

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ /
PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2024. Т. 27, № 2. С. 165—174.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202403.575

УДК 621.315:538.935

Термовольтаический отклик в двухслойных тонкопленочных структурах на основе оксида цинка

© 2024 г. В. А. Макагонов¹, К. С. Габриельс¹, Ю. Е. Калинин¹, А. Ю. Лопатин¹✉,
Л. А. Близнюк², А. К. Федотов³

¹ *Воронежский государственный технический университет»,
ул. 20-летия Октября, д. 84, Воронеж, 394006, Российская Федерация*

² *Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь*

³ *Белорусский государственный университет,
просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Республика Беларусь*

✉ Автор для переписки: lopatin-ayu@mail.ru

Аннотация. Предложена методика измерения термовольтаического эффекта в гетерогенных средах с градиентным распределением концентрации легирующей примеси, приводящей к градиентному распределению концентрации носителей заряда. Образцы оксида цинка, легированного железом, были получены методом ионно-лучевого напыления на подложки тонкой фольги тантала (для измерения термовольтаического эффекта), ситалла (для измерения эффекта Холла) и кремния (для исследования структуры). Содержание легирующей примеси в образцах x_{Fe} изменялось от 0,34 до 4,18 % (ат.). Исследования методом рентгеноструктурного фазового анализа показали, что для всех образцов характерна кристаллическая структура гексагонального оксида цинка. Пленки являются преимущественно ориентированными в направлении [002]. Концентрация носителей заряда в слоях экспериментальных образцов, определенная с помощью эффекта Холла на установке ECOPIA 5500 в постоянном магнитном поле с напряжённостью 0,5 Тл, изменялась в пределах 10^{16} — 10^{20} см⁻³. Образцы имели электронный тип проводимости. Для исследования термовольтаического эффекта синтезированы двухслойные образцы оксида цинка, легированные железом и имеющие разную концентрацию носителей заряда. На примере двухслойных тонкопленочных образцов на основе оксида цинка с различным содержанием легирующей примеси железа с применением предложенной методики исследован термовольтаический эффект. Установлено, что наибольшее значение термовольтаического отклика ($U \sim 80$ мкВ) наблюдается в двухслойном тонкопленочном образце с большей разницей концентрации носителей заряда между слоями ($\Delta n \approx 2 \cdot 10^3$ см⁻³). Наблюдаемое насыщение термовольтаического отклика связывается с достижением динамического равновесия между процессами диффузии носителей заряда от слоя с высокой концентрацией носителей к слою с низкой и процессом дрейфа носителей за счет внутреннего электрического поля.

Ключевые слова: термовольтаический эффект, оксид цинка, легирующая примесь

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 24–29–20099).

Для цитирования: Макагонов В.А., Габриельс К.С., Калинин Ю.Е., Лопатин А.Ю., Близняк Л.А., Федотов А.К. Термовольтаический отклик в двухслойных тонкопленочных структурах на основе оксида цинка. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2024; 27(2): 165—174. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202403.575>

Thermovoltaic response of thin–film bilayered structures based on zinc oxide

V. A. Makagonov¹, K. S. Gabriel's¹, Yu. E. Kalinin¹, A. Yu. Lopatin¹✉,
L. A. Bliznyuk², A. K. Fedotov³

¹ *Voronezh State Technical University,
84 20-letiya Oktyabrya Str., Voronezh 394006, Russian Federation*

² *Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus*

³ *Belarusian State University,
4 Niezaliežnasci Ave., Minsk 220030, Republic of Belarus*

✉ Corresponding author: lopatin-ayu@mail.ru

Abstract. A method for measuring the thermovoltaic effect in heterogeneous media with a gradient distribution of the dopant concentration, leading to a gradient distribution of the charge carrier concentration, is proposed. Samples of zinc oxide doped with iron were obtained by ion beam sputtering on a thin foil substrate of tantalum (to measure the thermovoltaic effect), citall (to measure the Hall effect) and silicon to study the structure. The content of the dopant in the samples varied from $x_{\text{Fe}} = 0.34$ to 4.18 at. %. X-ray diffraction phase analysis studies have shown that the crystal structure of hexagonal zinc oxide is characteristic for all samples. The films are predominantly oriented in the direction [002]. The concentration of charge carriers in the layers of experimental samples, determined using the Hall effect on the ECOPIA 5500 installation in a constant magnetic field with a strength of 0.5 T, varies between 10^{16} – 10^{20} cm^{−3}. The samples had an electronic type of conductivity.

To study the thermovoltaic effect, two–layer zinc oxide samples doped with iron and having different concentrations of charge carriers were synthesized. The thermovoltaic effect was studied using the example of two–layer thin–film samples based on zinc oxide with different content of alloying iron impurities using the proposed technique. It was found that the highest value of the thermovoltaic response ($U \sim 80$ μV) is observed in a two–layer thin–film sample with a greater difference in the concentration of charge carriers between the layers ($\Delta n \approx 2 \cdot 10^3$ cm^{−3}). The observed saturation of the thermovoltaic response is associated with the onset of dynamic equilibrium between the processes of diffusion of charge carriers from a layer with a high concentration of carriers to a layer with a low concentration and the process of carrier drift due to an internal electric field.

Keywords: thermovoltaic effect, zinc oxide, gradient doping

Acknowledgments: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 24–29–20099).

For citation: Makagonov V.A., Gabriel's K.S., Kalinin Yu.E., Lopatin A.Yu., Bliznyuk L.A., Fedotov A.K. Thermovoltaic response of thin–film bilayered structures based on zinc oxide. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2024; 27(2): 165—174. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202403.575>

Введение

В последние годы в качестве метода генерации электрической энергии большой интерес представляют преобразователи на основе термовольтаического эффекта (ТВЭ), который заключается в спонтанной генерации ЭДС в легированном градиентным образом полупроводниковом материале при его однородном нагреве [1—3]. Принципиальное отличие ТВЭ от классического эффекта Зеебека состоит в том, что ТВЭ связан не с градиентом температуры, а с градиентом химического потенциала, обусловленным градиентом концентрации примесей и, следовательно, с градиентом концентрации носителей заряда. В этом случае преобразование тепловой энергии в электрическую происходит именно при равномерном нагреве образца, т. е. в отсутствие градиента температур.

В России этот эффект впервые был обнаружен и исследован в полупроводниковом соединении сульфида самария [3—11]. Механизм ТВЭ, по мнению авторов работы [10], состоит в следующем. Избыточные ионы Sm^{2+} , находящиеся в междоузлиях кристаллической решетки создают мелкий донорный уровень $E_i \sim 45$ мэВ с высокой концентрацией $n \sim 10^{20} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$. По мере роста температуры до критического значения ~ 400 К происходит термическая активация носителей заряда с этих уровней, обуславливающая увеличение их концентрации в зоне проводимости полупроводника. При $T \sim 400$ К значение n становится достаточным для того, чтобы в отдельных областях образца происходила полная делокализация электронов с уровней E_i из-за экранировки электрического потенциала этих примесей, сопровождающаяся резким всплеском концентрации носителей заряда в зоне проводимости полупроводника, что приводит к переходу моттовского типа в этих локальных областях. Градиент концентрации этих неравновесных электронов и является причиной градиента химического потенциала как движущей силы для их диффузии из областей с высокой концентрацией в области с низкой концентрацией, что приводит к генерации напряжения. Сложный процесс поддерживается с помощью постоянного нагрева. При этом процесс может продолжаться сколь угодно долгое время. Позднее наличие термовольтаического отклика было также подтверждено для гомопереходов на основе оксида цинка, легированного примесями с переменной валентностью, такими как железо и медь [1].

Согласно работе [13], термоэлектрический преобразователь тепловой энергии на основе ТВЭ при однородном нагреве полупроводникового материала будет обладать рядом преимуществ: отсутствие необходимости создания градиента температуры, более высокий КПД преобразования, меньший удельный вес и т. д. С физической точки зрения

градиент температуры, необходимый для работы термоэлектрического преобразователя тепловой энергии, в генераторах на основе ТВЭ заменяется градиентом концентрации примеси (например, в виде ее неоднородного распределения) в полупроводниковом термоэлектрическом материале n - и p -типа проводимости. Реализовать такие градиентные структуры с ТВЭ в объемных полупроводниках возможно, но при внедрении в серийное производство батарей возникнут определенные проблемы. При внедрении тонкопленочной технологии изготовления термоэлектрических преобразователей тепловой энергии на основе ТВЭ можно осуществить относительно небольшим числом технологических операций.

При исследовании ТВЭ в градиентных материалах возникают трудности, связанные с необходимостью поддержания постоянной температуры во всем объеме исследуемого образца, чтобы исключить влияние термоЭДС на результаты измерения. Учитывая сказанное выше, предложена методика измерения ТВЭ и проведено его измерение в двухслойных структурах оксида цинка с разной концентрацией носителей заряда. Выбор в качестве объектов исследования оксида цинка связан с тем, что поликристаллический оксид цинка обладает высокими значениями термоЭДС, малой термоэлектрической добротностью (ZT) вследствие низких концентраций носителей (и, следовательно, низкой проводимости), а также высокими значениями коэффициента теплопроводности [14—16].

Синтез и исследование тонкопленочного оксида цинка также представляет важную научную задачу, поскольку, обладая хорошей прозрачностью и высокой электронной подвижностью, он находит применение в новых приложениях для прозрачных электродов в жидкокристаллических дисплеях [14] и датчиках газов [15], в тонкопленочных транзисторах и светоизлучающих диодах [16], а также для других целей [17].

Получение и стабилизация наноструктур с изначально заданными свойствами являются сложной задачей, учитывая то обстоятельство, что наноразмерные материалы обладают большой площадью поверхности и высокой реакционной способностью. Следовательно, процесс синтеза играет важную роль в формировании наноструктур с требуемыми параметрами, такими как размер кристаллитов, распределение по размерам, форма, однородность и т. д., так как позволяет создавать материалы, соответствующие области практического применения.

Способы получения тонких пленок и покрытий оксида цинка очень разнообразны:

- химическое осаждение в вакууме [21];
- электрохимическое осаждение [22];
- молекулярно-лучевая эпитаксия [23];

- пиролиз [24];
- осаждение из газовой фазы при термическом [25], импульсном лазерном напылении [26], магнетронном [27] и карботермическим методом [28];
- пиролиз аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретой подложке (метод пульверизации) [29];
- химическое осаждение из газовой фазы при низком давлении [30].

Ниже рассмотрен синтез наночастиц $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ с различной концентрацией методом ионно-лучевого распыления, разработанная методика измерения ТВЭ, а также результаты исследования структурных, оптических и термических свойств, которые важны для практических применений.

Образцы и методы исследования

Экспериментальные образцы получали методом ионно-лучевого напыления, реализуемого на базе вакуумного поста УВН-2М, устройство которого подробно описано в работе [31]. В качестве подложек были выбраны тонкие фольги тантала (двухслойные образцы для измерения ТВЭ), тантала марки СТ-50 (однослойные образцы для измерения эффекта Холла) и кремния для исследования структуры. Для получения нижнего слоя двухслойных структур с различным содержанием железа использовали водоохлаждаемую мишень, состоящую из пластин керамики ZnO и неравномерно установленных на ней навесок Fe_2O_3 , что позволило в одном технологическом цикле получить образцы с разным содержанием легирующего элемента (Fe). Верхний слой двухслойной структуры наносили из мишени чистой керамики ZnO . Толщина полученных пленок, измеренная на интерферометре МИИ-4, составляла $\sim 0,75$ мкм для каждого слоя. Содержание Fe в образцах x_{Fe} по данным, полученным методом электронно-зондового микроанализа, изменялось в пределах от 0,34 до 4,18 % (ат.). Стоит отметить, что в слоях чистого ZnO также было обнаружено некоторое количество Fe, обусловленное особенностями процесса ионно-лучевого напыления.

Структуру и фазовый состав полученных образцов изучали методом рентгеноструктурного фазового анализа. Измерения выполняли на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 Phaser ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0,154$ нм), анализ полученных дифрактограмм осуществляли с применением программного обеспечения DIFFRAC.EVA 3.0 и базы данных ICDD PDF Release 2012 [32].

Концентрацию носителей заряда в слоях экспериментальных образцов определяли методом Холла на установке ECOPIA 5500 в постоянном

магнитном поле с напряжённостью 0,5 Тл. Для проведения этих измерений использовали образцы квадратной формы со стороной 8 мм с предварительно напаянными методом ультразвуковой пайки контактами из индия.

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа тонких пленок $\text{ZnO} : \text{Fe}$ с различной концентрацией Fe приведены на рис. 1. Анализ дифрактограмм исследованных образцов показал, что для всех образцов характерна кристаллическая структура гексагонального оксида цинка. Аналогичная закономерность наблюдалась для легированного железом оксида цинка в работе [33]. Пленки также являются преимущественно ориентированными в направлении [002].

Измерение ТВЭ проводили с помощью установки «Модуль исследования коэффициента термоЭДС и удельной электропроводности материалов Netzsch SBA 458». На рис. 2 приведено схематичное изображение измерительной ячейки установки. Измерительная ячейка находится внутри электрической печи. В середине измерительной ячейки на керамических опорах расположен двухслойный образец оксида цинка, один из слоев которого легирован большей концентрацией железа (коричневый цвет). Внутри изготовленных из керамики Al_2O_3 опор для крепления образца с обеих сторон установлены микронагреватели (красный цвет). К нижней поверхности образца подведены две термопары хромель–алюмель (K-тип) и два токовых зонда для измерения коэффициента Зеебека и электрической проводимости. Положение термопар и токовых зондов точно зафиксировано в керамических опорах образца. Пружины в холодной области ячейки поджимают термопары и токовые вводы с постоянным усилием. С помощью пресс-шайбы и дополнительного груза образец с постоянным усилием поджимается к опорам.

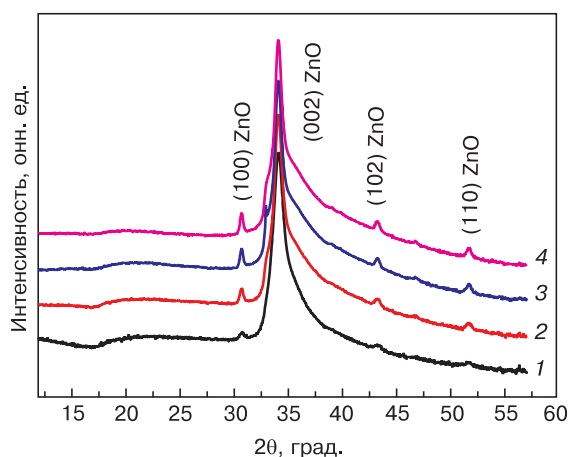


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы тонких пленок $\text{ZnO} : \text{Fe}$ с разным содержанием Fe, x_{Fe} , % (ат.): 1 — 2,85; 2 — 3,78; 3 — 4,12; 4 — 4,91

Fig. 1. X-ray images of thin films $\text{ZnO} : \text{Fe}$ with different Fe content, x_{Fe} , at. %: (1) 2.85; (2) 3.78; (3) 4.12; (4) 4.91

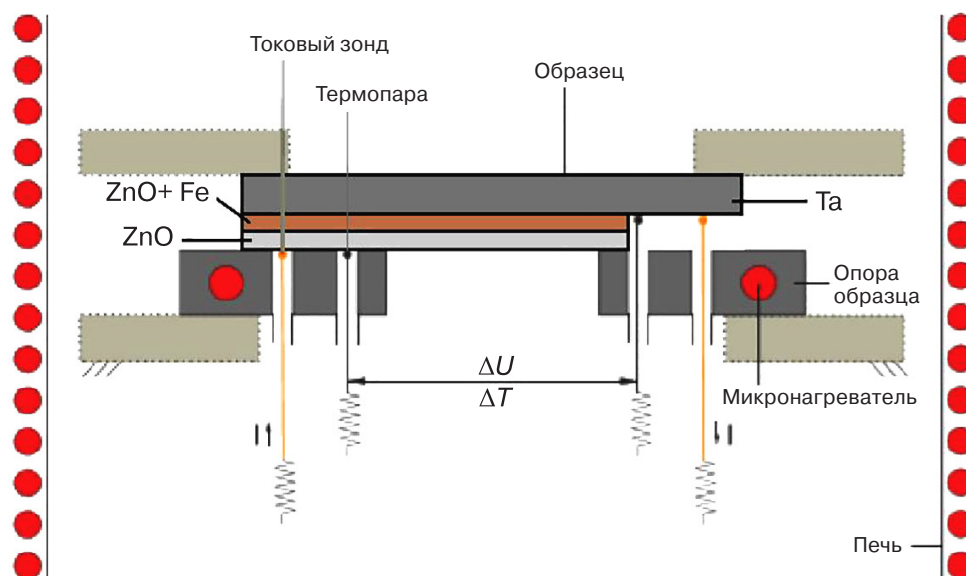


Рис. 2. Схематическое изображение измерительной ячейки
Fig. 2. Schematic representation of the measuring cell

Весь процесс измерения происходит автоматически следующим образом: образец нагревается в соответствии с заданной ступенчатой программой изменения температуры. При достижении некоторой температуры T изотермической выдержки измеряется коэффициент Зеебека, затем опреде-

ляется напряжение ТВЭ по методике, описанной ниже.

Для измерения ТВЭ создавали градиент температур за счет нагрева правой стороны образца и охлаждения левой с построением зависимости $U_1 = f(\Delta T)$, где U_1 — напряжение, измеренное относительно одноименных ветвей термопар из хромеля. Затем создавали градиент температур за счет нагрева левой стороны образца и охлаждения правой с построением зависимости $U_2 = f(\Delta T)$, где U_2 — напряжение, измеренное относительно одноименных ветвей термопар из алюминия. Следующим этапом было графическое построение линейных зависимостей для полученных кривых $U = f(\Delta T)$ (рис. 3). Значение напряжения ТВЭ определяли по среднему арифметическому найденных значений при $\Delta T = 0$ для прямых U_1 и U_2 от ΔT , т. е. при разнице температур, равной нулю (см. рис. 3).

Описанный процесс измерения напряжения ТВЭ повторялся для всех заданных температурных ступеней программы. Из рис. 3 видно, что, применяя предложенную методику к измерениям однородного образца, в качестве которого выступала фольга Ta, в отсутствие перепада температур напряжения на одноименных ветвях термопар равны нулю (см. рис. 3, кривые 3 и 4), т. е. термоэлектрический отклик отсутствует. Для двухслойного образца ZnO/ZnO : Fe ситуация кардинально отличается (см. рис. 3, зависимости 1 и 2): одноименные ветви термопар при значении перепада температур $\Delta T = 0$ пересекаются в одной точке $U = 2,9 \cdot 10^{-5}$ В, что можно отнести к проявлению ТВЭ в этом образце.

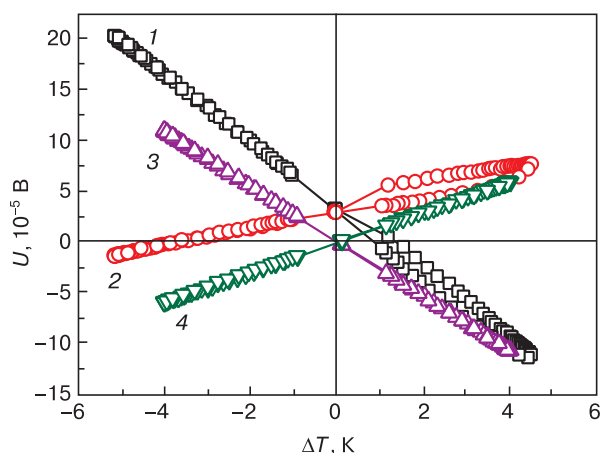


Рис. 3. К методике определения термоэлектрического отклика в двухслойных тонкопленочных образцах на основе оксида цинка:
1, 2 — напряжение относительно ветвей термопар из хромеля U_1 и алюминия U_2 соответственно в неоднородном образце (1 (нижний) слой $x_{Fe} = 0,47\%$ (ат.), 2 (верхний) слой $x_{Fe} = 4,18\%$ (ат.)); 3, 4 — напряжение относительно ветвей термопар из хромеля U_1 и алюминия U_2 соответственно в однородном образце (фольга Ta). Температура изотермической выдержки $T = 373$ К

Fig. 3. On the methodology for determining the magnitude of the thermoelectric response in two-layer thin-film samples based on zinc oxide: (1) voltage U_1 relative to the branches of chromel thermocouples in an inhomogeneous sample (x_{Fe} — 1 (lower) layer = $0,47\%$, 2 (upper) layer = $4,18\%$); (2) voltage U_2 relative to the branches of alumel thermocouples in an inhomogeneous sample (x_{Fe} — 1 layer = $0,47\%$, 2 layer = $4,18\%$); (3) voltage U_1 relative to the branches of thermocouples made of chromel in a homogeneous sample (foil Ta); (4) voltage U_2 relative to the branches of thermocouples made of alumel in a homogeneous sample (foil Ta). Isothermal holding temperature $T = 373$ K

Результаты и их обсуждение

На рис. 4 представлены зависимости напряжения термоэлектрического отклика от температуры

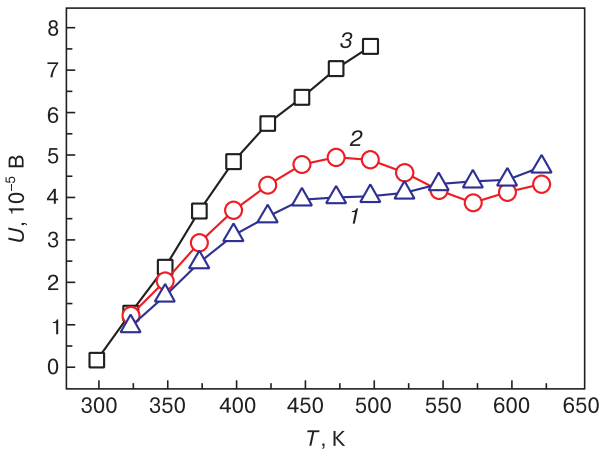


Рис. 4. Зависимости напряжения термовольтаического отклика от температуры для двухслойных тонкопленочных образцов ZnO/ZnO:Fe с различной концентрацией железа: 1 — образец 1: 1 слой $x_{Fe} = 0,34$ % (ат.), 2 слой $x_{Fe} = 4,00$ % (ат.); 2 — образец 2: 1 слой $x_{Fe} = 0,47$ % (ат.), 2 слой $x_{Fe} = 4,18$ % (ат.); 3 — образец 3: 1 слой $x_{Fe} = 0,55$ % (ат.), 2 слой $x_{Fe} = 2,18$ % (ат.)

Fig. 4. Dependences of the thermovoltic response voltage on temperature for two-layer thin-film samples ZnO/ZnO:Fe with different concentrations of iron: (1) sample 1: 1 layer $x_{Fe} = 0.34$ at.%, 2 layer $x_{Fe} = 4.00$ at.%; (2) sample 2: 1 layer $x_{Fe} = 0.47$ at.%, 2 layer $x_{Fe} = 4.18$ at.%; (3) sample 3: 1 layer $x_{Fe} = 0.55$ at.%, 2 layer $x_{Fe} = 2.18$ at.%

для двухслойных образцов, верхний слой которых содержал различную концентрацию железа (см. рис. 2). С увеличением температуры измерения напряжение термовольтаического отклика растет с увеличением концентрации железа в легиро-

ванном (верхнем) слое. При температуре примерно 423 K для первого и второго образца наступает насыщение, а для третьего образца (с меньшей концентрацией железа в верхнем слое) насыщение не достигнуто. Для того, чтобы установить причины такого различия в поведении напряжения ТВЭ с температурой, были измерены температурные зависимости коэффициента Холла для отдельных слоев многослойных структур и определена разность концентраций носителей заряда в слоях Δn для каждого образца при температуре 423 K (рис. 5), которая составила $\Delta n_1 \approx 4,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\Delta n_2 \approx 7,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $\Delta n_3 \approx 1,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для образцов 1, 2 и 3 соответственно. Кроме того, были исследованы зависимости напряжения термовольтаического отклика от температуры для двухслойного тонкопленочного образца № 3 после последовательных нагревов до температур 498 и 623 K (рис. 6).

Не рассматривая основные закономерности наблюдаемых изменений ТВЭ и причины роста от температуры концентрации носителей заряда в синтезированных слоях, можно констатировать, что наибольшая разность концентрации носителей заряда между слоями при температуре 423 K наблюдается для образца 3 с меньшей концентрацией железа (2,18 % (ат.)) в верхнем (более сильно

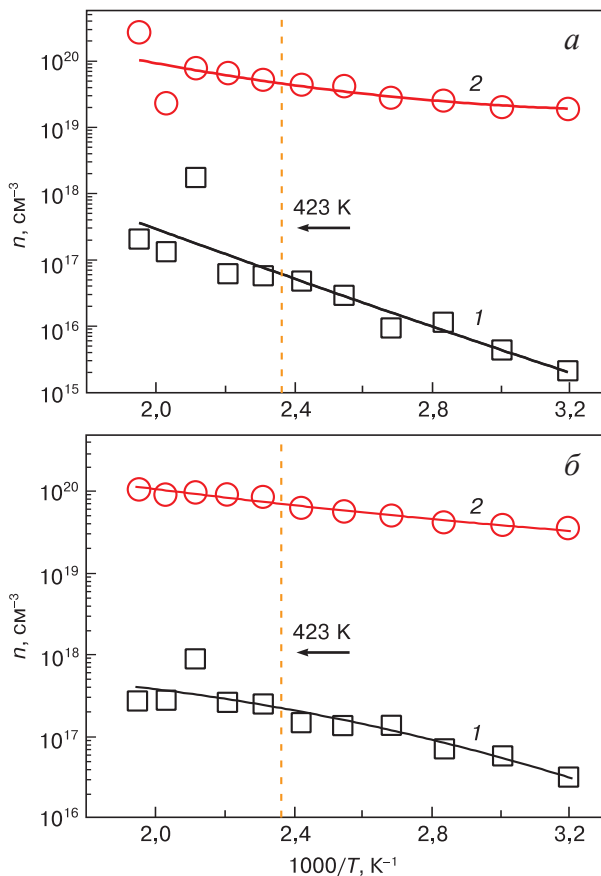


Рис. 5. Температурные зависимости концентрации носителей заряда в диапазоне температур 300—550 K отдельно для нижнего и верхнего слоев легированного ZnO для экспериментальных образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в): а: 1 — 1 слой $x_{Fe} = 0,34$ % (ат.); 2 — 2 слой $x_{Fe} = 4,00$ % (ат.); б: 1 — 1 слой $x_{Fe} = 0,47$ % (ат.); 2 — 2 слой $x_{Fe} = 4,18$ % (ат.); в: 1 — 1 слой $x_{Fe} = 0,55$ % (ат.); 2 — 2 слой $x_{Fe} = 2,18$ % (ат.). Точки — экспериментальные данные; кривые — аппроксимация полиномом второй степени. Штриховая линия соответствует температуре 423 K

Fig. 5. Temperature dependences of the charge carrier concentration in the temperature range 300—550 K separately for the lower and upper layers of doped ZnO for experimental samples 1 (a), 2 (б), 3 (в), respectively. Points — experimental data, curves — approximation of a second degree polynomial. The dashed line corresponds to a temperature of 423 K. а: (1) the first layer of $x_{Fe} = 0.34$ at.%, (2) the second layer of $x_{Fe} = 4.00$ at.%; б: (1) the first layer of $x_{Fe} = 0.47$ at.%, (2) the second layer of $x_{Fe} = 4.18$ at.%; в: (1) the first layer of $x_{Fe} = 0.55$ at.%, (2) the second layer of $x_{Fe} = 2.18$ at.%

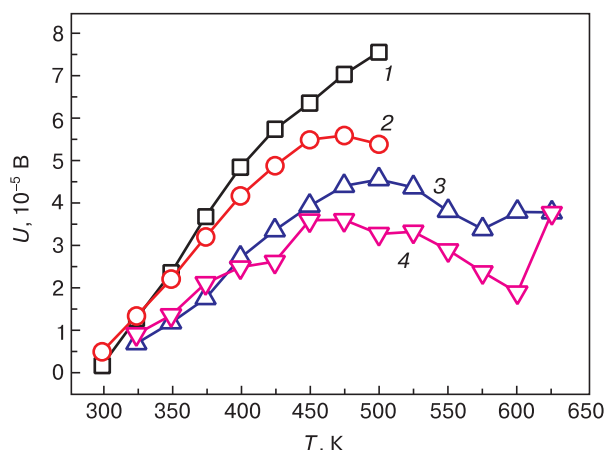


Рис. 6. Зависимости напряжения термо voltaического отклика от температуры для двухслойного тонкопленочного образца ZnO/ZnO : Fe № 3 после последовательных нагревов верхнего (1, 3) и нижнего (2, 4) слоев до температуры 498 (1, 2) и 623 (3, 4) К

Fig. 6. Dependences of the thermovoltage response voltage on temperature for a two-layer thin-film sample of ZnO/ZnO : Fe No. 3 after successive heats (1–4) to 498 and 623 K

легированном) слое оксида цинка (см. рис. 5, б). По-видимому, эта причина и приводит к более высокому значению напряжения ТВЭ в этом образце. Анализ представленных на рис. 6 зависимостей напряжения термо voltaического отклика от температуры для двухслойного тонкопленочного образца 3 показал, что напряжение ТВЭ после последовательных нагревов до 498 и 623 К снижается, и также, как и для образцов 1 и 2, выходит на насыщение. Такие закономерности могут быть объяснены следующим образом. При однородном нагреве градиентным образом легированного об-

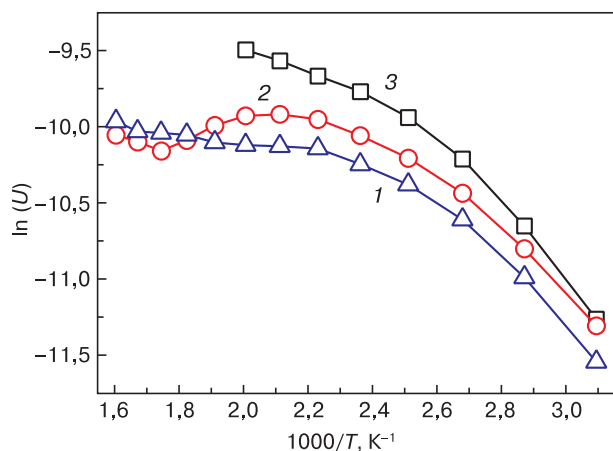


Рис. 7. Зависимости логарифма напряжения термо voltaического эффекта от обратной температуры для тонких пленок ZnO/ZnO : Fe: 1 — образец 1: 1 слой $x_{Fe} = 0,34$ % (ат.), 2 слой $x_{Fe} = 4,00$ % (ат.); 2 — образец 2: 1 слой $x_{Fe} = 0,47$ % (ат.), 2 слой $x_{Fe} = 4,18$ % (ат.); 3 — образец 3: 1 слой $x_{Fe} = 0,55$ % (ат.), 2 слой $x_{Fe} = 2,18$ % (ат.)

Fig. 7. Dependences of the logarithm of the thermovoltage effect voltage on the reverse temperature for ZnO/ZnO : Fe thin films: (1) sample 1: x_{Fe} — 1 layer = 0.34 at.%, 2 layer = 4.00 at.%; (2) sample 2: x_{Fe} — 1 layer = 0.47 at.%, 2 layer = 4.18 at.%; (3) sample 3: x_{Fe} — 1 layer = 0.55 at.%, 2 layer = 2.18 at.%

разца полупроводникового материала наблюдается диффузия носителей заряда из слоя с более высокой концентрацией носителей заряда в слой с более низкой концентрацией.

Процесс диффузии носителей заряда приводит к тому, что в образце возникает внутреннее электрическое поле, которое вызывает дрейф носителей заряда в направлении, противоположном их диффузии. Результирующая величина термо voltaического отклика определяется условием равновесия диффузионного и дрейфового потоков, что приводит к насыщению напряжения ТВЭ. Уменьшение напряжения ТВЭ после последовательных нагревов, вероятно, связано с тем, что за время одного измерения, продолжительность которого составляет ~12 ч, в образцах может происходить релаксация структуры, в частности уменьшение количества собственных дефектов ZnO и распад неравновесного твердого раствора в верхнем слое образцов.

Для оценки энергии активации термо voltaического отклика в синтезированных структурах температурные зависимости были перестроены в координатах $\ln U = f(1/T)$ (рис. 7). На начальном участке представленные на рис. 7 графики имеют линейную зависимость, по которой и были сделаны оценки энергии активации ТВЭ — $U = 0,010 \pm 0,005$ эВ. Полученные значения энергии активации логично связать с флуктуациями подвижности носителей заряда или наличием прыжковой проводимости, признаки которых наблюдались в работе [34]. Дальнейшие исследования этого эффекта в градиентных структурах на основе оксида цинка и других полупроводников позволят ответить на многие вопросы физики нового интересного явления.

Таким образом, в основе наблюдаемого ТВЭ лежит та же причина (градиент химического потенциала), что приводит к возникновению термо ЭДС. Разница же заключается в том, что градиент температур, вызывающий в образце термо ЭДС, заменяется градиентом концентрации легирующей примеси, который обеспечивает генерацию напряжения термо voltaического эффекта даже при нулевом градиенте температуры.

Заключение

Разработана методика измерения ТВЭ в гетерогенных средах с градиентным распределением концентрации легирующей примеси, приводящим к градиентному распределению концентрации носителей заряда. Исследован ТВЭ в двухслойных тонкопленочных образцах на основе оксида цинка с различным содержанием легирующей примеси железа. Установлено, что наибольшее значение ТВЭ наблюдается в образце с большей разницей концентрации носителей заряда между слоями.

Наблюдаемое насыщение ТВЭ связывается с наступлением равновесия между процессами диффузии носителей заряда от слоя с высокой кон-

центрацией носителей к слою с низкой и процессом дрейфа носителей за счет внутреннего электрического поля.

Библиографический список/References

1. Пронин И.А., Аверин И.А., Божинова А.С., Георгиева А.Ц., Димитров Д.Ц., Карманов А.А., Мошников В.А., Папазова К.И., Теруков Е.И., Якушова Н.Д. Термовольтаический эффект в оксиде цинка, неоднородно легированном примесями с переменной валентностью. *Письма в Журнал технической физики*. 2015; 41(19): 22—28. <https://journals.ioffe.ru/articles/42354>

Pronin I.A., Averin I.A., Bozhinova A.S., Georgieva A.C., Dimitrov D.C., Karmanov A.A., Moshnikov V.A., Papazova K.I., Terukov E.I., Yakushova N.D. Thermovoltaic effect in zinc oxide inhomogeneously doped with impurities with variable valence. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2015; 41(19): 22—28. (In Russ.). <https://journals.ioffe.ru/articles/42354>

2. Takahashi T., Yamada O. Mechanism of voltage generation during phase change of FeS single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1976; 37(2): 161—165. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90510-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90510-4)

3. Пронин И.А., Якушова Н.Д., Димитров Д.Ц., Крастева Л.К., Папазова К.И., Карманов А.А., Аверин И.А., Георгиева А.Ц., Мошников В.А., Теруков Е.И. Новый тип газовых сенсоров на основе термовольтаического эффекта в оксиде цинка, неоднородно легированном примесями переменной валентности. *Письма в журнал технической физики*. 2017; 43(18): 11—16. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.18.45028.16754>

Pronin I.A., Yakushova N.D., Dimitrov D.C., Krasteva L.K., Papazova K.I., Karmanov A.A., Averin I.A., Georgieva A.C., Moshnikov V.A., Terukov E.I. A new type of gas sensors based on the thermovoltaic effect in zinc oxide inhomogeneously doped with impurities of variable valence. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2017; 43(18): 11—16. (In Russ.). <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.18.45028.16754>

4. Каминский В.В., Соловьёв С.М., Судак Н.М., Залдастанишвили М.И. Обнаружение термовольтаического эффекта в гетероструктуре на основе теллурида свинца. *Письма в журнал технической физики*. 2020; (1): 52. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.01.48866.17834>

Kaminsky V.V., Solovyov S.M., Sudak N.M., Zal-dastanishvili M.I. Detection of the thermovoltaic effect in a heterostructure based on lead telluride. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2020; (1): 52. (In Russ.). <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.01.48866.17834>

5. Каминский В.В., Казанин В.В. Термовольтаический эффект в тонкопленочных структурах на основе сульфида самария. *Письма в журнал технической физики*. 2008; (8): 92—94. <https://journals.ioffe.ru/articles/12044>

Kaminsky V.V., Kazanin V.V. Thermovoltaic effect in thin-film structures based on samarium sulfide. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2008; (8): 92—94. (In Russ.). <https://journals.ioffe.ru/articles/12044>

6. Каминский В.В., Соловьёв С.М. Возникновение электродвижущей силы при изменении валентности ионов самария в процессе фазового перехода в монокристаллах SmS. *Физика твердого тела*. 2001; 43(3): 423—426. <https://journals.ioffe.ru/articles/38082>

Kaminsky V.V., Solovyov S.M. The emergence of an electromotive force when the valence of samarium ions

changes during a phase transition in SmS single crystals. *Fizika tverdogo tela*. 2001; 43(3): 423—426. (In Russ.). <https://journals.ioffe.ru/articles/38082>

7. Каминский В.В., Казанин М.М., Соловьёв С.М., Голубков А.В. Термовольтаический эффект в гетероструктурах на основе сульфида самария с составом $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$. *Журнал технической физики*. 2012; (6): 142—144. <https://journals.ioffe.ru/articles/10636>

Kaminsky V.V., Kazanin M.M., Solovyov S.M., Golubkov A.V. Thermovoltaic effect in heterostructures based on samarium sulfide with the composition $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2012; (6): 142—144. (In Russ.). <https://journals.ioffe.ru/articles/10636>

8. Егоров В.М., Каминский В.В. Эндотермический эффект при нагревании полупроводникового сульфида самария. *Физика твердого тела*. 2009; 51(8): 1521—1522. <https://journals.ioffe.ru/articles/2352>

Egorov V.M., Kaminsky V.V. Endothermic effect when heating semiconductor samarium sulfide. *Fizika tverdogo tela*. 2009; 51(8): 1521—1522. (In Russ.). <https://journals.ioffe.ru/articles/2352>

9. Каминский В.В., Васильев Л.Н., Романова М.В., Соловьёв С.М. Механизм возникновения электродвижущей силы при нагревании кристаллов SmS. *Физика твердого тела*. 2001; 43(6): 997—999. <https://journals.ioffe.ru/articles/38191>

Kaminsky V.V., Vasiliev L.N., Romanova M.V., Solovyov S.M. The mechanism of occurrence of electromotive force during heating of SmS crystals. *Fizika tverdogo tela*. 2001; 43(6): 997—999. (In Russ.). <https://journals.ioffe.ru/articles/38191>

10. Каминский В.В., Дидик В.А., Казанин М.М., Романова М.В., Соловьёв С.М. Термовольтаический эффект в поликристаллическом SmS. *Письма в журнал технической физики*. 2009; 35(21): 16—22. <https://journals.ioffe.ru/articles/14013>

Kaminsky V.V., Didik V.A., Kazanin M.M., Romanova M.V., Solovyov S.M. Thermovoltaic effect in polycrystalline SmS. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2009; 35(21): 16—22. (In Russ.). <https://journals.ioffe.ru/articles/14013>

11. Гревцев М.А., Казаков С.А., Казанин М.М., Каминский В.В. Электрические характеристики термовольтаического элемента на основе сульфида самария. *Журнал технической физики*. 2020; 90(10): 1739—1740. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.10.49807.247-19>

Grevtsev M.A., Kazakov S.A., Kazanin M.M., Kaminsky V.V. Electrical characteristics of a thermovoltaic element based on samarium sulfide. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2020; 90(10): 1739—1740. (In Russ.). <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.10.49807.247-19>

12. Грошев И., Полухин И. Сульфид самария и новейшие разработки на его основе. *Компоненты и технологии*. 2014; (8): 126—133. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21884102>

Groshev I., Polukhin I. Samarium sulfide and the latest developments based on it. *Komponenty i tekhnologii*. 2014; (8): 126—133. (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21884102>

13. Пат.2303834 (РФ). Термоэлектрический генератор (варианты) и способы изготовления термоэлектрического генератора. Каминский В.В., Голубков А.В., Казанин М.М., Павлов И.В., Соловьев С.М., Шаренкова Н.В., 2007. https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0002303834_20070727_C2_RU/
- Patent 2303834 (RF). Thermoelectric generator (variants) and methods of manufacturing a thermoelectric generator. Kaminsky V.V., Golubkov A.V., Kazanin M.M., Pavlov I.V., Solovyov S.M., Sharenkova N.V., 2007. https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0002303834_20070727_C2_RU/
14. Fedotov A.K., Pashkevich A.V., Fedotova J.A., Fedotov A.S., Kołtunowicz T.N., Zukowski P., Ali Arash Ronassi, Fedotova V.V., Svito I.A., Budzyński M. Electron transport and thermoelectric properties of ZnO ceramics doped with Fe. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 854: 156169. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156169>
15. Федотов А.К., Пашкевич А.В., Ховайло В.В., Харченко А.А., Подденежный Е.Н., Близняк Л.А., Федотова В.В. Электрические и термоэлектрические свойства керамик на основе ZnO, легированных железом и кобальтом. *Российские нанотехнологии*. 2021; (16): 117—125. <https://doi.org/10.1134/S1992722321030043>
- Fedotov A.K., Pashkevich A.V., Khovailo V.V., Kharchenko A.A., Poddenezhny E.N., Bliznyuk L.A., Fedotova V.V. Electrical and thermoelectric properties of ceramics based on ZnO, alloyed with iron and cobalt. *Rossiiskie nanotekhnologii*. 2021; 16: 117—125. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S1992722321030043>
16. 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.
17. Семикина Т.В., Комащенко В.Н., Шмырева Л.Н. Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники. *Электроника и связь. Тематический выпуск «Электроника и нанотехнологии»*. 2010; (3): 20—28. https://www.researchgate.net/publication/338347890_KPI-transpelectr-2010_3_20_28
- Semikina T.V., Komashchenko V.N., Shmyreva L.N. Oxide electronics as one of the directions of transparent electronics. *Elektronika i svyaz'. Tematicheskii vypusk «Elektronika i nanotekhnologii»*. 2010; (3): 20—28. (In Russ.) https://www.researchgate.net/publication/338347890_KPI-transpelectr-2010_3_20_28
18. Hjiria M., El Mir L., Leonardi S.G., Pistone A. Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014; 196: 413—420. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.068>
19. Hosono H., Ueda K. Transparent Conductive Oxides. Springer, Cham., 2017: 42—51. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_58
20. Ong C.B., Ng L.Y., Mohammad A.W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018; 81(1): 536—551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
21. Deng H., Russell J.J., Lamb R.N., Jiang B. Microstructure control of ZnO thin films prepared by single source chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 2004; 458(1): 43—46. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.288>
22. Shinagawa T., Otomo S., Katayama J.-I. Electroless deposition of transparent conducting and (0001)-oriented ZnO films from aqueous solutions. *Electrochimica Acta*. 2007; 53: 1170—1174. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.056>
23. Heo Y.W., Norton D.P., Pearton S.J. Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*. 2005; 98: 73—81. <https://doi.org/10.1063/1.2064308>
24. Liu T.Q., Sakurai O., Mizutani N., Kato M. Preparation of spherical fine ZnO particles by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques. *Journal of Materials Science*. 1986; 21(10): 3698—3702. <https://doi.org/10.1007/BF02403024>
25. Бураков В.С., Тарасенко Н.В., Невар Е.А., Неделько М.И. Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электроразрядного распыления. *Журнал технической физики*. 2011; 81(2): 89—97. <https://journals.ioffe.ru/articles/10229>
- Burakov V.S., Tarasenko N.V., Nevar E.A., Nedel'ko M.I. Morphology and optical properties of zinc oxide nanostructures synthesized by the methods of thermal and discharge sputtering. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2011; 81(2): 89—97. (In Russ.) <https://journals.ioffe.ru/articles/10229>
26. Несветаев Д.Г., Кайдашев Е.М., Пузиков А.С. Импульсное лазерное напыление ZnO наноструктур. *Инженерный вестник Дона*. 2013; (4): 50—55.
- Nesvetaev D.G., Kaidashev E.M., Puzikov A.S. Pulsed laser spraying of ZnO nanostructures. *Inzhenernyi vestnik Dona*. 2013; (4): 50—55. (In Russ.)
27. Залесский В.Б., Леонова Т.Р., Гончарова О.В., Викторов И.А., Гременок В.Ф., Зарецкая Е.П. Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления и исследование их электрических и оптических характеристик. *Physics and chemistry of solid state*. 2005; 6(1): 44—49.
- Zallesskii V.B., Leonova T.R., Goncharova O.V., Viktorov I.A., Gremenok V.F., Zaretskaya E.P. Production of thin zinc oxide films by reactive magnetron sputtering and investigation of their electrical and optical characteristics. *Physics and chemistry of solid state*. 2005; 6(1): 44—49. (In Russ.)
28. Жилин Д.А., Лянгузов Н.В., Кайдашев Е.М. УФ фотодиод на основе наностержней и пленок оксида цинка. *Инженерный вестник Дона*. 2013; (4): 55—60. <https://elibrary.ru/item.asp?id=21452146>
- Zhilin D.A., Lyanguzov N.V., Kaidashev E.M. UV photodetector based on nanorods and zinc oxide films. *Inzhenernyi vestnik Dona*. 2013; (4): 55—60. (In Russ.) <https://elibrary.ru/item.asp?id=21452146>
29. Самофалова Т.В., Семенов В.Н. Осаждение тонких слоев сульфида цинка из тиомочевинных комплексов и их свойства. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016; 18(2): 248—255. <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/131>
- Samofalova T.V., Semenov V.N. Deposition of thin layers of zinc sulfide from thiourea complexes and their properties. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2016; 18(2): 248—255. (In Russ.) <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/131>
30. Лашкова Н.А., Максимов А.И., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А., Рябко А.А., Сомов П.А., Туленин С.С. Локальные электрофизические свойства проводящих пленок ZnO. *Бутлеровские сообщения*. 2015; 42(6): 48—53. <http://foundation.butlerov.com/bh-2015>
- Lashkova N.A., Maksimov A.I., Matyushkin L.B., Moshnikov V.A., Ryabko A.A., Somov P.A., Tulenin S.S.

Local electrophysical properties of conductive ZnO films. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2015; 42(6): 48—53. (In Russ.). <http://foundation.butlerov.com/bh-2015>

31. Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. М.: Бином, Лаборатория знаний; 2012. 352 с.

Gridnev S.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V., Stogney O.V. Nonlinear phenomena in nano- and microheterogenic systems. Moscow: Binom, Laboratoriya znaniy; 2012. 352 p. (In Russ.).

32. Ситников А.В., Макагонов В.А., Калинин Ю.Е., Куцев С.Б., Фошин В.А. Структура и электрические свойства тонкопленочных композитов $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$. *Журнал технической физики*. 2023; 93(11): 1663—1672. <http://dx.doi.org/10.61011/JTF.2023.11.56499.137-23>

Sitnikov A.V., Makagonov V.A., Kalinin Yu.E., Kuschchev S.B., Foshin V.A. Structure and electrical properties of thin-film composites $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2023; 93(11): 1663—1672. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.61011/JTF.2023.11.56499.137-23>

33. Kanchana S., Chithra M. J., E. Suhashini, Pushpanathan K. Violet emission from Fe doped ZnO nanoparticles synthesized by precipitation method. *Journal of Luminescence*. 2016; 76: 6—14. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.12.047>

34. 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(Pt 2): 162621. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162621>

Информация об авторах / Information about the authors

Макагонов Владимир Анатольевич — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник кафедры твердотельной электроники, доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет», ул. 20-летия Октября, д. 84, Воронеж, 394006, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4024-4064>; e-mail: vlad_makagonov@mail.ru

Vladimir A. Makagonov — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher at the Department of Solid-State Electronics, Associate Professor of the Department of Physics, Voronezh State Technical University, 84 20-letiya Oktyabrya Str., Voronezh 394006, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4024-4064>; e-mail: vlad_makagonov@mail.ru

Габриельс Константин Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник кафедры твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет», ул. 20-летия Октября, д. 84, Воронеж, 394006, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0029-9279>; e-mail: gabriels_k@mail.ru

Konstantin S. Gabriels — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher at the Department of Solid-State Electronics, Voronezh State Technical University, 84 20-letiya Oktyabrya Str., Voronezh 394006, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0029-9279>; e-mail: gabriels_k@mail.ru

Калинин Юрий Егорович — доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет», ул. 20-летия Октября, д. 84, Воронеж, 394006, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-5880-946X>; e-mail: kalinin48@mail.ru

Yuri E. Kalinin — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Department of Solid-State Electronics, Voronezh State Technical University, 84 20-letiya Oktyabrya Str., Voronezh 394006, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-5880-946X>; e-mail: kalinin48@mail.ru

Лопатин Артем Юрьевич — аспирант кафедры твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет», ул. 20-летия Октября, д. 84, Воронеж, 394006, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-0844-6473>; e-mail: lopatin-ayu@mail.ru

Artem Yu. Lopatin — Postgraduate Student of the Department of Solid-State Electronics, Voronezh State Technical University, 84 20-letiya Oktyabrya Str., Voronezh 394006, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-0844-6473>; e-mail: lopatin-ayu@mail.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

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

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

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

Поступила в редакцию 27.03.2024; поступила после доработки 12.05.2024; принята к публикации 04.06.2024

Received 27 March 2024; Revised 12 May 2024; Accepted 4 June 2024

* * *