

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

## PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 2. С. 122—136.  
DOI: 10.17073/1609-3577-2023-2-122-136

УДК 536.21; 537.32

### Тепловые и термоэлектрические свойства керамики из оксида цинка, легированной металлами

© 2023 г. А. В. Пашкевич<sup>1,2,✉</sup>, А. К. Федотов<sup>1</sup>, Е. Н. Подденежный<sup>3</sup>,  
Л. А. Близнюк<sup>4</sup>, В. В. Ховайло<sup>5</sup>, В. В. Федотова<sup>4</sup>, А. А. Харченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,  
ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Республика Беларусь*

<sup>2</sup> *Белорусский государственный университет,  
просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Республика Беларусь*

<sup>3</sup> *Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого,  
просп. Октября, д. 48, Гомель, 246029, Республика Беларусь*

<sup>4</sup> *Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси  
по материаловедению,  
ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь*

<sup>5</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: alexei.pashkevich@yandex.by

**Аннотация.** Изучены тепловые, электрические и термоэлектрические свойства керамик  $\text{ZnO}-\text{Me}_x\text{O}_y$  с  $1 \leq x, y \leq 3$ , где  $\text{Me} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Ti}$ . Образцы изготовлены на основе керамической технологии спекания порошковых смесей двух или более оксидов в открытой атмосфере с вариациями температуры и продолжительности отжига. Структурно-фазовые исследования керамик указывают на то, что добавление порошков легирующих агентов  $\text{Me}_x\text{O}_y$  в порошок  $\text{ZnO}$  со структурой вюрцита после процесса синтеза приводит к выделению вторичных фаз типа шпинелей  $\text{Zn}_x(\text{Me})_y\text{O}_4$  и росту пористости полученных керамик в 4 раза. Исследования теплопроводности при комнатной температуре указывают на преобладание решеточного вклада. Уменьшение теплопроводности при легировании обусловлено увеличением рассеяния фоонов вследствие воздействия следующих факторов: размерный фактор при замещении ионов цинка в кристаллической решетке  $\text{ZnO}$  (вюрцит) ионами металлов из добавляемых оксидов  $\text{Me}_x\text{O}_y$ ; образование дефектов — точечных, границ зерен (измельчение микроструктуры); рост

пористости (снижения плотности); формирование частиц дополнительных фаз (типа шпинелей  $Zn_x(Me)_yO_4$ ). Действие перечисленных факторов при замещении ионов цинка металлами (Co, Al, Ti, Ni, Fe) приводит к увеличению термоэлектрической добротности  $ZT$  на четыре порядка (за счет уменьшения удельного электросопротивления и теплопроводности при относительно небольшом снижении коэффициента термоЭДС). Причиной снижения электросопротивления является образующееся при увеличении продолжительности отжига более равномерное перераспределение ионов легирующих металлов в решетке вюрцита, приводящее к росту числа донорных центров.

**Ключевые слова:** керамика, оксид цинка, плотность, теплопроводность, рассеяние фононов, термоэлектрическая добротность

**Благодарность.** Исследование выполнено за счет Государственной программы научных исследований «Физматтех, новые материалы и технологии» (Беларусь) по гранту № 1.15.1.

**Для цитирования:** Пашкевич А.В., Федотов А.К., Подденежный Е.Н., Близняк Л.А., Ховайло В.В., Федотова В.В., Харченко А.А. Тепловые и термоэлектрические свойства керамики из оксида цинка, легированной металлами. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(2): 122—136. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-122-136>

## Thermal and thermoelectric properties of zinc oxide ceramics alloyed with metals

A. V. Pashkevich<sup>1,2,✉</sup>, A. K. Fedotov<sup>1</sup>, E. N. Poddenezhny<sup>3</sup>, L. A. Bliznyuk<sup>4</sup>,  
V. V. Khovaylo<sup>5</sup>, V. V. Fedotova<sup>4</sup>, A. A. Kharchanko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,  
11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Republic of Belarus*

<sup>2</sup> *Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Ave., Minsk 220030, Republic of Belarus*

<sup>3</sup> *Sukhoi State Technical University of Gomel,  
48 Oktyabrya Ave., Gomel 246746, Republic of Belarus*

<sup>4</sup> *Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,  
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus*

<sup>5</sup> *National University of Science and Technology “MISIS”,  
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: alexei.pashkevich@yandex.by*

**Abstract.** The paper studies the thermal, electrical and thermoelectric properties of  $ZnO-Me_xO_y$  ceramics with  $1 \leq x, y \leq 3$ , where  $Me = Al, Co, Fe, Ni, Ti$ . The samples were made on the basis of ceramic sintering technology of powder mixtures of two or more oxides in an open atmosphere with variations in temperature and duration of annealing. Structural and phase studies of ceramics indicate that the addition of powders of  $Me_xO_y$  alloying agents to  $ZnO$  powder with a wurtzite structure after the synthesis process leads to the release of secondary phases such as  $Zn_x(Me)_yO_4$  spinels and a 4-fold increase in the porosity of the resulting ceramics. Studies of thermal conductivity at room temperature indicate the predominance of the lattice contribution. The decrease in thermal conductivity during doping is due to an increase in phonon scattering due to the influence of the following factors: (1) the size factor when replacing zinc ions in the  $ZnO$  (wurtzite) crystal lattice with metal ions from the added  $Me_xO_y$  oxides; (2) the formation of defects – point, grain boundaries (microstructure grinding); (3) increase in porosity (decrease in density); and (4) formation of additional phase particles (such as spinels  $Zn_x(Me)_yO_4$ ). The effect of these factors in the substitution of zinc ions with metals (Co, Al, Ti, Ni, Fe)

leads to an increase in the thermoelectric  $Q$ -factor of  $ZT$  by 4 orders of magnitude (due to a decrease in electrical resistivity and thermal conductivity with a relatively small decrease in the coefficient of thermal EMF). The reason for the decrease in electrical resistance is the more uniform redistribution of alloying metal ions in the wurtzite lattice, resulting in an increase in the number of donor centers, formed with an increase in the duration of annealing.

**Keywords:** ceramics, zinc oxide, density, thermal conductivity, phonon scattering, thermoelectric figure of merit

**Acknowledgments:** This research was funded by the State program of scientific research “PhysMatTech, New Materials and Technologies” (Belarus) under grant number 1.15.1.

**For citation:** Pashkevich A.V., Fedotov A.K., Poddenezhny E.N., Bliznyuk L.A., Khovaylo V.V., Fedotova V.V., Kharchanko A.A. Thermal and thermoelectric properties of zinc oxide ceramics alloyed with metals. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(2): 122—136. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-122-136>

## Введение

Оксид цинка обладает уникальным сочетанием физических свойств при большом разнообразии способов получения, что на протяжении многих десятилетий делает его объектом пристального внимания многих исследователей. Керамические материалы на основе ZnO находят все более широкое применение в датчиках и преобразователях различных видов энергии в электрическую [1, 2], газовых сенсорах [3], в силовой электронике, где отвод тепла имеет большое значение [4], и других приложениях. Для улучшения свойств и расширения области применения этих материалов в настоящее время особое внимание уделяется поиску различных комбинаций легирующих элементов, в частности переходных металлов (ПМ). Керамики имеют ряд преимуществ по сравнению с монокристаллами, поликристаллическими слитками и тонкими пленками, а также другими видами материалов на основе ZnO, полученными по более дорогим технологиям. Керамические технологии позволяют изготавливать изделия различной формы и размеров и с разной морфологией их структурных включений (зерен и фаз). Это позволяет эффективно управлять функциональными свойствами керамик путем изменения температуры, атмосферы, длительности синтеза и последующих термообработок, а также типа легирующих агентов, добавленных в исходные порошковые смеси [5—10]. Однако для создания композиций с необходимым набором свойств требуется изучение корреляций между структурой (фазовым и химическим составом), морфологией (форма зерен, пористость, их распределение по размерам и др.), электрофизическими и тепловыми свойствами композиционных керамик на основе оксида цинка, а также поиск экономичных технологий их получения [5—7, 11, 12].

В данной работе исследуются корреляции, направленные на применение керамик на основе

ZnO в качестве термоэлектрических материалов  $n$ -типа проводимости, которые могут быть весьма перспективными, поскольку обладают высокой подвижностью электронов, термической стабильностью и коррозионной стойкостью, а также низкой токсичностью. Однако теплопроводность нелегированного ZnO настолько велика, что показатель безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT$  оказывается существенно ниже, чем требуется для практического использования. Показатель термоэлектрической добротности можно определить по следующей формуле:

$$ZT = \frac{S^2 T}{(\kappa_p + \kappa_e) \rho}; \quad (1)$$

$$\kappa = \kappa_p + \kappa_e = \lambda C_p d_0, \quad (2)$$

здесь  $Z$  — добротность;  $T$  — абсолютная температура;  $S$  — коэффициент термоЭДС;  $\rho$  — удельное сопротивление;  $\kappa_p$  — коэффициент решеточной теплопроводности;  $\kappa_e$  — коэффициент электронной теплопроводности;  $\lambda$  — коэффициент температуропроводности;  $C_p$  — удельная изобарная теплоемкость;  $d_0$  — плотность образцов.

Следовательно, в контексте термоэлектрических приложений важно существенно снизить высокие значения коэффициента теплопроводности  $\kappa$  (он состоит из двух вкладов — решеточного  $\kappa_p$  и электронного  $\kappa_e$ ) и удельного сопротивления  $\rho$ , одновременно не снижая значения  $S$ .

В этом смысле легирование превращается в один из основных инструментов согласования значений  $\kappa$ ,  $S$  и  $\rho$  для увеличения термоэлектрической добротности  $ZT$  в соотношении (1). Поскольку измерение напрямую коэффициента теплопроводности  $\kappa$  — это очень трудоемкий процесс, для оценки последнего часто используют более простую методику — измерение коэффициента температуропроводности  $\lambda$  осуществляется методом лазерной вспышки.

В литературе описан широкий набор вариантов легирования материалов на основе ZnO для изменения их микроструктуры с целью согласования термоэлектрических и транспортных свойств. В работах [13—19] приведены данные по влиянию на термоэлектрические и транспортные свойства таких легирующих элементов, как Al, Bi, Co, Fe, Ni, Ga, Mn, Sb, Sn, а также их двойных комбинации. Упомянутые выше работы содержат полезную информацию о корреляции между структурой и разнообразными свойствами в результате легирования. В то же время в них отсутствует систематическое исследование такой взаимосвязи между термоэлектрическими и тепловыми свойствами, а также такими характеристиками, как микроструктура и фазовый состав, морфология (пористость, размер зерен), как в пленках, так и в керамиках [20, 21]. Большое количество экспериментальных и теоретических исследований показало, что существует два эффективных метода снижения теплопроводности: формирование сплавов замещения, а также их наноструктурирование (например, путем снижения размеров зерен, введения пор и наноразмерных фаз) [22].

Ниже представлены результаты исследования керамик из оксида цинка и оксидов металлов типа  $\text{ZnO}-\text{Me}_x\text{O}_y$  с  $1 \leq x, y \leq 3$ , где  $\text{Me} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Ti}$  с целью изучения влияния их состава на сочетание термоэлектрических, тепловых и электрических свойств.

### Образцы и методы исследования

Образцы на основе ZnO изготавливали на основе керамической технологии спекания порошковых смесей в открытой атмосфере. В качестве исходных компонентов для приготовления шихты

использовали порошки ZnO и оксидов  $\text{Me}_x\text{O}_y$  следующих составов: 10 % (вес.) CoO, 3—5 % (вес.)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 % (вес.)  $\text{TiO}_2$ . В изученных образцах керамик при расчете исходной шихты использовали формулу  $(\text{ZnO})_{100-z}(\text{Me}_x\text{O}_y)_z$ , где  $z = 3 \div 10$  — масса порошков оксидов металлов в исследуемых образцах в весовых процентах. Большинство образцов получали прессованием таблеток с использованием одноэтапного процесса спекания, а для изготовления образцов  $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10}-2$  после таблетирования применяли двухэтапный процесс, описанный в работах [23, 24]. Детали составов и режимов отжига для образцов приведены в табл. 1. Образцы 3 и 5 отличаются происхождением исходных порошков ZnO.

Структуру основной фазы и фазовый состав синтезированных образцов определяли с помощью рентгенодифракционного анализа (РДА), который выполняли при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 М с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Обработку данных осуществляли при помощи программ Math!(3.14 Build 238) и FullProf путем разложения рентгенограмм на сумму интегральных интенсивностей. Из кристаллографической базы данных для идентификации фаз в керамиках использовали следующие номера карточек:

- ZnO № 96–900–4179;
- $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  № 96–900–5108;
- $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  № 96–591–0137 (или  $\text{Co}_3\text{O}_4$  № 96–900–5888);
- $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  № 96–900–1693;
- $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  № 96–900–6202.

В программе FullProf используется анализ, основанный на методе Ритвельда (полнопрофильный анализ), применяемом в нейтроно- и рентгенографии [25]. Исследование морфологии структуры и химического состава синтезированных керамик

Таблица 1 / Table 1

### Маркировка составов и режимы получения исследованных образцов

#### Test specimen composition and synthesis mode notations

№ п/п	Образец	Температура предварительного/окончательного спекания, К	Время предварительного/окончательного спекания, ч
1	ZnO	1373	2
2	$(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10}-2^*$	1173/1473	2/2
3	$(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$	1473	3
4	$(\text{ZnO})_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$	1473	3
5	$(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$	1473	3
6	$(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0,5}$	1473	3
7	$(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,5}$	1473	3
8	$(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0,5}$	1473	3
9	$(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$	1473	3

\*Цифра «2» в конце обозначения образца означает использование двухстадийного отжига.

выполняли на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) Tescan Vega 3LMU и LEO 1455 VP, снабженных приставками микрорентгенофлуоресцентного анализа (EDX). Приставки EDX позволили определить концентрации химических элементов, входящих в состав композитов. Особенности использования и результаты применения указанных методик приведены в публикации [26].

Для измерения электросопротивления  $\rho$ , коэффициента термоЭДС  $S$  и плотности  $d$  при комнатной температуре из таблеток синтезированных керамик вырезали прямоугольные образцы шириной 2—3 мм и длиной 7—10 мм. На торцы изучаемых образцов ультразвуковым паяльником наносили индий, что способствовало более равномерному распределению тока и температуры по образцу и снижению теплового сопротивления. Коэффициент Зеебека  $S$  и удельное электросопротивление  $\rho$  измеряли при комнатной температуре при помощи измерительной системы с использованием перемещаемого градиентного нагревателя с медным наконечником, мультиметров Agilent 34410A и Agilent 34411A. Контроль температуры на концах образца, помещенного в измерительную систему, осуществлялся с помощью платиновых термометров РТ-100М. Измерение температуропроводности  $\lambda$  проводили на образцах керамик размерами 8 : 8 : 1,5 мм<sup>3</sup> в диапазоне температур  $T = 300 \div 573$  К методом лазерной вспышки на анализаторах LFA 467 (Netzsch, Германия) и TC-1000 (Ulvac-Riko, Япония).

### Структура и фазовый состав композиционных керамик

Результаты, полученные методами РДА и EDX (рис. 1 и табл. 2), свидетельствуют о том, что добавление в оксид цинка ZnO оксидов металлов CoO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> приводит к образованию, помимо вюрцитной (гексагональная сингония) фазы ZnO (образец 1, см. рис. 1, а, и рис. 1, е), дополнительных фаз Zn<sub>x</sub>(Me)<sub>y</sub>O<sub>4</sub> кубической сингонии (ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при легировании Co, Al, Ti, Fe соответственно), где  $x = 1 \div 2$ ,  $y = 1 \div 2$  (образцы 2—9, см. рис. 1, а и рис. 1, б—д) [27]. Так, максимумы интенсивности на дифрактограмме для образца с примесью 10 % (вес.) CoO (см. образец 2, рис. 1, а), изготовленного двухэтапным отжигом, демонстрируют относительно небольшое содержание фазы ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (или Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) при условии, что большинство ионов Co заместило ионы Zn в решетке ZnO [22].

Дифрактограммы образцов, представленные на рис. 1, а, свидетельствуют о том, что добавление 3—5 % (вес.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (образцы 3—8), 10 % (вес.) TiO<sub>2</sub> (образец 9) в керамику оксида цинка, помимо внедрения ионов Al и Ti в решетку вюрцитной фазы ZnO (см. рис. 1, б, е) приводит к образованию кубических фаз Zn<sub>x</sub>(Me)<sub>y</sub>O<sub>4</sub>: ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при легировании алюминием [28] (образцы 3—8, см. рис. 1, г, д, рис. 2, з), Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> при легировании титаном (образец 9) [18]. В образцах 6—8 добавление 0,5 % (вес.) NiO [29], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>—SiO<sub>2</sub> также приводит к образованию фаз Zn<sub>x</sub>(Me)<sub>y</sub>O<sub>4</sub> в малом количе-

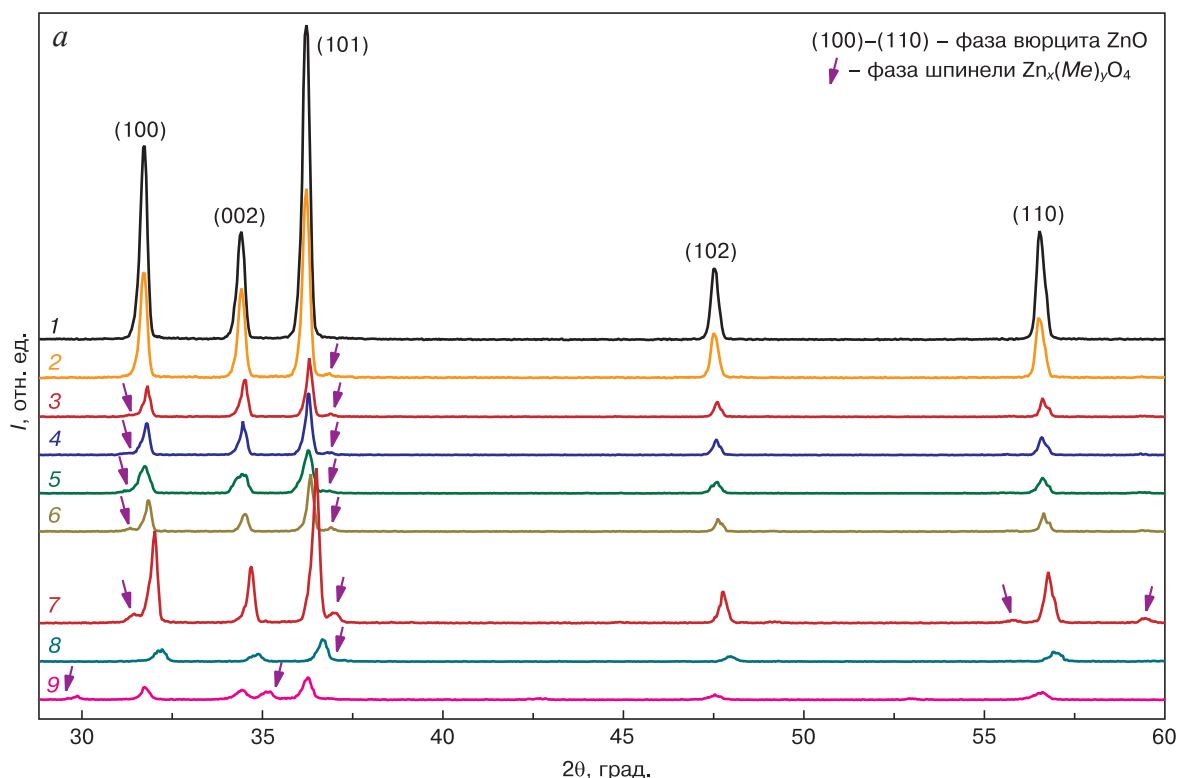


Рис. 1 (начало) / Fig. 1 (beginning)



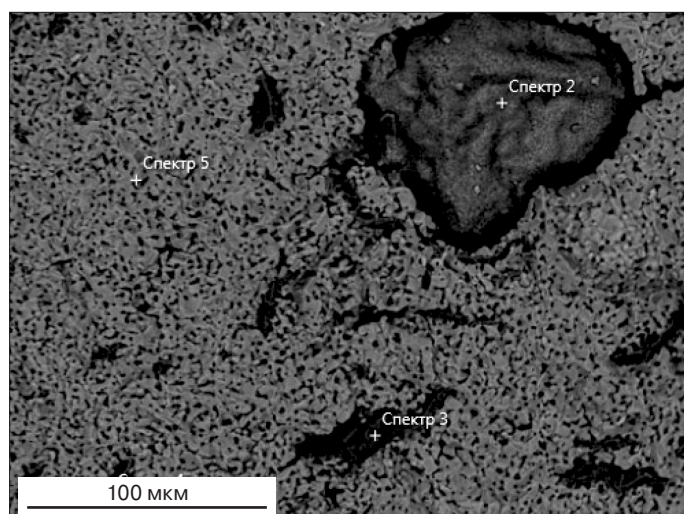
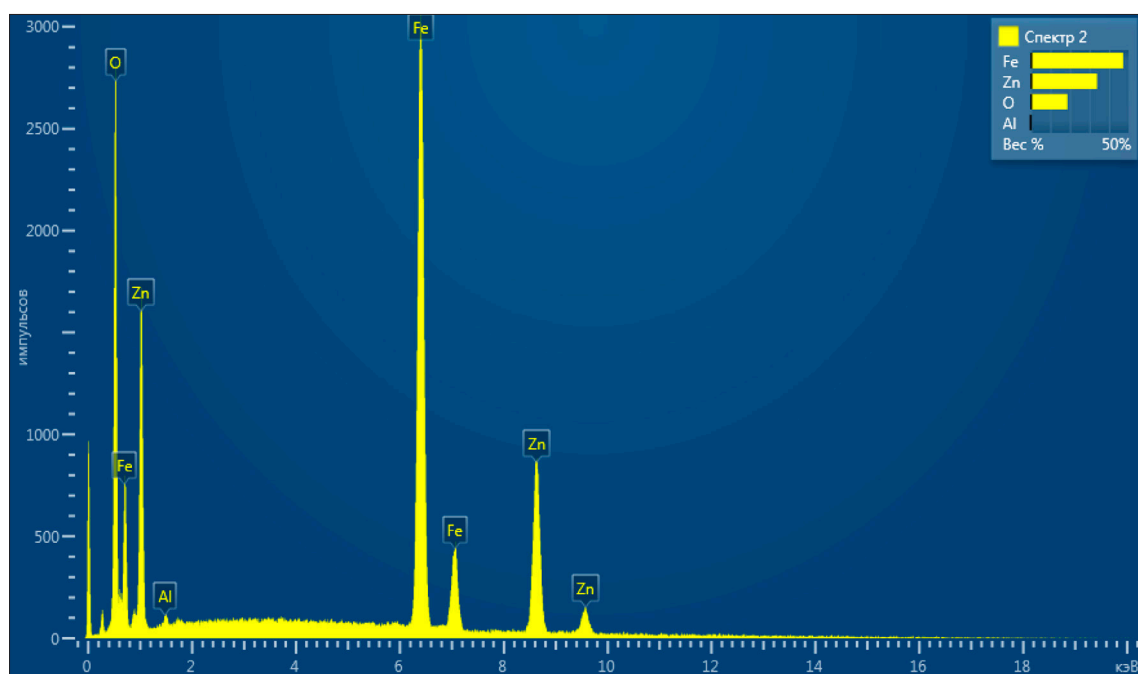
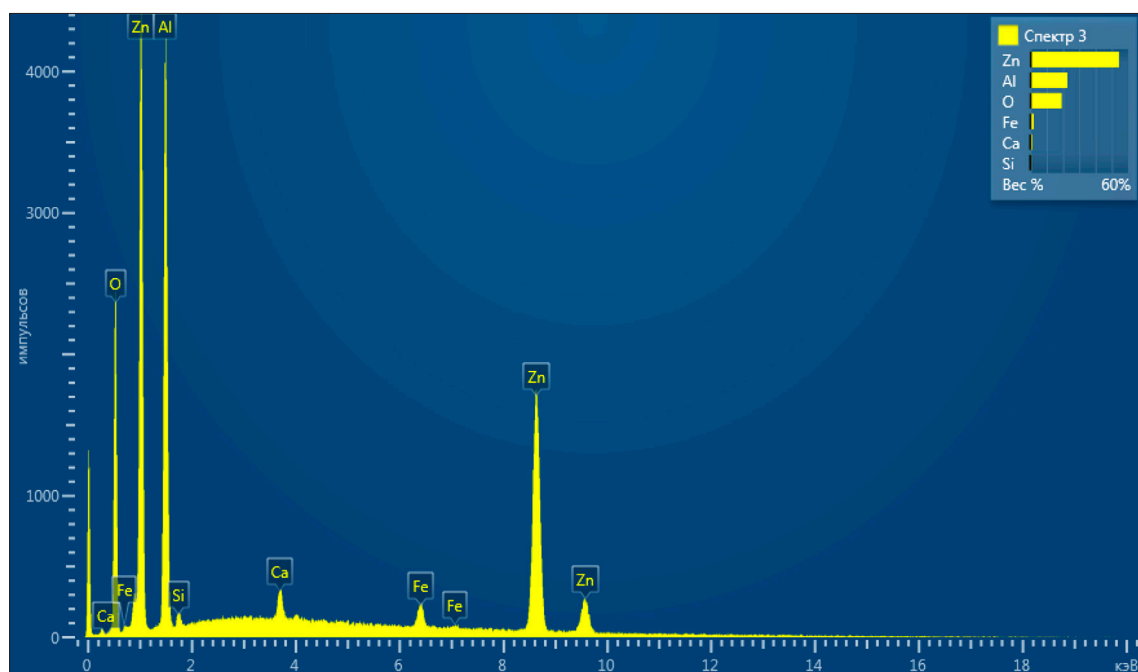


Рис. 1 (продолжение) /  
Fig. 1 (continuation)

б



б



в

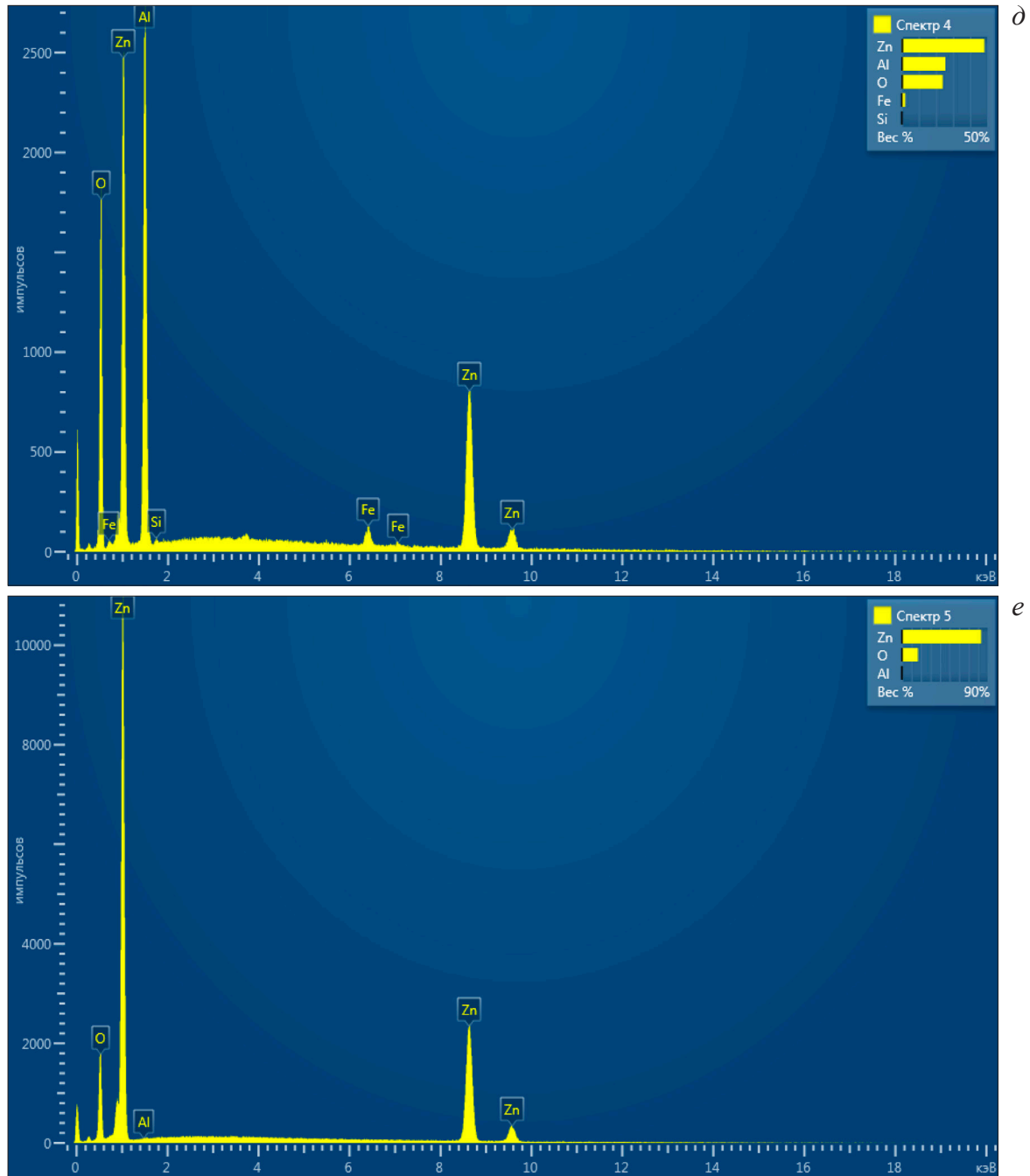


Рис. 1. Рентгенограммы керамик на основе ZnO (а) и результаты EDX (б) с распределениями элементов (в–е) для  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--SiO}_2)_{0.5}$ : 1 — ZnO; 2 —  $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10}\text{--}2$ ; 3 —  $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ ; 4 —  $(\text{ZnO})_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$ ; 5 —  $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ ; 6 —  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0.5}$ ; 7 —  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.5}$ ; 8 —  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--SiO}_2)_{0.5}$ ; 9 —  $(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$

Fig. 1. (a) X-ray patterns for ZnO based ceramic, (б) EDX data for element distributions (в–е) for  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--SiO}_2)_{0.5}$ : (1) ZnO; (2)  $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10}\text{--}2$ ; (3)  $\text{ZnO}_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ ; (4)  $\text{ZnO}_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$ ; (5)  $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ ; (6)  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0.5}$ ; (7)  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.5}$ ; (8)  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--SiO}_2)_{0.5}$ ; (9)  $(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$

стве, например  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [14, 20, 21] для образца  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--SiO}_2)_{0.5}$  (8), что наблюдается на рис. 1, в.

Измеренные параметры решетки из РДА позволили оценить рентгеновские плотности веществ  $d_1, d_2, d_3$  (в  $\text{кг/м}^3$ ) с помощью соотношений:

– для фазы ZnO

$$d_1 = \frac{N_1 A_1}{V_1} = N_1 A_1 / \frac{6a^2 \sqrt{3}}{4} C = \frac{2N_1 A_1}{3\sqrt{3}a^2 c}; \quad (3)$$

– для фазы  $\text{Zn}_x(\text{Me})_y\text{O}_4$

$$d_2 = \frac{N_2 A_2}{V_2} = \frac{N_2 A_2}{b^3}; \quad (4)$$

– для суммы фаз  $\text{ZnO} + \text{Zn}_x(\text{Me})_y\text{O}_4$

$$d_3 = \frac{100-z}{100} d_1 + \frac{z}{100} d_2 = \frac{100-z}{100} \frac{N_1 A_1}{V_1} + \frac{z}{100} \frac{N_2 A_2}{V_2} = \frac{100-z}{100} \frac{2N_1 A_1}{3\sqrt{3}a^2 c} + \frac{z}{100} \frac{N_2 A_2}{b^3}. \quad (5)$$

Здесь  $V_1 = \frac{6a^2\sqrt{3}}{4}C$  — объем гексагональной эле-

ментарной ячейки;  $N_1 = 6$  — количество атомов в элементарной гексагональной ячейке;  $N_2 = 4$  — количество атомов в кубической элементарной ячейке;  $A_i$  — вес одного атома в единицах а.е.м. (1 а.е.м. =  $1,66 \cdot 10^{-24}$  г),  $A_1 = 81$  (для ZnO),  $A_2 = 242$  для  $Zn_2TiO_4$ , 183 для  $ZnAl_2O_4$ , 247 для  $ZnCo_2O_4$ ;  $a, c$  — параметры решетки для ZnO (тип вюрцит);  $b$  — параметр решетки для  $Zn_x(Me)_yO_z$  (тип шпинель);  $z = 3-10$  % (вес.) — весовое содержание примеси, за исключением образца  $(ZnO)_{90}(CoO)_{10-2}$  (2), где, ввиду высокой растворимости CoO в вюрците,  $z$  бралось равным единице в формуле (5).

Полученные с использованием соотношений (3)—(5) значения рентгеновской плотности  $d_1, d_2, d_3$  представлены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что рентгеновская плотность  $d_1$  самой фазы ZnO (т. е. без наличия  $Zn_x(Me)_yO_4$ ) в образцах 2—9 слабо зависит от типа и количества легирующего агента. В то же время рентгеновская плотность конечной керамики  $d_3$  при добавлении в ZnO оксидов металлов в образцах 2—9 снижается в сравнении с  $d_1$ . Это можно объяснить тем, что подавляющее большинство оксидов  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  в массовом эквиваленте уходит на образование шпинелей  $ZnAl_2O_4$  и  $Zn_2TiO_4$  кубической сингонии, рентгеновская плотность  $d_2$  которых ниже рентгеновской плотности ZnO  $d_1$  гексагональной сингонии.

Различия между рентгеновской плотностью  $d_1$  (ZnO),  $d_3$  (ZnO +  $Zn_x(Me)_yO_4$ ) и плотностью ко-

нечных образцов  $d_0$  (см. табл. 2), определенной методом взвешивания, обусловлены наличием пор в керамиках. Это позволило рассчитать пористость образцов по формуле (6) для ZnO (образец 1) и по формуле (7) для образцов 2—9:

$$\Pi = \left(1 - \frac{d_0}{d_1}\right) \times 100\%; \quad (6)$$

$$\Pi = \left(1 - \frac{d_0}{d_3}\right) \times 100\%. \quad (7)$$

Как видно из табл. 2, при добавлении оксидов  $Me_xO_y$  к порошкам ZnO пористость керамик возрастает до 42 %, что, вероятно, обусловлено как наличием дополнительной фазы шпинели  $Zn_x(Me)_yO_4$  (образец 4), так и различиями в исходных порошках, а также различием режимов отжига нелегированного и легированного оксида цинка.

Результаты исследования с помощью СЭМ представлены на рис. 2. В легированном образце  $(ZnO)_{90}(CoO)_{10-2}$ , полученном по двухступенчатой технологии, наблюдается некоторое снижение размеров зерен (см. рис. 2, б) по сравнению с образцом нелегированного оксида цинка (см. рис. 2, а). Авторами статьи ранее было показано, что размеры зерен в керамиках с добавлением оксидов железа, полученных при использовании одноступенчатой технологии отжига, также были больше, чем в аналогичных керамиках, изготовленных по двухступенчатой технологии [20, 21]. Поэтому авторы связывают снижение размеров зерен в образцах,

Таблица 2 / Table 2

Рассчитанные значения параметров керамик на основе ZnO  
Calculated parameters of ZnO based ceramics

№	Образец	$a/c$ (для ZnO), нм	$b$ (для $Zn_x(Me)_yO_4$ ), нм	$d_1$ , кг/м <sup>3</sup>	$d_2$ , кг/м <sup>3</sup>	$d_3$ , кг/м <sup>3</sup>	$d_0$ , кг/м <sup>3</sup>	$\Pi$ , %
1	ZnO	0,324719/ 0,519646	—	5667	—	—	5036	11
2	$(ZnO)_{90}(CoO)_{10-2}$	0,324949/ 0,519748	0,807038 (или 0,86969 для $Co_3O_4$ )	5658	3120	5633	4450	21
3	$(ZnO)_{97}(Al_2O_3)_3$	0,324770/ 0,519884	0,807548	5663	2307	5562	4200	24
4	$(ZnO)_{95}(Al_2O_3)_5$	0,324964/ 0,520207	0,808657	5653	2298	5485	3200	42
5	$(ZnO)_{97}(Al_2O_3)_3$	0,324563/ 0,519568	0,807476	5674	2308	5573	4780	14
6	$(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(NiO)_{0,5}$	0,324813/ 0,519993	0,808001	5660	2303	5531	4260	23
7	$(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(Fe_2O_3)_{0,5}$	0,325265/ 0,520535	0,810126	5639	2285	5510	4300	22
8	$(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(Fe_3O_4-SiO_2)_{0,5}$	0,325199/ 0,520596	0,808865	5640	2296	5512	4100	26
9	$(ZnO)_{90}(TiO_2)_{10}$	0,325040/ 0,520823	0,846505	5643	2649	5344	5240	2



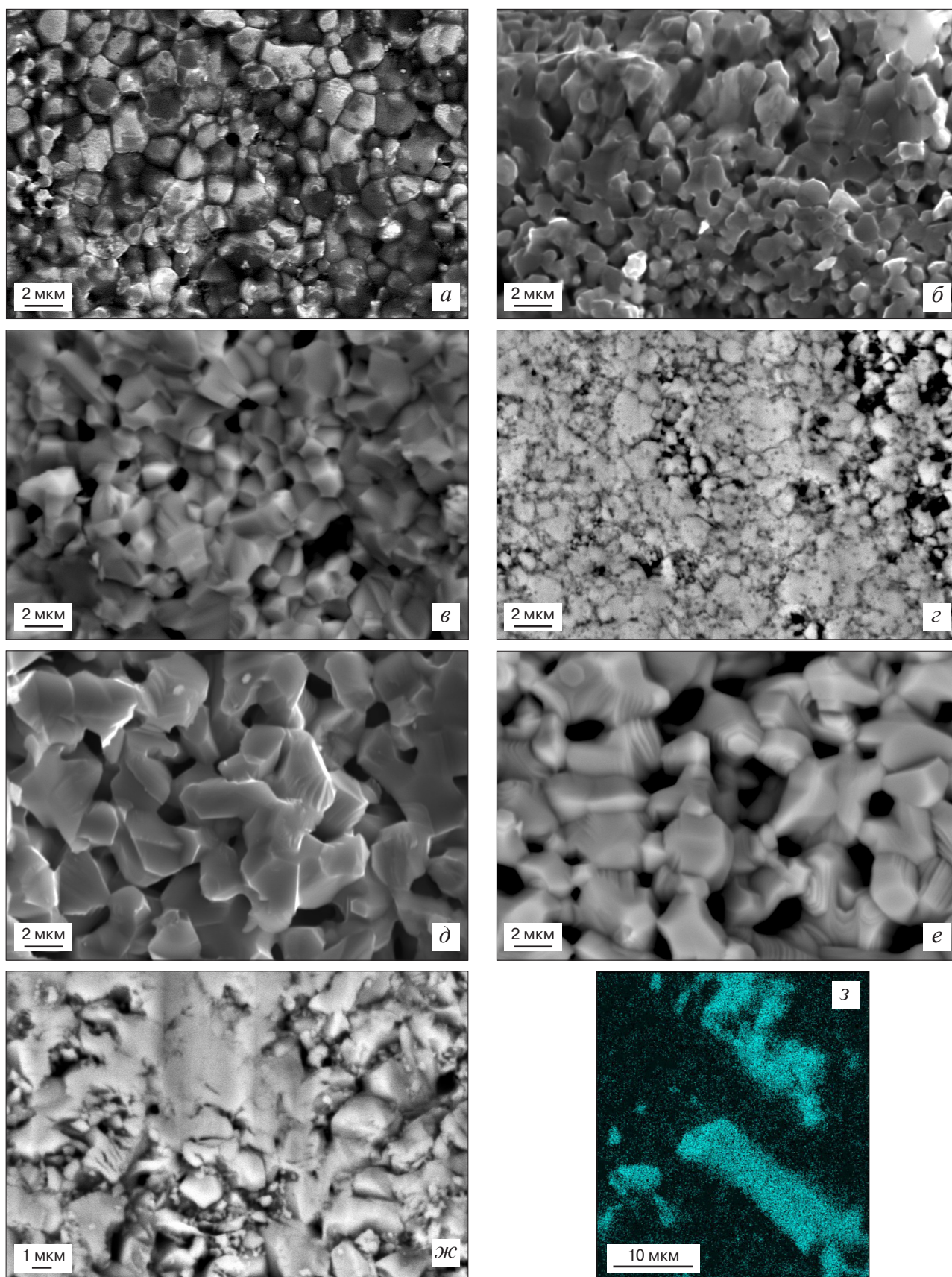


Рис. 2. СЭМ-изображения керамик ZnO (а),  $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10-2}$  (б),  $(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$  (в),  $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$  (образец 5) (г),  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.5}$  (д),  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0.5}$  (е),  $(\text{ZnO})_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$  (ж) и распределение алюминия в EDX для  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0.5}$  (з)

Fig. 2. SEM images of ceramics: (a) ZnO, (б)  $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10-2}$ , (в)  $(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$ , (г)  $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$  (Specimen 5), (д)  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.5}$ , (е)  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0.5}$ , (ж)  $(\text{ZnO})_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$  and (з) EDX aluminum distribution for  $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0.5}$

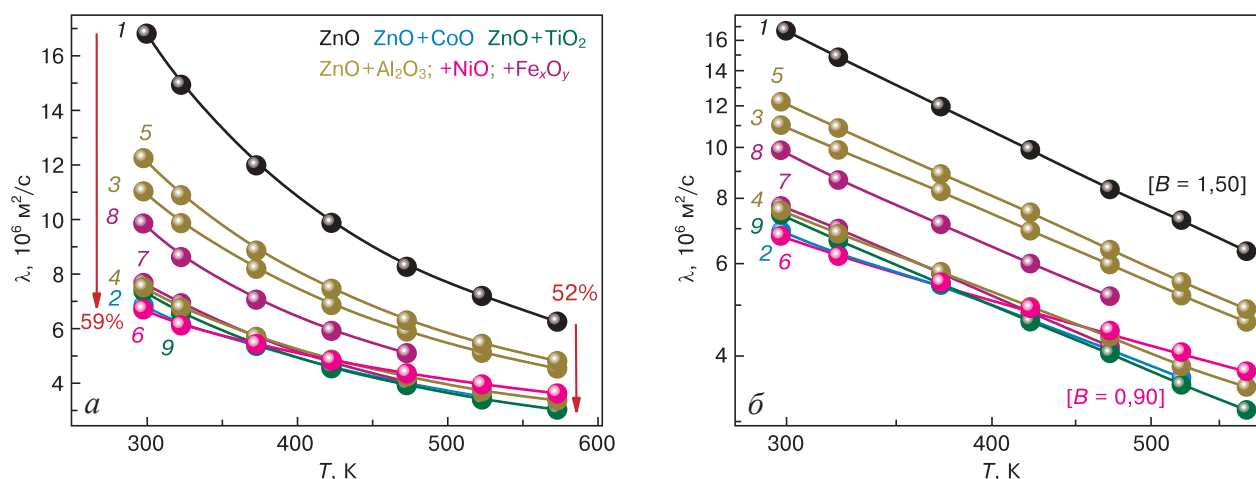


Рис. 3. Температурные зависимости температуропроводности  $\lambda$  керамик в линейном (а) и двойном логарифмическом (б) масштабах:

1 — ZnO; 2 —  $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10-2}$ ; 3 —  $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ ; 4 —  $(\text{ZnO})_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$ ; 5 —  $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ ; 6 —  $(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0,5}$ ; 7 —  $(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,5}$ ; 8 —  $(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0,5}$ ; 9 —  $(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$

Fig. 3. Temperature conductivity  $\lambda$  of test ceramics as a function of temperature in (a) linear and (б) double logarithmic scales:

(1) ZnO; (2)  $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10-2}$ ; (3)  $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ ; (4)  $(\text{ZnO})_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$ ; (5)  $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ ; (6)  $(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0,5}$ ; (7)  $(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,5}$ ; (8)  $(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0,5}$ ; (9)  $(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$

изготовленных на основе двухэтапного отжига, с увеличением числа центров рекристаллизации, возникших на границах гранул таблетированных образцов в результате второго помола. При этом из рис. 2 следует, что образцы с меньшей плотностью имеют большие размеры зерен.

#### Тепловые свойства композиционных керамик

На изготовленных образцах были измерены коэффициент термоЭДС  $S$  и удельное электросопротивление  $\rho$  при комнатной температуре (300 К), а также температуропроводность  $\lambda(T)$  в диапазоне температур 300—600 К. Зависимости  $\lambda(T)$  пред-

ставлены на рис. 3, а. Эти зависимости можно описать гиперболическим законом типа

$$\lambda(T) \sim T^{-B}, \quad (8)$$

где показатель степени  $B$ , согласно табл. 3, лежит в диапазоне  $B \approx 0,90 \div 1,50$ . Значения параметра  $B$  были определены из наклонов прямых  $\lg \lambda - \lg T$  на рис. 3, б. Как видно из рис. 3, а, температуропроводность при комнатной температуре снижалась в результате легирования керамик несколько сильнее, чем при высоких температурах. Это можно связать с уменьшением роли решеточного вклада в теплопроводность при увеличении температуры [14, 18, 22, 28, 29].

Таблица 3 / Table 3

#### Экспериментальные значения температуропроводности $\lambda$ , показателей степени в зависимостях (8)—(10), электронного $\kappa_e$ и решеточного $\kappa_p \approx \kappa$ вкладов в теплопроводность $\kappa$ для образцов керамик при 300 К

Experimental temperature conductivity  $\lambda$ , exponents in Eqs. (8)—(10), electron  $\kappa_e$  and lattice  $\kappa_l \approx \kappa$  contributions to heat conductivity  $\kappa$  for ceramic specimens at 300 K

№	Образец	$\lambda$ , $10^{-6}$ М²/с	$A$	$B$	$C$	$\kappa_e$ , Вт/(м·К)	$\kappa_p$ , Вт/(м·К)
1	ZnO	16,8	0,23	1,50	1,27	$1,19 \cdot 10^{-7}$	43,05
2	$(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10-2}$	6,94	0,20 (0,23)	1,14	0,93	$2,21 \cdot 10^{-7}$	16,36
3	$(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$	11,1	0,25	1,33	1,09	$2,59 \cdot 10^{-5}$	23,98
4	$(\text{ZnO})_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$	7,60	0,26	1,20	0,96	$1,46 \cdot 10^{-4}$	12,66
5	$(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$	12,3	0,25	1,41	1,16	$4,59 \cdot 10^{-5}$	30,27
6	$(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0,5}$	6,79	0,25	0,90	0,65	$1,56 \cdot 10^{-3}$	14,91
7	$(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,5}$	7,76	0,25	1,35	1,08	$8,56 \cdot 10^{-7}$	17,18
8	$(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0,5}$	9,92	0,25	1,39	1,11	$1,16 \cdot 10^{-6}$	20,95
9	$(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$	7,46	0,24	1,32	1,08	$2,31 \cdot 10^{-4}$	20,05

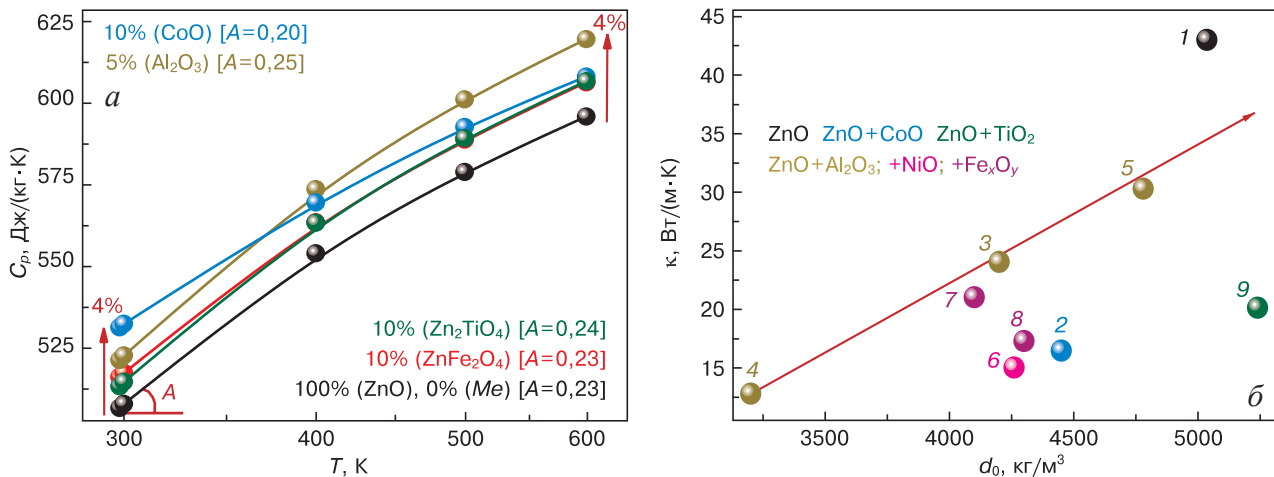


Рис. 4. Температурные зависимости удельной изобарной теплоемкости  $C_p$  сумм веществ в процентном соотношении (а) [31] и зависимости теплопроводности  $\kappa$  от плотности  $d_0$  исследованных керамик при  $T = 300$  К в линейном масштабе (б): б: 1 — ZnO; 2 — (ZnO)<sub>90</sub>(CoO)<sub>10-2</sub>; 3 — (ZnO)<sub>97</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 4 — (ZnO)<sub>95</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>5</sub>; 5 — (ZnO)<sub>97</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 6 — (ZnO)<sub>96.5</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NiO)<sub>0.5</sub>; 7 — (ZnO)<sub>96.5</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>; 8 — (ZnO)<sub>96.5</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub>; 9 — (ZnO)<sub>90</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>

Fig. 4. (a) Temperature dependences of isobaric specific heat  $C_p$  of total materials in percents [31] and (b) heat conductivity  $\kappa$  as a function of density  $d_0$  for test ceramics at  $T = 300$  K in a linear scale. б: (1) ZnO; (2) (ZnO)<sub>90</sub>(CoO)<sub>10-2</sub>; (3) (ZnO)<sub>97</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; (4) (ZnO)<sub>95</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>5</sub>; (5) (ZnO)<sub>97</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; (6) (ZnO)<sub>96.5</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NiO)<sub>0.5</sub>; (7) (ZnO)<sub>96.5</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>; (8) (ZnO)<sub>96.5</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub>; (9) (ZnO)<sub>90</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>

Для определения температурных зависимостей теплопроводности  $\kappa(T)$  образцов необходимо знать их значения теплоемкости  $C_p$  и плотности  $d_0$ , что следует из приведенного выше соотношения (2). Температурные зависимости удельной изобарной теплоемкости  $C_p(T)$  в диапазоне температур 300—600 К для исследуемых образцов оценивали по методу Неймана—Коппа [30]. Зависимости  $C_p(T)$  фаз, заимствованные из литературы [31], представлены на рис. 4, а. В этом методе, теплоемкость легированных керамик приближенно вычисляется как сумма теплоемкостей фаз, входящих в их состав, с учетом их масс в керамике: (ZnO)<sub>100-z</sub>(Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)<sub>z</sub>, где  $z = 3 \div 10$  — масса порошков оксидов металлов в исследуемых образцах в % (вес.). Как видно из рис. 4, а, оцененная удельная изобарная теплоемкость  $C_p$  фаз и керамик изменяется по закону

$$C_p(T) \sim T^A, \quad (9)$$

где  $A \approx 0,20 \div 0,25$ . При расчетах полагали, что практически весь добавленный оксид металла уходит на формирование шпинели  $Zn_x(Me)_yO_4$ , доля которой не могла быть больше 10 % от общей массы керамики; наличие  $Zn_x(Me)_yO_4$  увеличивает значение теплоемкости не более, чем на 4 % (см. рис. 4, а) и слабо влияет на изменение теплопроводности при легировании. Положения точек на рис. 4, б указывают на близкий к линейному характер зависимости теплопроводности от плотности, за исключением образца, легированного титаном (ZnO)<sub>90</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>, обладающего одним из самых низких значений температуропроводности.

Измеренные значения плотности  $d_0$  (см. рис. 4, б) и зависимости  $\lambda(T)$  исследуемых образцов,

а также оцененные значения их удельной изобарной теплоемкости  $C_p$  (см. рис. 4, а) позволили оценить температурные зависимости теплопроводности  $\kappa(T)$  в изученных образцах с помощью соотношения (2). Как видно из рис. 5, а,  $\kappa(T)$  имеет вид

$$\kappa(T) \sim T^{-C}, \quad (10)$$

где значения показателя  $C$ , определенные из наклонов прямых  $\lg \kappa - \lg T$  на рис. 5, б, приведены в табл. 3.

Для определения возможной роли электронного вклада  $\kappa_e$  в полную теплопроводность  $\kappa$  был использован закон Видемана—Франца [29, 32]:

$$\kappa_e = \frac{LT}{\rho}, \quad (11)$$

в котором число Лоренца рассчитывалось через коэффициент термоЭДС  $S$  с помощью формулы

$$L = \left( 1,5 + \exp \left[ -\frac{|S|}{116} \right] \right) \cdot 10^{-8}, \quad (12)$$

полученной путем решения уравнений переноса Больцмана [32]. Из приведенных в табл. 3 значений вкладов различных компонент в полную теплопроводность видно, что в уравнении (2) основную роль играет решеточная компонента  $\kappa \approx \kappa_r$ , поскольку электронный вклад  $\kappa_e$ , оцененный с помощью уравнений (11) и (12), несравнимо мал. Поэтому падение полной теплопроводности с температурой и различие в расхождении кривых  $\kappa(T)$  при высоких и низких температурах следует объяснять только влиянием фононного спектра.

Сравнение представленных на рис. 5, а и 3, а температурных зависимостей фононной тепло-



проводности (10) и температуропроводности (8) показывает, что различие показателей степени у них  $B - C = A$  как раз соответствует показателю в температурной зависимости изобарной теплоемкости (9). Ход температурной зависимости теплопроводности соответствует известным литературным данным [4, 29, 33]: падение  $\kappa(T)$  приписывается росту фонов-фононного рассеяния при повышении температуры. В этом смысле можно отметить, что теплопроводность и температуропроводность ведут себя вполне согласованно.

Отличающиеся значения теплопроводности исходного оксида цинка от легированных керамик (а также многих других полупроводников) обычно связывают с большей щелью между оптической и акустической ветвями в законе дисперсии для фононов. Последнее может сильно препятствовать выполнению законов сохранения энергии и квазиимпульса при трехфононном рассеянии, вызывая рост времени жизни фонона, которое может сочетаться с меньшим ангармонизмом (параметр Грюнайзена) и большими групповыми скоростями фононов (вследствие более сильных межатомных связей) [4].

В целом, наблюдаемое на рис. 5, а уменьшение теплопроводности при введении оксидов металлов в керамику на основе ZnO, можно объяснить следующими четырьмя причинами:

- увеличением рассеяния фононов на точечных дефектах, возникающих вследствие замещения ионов цинка ионами металлов в решетке ZnO;
- усилением рассеяния фононов на границах зерен вследствие измельчения микроструктуры (увеличения площади границ зерен) [14];
- увеличением пористости керамик в результате легирования [33];

– формированием преципитатов фаз  $Zn_x(Me)_yO_4$  со слоистой структурой типа шпинели, которые приводят к дополнительному рассеянию фононов.

### Термоэлектрическая добротность композиционных керамик

Для расчета фактора мощности  $PF$  [29]

$$PF = \frac{S^2}{\rho}$$

и безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT$  из формулы (1) [32] были измерены значения  $S$  и  $\rho$  при 300 К, которые приведены в табл. 4.

Из табл. 4 следует, что добавление металлов в керамику ZnO приводит к увеличению термоэлектрической добротности (практически на четыре порядка для образца 6) в сравнении с нелегированной керамикой ZnO [8, 9] (см. также [14]). Это происходит вследствие уменьшения удельного сопротивления на четыре порядка (которое можно приписать примесной проводимости, обусловленной появлением мелких донорных центров с низкой энергией ионизации [20]), а также описанному в данной работе уменьшению теплопроводности. Примечательно, что наибольший прирост термоэлектрической добротности характерен для образца, легированного Al и Ni (образец 6) и подвергнутого высокотемпературным измерениям, которые практически являются дополнительным отжигом. А термоэлектрическая добротность керамики ZnO (из-за снижения удельного сопротивления) различается с тем же образцом 6 керамики до дополнительного отжига уже на 3 порядка (см. табл. 4). Для керамики нелегированного оксида цинка (образец 1) дополнительный отжиг не привел к степен-

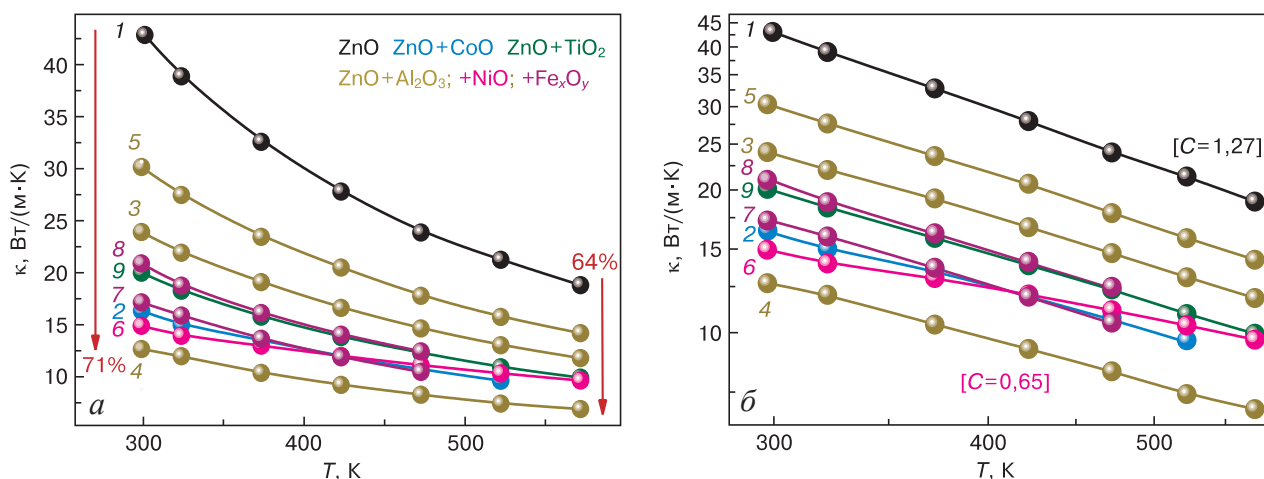


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводности  $\kappa$  исследованных керамик в линейном (а) и двойном логарифмическом (б) масштабах:

1 — ZnO; 2 —  $(ZnO)_{90}(CoO)_{10-2}$ ; 3 —  $(ZnO)_{97}(Al_2O_3)_3$ ; 4 —  $(ZnO)_{95}(Al_2O_3)_5$ ; 5 —  $(ZnO)_{97}(Al_2O_3)_3$ ; 6 —  $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(NiO)_{0,5}$ ; 7 —  $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(Fe_2O_3)_{0,5}$ ; 8 —  $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(Fe_3O_4-SiO_2)_{0,5}$ ; 9 —  $(ZnO)_{90}(TiO_2)_{10}$

Fig. 5. Heat conductivity  $\kappa$  of test ceramics as a function of temperature in (a) linear and (b) double logarithmic scales:

(1) ZnO; (2)  $(ZnO)_{90}(CoO)_{10-2}$ ; (3)  $(ZnO)_{97}(Al_2O_3)_3$ ; (4)  $(ZnO)_{95}(Al_2O_3)_5$ ; (5)  $(ZnO)_{97}(Al_2O_3)_3$ ; (6)  $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(NiO)_{0,5}$ ; (7)  $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(Fe_2O_3)_{0,5}$ ; (8)  $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(Fe_3O_4-SiO_2)_{0,5}$ ; (9)  $(ZnO)_{90}(TiO_2)_{10}$

Таблица 4 / Table 4

**Термоэлектрические, электрические и тепловые характеристики керамик на основе ZnO при 300 К**  
**Thermoelectric, electrical and thermal parameters of ZnO based ceramics at 300 K**

№	Образец	$\rho$ , Ом·м	$-S$ , мкВ/К	$P$ , Вт/(м·К <sup>2</sup> )	$\kappa$ , Вт/(м·К)	$ZT$
1	ZnO	$3,67 \cdot 10^1$	385	$4,04 \cdot 10^{-9}$	43,05	$2,81 \cdot 10^{-8}$
	ZnO (отж)*	$3,80 \cdot 10^1$	435	$4,99 \cdot 10^{-9}$		$3,47 \cdot 10^{-8}$
2	(ZnO) <sub>90</sub> (CoO) <sub>10</sub> -2	$5,10 \cdot 10^0$	580	$1,65 \cdot 10^{-8}$	16,36	$3,02 \cdot 10^{-7}$
3	(ZnO) <sub>97</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$1,90 \cdot 10^{-1}$	221	$2,57 \cdot 10^{-7}$	23,98	$3,20 \cdot 10^{-6}$
4	(ZnO) <sub>95</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	$3,19 \cdot 10^{-2}$	346	$3,75 \cdot 10^{-6}$	12,66	$8,88 \cdot 10^{-5}$
5	(ZnO) <sub>97</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$1,07 \cdot 10^{-1}$	229	$4,90 \cdot 10^{-7}$	30,27	$4,86 \cdot 10^{-6}$
6	(ZnO) <sub>97</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NiO) <sub>0,5</sub>	$2,46 \cdot 10^0$	224	$2,04 \cdot 10^{-8}$	14,91	$4,10 \cdot 10^{-7}$
	(ZnO) <sub>97</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NiO) <sub>0,5</sub> (отж)	$3,06 \cdot 10^{-3}$	278	$2,53 \cdot 10^{-5}$		$5,08 \cdot 10^{-4}$
7	(ZnO) <sub>97</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub>	$5,46 \cdot 10^0$	330	$2,00 \cdot 10^{-8}$	17,18	$3,48 \cdot 10^{-7}$
8	(ZnO) <sub>97</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,5</sub>	$4,14 \cdot 10^0$	276	$1,84 \cdot 10^{-8}$	20,95	$2,64 \cdot 10^{-7}$
9	(ZnO) <sub>90</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	$2,30 \cdot 10^{-2}$	162	$1,14 \cdot 10^{-6}$	20,05	$1,46 \cdot 10^{-5}$

\* Обозначение «отж» указывает на измерение свойств после проведения высокотемпературных измерений.

ному приросту термоэлектрической добротности. Это связано с тем, что при дополнительном отжиге происходит более равномерное перераспределение ионов легирующих металлов в решетке вюрцита, приводящее к росту числа донорных центров, способствующих росту электропроводности [20].

### Заключение

Изучены тепловые, электрические и термоэлектрические свойства керамик ZnO—Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> с  $1 \leq x, y \leq 3$ , где Me = Al, Co, Fe, Ni, Ti. Из данных рентгеновского дифракционного анализа следует, что добавление порошков легирующих агентов Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> в порошок ZnO со структурой вюрцита после процесса синтеза приводит к выделению вторичных фаз типа шпинелей Zn<sub>x</sub>(Me)<sub>y</sub>O<sub>4</sub> и росту пористости в четыре раза. При комнатной температуре

в керамиках преобладает решеточная теплопроводность, тогда как с ростом температуры ее влияние ослабевает. Снижению теплопроводности при легировании способствует увеличение рассеяния фононов на границах зерен и точечных дефектах при замещении ионов цинка ионами легирующих металлов, на порах, на дополнительных фазовых включениях Zn<sub>x</sub>(Me)<sub>y</sub>O<sub>4</sub>. В легированных Al, Co, Fe, Ni, Ti керамиках снижение теплопроводности и степенное снижение электросопротивления при относительно небольшом изменении коэффициента термоЭДС обуславливают рост термоэлектрической добротности на 4 порядка. К снижению электросопротивления приводит образующееся при увеличении продолжительности отжига более равномерное перераспределение ионов легирующих металлов в решетке вюрцита, обуславливающее рост числа донорных центров.

### Библиографический список / References

1. Ponja S.D., Sathasivam S., Parkin I.P., Carmalt C.J. Highly conductive and transparent gallium doped zinc oxide thin films via chemical vapor deposition. *Scientific Reports*. 2020; 10(1): 638. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57532-7>
2. Lee Y.-P., Lin Ch.-Ch., Hsiao Ch.-Ch., Chou P.-A., Cheng Y.-Y., Hsieh Ch.-Ch., Dai Ch.-A. Nanopiezoelectric devices for energy generation based on ZnO nanorods / flexible-conjugated copolymer hybrids using all wet-coating processes. *Micromachines*. 2020; 11(1): 14. <https://doi.org/10.3390/mi11010014>
3. Bernik S., Daneu N. Characteristics of SnO<sub>2</sub>-doped ZnO-based varistor ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001; 21(10–11): 1879—1882. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00135-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00135-2)
4. Wu X., Lee J., Varshney V., Wohlwend J.L., Roy A.K., Luo T. Thermal conductivity of wurtzite zinc-oxide from first-principles lattice dynamics – a comparative study with gallium nitride. *Scientific Reports*. 2016; 6(1): 22504. <https://doi.org/10.1038/srep22504>
5. Sawalha A., Abu-Abdeen M., Sedky A. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system. *Physica B: Condensed Matter*. 2009; 404(8–11): 1316—1320. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.12.017>
6. Winarski D. Synthesis and characterization of transparent conductive zinc oxide thin films by sol-gel spin coating method. Thesis diss. of master science. Graduate College of Bowling Green State University; 2015.
7. Chen H., Zheng L., Zeng J., Li G., Effect of Sr doping on nonlinear current-voltage properties of ZnO-based ceramics. *Journal of Electronic Materials*. 2021; 50(7): 4096—4103. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08960-2>



8. Mohammed M.A., Izman S., Alias M.N., Rajoo S., Uday M.B., Obayes N.H., Omar M.F. A review of thermoelectric ZnO nanostructured ceramics for energy recovery. *International Journal of Engineering & Technology*. 2018; 7(2.29): 27—30. <https://doi.org/10.14419/IJET.V7I2.29.13120>
9. Colder H., Guilmeau E., Harnois C., Marinel S., Retoux R., Savary E. Preparation of Ni-doped ZnO ceramics for thermoelectric applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011; 31(15): 2957—2963. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.006>
10. Jeong A., Suekuni K., Ohtakia M., Jang B.-K. Thermoelectric properties of In- and Ga-doped spark plasma sintered ZnO ceramics. *Ceramics International*. 2021; 47(17): 23927—23934. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.101>
11. Levinson L.M., Hirano S. Ceramic transactions. In: *Proced. materials of Inter. symposium. Vol. 41. Grain boundaries and interfacial phenomena in electronic ceramics*. Westerville: American Ceramic Society; 1994.
12. Li J., Yang S., Pu Y., Zhu D. Effects of pre-calcination and sintering temperature on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistor ceramics. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021; 123(6): 105529. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105529>
13. Liang X. Thermoelectric transport properties of naturally nanostructured Ga-ZnO ceramics: Effect of point defect and interfaces. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016; 36(7): 1643—1650. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.017>
14. Liang X. Thermoelectric transport properties of Fe-enriched ZnO with high-temperature nanostructure refinement. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015; 7(15): 7927—7937. <https://doi.org/10.1021/am509050a>
15. Walia S., Balendhran S., Nili H., Zhuikov S., Rosengarten G., Wang Q.H., Bhaskaran M., Sriram S., Strano M.S., Kalantar-zadeh K. Transition metal oxides – thermoelectric properties. *Progress in Materials Science*. 2013; 58(8): 1443—1489. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.06.003>
16. Li P., Zhang H., Gao C., Jiang G., Li Z. Electrical property of Al/La/Cu modified ZnO-based negative temperature coefficient (NTC) ceramics with high ageing stability. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019; 30(21): 19598—19608. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02333-6>
17. Pullar R.C., Piccirillo C., Novais R.M., Quarta A., Bettini S., Iafisco M. A sustainable multi-function biomorphic material for pollution remediation or UV absorption: aerosol assisted preparation of highly porous ZnO-based materials from cork templates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019; 7(2): 102936. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102936>
18. Sun Q., Li G., Tian T., Zeng J., Zhao K., Zheng L., Barre M., Dittmer J., Gouttenoire F., Rousseau A., Kasiba A.H. Co-doping effects of (Al, Ti, Mg) on the microstructure and electrical behavior of ZnO-based ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020; 103(5): 3194—3204. <https://doi.org/10.1111/jace.16999>
19. Vu D.V., Le D.H., Nguyen C.X., Trinh T.Q. Comparison of structural and electric properties of ZnO-based *n*-type thin films with different dopants for thermoelectric applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019; 91(1): 146—153. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05024-0>
20. Pashkevich A.V., Fedotov A.K., Poddenezhny E.N., Bliznyuk L.A., Fedotova J.A., Basov N.A., Kharchanka A.A., Zukowski P., Koltunowicz T.N., Korolik O.V., Fedotova V.V. Structure, electric and thermoelectric properties of binary ZnO-based ceramics doped with Fe and Co. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022; 895: 162621. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162621>
21. Пашкевич А.В., Близнюк Л.А., Федотов А.К., Ховайло В.В., Харченко А.А., Федотова В.В. Тепловые и термоэлектрические свойства керамики на основе оксида цинка, легированной железом. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022; (3): 56—67. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-56-67>
22. Wu Z.-H., Xie H.-Q., Zhai Y.-B. Preparation and thermoelectric properties of Co-doped ZnO synthesized by sol-gel. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2015; 15(4): 3147—3150. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9658>
23. Sawalha A., Abu-Abdeen M., Sedky A. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system. *Physica B Condensed Matter*. 2009; 404(8–11): 1316—1320. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.12.017>
24. Gorokhova E.I., Anan'eva G.V., Eron'ko S.B., Oreshchenko E.A., Rodnyi P.A., Chernenko K.A., Khodyuk I.V., Lokshin E.P., Kunshina G.B., Gromov O.G., Lott K.P. Structural, optical, and scintillation characteristics of ZnO ceramics. *Journal of Optical Technology*. 2011; 78(11): 733—760. <https://doi.org/10.1364/jot.78.000753>
25. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. СПб.: Санкт-Петербургский университет; 2016. 67 с.
26. Krzhizhanovskaya M.G., Firsova V.A., Bubnova R.S. Application of the Rietveld method for solving problems of powder diffractometry. St. Petersburg: Sankt-Peterburgskii universitet; 2016. 67 p. (In Russ.)
27. Зеер Г.М., Фоменко О.Ю., Ледяева О.Н. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*. 2009; 4(2): 287—293.
28. Zeer G.M., Fomenko O.Yu., Ledyeva O.N. Application of scanning electron microscopy in material science. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Khimiya = Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2009; 4(2): 287—293. (In Russ.)
29. Bosi F., Biagioni C., Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. *European Journal of Mineralogy*. 2019; 31(1): 183—192. <https://doi.org/10.1127/ejm/2019/0031-2788>
30. Cheng H., Xu X.J., Hng H.H., Ma J. Characterization of Al-doped ZnO thermoelectric materials prepared by RF plasma powder processing and hot press sintering. *Ceramics International*. 2009; 35(8): 3067—3072. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.04.010>
31. Chernyshova E., Serhiienko I., Kolesnikov E., Voronin A., Zheleznyy M., Fedotov A., Khovaylo V. Influence of NiO nanoparticles on the thermoelectric properties of (ZnO)<sub>1-x</sub>(NiO)<sub>x</sub> composites. *Nanobiotechnology Reports*. 2021; 16(3): 381—386. <https://doi.org/10.1134/S2635167621030034>
32. Adun H., Kavaz D., Wole-Osho I., Dagbasi M. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO / water ternary hybrid

nanofluid: Investigating the effects of temperature, volume concentration and mixture ratio on specific heat capacity, and development of hybrid machine learning for prediction. *Journal of Energy Storage*. 2021; 41(13–14): 102947. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102947>

31. Barin I. Thermochemical data of pure substances. Weinheim, Federal Republic of Germany; N.Y., USA: VCH; 1995. 2003 p.

32. Kim H.-S., Gibbs Z.M., Tang Y., Wang H., Snyder G.J. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*. 2015; 3(4): 041506. <https://doi.org/10.1063/1.4908244>

33. Gadzhiev G.G. The thermal and elastic properties of zinc oxide-based ceramics at high temperatures. *High Temperature*. 2003; 41(6): 778–782. <https://doi.org/10.1023/b:hite.0000008333.59304.58>

### Информация об авторах / Information about the authors

**Пашкевич Алексей Владимирович** — магистр физики, младший научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов, Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Республика Беларусь; аспирант кафедры физики твердого тела, Белорусский государственный университет, просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7787-4449>; e-mail: alexei.pashckevich@yandex.by

**Федотов Александр Кириллович** — доктор физ.-мат. наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов, Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7008-847X>; e-mail: akf1942@gmail.com

**Подденежный Евгений Николаевич** — доктор хим. наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории керамических материалов, Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого, просп. Октября, д. 48, Гомель, 246029, Республика Беларусь; e-mail: podd-evgen@yandex.ru

**Близнюк Людмила Александровна** — зав. лабораторией электронной керамики, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2695-9477>; e-mail: luyda@physics.by

**Ховайло Владимир Васильевич** — доктор физ.-мат. наук, профессор, кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7815-100X>; e-mail: khovaylo@isis.ru

**Федотова Вера Васильевна** — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, лаборатория неметаллических ферромагнетиков, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5993-3839>; e-mail: fedotova@physics.by

**Харченко Андрей Андреевич** — канд. физ.-мат. наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов, Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7274-1380>; e-mail: XaaTM@mail.ru

**Aliaksei V. Pashkevich** — Master of Physics, Junior Researcher, Laboratory of Advanced Materials Physics, Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Republic of Belarus; Postgraduate Student of the Department of Solid State Physics, Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Ave., Minsk 220030, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7787-4449>; e-mail: alexei.pashckevich@yandex.by

**Alexander K. Fedotov** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Chief Researcher, Laboratory of Advanced Materials Physics, Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7008-847X>; e-mail: akf1942@gmail.com

**Eugen N. Poddenezhny** — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chief Researcher, Laboratory of Ceramic Materials, Sukhoi State Technical University of Gomel, 48 Oktyabrya Ave., Gomel 246746, Republic of Belarus; e-mail: podd-evgen@yandex.ru

**Ludmila A. Bliznyuk** — Laboratory Manager, Electronic Ceramics Laboratory, Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2695-9477>; e-mail: luyda@physics.by

**Vladimir V. Khovaylo** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Department of Functional Nanosystems and High–Temperature Materials, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7815-100X>; e-mail: khovaylo@isis.ru

**Vera V. Fedotova** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Laboratory of Nonmetallic Ferromagnets, Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5993-3839>; e-mail: fedotova@physics.by

**Andrei A. Kharchanko** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Senior Researcher, Laboratory of Advanced Materials Physics, Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7274-1380>; e-mail: XaaTM@mail.ru