівнянні з вихідними напругами U , отриманими для тонкопліткових термоелектричних елементів p -CuI (зразків планарних ТЕГ), виготовлених із використанням плівок CuI з різною товщиною t , нанесених на підкладки PET площею $(0,5 \times 3)$ см² кожен методом SILAR з використанням різних концентрацій аніонного прекурору NaI.

ВИСНОВКИ

1. Методом SILAR на твердих і гнучких підкладках виготовлено плівки йодиду міді.

2. Дослідження методом скануючої електронної мікроскопії морфології поверхні плівок CuI нанесених на підкладки FTO та PET методом SILAR показало що вона є наноструктурованою, але зі збільшенням концентрації аніонного прекурсора NaI стає більш однорідною та щільнішою.

3. Плівки CuI на FTO та PET мають кубічну структуру, є полікристалічними. Середній розмір кристалітів в плівках CuI на підкладках FTO (7–18 нм) менший, ніж у плівок на підкладках PET (18–55 нм). Плівки CuI на FTO мають вищі мікронапруження $\varepsilon = (1,0-1,5) \cdot 10^{-2}$ (відн. од), ніж плівки CuI на PET, у яких мікронапруження $\varepsilon = (2-5) \cdot 10^{-3}$ (відн. од).

4. Ширина забороненої зони E_g для прямих оптичних переходів в плівках CuI на підкладках FTO та PET є типовою для цього матеріалу, $E_g \approx 3,0$ еВ, але середня енергія Урбаха плівок CuI, $E_o \approx 0,2-0,7$ на підкладках FTO $E_o \approx 0,13 \pm 0,55$ еВ на підкладках PET, досить велика, ймовірно, через наявність великої кількості дефектів.

5. Знімки інфрачервоною камерою зразків CuI/FTO виявили виникнення спонтанних температурних градієнтів $\Delta T \approx 7$ К між поверхнями плівок CuI і не покритою плівкою підкладкою FTO у зразках CuI/FTO при нагріванні всіх зразків до ~ 30 °С. Досліди показали, що ΔT не залежить суттєво від товщини плівки CuI і від режиму її осадження методом SILAR.

6. Вихідні параметри вертикального ТЕГ на FTO: при $\Delta T \approx 7$ К напруга розімкненого кола $V_{oc} = 0.09$ мВ, максимальна вихідна потужність $P_{max} = 0.4$ нВт; вихідні параметри планарного ТЕГ на PET: при $\Delta T = 5$ К $V_{oc} = 0.9$ мВ, $P_{max} = 0.1$ нВт; при $\Delta T = 11$ К $V_{oc} = 1.1$ мВ, $P_{max} = 0.2$ нВт.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Rowe D. M. CRC Handbook of Thermoelectrics: Macro to Nano: Boca Raton, 2006. 912 P.
2. Bell L. E. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems // Science. – 2008. - Vol. 321 - No. 5895. – P. 1457-1461.
3. Rogers J. A. Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes / J. A. Rogers, M. G. Lagally, R. G. Nuzzo // Nature. – 2011. – Vol. 477 - No. 7362. – P. 45-53.
4. Zhu W. Hierarchical Bi–Te based flexible thin-film solar thermoelectric generator with light sensing feature/ W. Zhu, Y. Deng, M. Gao, Y. Wang // Energy Conversion and Management. 2015. – Vol.106 – P. 1192–1200.
5. Mizoshiri M. Thermal–photovoltaic hybrid solar generator using thin-film thermoelectric modules/ M. Mizoshiri, M. Mikami, K. Ozaki // Japanese Journal of Applied Physics. 2012. – Vol. 51. - No. 6s. – P. 06FL07-1- 06FL07-5.
6. Fan P. Low-cost flexible thin film thermoelectric generator on zinc based thermoelectric materials / P Fan, Z.-H. Zheng, Y-Z Li, Q-Y Lin, J-T Luo, G-X Liang, X-L Cai, D-P Zhang, F Ye // Applied Physics Letters. 2015. – Vol. 106. - No. 7 . – P. 073901-1 - 073901-4.
7. Lu Z. Fabrication of flexible thermoelectric thin film devices by inkjet printing/ Z. Lu, M. Layani, X. Zhao, L.P. Tan, T. Sun, S. Fan, Q. Yan, S. Magdassi, H.H. Hng // Small. 2014. – Vol. 10. - No. 17. – P. 3551–3554.
- 8 LeBlanc S. Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics / S. LeBlanc S.K. Yee, M.L. Scullin, C. Dames, K.E. Goodson // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – Vol. 32 – P. 313-327.
9. Snyder, G.J. Complex thermoelectric materials / G.J. Snyder, E.S. Toberer // Nat. Mater. – 2008. - Vol. 7 - No. 2. – P. 105-114.
10. Wu Y. Nanostructured thermoelectric: Opportunities and challenges / Y. Wu, S.W. Finefrock, H. Yang // Nano Energy. – 2012. - Vol. 1 – P. 651-653.

11. Chen X. Ambient facile synthesis of gram-scale copper selenide nanostructures from commercial copper and selenium powder / X. Chen, Z. Li, S. Dou // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. - Vol. 7 - No. 24. – P. 13295-13302.
12. Yang C. Transparent flexible thermoelectric material based on non-toxic earth-abundant p-type copper iodide thin film / C. Yang, D. Souchay, M. Kneiss, M. Bogner, H. Wei, M. Lorenz, O. Oeckler, G. Benstetter, Y. Fu, M. Grundmann // *Nat. Commun.* – 2017. - Vol. 8 – P. 16076.
13. Yang C. Room-temperature synthesized copper iodide thin film as degenerate p-type transparent conductor with a boosted figure of merit / C. Yang, M. Knei, M. Lorenz, M. Grundmann // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2016. - Vol. 113 - No. 46. – P. 12929 – 12933.
14. Klochko N.P. Semitransparent *p*-CuI and *n*-ZnO thin films prepared by low temperature solution growth for thermoelectric conversion of near-infrared solar light / N.P. Klochko, K.S. Klepikova, V.R. Kopach, I.I. Tyukhov, D.O. Zhadan, G.S. Khrypunov, S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.M. Lyubov, M.V. Kirichenko, A.L. Khrypunova // *Sol. Energy.* 2018. – V. 171. – P. 704 – 715.
15. Amalina M.N., Rusop M. Growth of sprayed nanostructured copper (I) iodide (CuI) thin films at different precursor solution concentration. 2011 IEEE Student Conference on Research and Development. Cyberjaya, Malaysia, 2011. P. 339-342.
16. Dongol M. Thermal annealing effect on the structural and the optical properties of Nano CdTe films / M. Dongol, A. El-Denglawey, M.S. Abd El Sadek, I.S. Yahia // *Optik.* 2015. – V. 126. – P. 1352–1357.
17. Wu Y. Triboelectric–thermoelectric hybrid nanogenerator for harvesting energy from ambient environments / Y. Wu, S. Kuang, H. Li, H. Wang, R. Yang, Y. Zhai, G. Zhu, Z.L. Wang // *Adv. Mater. Technol.* 2018 – P. 1800166-1–1800166-7.
18. Lin G. Luminescence properties and mechanisms of CuI thin films fabricated by vapor iodization of copper films / G. Lin, F. Zhao, Y. Zhao, D.

Zhang, L. Yang, X. Xue, X. Wang, C. Qu, Q. Li, L. Zhang // *Materials*. 2016. – V. 9. – P. 990-1–990-8.

19. Kopach V.R. Solar active Ag/ZnO nanostructured arrays obtained by a combination of electrochemical and chemical methods / V.R. Kopach, K.S. Klepikova, N.P. Klochko, I.I. Tyukhov, G.S. Khrypunov, V.E. Korsun, V.M. Lyubov, A.V. Kopach, R.V. Zaitsev, M.V. Kirichenko // *Sol. Energy*. 2016. – V. 136. – P. 23–31.

20. Prakash T. Influence of temperature on physical properties of copper (I) iodide // *Adv. Mat. Lett.* – 2011. - Vol. 2 - No. 2. – P. 131-135.

21. Humud H.R. Characterization of copper iodine thin films fabricate by spin coating from nanoparticles produced by exploding Cu wire in Iodine solution / H.R. Humud, S. Hussein // *International Journal of ChemTech Research*. – 2017. – Vol. 10 - No. 9. – P. 1109-1116.

22. Kneiß M. Suppression of grain boundary scattering in multifunctional p-type transparent γ -CuI thin films due to interface tunneling currents / M. Kneiß, C. Yang, J. Barzola-Quiquia, G. Benndorf, H. von Wenckstern, P. Esquinazi, M. Lorenz, M. Grundmann // *Advanced Materials Interfaces*. – 2011. - Vol. 5 - No. 6. – P. 1701411-1–1701411-12.