

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра фізико-математичних наук

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь – бакалавр

на тему: «**ФОТОПІДСИЛЕННЯ ЯВИЩА ЗЕЄБЕКА У ГІБРИДНІЙ
СТРУКТУРІ ПОЛІМЕР-НАПІВПРОВІДНИК**»

Виконав: студент 4-го року навчання,
Спеціальності 104 Фізика та астрономія

Олексієнко Максим Олександрович

Керівник Смірнов О. Б.,
Кандидат фізико-математичних наук,
доцент

Рецензент Насєка Ю.М.

Кваліфікаційна робота захищена з
оцінкою _____

Секретар ЕК _____

« 03 » червня **2025** р.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ФОТОТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ЯВИЩА В НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУРАХ	6
1.1 Термоелектричний ефект	6
1.2 Фотоелектричний ефект у напівпровідниках.....	8
1.3 Явище Зеєбека у напівпровідниках	11
1.4 Коефіцієнт Зеєбека	12
1.5 Фототермоелектричне явище в напівпровідниках	16
РОЗДІЛ 2. ФОТОТЕРМОДЕТЕКТОРИ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКІВ ТА ПОЛІМЕРІВ	19
2.1 Кремнієві нанострічки.....	21
2.2 Гетероструктура графен/hBN	24
2.3 Піна ZnO–графен.....	27
2.4 Композит полі[Cu _x (Cu-ett)]:PVDF	30
2.5 Шляхи підвищення фототермоелектричної чутливості	32
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	35
3.1 Оксидна електроніка	35
3.2 Оксид заліза α -Fe ₂ O ₃	36
3.3 Напівпровідниковий полімер PEDOT:PSS.....	38
3.4 Методологія виготовлення зразків	41
3.5 Результати та обговорення.....	45
ВИСНОВКИ	50
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	51

ВСТУП

Сучасне суспільство базується на глобальному споживанні електричної енергії. Незважаючи на серйозний дефіцит викопних вуглеводнів, потреби в енергії зростають з кожним роком. У сучасному світі велика увага приділяється розробці нових ефективних технологій, спрямованих на використання відновлюваних джерел енергії. Сонячна енергія є однією з найбільш перспективних альтернатив традиційним джерелам енергії завдяки своїй доступності та дармовості. Однак, одним із основних обмежень для підвищення ефективності сонячних панелей є проблема нагрівання матеріалів, що призводить до зниження їхніх експлуатаційних характеристик. Для розв'язання цієї проблеми важливим напрямом є розробка нових матеріалів, здатних ефективно використовувати як фотонну, так і теплову складову сонячного випромінювання.

Технічно, перетворення сонячної енергії класифікується на два методи. Перший – фотовольтаїчні пристрої, в яких електрон-діркова пара, створена падаючим фотоном, розділюється внутрішнім електричним полем на p - n переході напівпровідника. Ця технологія зараз комерційно доступна в сонячних елементах. А другий – це перетворення радіаційної енергії сонячного випромінювання, де наприклад, тепло створене сфокусованим сонячним світлом випаровує воду та обертає турбіну електрогенератора. Ефективність термічного перетворення незадовільна за винятком деяких географічних областей близьких до екватора.

Об'єктом дослідження у цій роботі є гібридна структура з полімеру та напівпровідника, що дозволяє посилити явище Зеебека внаслідок взаємодії фотонної та теплової складових сонячного спектра. Такий підхід може суттєво покращити ефективність генерації, зокрема за рахунок більш ефективного використання тепла, яке зазвичай втрачається. Предметом дослідження

виступають фототермоелектричні властивості цієї гібридної структури та фотопідсилення термоелектричного відгуку.

Головною метою цієї роботи є дослідження вихідної напруги гібридної структури полімер-напівпровідник, що включає фотоелектричні та термоелектричні складові. Цього буде досягнуто за допомогою кількісного аналізу фототермоактивності відгуку матеріалу, шляхом порівняння результатів при різних температурних умовах.

Для досягнення поставленої мети було визначено такі *завдання дослідження*:

1. Провести теоретичний огляд явища Зеєбека та фототермоелектричного ефекту у напівпровідниках.
2. Проаналізувати сучасні матеріали для створення фототермоелектричних структур.
3. Виготовити гібридну структуру з полімеру та напівпровідника.
4. Виконати експериментальні вимірювання електричної напруги за різних температурних та світлових умов і оцінити їхній вплив на фототермоелектричний відгук.

Існуюча проблема у фотовольтаїці – обмеження перетворення, яке близьке до теоретичної межі подолання фундаментального обмеження фотогенерації Шоклі – Квайссера (30%) [1].

Залишкова частина фотонів має енергію більшу за необхідну для фотогенерації. Як наслідок, вона перетворюється на кінетичну енергію, тобто на тепло. Вочевидь, підвищення ефективності утилізації сонячної радіації зменшує собівартість виробництва електроенергії. У порівнянні із атомними станціями її вартість повинна бути менша у (5 ÷ 10) разів, і у (25 ÷ 50) разів, ніж та, що виробляється на викопному паливі [1].

Отже, *актуальність* цього дослідження зумовлена необхідністю підвищення ефективності сонячної генерації, потребою у нових матеріалах та підходах, які б дозволили оптимізувати використання сонячної енергії.

Використання термоелектричних і фотоелектричних властивостей в одному матеріалі відкриває нові можливості для створення гібридних систем, здатних досягти або навіть перевищити існуючі межі ефективності традиційних сонячних панелей.

РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ФОТОТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ЯВИЩА В НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУРАХ

1.1 Термоелектричний ефект

Термоелектричний ефект являє собою явище прямого перетворення різниці температур в електричну напругу і навпаки, що реалізується за допомогою термопари [2]. У термоелектричних матеріалах виникає електрична напруга внаслідок різниці температур на протилежних кінцях. Водночас, при подачі зовнішньої напруги, відбувається передача тепла з однієї сторони на іншу, що зумовлює виникнення температурного градієнта.

Цей ефект має широке практичне застосування: зокрема, він використовується для генерації електроенергії, вимірювання температури, а також для активного регулювання температури різних об'єктів. Оскільки напрямок теплового потоку залежить від полярності прикладеної напруги, термоелектричні модулі можуть ефективно працювати, як елементи охолодження або нагрівання, тобто виконувати функції термостатичного контролю.

Під терміном «термоелектричний ефект» у науковій літературі об'єднують три взаємопов'язані явища: ефект Зеєбека, ефект Пельтьє та ефект Томсона. Ефект Зеєбека полягає у виникненні електрорушійної сили внаслідок температурної різниці між двома провідниками або напівпровідниками [2]. Ефект Пельтьє описує процес виникнення або поглинання тепла на межі контактів різнорідних матеріалів при проходженні через них електричного струму. Ефект Томсона, у свою чергу, пов'язаний зі зміною коефіцієнта Зеєбека залежно від температури і є теоретичним доповненням до попередніх явищ. У сучасних підручниках ефекти Зеєбека і Пельтьє часто розглядаються як різні прояви одного фізичного процесу, що іноді отримує узагальнену назву ефекту Пельтьє-Зеєбека [3].

Різниця температур змушує носії заряду – електрони або дірки – дифундувати від гарячої області матеріалу до холоднішої. Це пояснюється тим, що при підвищеній температурі носії мають вищу середню кінетичну енергію, що спричиняє їхній переважний рух у напрямку нижчих температур. У процесі такого переміщення частинки не лише переносять електричний заряд, але й сприяють перенесенню тепла через матеріал [3].

Характер і напрямок перенесення тепла залежать від типу носіїв заряду та електронної структури матеріалу. Наприклад, у напівпровідниках *n*-типу основними носіями заряду є електрони, а в *p*-типу – дірки, тобто умовні позитивні носії. Ці два типи носіїв мають протилежні напрямки дифузії в температурному полі, що відображається у знаках відповідних коефіцієнтів Зеєбека.

Гradient температури у термоелектричних матеріалах спричиняє дифузію носіїв заряду, внаслідок чого реалізується перетворення теплової енергії на електричну [4]. Зокрема, дірки з матеріалу *p*-типу дифундують у напрямку до матеріалу *n*-типу, а електрони з *n*-типу – у зворотному напрямку, у *p*-тип. Такий обмін носіями призводить до формування електрорушійної сили (ЕРС), що лежить в основі ефекту Зеєбека (рис. 1.1).

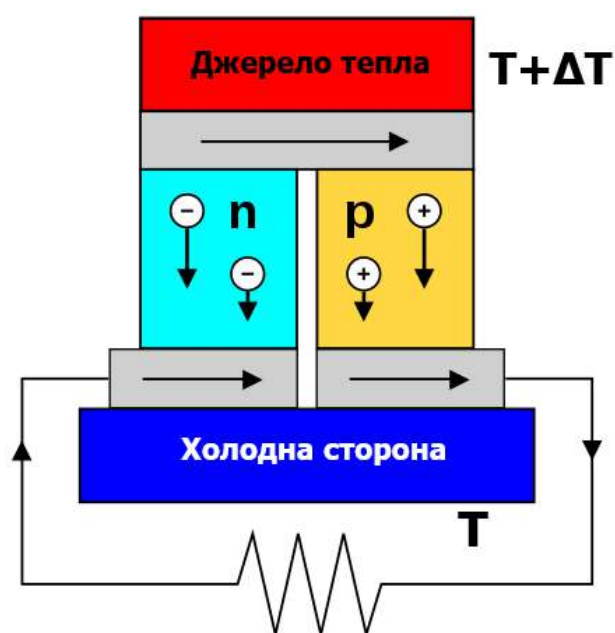


Рис. 1.1. Схематична діаграма пояснення ефекту Зеєбека.

Саме тому термоелектричні пристрої складаються з чергування р- та n-типів елементів, з'єднаних послідовно, що дозволяє підсилити загальний термоелектричний ефект та забезпечити ефективні умови для перетворення теплової енергії на електричну [4].

З точки зору термодинамічних умов, кожна речовина має характерний розподіл енергій електронних станів, який описується рівнем хімічного потенціалу. Коли два різномірні провідники утворюють електричний контакт, їхні хімічні потенціали прагнуть до вирівнювання, що реалізується шляхом перетікання електронів з одного матеріалу до іншого. У випадку, коли обидва контакти перебувають при однаковій температурі, перенесення електронів на одному контакті компенсується відповідним процесом на іншому, і в системі встановлюється термодинамічна рівновага. Проте, за наявності температурного градієнта, тобто при різних температурах на контактах, баланс порушується.

Кількість електронів, що перетікають у кожному напрямку, стає нерівною, внаслідок чого на одному із провідників з'являється потенціал. Отже при замиканні кола між контактами виникає електричний струм.

1.2 Фотоелектричний ефект у напівпровідниках

На відміну від металів, у яких надзвичайно висока концентрація вільних електронів – зазвичай на рівні 10^{21} – 10^{22} см^{-3} – зумовлює те, що внесок окремих фотозбуджених носіїв є практично непомітним, напівпровідники створюють умови, за яких можливе спостереження внутрішнього фотоефекту [5]. У чистому напівпровіднику електрони здебільшого локалізовані в ковалентних зв'язках кристалічної ґратки, і за рівноважних умов вони не беруть участі в процесі електропровідності. Для звільнення електрона з такого зв'язку необхідно надати йому певну мінімальну енергію, що відповідає енергетичному бар'єру Φ – аналогічно до роботи виходу у випадку зовнішнього фотоефекту.

Коли напівпровідниковий зразок опромінюється світлом із енергією фотонів $h\nu$, що перевищує порогове значення енергії Φ , у матеріалі реалізується внутрішній фотоефект. Поглинання фотона призводить до збудження електрона з валентної зони E_v до зони провідності E_c . Унаслідок цього утворюється електронно-діркова пара: електрон у зоні провідності та дірка, яка виникає на місці вибитого електрона у валентній зоні.

Для виявлення цього процесу до напівпровідника прикладається електричне поле за допомогою металевих електродів. Під дією цього поля електрони дрейфують до позитивного електрода, а дірки – до негативного. Електрони, потрапляючи до металу, переходять у зовнішній електричний ланцюг, де їхній рух реєструється струмовимірювальним пристроєм, після чого вони повертаються до напівпровідника через негативний полюс. Дірки, які не можуть існувати в металі, рекомбінують з електронами на межі розділу фаз. Таким чином утворюється вимірюваний фотострум, величина якого є пропорційною до інтенсивності падаючого світла.

Схематичне зображення процесу наведено на рис. 1.2, де продемонстровано генерацію електронно-діркових пар під дією світла, їхнє розділення електричним полем та циркуляцію струму у зовнішньому ланцюзі з урахуванням рекомбінації носіїв на електродах.

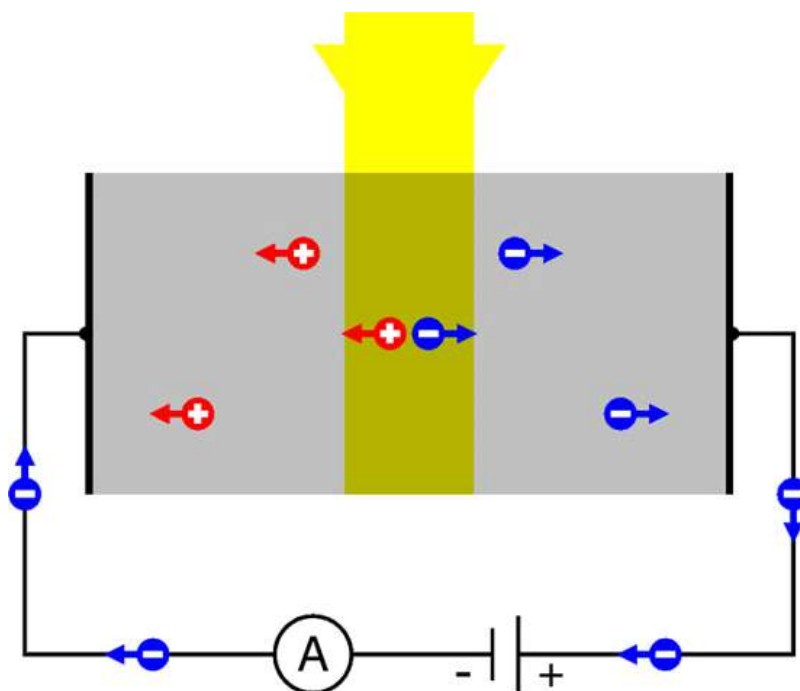


Рис. 1.2. Внутрішній фотоелектричний ефект у напівпровіднику [5].

Рекомбінація електронно-діркових пар може відбуватися як радіаційним, так і нерадіаційним шляхом. У першому випадку процес супроводжується випромінюванням фотона, що використовується у світловипромінюючих елементах, зокрема світлодіодах. У другому – енергія, що вивільняється при рекомбінації, передається кристалічній ґратці у вигляді тепла.

Зовнішній фотоэффект також може проявлятися під час поверхневої емісії та у фотоемісійних пристроях. З теоретичної точки зору, зовнішній фотоэффект у напівпровідниках описується як послідовність трьох стадій: збудження електрона фотоном до вищого енергетичного рівня, транспортування цього електрона до поверхні та його емісія з поверхні у вакуум [6]. На ймовірність ефективною емісії впливають не лише енергія фотона відносно порогового значення, але й орієнтація кристалічної ґратки, ефективна маса носіїв заряду в зоні провідності та фізико-хімічні властивості поверхні.

1.3 Явище Зеебека у напівпровідниках

Явище Зеебека полягає у виникненні електрорушійної сили між двома точками електропровідного матеріалу внаслідок наявності між ними різниці температур [2]. Така електрорушійна сила, що виникає під дією температурного градієнту, отримала назву електрорушійної сили Зеебека, або ж термоелектричної ЕРС. Величина цієї сили прямо пропорційна різниці температур, а коефіцієнт пропорційності між ЕРС та температурним градієнтом визначається як коефіцієнт Зеебека.

Коли один кінець нагрівається, електрони на гарячішому боці отримують більше енергії (рис. 1.3) [7]. Оскільки вони є вільними носіями заряду, збуджені електрони починають дифундувати в напрямку холоднішого кінця, залишаючи після себе дірки.

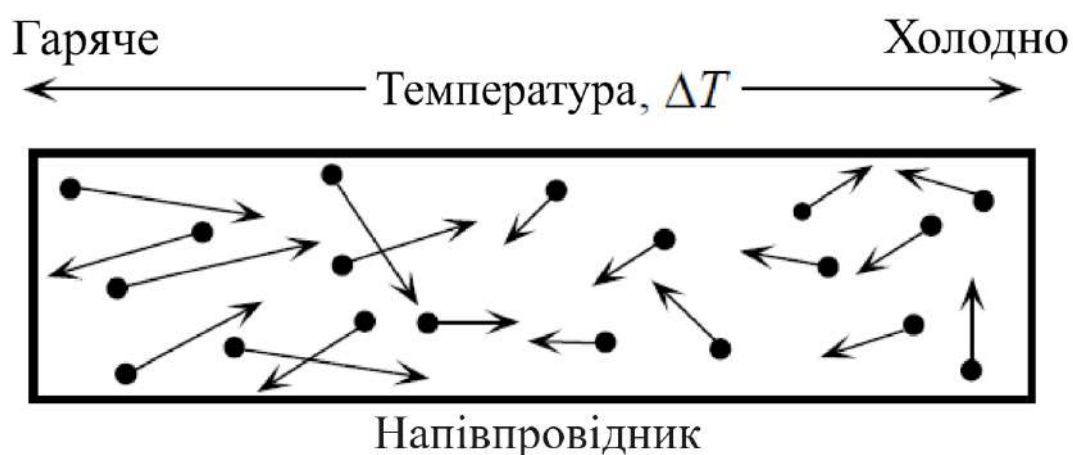


Рис. 1.3. Схематичне зображення руху електронів у напівпровіднику [8].

У результаті такого переміщення електронів виникає електричне поле, напрямлене від гарячого до холодного кінця, що зумовлює те, що холодний кінець термопари стає негативно зарядженим відносно гарячого. Електрони продовжуватимуть переміщення доти, доки створений електричний потенціал внаслідок розділення зарядів не врівноважить їх подальший рух, після чого встановлюється стан рівноваги.

Явище Зеебека було відкрито Томасом Зеебеком, який виявив, що різниця температур між з'єднаннями двох різних металів призводить до виникнення електричного струму в замкнутому контурі. Спочатку він помилково припускав, що температурний градієнт безпосередньо створює магнітне поле. Згодом Ганс Крістіан Ерстед з'ясував, що магнітне поле є наслідком струму, спричиненого термоелектричною ЕРС, і запровадив точніший термін – «термоелектрика».

З точки зору фізичних основ, явище Зеебека є прикладом виникнення електрорушійної сили, яка може створювати вимірювані електричні струми або напруги подібно до будь-яких інших джерел ЕРС.

Коефіцієнт Зеебека, як правило, є функцією температури і може суттєво змінюватися залежно від складу матеріалу. Для більшості звичайних електропровідних матеріалів при кімнатній температурі значення коефіцієнта Зеебека перебуває в межах від -100 мкВ/К до 1000 мкВ/К, демонструючи високу чутливість до фізико-хімічних властивостей провідника.

1.4 Коефіцієнт Зеебека

Коефіцієнт Зеебека є кількісною характеристикою термоелектричного ефекту, що відображає величину індукованої електричної напруги у відповідь на температурний градієнт у матеріалі. Цей коефіцієнт визначає, наскільки ефективно матеріал перетворює теплову енергію в електричну в умовах дії ефекту Зеебека [2]. Одиницею його вимірювання в системі СІ є вольт на кельвін (В/К), однак на практиці зазвичай використовуються мікрвольти на кельвін (мкВ/К), що зручніше для опису властивостей більшості матеріалів

Один із способів визначення коефіцієнта Зеебека полягає у вимірюванні напруги, що виникає в матеріалі під дією невеликого температурного градієнта, за умови, що система перебуває у стаціонарному стані і щільність струму в усіх точках дорівнює нулю. Якщо різниця температур між кінцями матеріалу ΔT є малою, то коефіцієнт Зеебека можна визначити як:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_{cold} - V_{hot}}{T_{hot} - T_{cold}} \quad (1)$$

де ΔV – термоелектрична напруга, виміряна між контактами [7].

Варто зазначити, що вимірне значення напруги завжди містить внесок від ефекту Зеєбека не лише самого зразка, а й матеріалів, з яких виготовлені вимірювальні проводи. Отже, результат залежить від відносної різниці коефіцієнтів Зеєбека між усіма елементами вимірювального кола.

У загальнішому випадку термоелектричні властивості матеріалу описуються векторним диференціальним рівнянням:

$$J = -\sigma \nabla V - \sigma S \nabla T \quad (2)$$

де J – густина електричного струму, σ – електропровідність, ∇V – градієнт електричного потенціалу, а ∇T – градієнт температури [7].

У випадку відсутності струму ($J = 0$), це рівняння переходить у вигляді:

$$\nabla V = -S \nabla T \quad (3)$$

що дозволяє безпосередньо пов'язати градієнт температури з індукованим електричним полем у матеріалі.

Термоелектричні характеристики матеріалу характеризуються безрозмірною добротністю ZT , яка визначається за формулою:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (4)$$

де κ – теплопровідність матеріалу, а доданок $S^2 \sigma$ називається коефіцієнт потужності (PF – power factor) [9, 10].

Для досягнення високих показників ZT необхідно мати: великий коефіцієнт Зеєбека – для формування значної напруги, високу електропровідність – для зменшення внутрішнього опору і низьку теплопровідність – щоб зберегти температурний градієнт [9].

Коефіцієнт Зеєбека і провідність залежать від рівня легування напівпровідникового матеріалу, а ці два параметри взаємозалежні. Зниження рівня легування може збільшити коефіцієнт Зеєбека, одночасно зменшуючи провідність.

Залежність S від електропровідності σ можна описати рівнянням Мотта:

$$S = - \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{d \ln \sigma}{dE} \right) \Big|_{E=E_f} \quad (5)$$

де k_B – стала Больцмана, T – абсолютна температура, e – заряд електрона [9].

Таким чином, термоелектричні властивості зазвичай оптимізовано шляхом хімічного налаштування рівня легування. Коли напівпровідник освітлюється значення коефіцієнту Зеєбека S зменшується, а його провідність σ збільшується в результаті світлоіндукованого переходу електрона з валентної зони E_v до зони провідності E_c [1].

Відповідно, якщо коефіцієнт S додатний, то кінець матеріалу з вищою температурою матиме нижчий електричний потенціал, тобто напруга зменшується в напрямку підвищення температури. У такому разі градієнт електричного потенціалу в матеріалі буде спрямований протилежно до градієнта температури.

У термоелектричних матеріалах явище Зеєбека, як правило, є домінуючим порівняно з ефектами, спричиненими простою дифузією носіїв заряду [2]. Дифузія має тенденцію переміщувати носії заряду в бік холоднішої частини матеріалу до тих пір, поки не утвориться компенсуюча електрична напруга. У результаті в напівпровідниках p -типу, де основними носіями заряду є позитивно заряджені дірки, коефіцієнт Зеєбека S має додатне значення. Натомість у напівпровідниках n -типу, де носіями заряду виступають негативно заряджені електрони, цей коефіцієнт є від'ємним.

У металах та інших провідниках, де можуть одночасно бути присутні як електроноподібні, так і діркоподібні носії заряду, знак коефіцієнта Зеєбека визначається переважанням відповідного типу носіїв. Саме ця обставина пояснює значну варіативність значень і знаків S у різних матеріалах (табл. 1).

Матеріал	Коеф. Зеєбека, мкВ/К	Матеріал	Коеф. Зеєбека, мкВ/К
Алюміній	3.5	Ніхром	25
Сурма	47	Нікель	-15
Вісмут	-72	Платина	0
Кадмій	7.5	Платина	-9
Вуглець	3	Родій	6
Константан	-35	Селен	900
Мідь	6.5	Кремній	440
Германій	300	Срібло	6.5
Золото	6.5	Натрій	-2
Залізо	19	Тантал	4.5
Свинець	4	Телур	500
Ртуть	0.6	Вольфрам	7.5

Таблиця 1.1. Коефіцієнти Зеєбека для різних матеріалів відносно платини при температурі 0°C [11].

Хоча для практичних вимірювань важливі саме відносні значення, абсолютний коефіцієнт Зеєбека необхідний у задачах точного аналізу, наприклад, для розрахунків теплового балансу чи калібрування сенсорів. Його визначення складніше, але достатньо виконати його лише один раз для одного еталонного матеріалу, щоб надалі визначати абсолютні значення для інших – через відносні вимірювання.

1.5 Фототермоелектричне явище в напівпровідниках

Термоелектричне явище в напівпровідниках виникає внаслідок дії температурного градієнта на носії заряду, що призводить до генерації електричної напруги. У класичному випадку це пояснюється ефектом Зеебека: електрони та дірки, переміщуючись із гарячої області до холодної, створюють різницю потенціалів [12]. Якщо ж до такого зразка додатково прикласти оптичне збудження – тобто освітити його, – поведінка носіїв змінюється, і термоелектрична відповідь матеріалу модифікується. Саме це явище, що виникає внаслідок спільної дії температурного градієнта й світла, називається фототермоелектричним (ФТЕ). Вперше його описав чесько-американський фізик Ян Тауц у 1955 році [12] при опроміненні однорідних зразків монокристалів Ge. Освітлення змінює величину термо-ЕРС напівпровідника. Перерване світло від лампи падало на зразок. Вплив контактів був усунений відповідними діафрагмами (рис. 1.4).

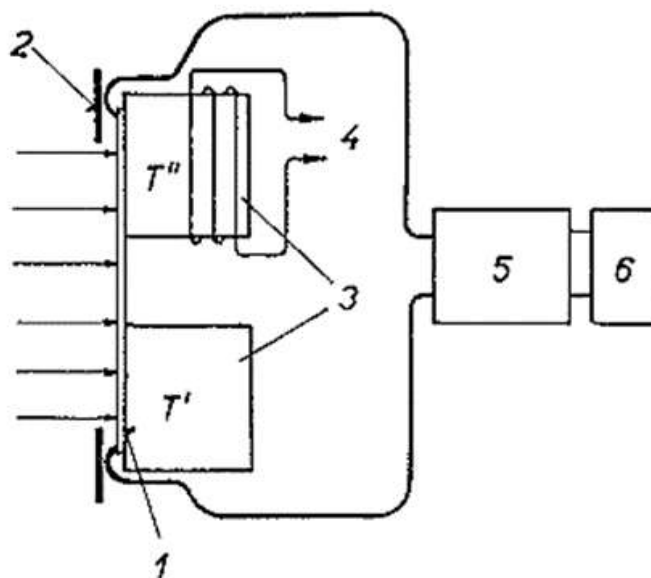


Рис. 1.4. Експериментальне спостереження ФТЕ-ефекту: 1 – зразок Ge, що опромінюється переривчастим світлом 1000 кд/с, 2 – діафрагми (для захисту контактів від засвічування), 3 – анодовані алюмінієві болванки, 4 – термічний підігрів, 5 і 6 – вузькосмуговий підсилювач з вольтметром [12].

Освітлення напівпровідника викликає фотоелектричну напругу на контактах, підвищує температуру зразка за рахунок виникнення різниці температури. Отже кількісно, виміряна термоелектрична V_{TE} напруга визначається через різницю температур ΔT :

$$V_{TE} = S\Delta T + V_0 \quad (6)$$

де S – коефіцієнт Зеєбека у темноті, а V_0 – напруга зміщення через зразок [13].

При освітленні зразка напруга може бути написана:

$$V_{TE} = (S + \delta S)(\Delta T + \delta T) + (V_0 + \delta V_0) \quad (7)$$

де δS – фотоіндукована зміна коефіцієнту Зеєбека, ΔT та δV_0 – фотоіндуковані різниця температур та фотоелектрична складова відповідно [13].

Тауцом та Ван-дер-Пау показано, що результати вимірювання термофото-ЕРС n - p можна визначити, як добуток із двох компонентів $Q1^* + Q2^*$, де $Q1^*$ та $Q2^*$ середні кінетичні енергії, що переносяться електроном і діркою відповідно [14]. Фотоефект Зеєбека – це зміна коефіцієнту Зеєбека при освітленні, який можна оцінити шляхом порівняння термоелектричної напруги до та після освітлення зразка.

Світло індукує нерівномірне поглинання енергії, локально підвищує температуру носіїв, і таким чином створює додатковий, оптично зумовлений градієнт температури [12, 14]. У результаті, до темної термоелектричної напруги додається новий, фотоіндукований компонент. Його величина залежить як від початкового температурного градієнта, так і від просторового розподілу інтенсивності світла, оскільки саме цей розподіл визначає концентрацію й температуру фотогенерованих носіїв.

Теоретично, повна фототермоелектрична напруга містить два основні внески: перший пов'язаний із градієнтом хімічного потенціалу носіїв, а другий –

із температурним градієнтом і різницею в ентропійному перенесенні електронів та дірок.

Освітлення змінює не тільки концентрацію носіїв, але і його енергетичну структуру, включаючи ефективну ширину забороненої зони і рухливість носіїв, які залежать від температури [14].

Інтенсивність фототермоелектричного ефекту визначається співвідношенням фотогенерованої та темної провідності, механізмами розсіювання носіїв, просторовою асиметрією та загальною енергією, яку вони переносять. Світло, таким чином, відіграє роль модулятора – змінює локальні умови переносу заряду в матеріалі, його коефіцієнт Зеєбека та формує нову структуру термоелектричного поля у зразку.

РОЗДІЛ 2. ФОТОТЕРМОДЕТЕКТОРИ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКІВ ТА ПОЛІМЕРІВ

Фотодетектори – це пристрої, які перетворюють світло в електричний сигнал, і мають широке застосування як у цивільних, так і у військових технологіях. Особливо затребуваними є високоефективні неохолоджувані фотодетектори, що функціонують у довгохвильовому інфрачервоному (LWIR) та терагерцовому (ТГц) діапазонах [9]. Наприклад за кімнатної температури, переважно припадає на LWIR-область з максимумом близько 10 мкм. Це робить фотодетектори LWIR особливо важливими для тепловізійних систем нічного бачення, всепогодного моніторингу та наведення ракет.

Традиційно в цьому спектральному діапазоні використовуються фотонні детектори на основі вузькозонних напівпровідників, таких як HgCdTe, або квантових ям (наприклад, GaAs/InGaAs) [9]. Проте ці матеріали мають високий рівень темного струму при кімнатній температурі, що вимагає використання криогенного охолодження – конструктивно складного і енергозатратного елементу. З огляду на це, створення мініатюрних, неохолоджуваних та чутливих фотодетекторів LWIR-діапазону є стратегічно важливою задачею.

Теплові фотодетектори, до яких належать болометри, піродетектори та ФТЕ-детектори, є альтернативою до фотонних. Вони мають надширокий спектральний діапазон – від УФ до далекого ІЧ та ТГц діапазонів – і не потребують охолодження. Їхня робота ґрунтується на вимірюванні змін фізичних параметрів, чутливих до температури: електричного опору (у болометрах), спонтанної поляризації (у піродетекторах) або термоелектричного ефекту (у ФТЕ-детекторах). Наприклад, у болометрах зазвичай застосовуються VO_x або аморфний кремній, де температурний коефіцієнт опору VO_x сягає близько $4\% \text{ K}^{-1}$ при збереженні низького питомого опору, що знижує рівень шуму.

ФТЕ-детектори поєднують фото та термоелектричне перетворення. Суть їх роботи полягає у наступному: після локального поглинання світла утворюється температурний градієнт (ΔT), який спричиняє дифузію носіїв заряду від гарячого кінця до холодного. У результаті виникає різниця потенціалів (ΔU), тобто напруга, яка детектується. Механізм такого перетворення ґрунтується на вже згаданому явищі Зеебека, ефективність якого визначається коефіцієнтом Зеебека S .

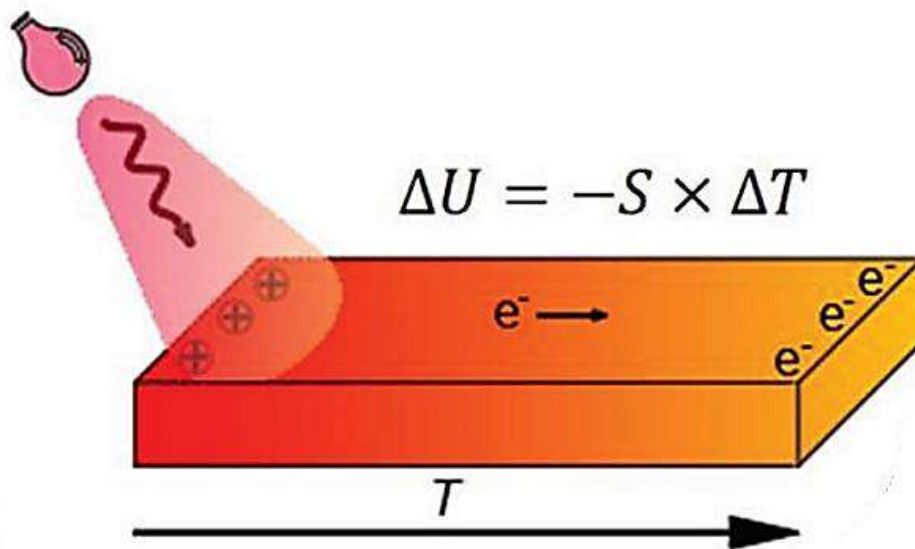


Рис. 2.1. Схема процесу ФТЕ-перетворення [9].

Коефіцієнт Зеебека залежить від енергетичної структури напівпровідника, зокрема від того, як змінюється електропровідність поблизу рівня Фермі. Цей зв'язок описується рівнянням Мотта (формула 5), яке враховує температурний вплив на розподіл носіїв заряду та крутість зміни провідності в околі енергії Фермі [9].

Важливою перевагою ФТЕ-детекторів є відсутність потреби у зовнішньому електричному зміщенні, а також можливість ігнорування шуму типу $1/f$, який є характерним для болометрів. Головним джерелом шуму у ФТЕ-детекторах є тепловий шум Джонсона–Найквіста. Його спектральна густина оцінюється як $\sqrt{4k_B T R}$, де R – опір пристрою [9].

Добротність термоелектричного матеріалу ZT характеризує його здатність ефективно перетворювати теплову енергію в електричну (формула 4). Вона зростає зі збільшенням коефіцієнта Зеєбека S та електропровідності σ і зменшується зі збільшенням теплопровідності κ . Таким чином, для досягнення високого ZT матеріал повинен мати низькі теплові втрати та забезпечувати ефективний транспорт носіїв заряду [9].

У випадку ФТЕ-перетворення, температура системи під дією локального опромінення зростає відповідно до рівняння:

$$Cm\Delta T = Q_{\text{нагрів}} - Q_{\text{втрати}} \quad (8)$$

де C – питома теплоємність, m – маса, $Q_{\text{нагрів}}$ – частина поглиненої енергії, що йде на нагрів, а $Q_{\text{втрати}}$ – енергія, що розсіюється в навколишнє середовище [9]. Таким чином, для досягнення високої температурної різниці необхідно, щоб детектор мав високий коефіцієнт світлопоглинання та низьку теплоємність.

2.1 Кремнієві нанострічки

Кремній (Si) p -типу був використаний як базовий матеріал завдяки його чудовим термоелектричним і фотоелектричним властивостям. Дослідники виготовили кремнієві леговані нанострічкові фотоприймачі на підкладках кремнію на ізоляторі (КНІ), де нанострічки мали довжину 18 мкм, ширину 2,75 мкм і товщину 80 нм, розміри яких були ретельно підібрані відповідно до розміру лазерної плями і діапазону сканування для фотострумових вимірювань мікроскопії [15].

Конструкція пристрою включала золоті електроди, що утворювали омичний контакт зі злегка легованим Si p -типу. Товщина Si була набагато меншою за глибину оптичного поглинання на довжині хвилі лазера (633 нм). ФТЕ-явище було викликане шляхом опромінення одного кінця нанострічки

сфокусованим лазерним випромінюванням, що призводило до локального нагрівання носіїв, які дифундували вздовж нанострічки, створюючи фотонапругу та фотострум.



Рис. 2.2. Зображення структурної схеми поперечного перерізу прикладу [15].

Експериментальне підтвердження ФТЕ-явища ґрунтувалося на порівнянні пристроїв з різними типами металевих контактів. Пристрої з Au контактами демонстрували омичну поведінку і сильний ФТЕ-відгук, тоді як пристрої з Cr контактами утворювали бар'єри Шоттки і показували ознаки фотоструму, в яких домінував фотоелектричний ефект.

Кількісні вимірювання продемонстрували гігантський ФТЕ-відгук. При слабкому лазерному освітленні на довжині хвилі 633 нм фотоелектрична чутливість у розімкнутому контурі кремнієвих омичних контактних нанострічкових пристроїв досягала приблизно 10^5 В/Вт, що на (3-4) порядки вище ФТЕ-пристроїв на основі низькорозмірних матеріалів. Подальший аналіз показав, що зі збільшенням густини лазерної потужності напруга холостого ходу (V_{oc}) зростала нелінійно і врешті-решт досягла насичення близько 100 мВ, тоді як струм короткого замикання (I_{sc}) і провідність пристрою також зростали, але з меншою швидкістю. Подальший аналіз показав, що зі збільшенням густини лазерної потужності напруга холостого ходу (V_{oc}) зростала нелінійно і врешті-

решт досягла насичення близько 100 мВ, тоді як струм короткого замикання (I_{sc}) і провідність пристрою також зростали, але з меншою швидкістю.

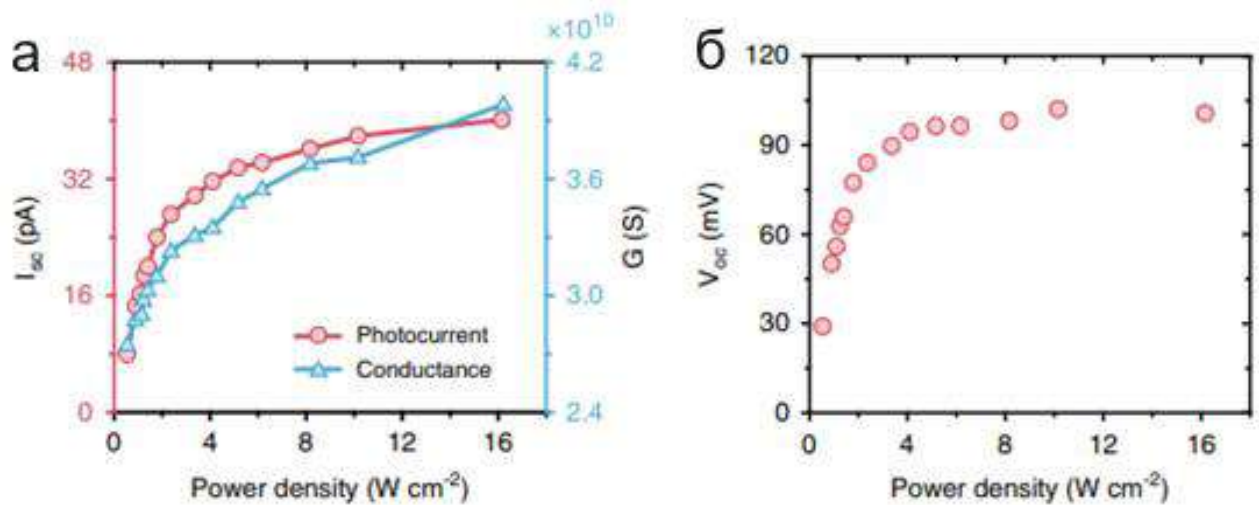


Рис. 2.3. (а) Залежність струму короткого замикання і (б) напруги холостого ходу від густини потужності лазера [15].

Для підтвердження цих спостережень автори розробили ФТЕ-модель, яка враховує поглинання світла, генерацію і рекомбінацію носіїв, перенесення заряду і двотемпературну динаміку носіїв та ґратки. Результати моделювання показали значний градієнт температури носіїв вздовж нанострічки, підтверджуючи, що ФТЕ-явище домінує. Максимальна температура носіїв при лазерному освітленні досягала близько 670 К, з різницею температур по всьому пристрою 55 К.

Додаткове моделювання показало, що ФТЕ-відгук можна оптимізувати шляхом регулювання як часу взаємодії носіїв з ґраткою, так і ступеня фотолегкування. Наприклад, довший час взаємодії (до 160 пс) збільшує різницю температур і, таким чином, покращує вольт-амперну характеристику. Крім того, менші концентрації легування збільшували фоточутливість.

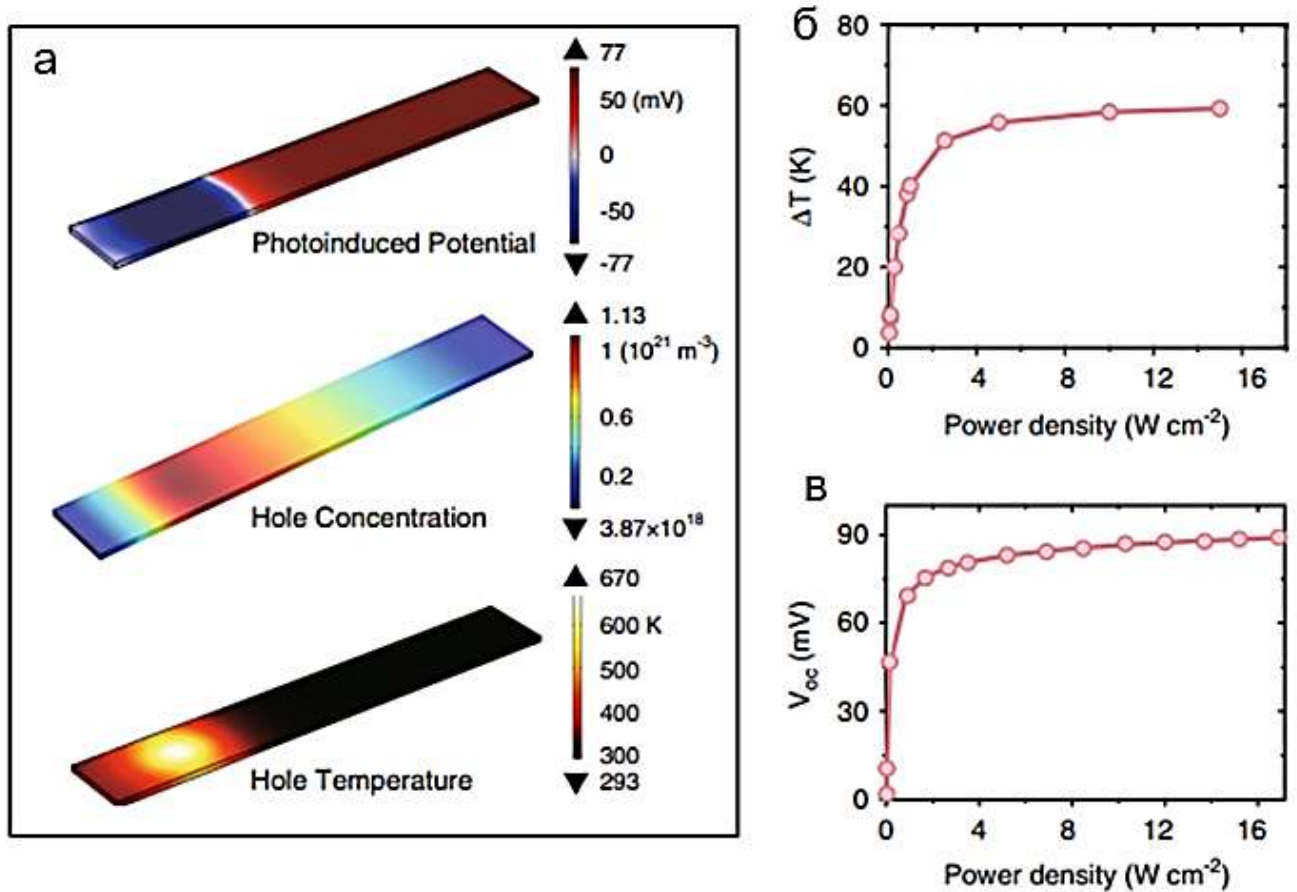


Рис. 2.4. (а) Результати моделювання: просторовий розподіл напруги, концентрації дірок і температури дірок, (б) залежність різниці температур (ΔT) від густини потужності і (в) напруги холостого ходу від густини потужності [15].

2.2 Гетероструктура графен/hBN

Використання високоякісного графену, інкапсульованого гексагональним нітридом бору (hBN), стало об'єктом дослідження японських вчених. Було виготовлено та досліджено гетероструктури hBN/графен/hBN, призначеної для виявлення світла оптичного зв'язку на довжині хвилі 1550 нм [16]. Матеріали, використані в пристрої, включали очищений одношаровий графен між двома шарами hBN, зібраний за допомогою методу сухого перенесення на підкладку SiO_2/Si . Контактні області були підготовлені шляхом вибіркового травлення

верхнього шару hBN, залишаючи графен неушкодженим, а електроди Cr/Pd/Au були осаджені для встановлення електричних з'єднань (рис. 2.5).

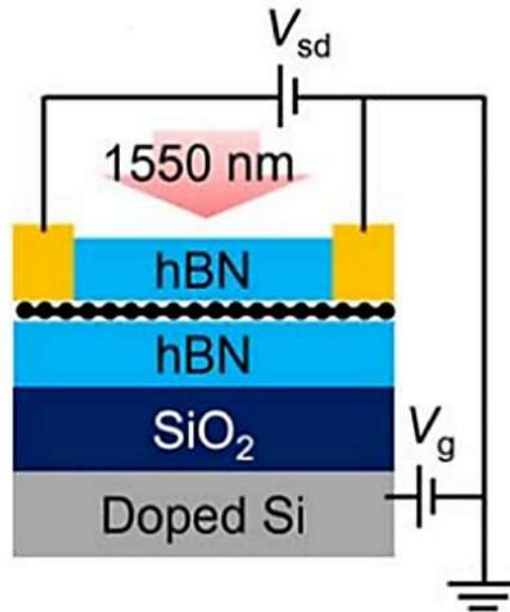


Рис. 2.5. Схематичний поперечний переріз структури пристрою [16].

Електронні властивості пристрою були охарактеризовані шляхом вимірювання польової рухливості, яка виявилася приблизно $9600 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ для електронів і $19\,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ для дірок. Ці значення перевищують рухливість графенових пристроїв на SiO_2 , що свідчить про мінімальне розсіювання домішок завдяки інкапсуляції hBN. При нульовому зовнішньому зсуві дослідники вивчали фотовідгук при освітленні зразка лазером на довжині хвилі 1550 nm . Було виявлено, що фотореакція регулюється напругою на затворі, а знак фотоструму змінюється на протилежний, коли напруга на затворі перетинає точку зарядової нейтральності (ТНЗ), що свідчить про домінування ФТЕ-явища.

Основні результати показали значення коефіцієнта Зеебека $\sim 200 \text{ мкВ/К}$, що узгоджується з попередніми повідомленнями для високоякісних гетероструктур графен/hBN. Максимальна чутливість пристрою при нульовому зсуві $\sim 0,55 \text{ мА/Вт}$, а мінімальна еквівалентна потужність шуму оцінюється приблизно в $9,5 \text{ нВт}\cdot\text{Гц}^{-1/2}$, що ставить його серед конкурентоспроможних рівнів

продуктивності для фотоприймачів на основі графену, які працюють на телекомунікаційних довжинах хвиль.

Вимірювання залежності від температури дали додаткове розуміння механізму фоточутливості. При кімнатній температурі (300 К) фотострум демонструє типову ФТЕ поведінку. При низьких температурах (20 К) з'явилися додаткові особливості, а саме різкий позитивний пік фотоструму при ТНЗ та негативний пік при позитивній напрузі на затворі. Пік ТНЗ був пов'язаний з крайовим фотострумом, тоді як негативний пік, ймовірно, був наслідком фотогальванічних ефектів, індукованих пастковими станами занижених температур.

Аналіз коефіцієнта Зеєбека і фотоструму як функції температури показав, що в областях з низьким рівнем легування фотострум зростає разом з коефіцієнтом Зеєбека, що підтверджує домінування ФТЕ-ефекту за цих умов. Однак пік ТНЗ сильно залежав від температури, зникаючи при температурах вище 200 К.

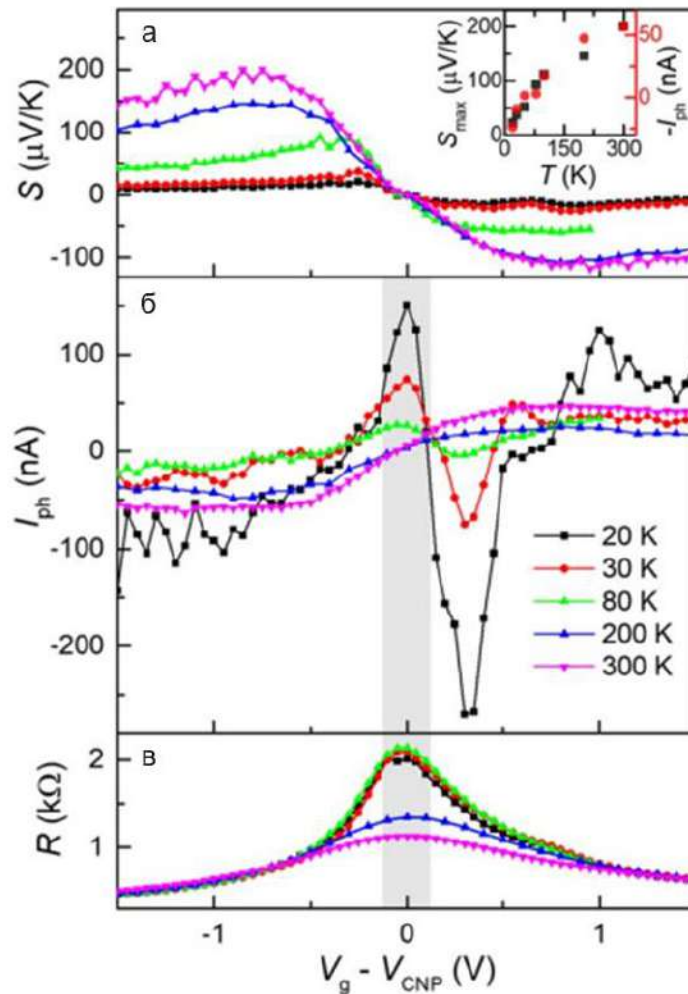


Рис. 2.6. (а) Температурна залежність коефіцієнта Зеєбека, (б) температурна залежність фотоструму еволюції і зникнення ТНЗ, (в) температурна залежність опору [16].

2.3 Піна ZnO–графен

Дослідники розробили датчик з автономним живленням, що використовує нанокompозитну піну з ZnO–графен [17]. Основними матеріалами в цьому пристрої були наноструктури оксиду цинку (Т-ZnO) у формі тетрапеду та графенові листи. ZnO був обраний завдяки своїм чудовим фотоелектричним властивостям, таким як широка заборонена зона $E_g \sim 3,37$ eV і висока енергія зв'язку екситонів ~ 60 meV. Графен був включений для покращення електропровідності та теплового відгуку пристрою завдяки його надвисокій теплопровідності (2000–5000 Вт/м·К) та рухливості носіїв заряду.

Конструкція пристрою (рис. 2.7) включала синтезовану композитну пінну структуру. Вона була затиснута між верхнім електродом з оксиду індію та олова (ІТО) і нижнім алюмінієвим електродом.

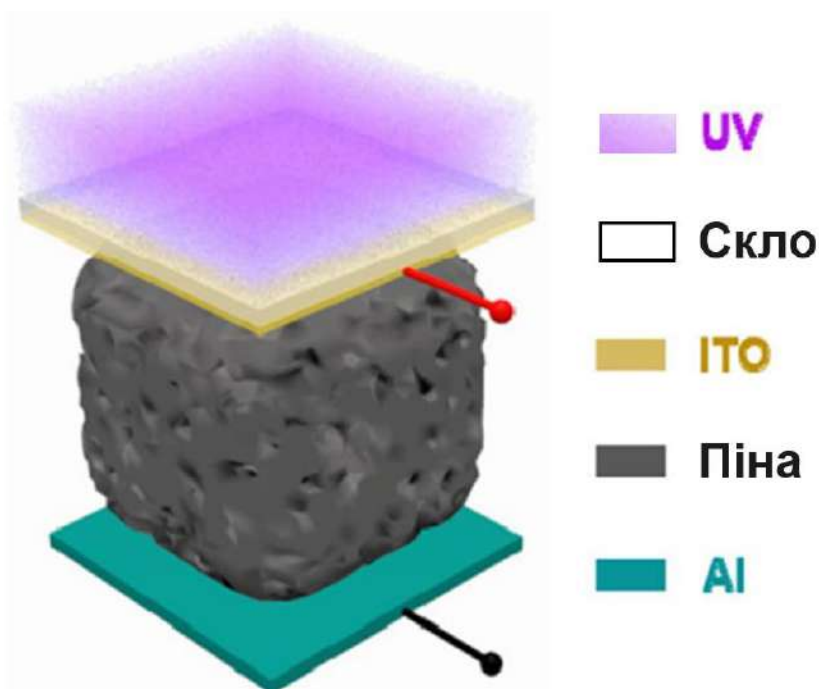


Рис. 2.7. Схема структури пристрою з нанокompозитної піни ZnO–графен[17].

Наностержні ZnO мали діаметр основи (1–2 мкм), а діаметр кінчика близько 100 нм, з довжиною (15–40 мкм), утворюючи тривимірну мережу, що ідеально підходить для рівномірного розподілу графену. Оптимізований пристрій мав масове співвідношення ZnO до графену 8:1, що виявилось критично важливим для досягнення найкращої продуктивності, запобігання агломерації графену та балансування електричної та теплової провідності синтезованого матеріалу.

Дослідники продемонстрували, що нанокompозитний зразок може одночасно реєструвати світло та температуру. В ультрафіолетовому світлі (365 нм, $247,8 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$) зразок генерував фотострум 1,75 мкА. З підвищенням температури на 17,9 К, пристрій генерував струм 1,02 мкА, тоді як при охолодженні (падіння температури на -10,5 К) вихідний струм становив 0,70 мкА.

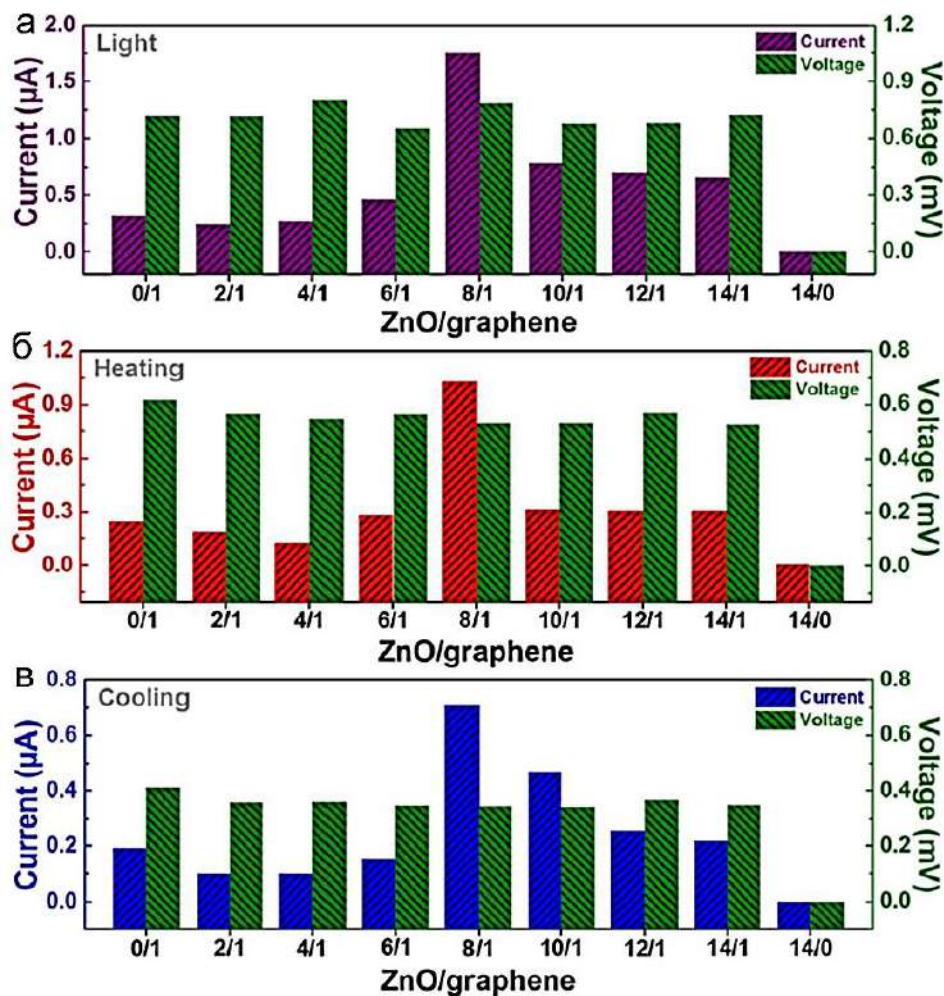


Рис. 2.8. Вихідний струм пристроїв з піни ZnO–графену при УФ-освітленні (а), нагріванні (б) та охолодженні (в) для різних співвідношень матеріалів [17].

Ці результати були приблизно втричі вищими, ніж у пристроїв, виготовлених з іншим співвідношенням ZnO/графен. Пристрій має час відгуку на нагрівання 15 секунд, а час відгуку на охолодження – 12 секунд.

Детальний аналіз термоелектричних властивостей показав, що вихідний струм і напруга лінійно залежать від різниці температур (ΔT), що підтверджує виражену термоелектричну активність такої піни.

Крім того, фотоелектричний відгук був стабільним при циклічному освітленні, з чутливістю $0,007 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2/\text{Вт}$ для струму і $0,003 \text{ V} \cdot \text{cm}^2/\text{Вт}$. Квантова ефективність близько $2,5 \cdot 10^{-5}$, а питома детектуюча здатність D^* становила

приблизно $4 \cdot 10^{-7}$, що свідчить про високу чутливість. Варто зазначити, що коли пристрій одночасно піддавався впливу світла і теплового градієнта, вихідні сигнали відповідали сумі незалежних світлових і теплових реакцій.

Така адитивність підтвердила значне досягнення цього багатофункціонального пристрою.

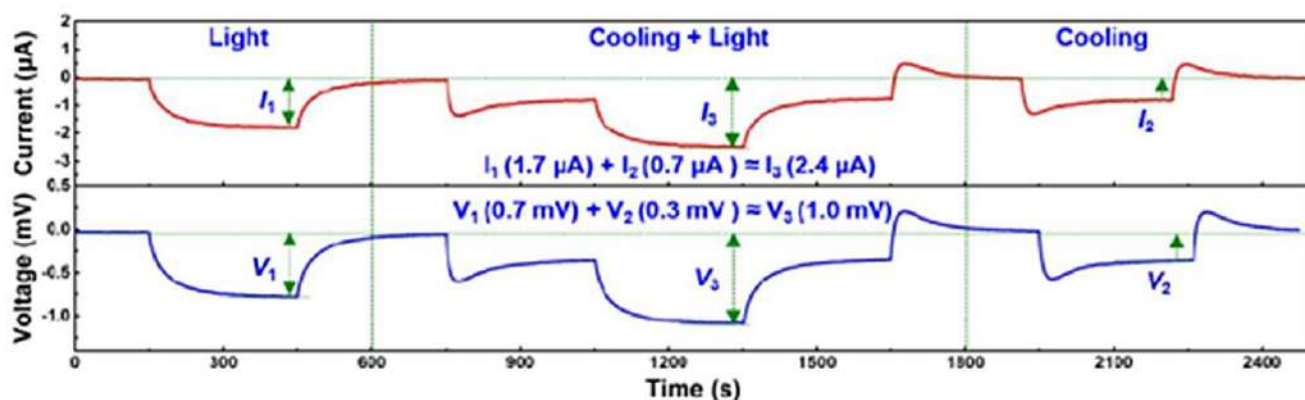


Рис. 2.9. Вихідні сигнали струму та напруги при незалежному та комбінованому впливі світла та охолодження [17].

2.4 Композит полі[$\text{Cu}_x(\text{Cu-ett})$]:PVDF

У рамках досліджень ФТЕ-перетворювачів енергії на основі органічних напівпровідників дослідники продемонстрували пристрій на основі полімерної термоелектричної композиції полі[$\text{Cu}_x(\text{Cu-ett})$]:PVDF [18]. Структура складалася з поєднання металокоординаційного полімеру полі[$\text{Cu}_x(\text{Cu-ett})$] з полівініліденфторидом, який крапельно наносено на скляні підкладки, оброблені октадецилтрихлорсиланом, за допомогою шаблону (рис. 2.10).

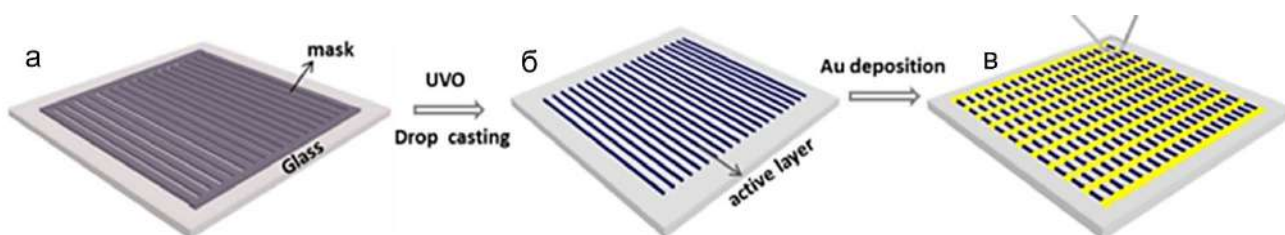


Рис. 2.10. Схематична діаграма виготовлення пристрою: (а) розміщення маски, (б) осадження активного шару та (в) остаточна структура пристрою [18].

Ця комбінація матеріалів забезпечила інтенсивне поглинання в ближній інфрачервоній області та ефективне перетворення тепла в електрику. Композит продемонстрував збільшення коефіцієнта Зеєбека від $52 \pm 1,5$ до $79 \pm 5,0$ мкВ/К під впливом ближнього інфрачервоного світла з довжиною хвилі 808 нм. Таке покращення термоелектричного відгуку пояснюється як фототермічним нагріванням, так і фотоіндукованою модифікацією його електронної структури. Коли лазер був сфокусований точно на межі розділу між електродом із золота та активним шаром, була згенерована максимальна напруга 12 мВ. Примітно, що не було виявлено жодної напруги, коли лазер був сфокусований на електроді та на центр плівки, що свідчить про виражену локалізацію ФТЕ-ефекту.

На ефективність впливала товщина активного шару. Менша (0,5 мм) збільшує генеровану напругу більш ніж на 400% порівняно з більшими значеннями (1,0 мм). Фотонапруга (V_{PTE}) лінійно зростала зі збільшенням потужності лазера, досягаючи 12 мВ при 17 Вт/см^2 . Зразок залишався високочутливим при низьких інтенсивностях, генеруючи 4,5 мкВ при $1,7 \text{ мВт/см}^2$. Цей діапазон перевершує показники багатьох звичайних ФТЕ-пристроїв на основі неорганічних матеріалів, таких як MoS_2 чи графен.

Для з'ясування механізму ФТЕ-підсилення було використано УФ-фотоелектронну спектроскопію (УФЕС). При освітленні в ІЧ-діапазоні робота виходу полі[$\text{Cu}_x(\text{Cu-ett})$] зросла з 4,54 до 4,85 еВ, що свідчить про фотоіндуковане підвищення густини електронних станів поблизу рівня Фермі. Ці електронні зміни були відсутні в контрольних матеріалах полі[$\text{K}_x(\text{Ni-ett})$] і PEDOT. Таким чином, зростання коефіцієнта Зеєбека в плівці полі[$\text{Cu}_x(\text{Cu-ett})$] під дією світла безпосередньо пов'язане з власними фотозбуджувальними властивостями мідних центрів та їхньою взаємодією з полем лігандів.

Гнучка версія виготовлена на підкладинці з поліетилентерефталату (ПЕТ), продемонструвала значну механічну стабільність та відтворюваність, зберігаючи стабільний фотовідгук протягом 100 циклів при експозиції $2,3 \text{ Вт/см}^2$ в ІЧ-діапазоні. Лазер потужністю 400 мВт/см^2 , на відстані 1,5 м від пристрою,

індукував напругу від 0,2 до 0,6 мВ. Крім того, масив таких пристроїв був здатний збирати сонячну енергію, генеруючи загалом 0,9 мВ за одночасного опромінення сонячним світлом (100 мВт/см^2) 36 пристроїв, причому вихідна напруга лінійно зростала зі збільшенням кількості елементів.

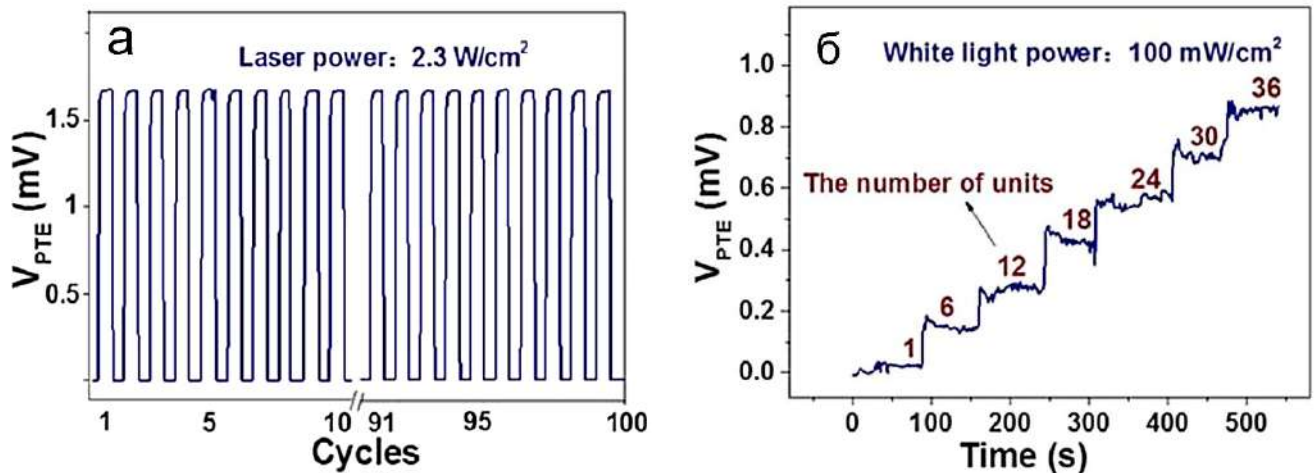


Рис. 2.11. (а) Циклічні характеристики при багаторазовому опроміненні в ІЧ-діапазоні, (б) вихідна напруга зі збільшенням кількості активних елементів, що піддаються впливу сонячного світла [18].

2.5 Шляхи підвищення фототермоелектричної чутливості

Підвищення ФТЕ-чутливості детекторів є важливим завданням у розробці високоефективних пристроїв. Вибір матеріалів з високим коефіцієнтом Зеєбека, значною оптичною здатністю до поглинання, низькою теплоємністю та відповідною геометрією відіграє вирішальну роль у цьому процесі. Водночас, оптимізація теплових характеристик пристрою, а саме зменшення тепловтрат до навколишнього середовища, сприяє створенню температурного градієнта та зростанню чутливості [9]. Однак сучасні підходи дедалі більше зосереджуються не лише на виборі матеріалів, а й на підвищенні ефективності їхньої взаємодії зі світлом з матеріалом – через використання плазмонних, фононних та хвилеводних резонансних структур.

Одним з найрезультативніших способів підвищення фоточутливості є використання поверхневих плазмонних поляритонів (SPP), які утворюються внаслідок колективних коливань вільних електронів у металах під впливом електромагнітного поля світла [9, с. 17]. Локалізовані плазмонні резонанси можуть бути збуджені, зокрема, за допомогою золотих наночастинок, розміщених на поверхні нашого матеріалу. Наприклад, у графеновому детекторі, покритому золотими наночастинками діаметром 115 нм, було досягнуто збільшення ФТЕ-відгуку у *p-n* переході вчетверо – з 0.075 до 0.3 мА/Вт. Подібний ефект було продемонстровано у системі з кремнієвими нанострічками та Au-решітками, де гібридизація мод SPP із хвилеводними модами в кремнії забезпечила чутливість до 82 В/мВт.

У роботі з графеновим детектором, один із контактів був інтегрований з плазмонною наноструктурою. Під резонансним збудженням ФТЕ-напруга на цьому контакті перевищувала напругу на неплазмонному в 5 разів, а температура гарячих електронів досягала 2000 К. Крім того, було показано, що подібні резонанси можуть бути реалізовані і в неметалевих структурах, зокрема у масивах графенових нанострічок, які дозволяють ефективно збуджувати власні плазмони за рахунок додаткової компоненти імпульсу [9, с. 18].

Потенційною альтернативою традиційним металам є топологічні ізолятори (Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3), які одночасно мають високу термоелектричну ефективність і здатність підтримувати плазмонні резонанси у видимому діапазоні [9, с. 18]. Використання періодичних масивів нанодротів на основі цих матеріалів дозволило досягти чутливості до 38 В/Вт при дуже короткому часі відгуку – близько 0,34 мс.

Інший механізм підвищення ФТЕ-відповіді пов'язаний з фононними поляритонами [9, с. 19]. Якщо різниця імпульсів між фотоном і відповідним фононним поляритоном узгоджена, фотон сильно зв'язується з фононом, і його енергія передається гратковим коливанням. Наприклад, у детекторі на основі графену, розміщеного на підкладинці SiO_2 , під впливом випромінювання 9.26

мкм відбувалося поглинання енергії в підкладці з подальшою теплопередачею до графену, що дало приріст чутливості у 10 разів порівняно з нерезонансним випадком. Стронцій титанат (SrTiO_3), який має високу поглинальну здатність у дальньому ІЧ-діапазоні та коефіцієнт Зеєбека до 1000 мкВ/К, дозволив досягти чутливості 1,2 В/Вт при довжині хвилі 10.6 мкм [9, с. 19].

Ще один підхід полягає у впровадженні хвилеводів або резонаторів, які дозволяють значно подовжити шлях взаємодії світла з матеріалом [9, с. 19]. Зокрема, інтеграція графенового *p-n* переходу з кремнієвим хвилеводом забезпечила зростання чутливості до 3.5 мА/Вт на довжині хвилі 1560 нм. В іншому прикладі фотонний кристал на основі TiO_2 використовувався як хвилевід, покритий шаром золота. При резонансному збудженні коефіцієнт поглинання сягав 85,4%, а чутливість становила 0,26 В/Вт [9, с. 19].

Антени також активно використовуються для підвищення чутливості ФТЕ-детекторів [9, с. 19]. Металеві антени у формі бантика або типу подвійної патч-антени здатні концентрувати електромагнітне поле в обмежених ділянках, посилюючи локальне поглинання. У детекторі на основі чорного фосфору, створеному з використанням антени у формі бантика, чутливість становила 0,15 В/Вт при 0,298 ТГц. Інша робота з графеновим детектором, де використовувалася подвійна патч-антена, продемонструвала ще вищі показники – до 4,9 В/Вт при 1,9 ТГц, а NEP зменшувався до 1,7 нВт·Гц^{-1/2} [9, с. 19].

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У роботі ми шукаємо способи підвищення ефективності перетворення сонячної енергії за рахунок фото- та термоелектричних властивостей оксидних напівпровідникових матеріалів, використовуючи гібридну напівпровідникову на основі металоксиду та кон'югованого полімеру.

3.1 Оксидна електроніка

Оксидна електроніка є сучасним науковим напрямком, що базується на використанні оксидних напівпровідників і гетероструктур на їх основі. Такі матеріали широко застосовуються в пристроях перетворення сонячної енергії, фотокаталізі, адаптивних сенсорах, суперконденсаторах, елементах пам'яті з оптичним зчитуванням інформації тощо.

Оксиди металів пропонують перспективні рішення для створення нетоксичних і економічно ефективних термоелектричних пристроїв. Для високої температури (1147 К) найвищий коефіцієнт потужності (PF) $S^2\sigma = 23,9 \cdot 10^{-4}$ Вт/мК²) серед відомих термоелектричних матеріалів був зафіксований у ZnO [13]. Однак дуже складно досягти високої електропровідності σ оксидів металів без одночасного погіршення їх значення Зеєбека.

Одним із ключових викликів залишається досягнення високої електропровідності σ без суттєвого зниження коефіцієнта Зеєбека, що є необхідним для покращення термоелектричних характеристик ZT.

Тому важливим завданням є пошук ефективних механізмів легування та структурної інженерії, які дозволяють збалансувати ці параметри та підвищити ефективність оксидних матеріалів у фотодетекторах, термоелектричних генераторах і сонячних елементах.

3.2 Оксид заліза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

З широкої групи металооксидних матеріалів оксид заліза (Fe_2O_3) привернув нашу увагу завдяки його фізичним властивостям, а саме, широка заборонена зона ($\sim 2,27$ еВ) та його коефіцієнт Зеєбека $S = (0,1 \div 0,5)$ мВ/К [19, 20].

Оцінимо фотоелектричні властивості оксиду $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($E_g = 2,48$ еВ) [20], який відноситься до напівпровідникових матеріалів ВО (видимої) області спектру. Але йому притаманний значний рівень рекомбінації носіїв заряду який нівелює виникаючий у ньому фотоелектричний ефект [21].

Практично фотоелектричні властивості оксиду $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ використовують для виробництва «зеленого» водню за допомогою сонячної енергії. Тут оксид, як фотоелектрод у фотоелектрохімічній комірці (PEC), виступає для розщеплення води. Вперше, реальна конструкція PEC комірки з TiO_2 фотоелектродом була запропонована у [22].

Оцінка комірки PEC з $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фотоелектродом n -типом провідності (рис. 3.1) дає поглинання майже 40% сонячного спектру [23]. Фотогенеровані ($e-h$) пари розділяються електричним полем на поверхні фотоелектроду, а дірки окислюють воду в області «електроліт/фотоанод $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ».

Проаналізуємо існуючі способи підсилення фотоелектричного відгуку $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Отримано результат на зразках складної композитної системи $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ [24]. Тут відбувається збільшення поглинання в області ~ 373 нм в міру збільшення вмісту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у композиті у молярному співвідношенні 6:1.

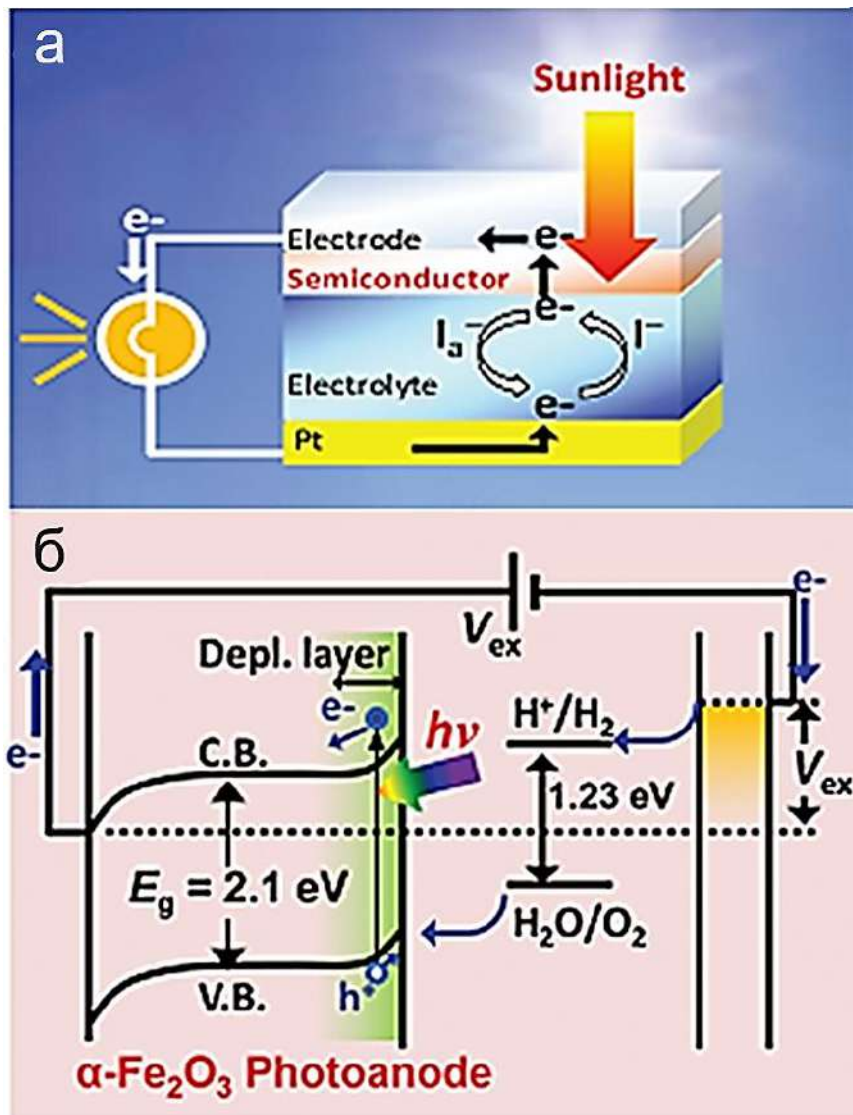


Рис. 3.1. (а) Схема PEC комірки (на основі $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) для сонячного розщеплення води, (б) електронна структура PEC комірки [25].

З огляду на це, він демонструє недостатню реакцію, особливо в діапазоні температур навколишнього середовища. Отже, для посилення температурної чутливості необхідно застосувати композитну систему до якої ввести додатковий матеріал, який має високу електропровідність.

3.3 Напівпровідниковий полімер PEDOT:PSS

PEDOT:PSS (полі(3,4-етилендіокситіофен):полі(стиролсульфонова кислота)) на сьогодні є передовим електропровідним полімером *p*-типу провідності ($E_g = 1,6$ eВ) [26]. Він належить до сімейства матеріалів під назвою *кон'юговані полімери*. Ці полімери проводять електрику, хоча вони повністю органічні і не містять металів.

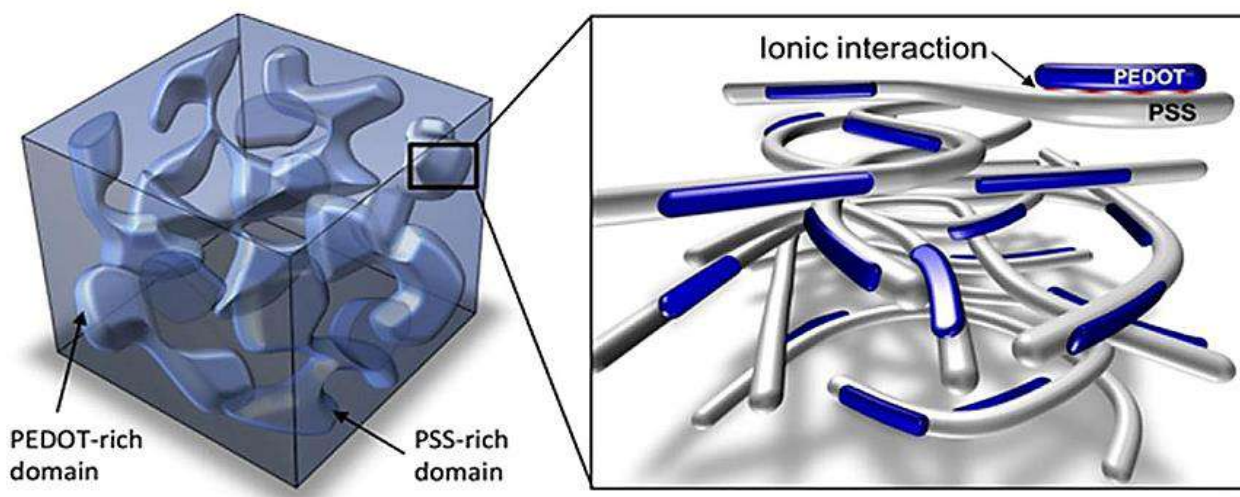


Рис. 3.2. Водна дисперсія PEDOT:PSS.

У цьому контексті PEDOT:PSS демонструє значні термоелектричні властивості, провідність, коефіцієнт оптичного пропускання від УФ до видимого діапазону, має високу рухливість носіїв заряду, велику питому площу поверхні, механічну гнучкість та sp^2 гібридизаційну структуру, що дозволяє його застосування у фототермічних пристроях перетворення енергії [26].

Більше двадцяти років PEDOT (полі(3,4-етилендіокситіофен), особливо у формі дисперсій PEDOT:PSS, є об'єктом інтенсивних досліджень у галузі органічної електроніки, оскільки має високу електропровідність >3000 См·см⁻¹ щодо інших органічних π -спряжених полімерів [27].

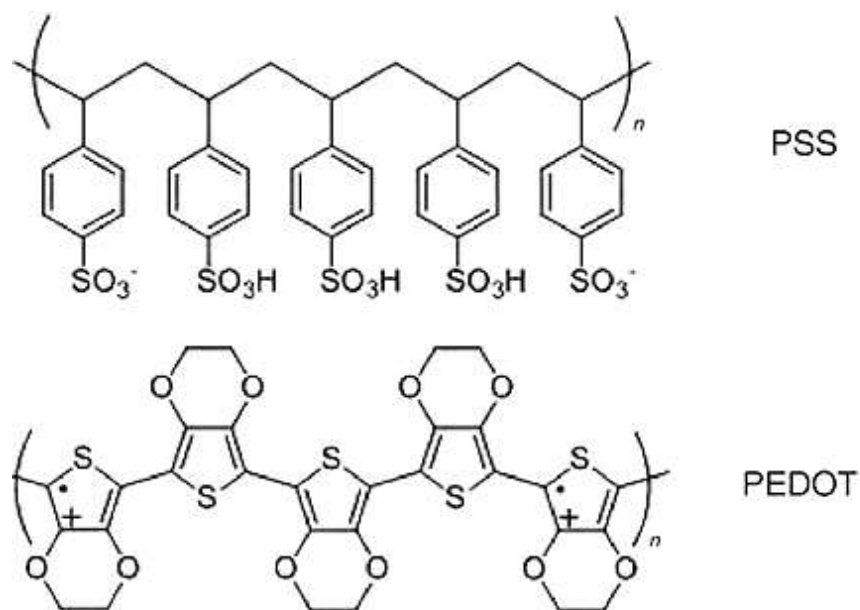


Рис. 3.3. Хімічна структура PEDOT:PSS [28].

Полімеризація на місці (ISP) та парофазна полімеризація (VPP) є двома основними методами отримання PEDOT:PSS у вигляді тонких плівок [29]. Завдяки цьому PEDOT:PSS став одним із найпридатніших полімерних матеріалів у галузі органічної термоелектрики.

У процесі ISP синтетичні модифікації з використанням різних добавок, таких як піридин, блок-сополімери чи імідазол, дозволили отримати плівки PEDOT:PSS з електропровідністю понад 1000 См/см. Однак ISP має обмеження щодо контролю параметрів полімеризації, оскільки розчини мономера та окисника змішуються перед нанесенням покриття методом центрифугування, що запускає швидку полімеризацію.

На відміну від цього, метод VPP дає змогу більш точно керувати умовами полімеризації: складом окисника і добавок, температурою, тиском, атмосферою та часом реакції. Такий контроль забезпечує ширші можливості керування електронними властивостями плівок.

Завдяки оптимізації параметрів синтезу методом VPP, для плівок PEDOT:PSS було досягнуто електропровідності до 3305 См/см, що значно перевищує значення, отримані при використанні ISP. Ця різниця пояснюється тим, що VPP сприяє вищому ступеню впорядкованості полімерних ланцюгів завдяки повільнішій полімеризації.

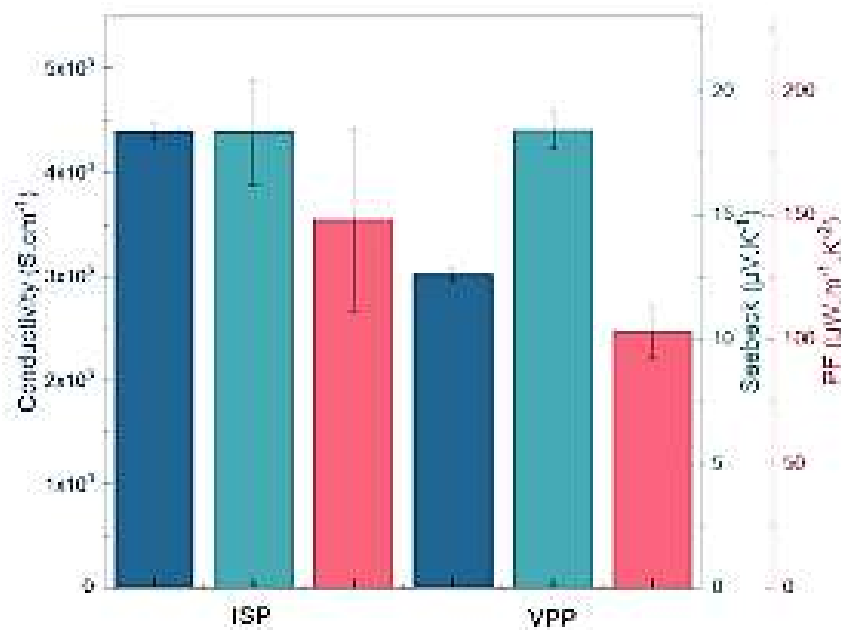


Рис. 3.4. Термоелектричні властивості плівок PEDOT:PSS виробництва ISP та VPP. Темно-синя (перша і четверта), блакитна (друга і п'ята) та рожева (третьої шоста) смужки відповідають електропровідності, коефіцієнту Зеєбека та коефіцієнту потужності (PF) відповідно [29].

Зробимо наголос, що вивчення органічних напівпровідників є важливим для розуміння процесів перетворення та перенесення енергії у складних фізико-хімічних системах та особливо в області біофізики.

Отже, PEDOT:PSS є перспективним матеріалом для термоелектричних застосувань. Завдяки цілеспрямованим науковим зусиллям вдалося подолати антагоністичну поведінку між коефіцієнтом Зеєбека S та електропровідністю σ , досягнувши їх оптимального поєднання, що буде використано у цій Роботі.

3.4 Методологія виготовлення зразків

У нашій Роботі ми отримали та вивчали зразки композитного матеріалу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PEDOT:PSS}$, який може перетворювати теплову/світлову енергію сонячного випромінювання і може працювати за кімнатних температур.

По-перше, відомо, що застосування наноструктурування забезпечує потенційний шлях досягнення високоефективної оксидної термоелектричної кераміки [30]. По-друге, розглянемо механізм «фотолегування» напівпровідника, як інструмент досягнення високої вихідної потужності (значення S), що має важливе значення для процесу термоелектричної генерації у сонячних комірках та фотодетекторах.

Розмір зерен у термоелектричній оксидній кераміці відіграє ключову роль у формуванні її термоелектричних властивостей. При зменшенні розміру зерна об'ємної кераміки до 20 нм, наприклад, на основі In_2O_3 спостерігалось значне зниження граткової теплопровідності [30]. А її коефіцієнт потужності збільшується із зменшенням розміру зерна.

Тому нами було застосовано наночастинки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, із середнім розміром частинок 20 нм (рис. 3.5). Вони були дисперговані у деіонізованій (DI) воді за допомогою ультразвукової обробки в УЗ-ванні. Водну дисперсію $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ змішували з водним розчином PEDOT:PSS (Clevios PH1000), що містить 5 об % диметилсульфоксиду (ДМС). Після того, як суміш енергійно перемішували протягом 24 годин було отримано розчин з якого було виготовлено композитну плівку з наночастинками $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ диспергованими у PEDOT:PSS шляхом нанесення покриття дозовано на скло, мідну фольгу, графітову основу (рис. 3.6).

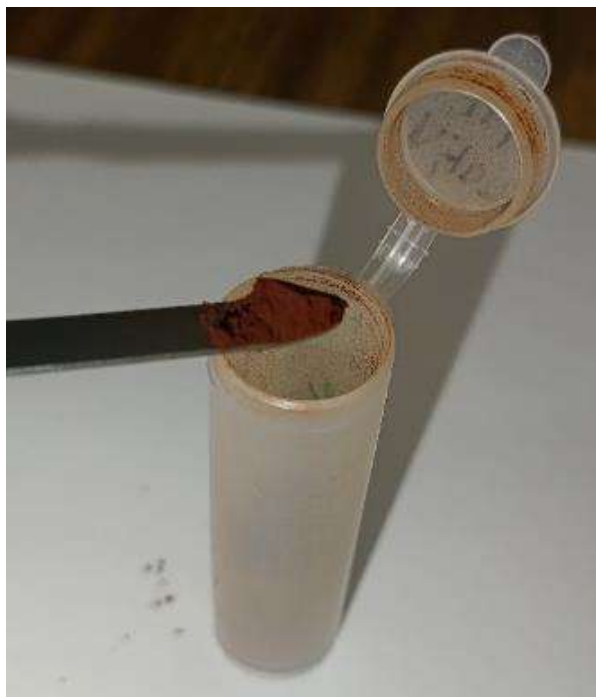


Рис. 3.5. Наночастинки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ із середнім розміром частинок 20 нм.



Рис. 3.6. Композитна плівка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PEDOT:PSS}$ на мідній фользі та графітій основі.

На склі нами було отримано задовільну адгезію покриття, тому подальші дослідження проводилися на зразках зі скляними підкладками. Було виготовлено два зразки для порівняння. Перший зразок мав покриття $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PEDOT:PSS}$, опір якого становив приблизно 100 Ом (рис. 3.8). Для

другого зразка використовували чистий водний PEDOT:PSS з опором приблизно 10 Ом, який рівномірно нанесли на скляну підкладку (рис. 3.7).

Обидва зразки було піддано термічній обробці при температурі 160 °С з метою полімеризації нанесених покриттів. Як контактну групу в обох випадках використовували індій та золото.

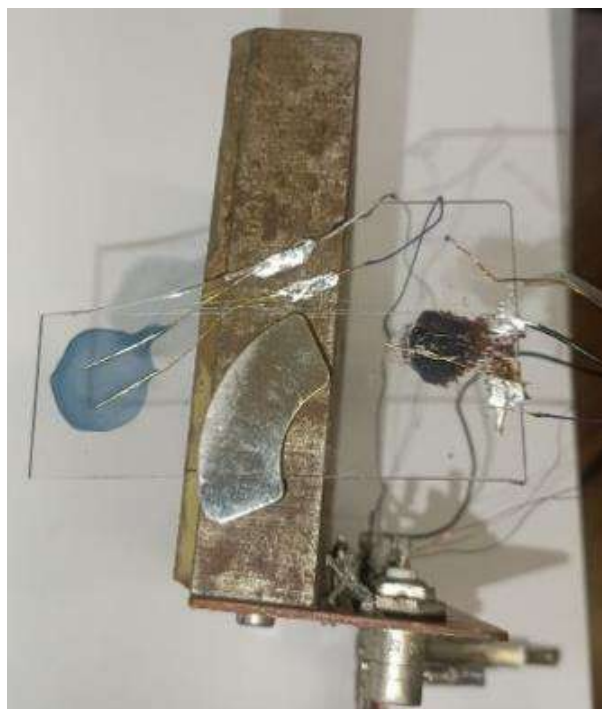


Рис. 3.7. Готові зразки PEDOT:PSS (ліворуч) та α -Fe₂O₃/PEDOT:PSS (праворуч) на склі.

Для дослідження впливу температури на фотопровідність композитного матеріалу α -Fe₂O₃/PEDOT:PSS було проведено спектральні вимірювання (рис. 3.9). Зразок, використаний у цьому дослідженні, зображено на рис. 3.8. Спектри фотопровідності реєструвалися при кімнатній температурі та при нагріванні зразка до 100 °С. Збудження фотопровідності здійснювалося за допомогою галогенової лампи на спектрометрі SPN-2 з lock-in детектуванням на частоті модуляції f – 400 Гц з нановольтметром UNIPAN – 232 В.

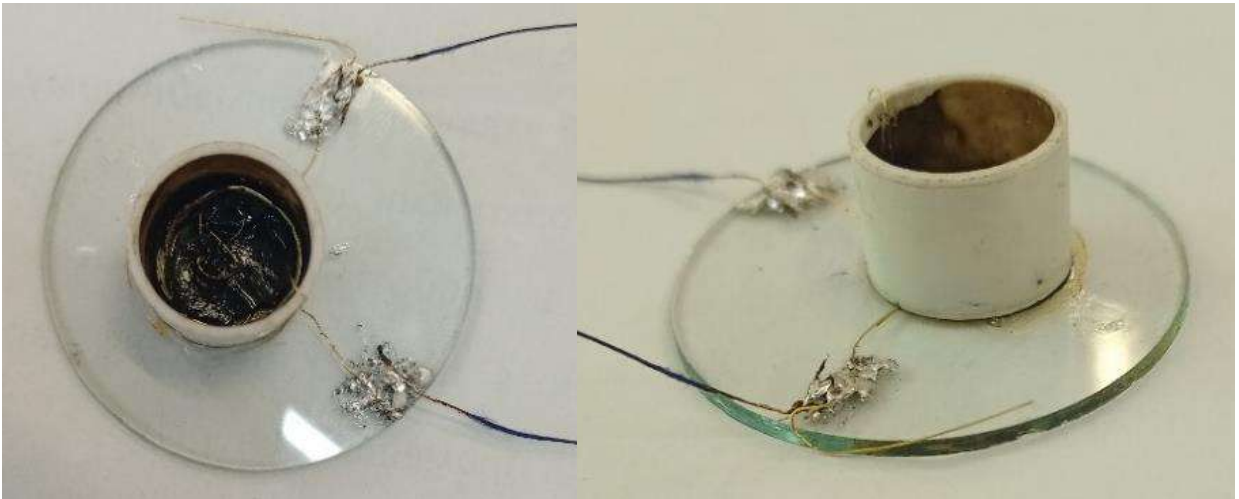


Рис. 3.8. Зразок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PEDOT:PSS}$ для спектрального вимірювання.

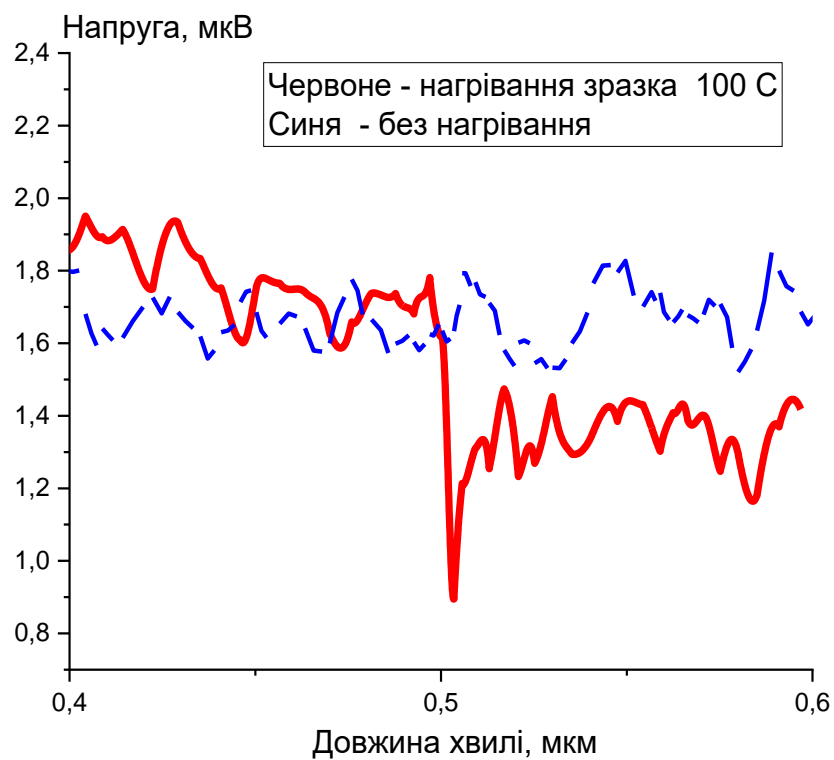


Рис. 3.9. Спектри фотопровідності $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PEDOT:PSS}$ без нагрівання (пунктирна лінія) та при нагріванні зразка (суцільна лінія).

На отриманому спектрі чітко видно, що зі зростанням температури рівень фотопровідності знижується. В області довжини хвилі близько 0,5 мкм спостерігається різке падіння фотогенерованої напруги – до приблизно 0,9 мкВ при підвищеній температурі, тоді як за кімнатних умов вона залишається значно

вищою, на рівні 1,6–1,8 мкВ. Це свідчить про зменшення ефективності генерації або перенесення фотоіндукованих носіїв заряду в структурі при нагріванні.

3.5 Результати та обговорення

На рис. 3.10 схематично зображено вимірювання фотовідгуку зразка композитної структури $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PEDOT:PSS}$ за умов температурних коливань ΔT . Ця схема запропонована у роботі [17] для дослідження нанокompозитної піни ZnO-графен.

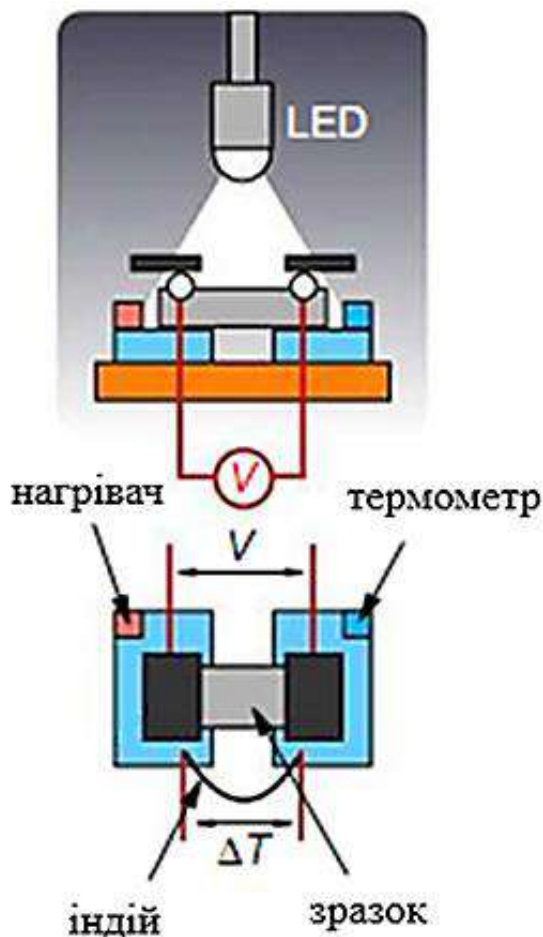


Рис. 3.10. Модель вимірювання фотовідгуку зразка композитної структури $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PEDOT:PSS}$ при коливаннях температури ΔT .

Електронна спорідненість полімерного матеріалу PEDOT:PSS становить $\Delta E = 3,3$ еВ, а ширина забороненої зони $E_g = 1,6$ еВ. Матеріал характеризується високою електропровідністю $\sigma = 10^3$ См/см і значною рухливістю дірок $\mu_p = 1000$ см²/В·с. Концентрація носіїв заряду становить $p = 6 \cdot 10^{18}$ см⁻³, а середній час

життя неосновних носіїв – $\tau = 10^{-14}$ с. Робота виходу, тобто енергія, необхідна для перенесення електрона від рівня Фермі до рівня вакууму, перебуває в діапазоні від 4,8 до 5,2 еВ.

Температура		PEDOT:PSS, мВ		α -Fe ₂ O ₃ /PEDOT:PSS, мВ	
		темрява	освітлення	темрява	освітлення
T ₁	293.15 К	0	0.01	0.013	0.04
T ₂	473.15 К	0.03	-0.03	0.04	-0.03
Коефіцієнт Зеєбека ($\Delta U/\Delta T$), мкВ/К		-0.167	0.222	-0.15	0.389

Таблиця 3.1. Результати вимірювання ФТЕ-явища експериментальних зразків.

Розглянемо механізм поглинання світла в композиті α -Fe₂O₃/PEDOT:PSS. Під дією світлового опромінення наночастинки α -Fe₂O₃, які мають *n*-тип провідності, здатні ініціювати перенесення електронів в оксиді, зокрема їх перехід у зону провідності E_c . У структурі α -Fe₂O₃ діркова провідність переважно обумовлена наявністю вакансій кисню (VO₂), що створюють додаткові енергетичні рівні в забороненій зоні.

Варто зауважити, що зона провідності наночастинок α -Fe₂O₃ розташована вище за рівень Фермі полімерного провідника PEDOT:PSS (рис. 3.11). Це створює умови для перенесення нерівноважних електронів до PEDOT:PSS, що, у свою чергу, спричиняє підвищення електричного опору нашого композитного матеріалу. Наслідком цього процесу є зростання коефіцієнту Зеєбека S , оскільки він залежить, зокрема, від зміни концентрації носіїв заряду та градієнту електрохімічного потенціалу.

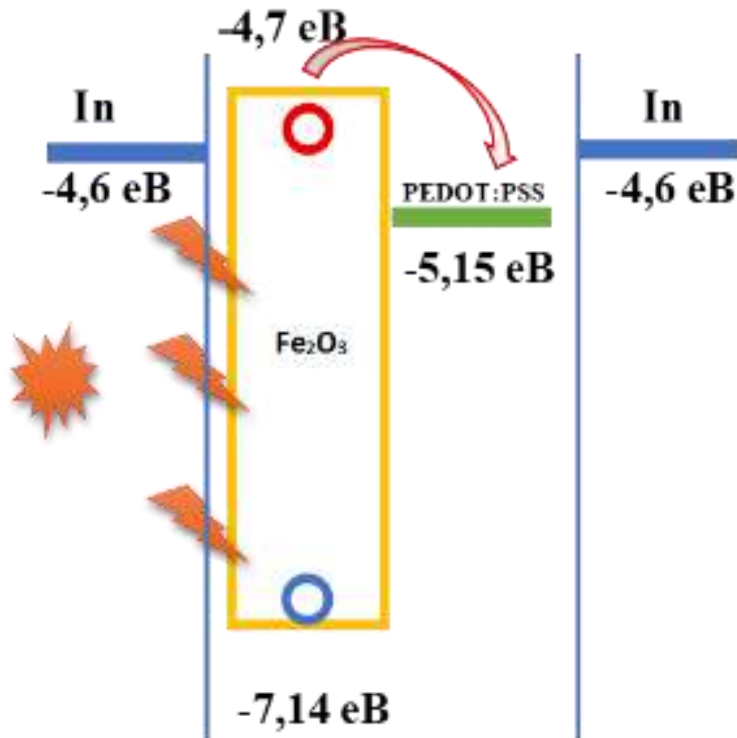


Рис. 3.11. Енергетична діаграма зразка композиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PEDOT:PSS}$ (червона кулька зверху – електрони, синя кулька знизу – дірки). Енергія іонізації індію, що використовується як контактний матеріал у зразках, становить 4,6 еВ.

Освітлення нашого композиту галогеновою лампою призводить до зростання його електричного опору – від 2 кОм до 3,5 кОм. Така поведінка відрізняється від класичного фотоелектричного ефекту в твердотільних напівпровідниках, де, як правило, під дією світла спостерігається зменшення опору.

Ця протилежність пояснюється особливостями взаємодії компонентів композиту: PEDOT:PSS, що має *p*-тип провідності, і $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – *n*-тип. При утворенні гетероструктури між цими матеріалами світло ініціює явище фотолегування, що знижує густину носіїв заряду у композиті. Як результат, зменшується струм, що проходить крізь зразок, оскільки він прямо пропорційний концентрації носіїв заряду, і, відповідно, зростає електричний опір зразка.

Струм у пристрої на основі напівпровідникового матеріалу зазвичай зростає під дією світла, що зумовлено підвищенням густини носіїв заряду – як електронів, так і дірок – унаслідок фотогенерації [1]. Однак у випадку композитного зразка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PEDOT:PSS}$ спостерігається зворотна картина. Під

освітленням величина струму зменшується. Це явище пояснюється тим, що під дією світла відбувається зниження концентрації носіїв заряду у PEDOT:PSS в результаті явища фотолегування, індукованого освітленням (рис. 3.12).

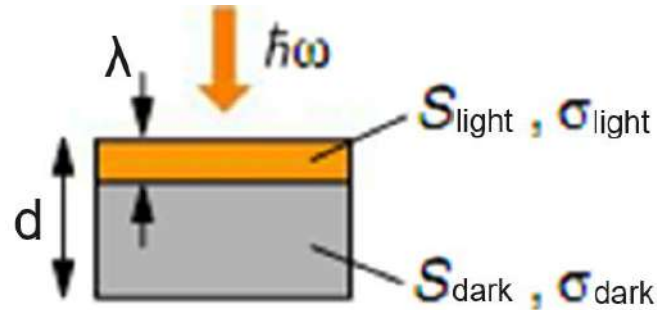


Рис. 3.12. Схематичне зображення дії світла на об'ємний напівпровідник, де d – товщина, λ – довжина хвилі світла, $\hbar\omega$ – енергія фотона падаючого світла, S_{light} – коефіцієнт Зеєбека при освітленні, σ_{light} – електропровідність при освітленні, S_{dark} – коефіцієнт Зеєбека в темряві, σ_{dark} – електропровідність у темряві.

Якщо використовувати об'ємні зразки, під час їх освітлення фотозбуджені носії заряду можуть заселяти шар на глибину проникнення світла (рис. 3.12). Отже, при аналізі та інтерпретації результатів слід брати схему паралельних електричних ланцюгів:

$$\sigma = \left(1 - \frac{\lambda}{d}\right) \sigma_{\text{dark}} + \frac{\lambda}{d} \sigma_{\text{light}}$$

$$\sigma S = \left(1 - \frac{\lambda}{d}\right) \sigma_{\text{dark}} S_{\text{dark}} + \frac{\lambda}{d} \sigma_{\text{light}} S_{\text{light}}$$

Для визначення ролі освітлення нами було застосовано синхронний підсилювач з модуляцією, прив'язаний до частоти освітлення (через механічний модулятор), який вимірює різницю між S_{light} – значення коефіцієнта Зеєбека при освітленні (фотоелектричний ефект) і відповідним темновим значенням S_{dark} .

Наші експериментальні результати підтвердили наявність ефекту «стійкої фотопровідності», що, у свою чергу, обґрунтовує необхідність використання безперервного освітлення зразків $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PEDOT:PSS}$ у процесі дослідження. Для точного визначення коефіцієнта Зеєбека ми застосували методику, засновану на аналізі струму при коливаннях температури. Цей підхід забезпечив вищу чутливість у порівнянні з традиційним методом синхронного детектування струму.

На основі вимірювання фотоструму залежного від температури було встановлено, що основним механізмом фотовідгуку в композиті $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PEDOT:PSS}$ є фототермоелектричний ефект.

ВИСНОВКИ

1. Нами визначено коефіцієнт Зеєбека зразків PEDOT:PSS та α -Fe₂O₃/PEDOT:PSS при їх нагріванні (200 °C) при освітленні.
2. Результати показують фотопідсилення явища Зеєбека у гібридній структурі полімер-напівпровідник.
3. Фотопідсилення відбувається при поглинанні світла оксидом заліза ($E_g = 2,48$ eV) в нагрітій до 200 °C гібридній структурі на рівні 1 мкВ.
4. У результаті роботи було підтверджено актуальність дослідження, експериментальні дані дозволили оцінити ступінь впливу освітлення та температури на вихідну напругу, продемонструвавши потенціал таких структур для використання в енергогенеруючих пристроях.
5. У майбутньому доцільно зосередити увагу на подальшій оптимізації складу та морфології структур, зокрема на наноструктуруванні активного шару, вивченні стабільності та довготривалої роботи при змінних умовах освітлення. Такий підхід дозволить удосконалити параметри фототермоелектричних матеріалів і сприятиме створенню ефективних пристроїв перетворення енергії на основі доступних та екологічно безпечних матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Shockley W., Queisser H. Detailed Balance Limit of Efficiency of p–n Junction Solar Cells. *Renewable Energy*. 2018. С. 35–54.
URL: <https://doi.org/10.4324/9781315793245-44>.
2. Tritt T. M. Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications. *Annual Review of Materials Research*. 2011. Vol. 41, no. 1. P. 433–448.
URL: <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100453>.
3. DiSalvo F. J. Thermoelectric Cooling and Power Generation. *Science*. 1999. Vol. 285, no. 5428. P. 703–706. URL: <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.703>.
4. Zhu X., Yu Y., Li F. A review on thermoelectric energy harvesting from asphalt pavement: Configuration, performance and future. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 228. P. 116818.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116818> .
5. Giebultowicz T. Direct Solar Power. *Energy Alternatives*. 2025. Ch. 7. Shared under a CC BY 1.3 license.
URL: https://eng.libretexts.org/Sandboxes/jhalpern/Energy_Alternatives.
6. Iglamova R. I., Izmailov S. V. The external photoelectric effect of semiconductors. *Soviet Physics Journal*. 1976. Vol. 19, no. 3. P. 373–377.
URL: <https://doi.org/10.1007/bf00945696>.
7. Auparay, N. Room temperature Seebeck coefficient measurement of metals and semiconductors. *Oregon State University*, 2013. № 11. С. 8–9.
URL: https://sites.science.oregonstate.edu/~tatej/TateLabWiki/lib/exe/fetch.php?media=theses:auparay_bs_2013.pdf.
8. Kasap, S. Thermoelectric effects in metals: thermocouples. *Department of Electrical Engineering University of Saskatchewan, Canada*, 2001. С. 1–11.

9. Progress of Photodetectors Based on the Photothermoelectric Effect / X. Lu et al. *Advanced Materials*. 2019. Vol. 31, no. 50. P. 1902044.
URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201902044>.
10. Large thermoelectric power factor from crystal symmetry-protected non-bonding orbital in half-Heuslers / J. Zhou et al. *Nature Communications*. 2018. Vol. 9, no. 1.
URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03866-w>.
11. Thermoelectric-Generator-Based DC–DC Conversion Networks for Automotive Applications / M. Li et al. *Journal of Electronic Materials*. 2011. Vol. 40, no. 5. P. 1136–1143. URL: <https://doi.org/10.1007/s11664-011-1557-5>.
12. Tauc J. The thermal photo-electric phenomenon in semi-conductors. *Czechoslovak Journal of Physics*. 1955. Vol. 5, no. 4. P. 528–535.
URL: <https://doi.org/10.1007/bf01687219>.
13. Photo-Seebeck effect in polycrystalline ZnO / A. Horikawa et al. *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 118, no. 9. P. 095101.
URL: <https://doi.org/10.1063/1.4929638>.
14. PAUW L. J. V. D., POLDER D. XXII. The Photo-Thermoelectric Phenomenon in Semiconductors. *Journal of Electronics and Control*. 1956. Vol. 2, no. 3. P. 239–240. URL: <https://doi.org/10.1080/00207215608937026>.
15. Giant photothermoelectric effect in silicon nanoribbon photodetectors / W. Dai et al. *Light: Science & Applications*. 2020. Vol. 9, no. 1.
URL: <https://doi.org/10.1038/s41377-020-00364-x>.
16. Photo-thermoelectric effect-driven detection of optical communication light in graphene/hBN heterostructures / T. Iwasaki et al. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2024. URL: <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ad2bd6>.
17. Conjoined photo-thermoelectric effect in ZnO–graphene nanocomposite foam for self-powered simultaneous temperature and light sensing / H. Zhao et

al. *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68790-w>.

18. Interface-Located Photothermoelectric Effect of Organic Thermoelectric Materials in Enabling NIR Detection / D. Huang et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7, no. 17. P. 8968–8973. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01460>.

19. Kajitani T., Nozaki T., Hayashi K. Thermoelectric Iron Oxides. *Advances in Science and Technology*. 2010. Vol. 74. P. 66–71. URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.74.66>.

20. A review of iron species for visible-light photocatalytic water purification / R. S. Jack et al. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. Vol. 22, no. 10. P. 7439–7449. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4346-5>.

21. Bandgap engineering by tuning particle size and crystallinity of SnO₂–Fe₂O₃ nanocrystalline composite thin films / M. B. Sahana et al. *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 93, no. 23. P. 231909. URL: <https://doi.org/10.1063/1.3042163>.

22. Synthesis, photoelectric properties and photocatalytic activity of the Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous photocatalysts / L. Peng et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010. Vol. 12, no. 28. P. 8033. URL: <https://doi.org/10.1039/c002460k>.

23. Seki M. Bandgap-Engineered Iron Oxides for Solar Energy Harvesting. *Iron Ores and Iron Oxide Materials*. 2018. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.73227>.

24. McDonald K. J., Choi K.-S. Synthesis and Photoelectrochemical Properties of Fe₂O₃/ZnFe₂O₄ Composite Photoanodes for Use in Solar Water Oxidation. *Chemistry of Materials*. 2011. Vol. 23, no. 21. P. 4863–4869. URL: <https://doi.org/10.1021/cm202399g>.

25. Correlated Functional Oxides / ed. by H. Nishikawa et al. Cham: Springer International Publishing, 2017. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-43779-8>.

26. Kayser L. V., Lipomi D. J. Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS. *Advanced Materials*. 2019. Vol. 31, no. 10. P. 1806133. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201806133>.
27. Recent Advances in the Tunable Optoelectromagnetic Properties of PEDOTs / L. Zhu et al. *Molecules*. 2025. Vol. 30, no. 1. P. 179. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules30010179>.
28. Recent advances in bioelectronics chemistry / Y. Fang et al. *Chemical Society Reviews*. 2020. Vol. 49, no. 22. P. 7978–8035. URL: <https://doi.org/10.1039/d0cs00333f>.
29. PEDOT:Tos electronic and thermoelectric properties: lessons from two polymerization processes / S. Perrot et al. *Journal of Materials Chemistry C*. 2021. Vol. 9, no. 23. P. 7417–7425. URL: <https://doi.org/10.1039/d1tc00756d>.
30. Enhanced thermoelectric performance of In₂O₃-based ceramics via Nanostructuring and Point Defect Engineering / J.-L. Lan et al. *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/srep07783>.