

REZUMAT

Proiectul 20.80009.5007.02 „Materiale nanostructurate avansate pentru aplicații termoelectrice și senzori” a fost continuată cercetarea proprietăților structurale, termice și electrofizice ale peliculelor subțiri (1) In-Sn-O:Ga, (2) SnO₂ dopate cu Cu, Fe, Ni și Co, (3) SnS, SnS₂, cât și ale peliculelor subțiri Bi₂Te₃ și Bi₂Se₃.

Universitatea de Stat din Moldova.

Conducător proiect : dr. Nica Denis

Am stabilit, că la concentrații mai mici de 20% at. a Ga dopant, peliculele In-Sn-O:Ga, obținute atât prin metoda spray-pirolizei, cât și prin metoda pulverizării megnetronice, posedă stare cristalină. Creșterea ulterioară a concentrației de Ga duce la amorfizarea treptată a peliculelor, care este însoțită de hibridizarea modelor de oscilație ale atomilor de metal: In/Sn, In/Ga și Sn/Ga și de o cădere puternică a conductibilității termice. Micșorarea conductibilității termice se explică prin modificarea caracterului transportului de căldură de la cel fononic la cel de difuzie, cât și prin micșorarea vitezei de grup medii a modelor de oscilație. În rezultat, conductibilitatea termică a peliculelor In-Sn-O cu 30 % at. de Ga este de 4 ori mai mică decât a peliculelor cu 5% at. de Ga dopant la temperatura $T = 300 \text{ K}$.

Modelarea stărilor electronice în In-Sn-O:Ga, efectuată în cadrul teoriei funcționalului densității, a arătat, că formarea defectelor punctiforme de tip internod cu atomi de Ga demonstrează un comportament donor și duce la apariția a două noi subbenzi electronice CB1 și CB2 în comparație cu oxidul pur. Subbanda CB0 este dominată de orbitalele O-2p și Sn-5s, în timp ce orbitalele O-2p, In-5p, In-5s și Ga-4s contribuie la formarea subbenzii CB1. La temperaturi joase CB2 rămâne total neocupată, iar între CB1 și CB2 există o bandă interzisă îngustă de 0,6 eV.

În baza peliculelor de SnS cu grosimi nanometrice de $\sim 10 \text{ nm}$ au fost confecționate structuri de dispozitive cu microunde și studiate proprietățile de detectare a microundelor, obținând la frecvența de 1 GHz o responsivitate de 30 mV/mW pentru 0 V tensiune aplicată la un nivel de putere la intrare de 16 μW .

A fost proiectat un răcitor termoelectric miniaturizat (sub formă de termocuplu) pe baza straturilor de izolatori topologici Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ și Bi_{1-x}Sb_x, care face posibilă obținerea efectului de răcire cu 2 °C pe o suprafață de 0,01 cm². Prin metoda de segmentare a fost creat un dispozitiv format din 5 termocupluri, permițând obținerea unei diferențe de temperatură $\Delta T = 6 \text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura $T = 300 \text{ K}$ la aceleași suprafețe transversale. Folia Bi - 16 % at. Sb de tip n în calitate de ramură de tip n a permis majorarea diferenței de temperatură până

la $\Delta T = 9\text{ }^{\circ}\text{C}$ pe un termocuplu format din două straturi de tip p, conectate în paralel cu folia din Bi_2Se_3 și Bi - 16 % at. Sb de tip n cu aceeași suprafață transversală.

Rezultatele obținute în cadrul realizării proiectului ar putea contribui atât îmbunătățirii parametrilor de lucru ai convertorilor termoelectrice existenți, cât și apariției unei clase noi de convertori termoelectrice în baza peliculelor subțiri $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 și/sau $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$.

Pe baza rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului în anul 2021 au fost publicate 14 articole în reviste științifice (inclusiv 7 articole în revistele cu factor de impact ISI) și 19 teze în lucrările conferințelor științifice internaționale și naționale.

Summary

Within the second stage of the project 20.80009.5007.02 “Advanced nanostructured materials for thermoelectric and sensor applications”, it was continued the study of the structural, thermal and electrophysical properties of thin films (1) In-Sn-O:Ga, (2) SnO_2 doped with Cu, Fe, Ni and Co, (3) SnS , SnS_2 , as well as of thin films Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 .

It was shown that at Ga concentrations less than 20% at., In-Sn-O:Ga films obtained both by spray pyrolysis and magnetron pulverization retain their crystallinity. Further increase of the Ga concentration leads to a gradual amorphization of the films, which is accompanied by the hybridization of vibrational modes of metal atoms: In/Sn, In/Ga and Sn/Ga and by a strong drop of thermal conductivity. The decrease of thermal conductivity is explained both by a change in the character of thermal transport from phononic to diffusive, and by a decrease of the average group velocity of vibrational modes. As a result, the thermal conductivity of In-Sn-O films with 30% at. Ga is four times lower than the thermal conductivity of films with 5% at. Ga at a temperature of $T = 300\text{ K}$.

Modeling of electronic states in In-Sn-O:Ga, carried out within the framework of the density functional theory, showed that the formation of interstitial-type point defects by Ga atoms demonstrates a donor character and leads to the appearance of two new electronic subbands CB1 and CB2 in comparison with pure oxide. The CB0 subband is dominated by the O-2p and Sn-5s orbitals, while the O-2p, In-5p, In-5s and Ga-4s orbitals contribute to the formation of the CB1 subband. At low temperatures CB2 remains completely unoccupied, while between CB1 and CB2 exists a narrow band gap of 0.6 eV.

There were produced microwave device structures based on SnS films with nanometric thickness of ~ 10 nm. It was revealed that such structures demonstrate a 30 mV.mW response to 1 GHz radiation for 0 V applied voltage and 16 μ W input power.

It was designed a miniaturized thermoelectric cooler (in the form of a thermocouple) based on the layers of topological insulators Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ and Bi_{1-x}Sb_x, demonstrating two degrees cooling effect ($\Delta T = 2^\circ \text{C}$) per area of 0.01 cm². A larger temperature difference $\Delta T = 6^\circ \text{C}$ at $T = 300 \text{ K}$ was achieved in a device consisting of 5 thermocouples with the same transversal surfaces, produced by the segmentation method. It was also demonstrated that a n-type sheet from Bi - 16% at. Sb as a n-type branch increases the temperature difference up to $\Delta T = 9^\circ \text{C}$ for a thermocouple formed by two p-type layers, connected parallel to two n-type sheets from Bi₂Se₃ and Bi - 16% at. Sb with the same transversal surface.

The results obtained during the project may lead both to the improvement of the existing thermoelectric devices as well as to an emergence of a new class of thermoelectric converters based on thin films from In₂O₃:Sn, Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ and/or Bi_{1-x}Sb_x.

The results of the project were published in 14 research articles in international peer-reviewed journals (including 7 articles in journals with ISI impact factor); 19 abstracts were submitted in 2021 to international and national scientific conferences.