На правах рукописи



ЛОПАТИН Артем Юрьевич

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА И ОКСИДА НИКЕЛЯ

Специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж — 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный технический университет».

Научный руководитель:	**Калинин Юрий Егорович**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» кафедра твердотельной электроники им В.Г. Колесникова, профессор
Официальные оппоненты:	**Иванов Олег Николаевич**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», ведущий научный сотрудник лаборатории перспективных материалов и технологий
	Турищев Сергей Юрьевич, доктор физико-математических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», кафедра общей физики и физического материаловедения, заведующий кафедрой
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет»

Защита состоится «8» декабря 2026 г. в $13^{\underline{00}}$ часов в конференц-зале на заседании диссертационного совета 24.2.286.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», по адресу: г. Воронеж, Московский просп., 14, ауд. 216.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» и на сайте https://cchgeu.ru.

Автореферат разослан «9» октября 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Стогней Олег Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Термоэлектрические генераторы, работающие на эффекте Зеебека, обладают такими уникальными достоинствами, как полная автономность, экологичность, высокая надежность и долговечность, достаточно высокие удельные энерговесовые характеристики. Слабой стороной термоэлектрических генераторов является их низкая эффективность, как правило, не превышающая ~ 10-12 %. Однако, несмотря на столь низкую эффективность, применение термоэлектрических генераторов постоянно растет. Более того, во многих случаях применение термоэлектрических генераторов является фактически безальтернативным (системы энергопитания космических объектов для освоения дальнего космоса, энергоустановки на морских и подводных объектах, различные устройства, удаленные от линий электропередач, например, функционирующие в условиях высокогорья и Крайнего Севера и т.д.).

Основным недостатком термоэлектрических генераторов, работающих на эффекте Зеебека, является необходимость создания градиента температур между двумя полупроводниковыми контактами термоэлектрической батареи, что ограничивает их применение во многих отраслях. С учетом сказанного большой интерес в качестве метода генерации электрической энергии представляют преобразователи на основе термовольтаического эффекта (ТВЭ), заключающегося в самопроизвольном возникновении электрического напряжения в образце при его равномерном нагреве. Величина напряжения термовольтаического эффекта в сульфиде самария (SmS) прямо пропорциональна градиенту концентрации примеси (ионов Sm, находящихся вне регулярных узлов кристаллической решетки типа NaCl) и коэффициенту диффузии электронов (SmS – полупроводник n-типа проводимости). Однако многие закономерности проявления термовольтаического эффекта в полупроводниках как n-типа, так и p-типа изучены слабо, что затрудняет применение этого эффекта в разработке преобразователя тепловой энергии в электрическую, работающего при постоянной температуре.

Степень разработанности темы исследований

К настоящему времени в научном сообществе достигнут значительный прогресс и сформировалось несколько ключевых направлений по изучению термовольтаического эффекта. Однако, несмотря на достигнутый научный фундамент, глубокий анализ показывает, что многие аспекты остаются на периферии исследований, а существующие подходы к разработке самого преобразователя тепловой энергии в электрическую представляются противоречивыми. Так, во многих патентах предлагается разработка такого преобразователя на термовольтаическом эффекте из градиентного полупроводника одного типа проводимости, что не обеспечивает длительную работу такого устройства. При этом отсутствует единая концепция при проектировании как тонкопленочных, так и объемных преобразователей. Именно на решение этих недостаточно разработанных, но критически важных

задач и направлено настоящее диссертационное исследование. Актуальность работы обусловлена необходимостью установления закономерностей термовольтаического эффекта и разработки принципов построения тонкопленочных преобразователей, работающих при отсутствии внешнего градиента температуры.

Цель диссертационной работы

Целью работы является установление основных закономерностей влияния условий синтеза на электрические свойства тонких пленок ZnO, NiO и термовольтаический эффект в градиентных оксидных пленках на их основе.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать режимы получения тонких пленок ZnO и NiO методами ионно-лучевого и высокочастотного магнетронного распыления.
2. Исследовать влияние условий получения пленок ZnO и NiO — состава газовой среды и температуры подложки — на их структуру, электрические и термоэлектрические свойства.
3. Исследовать влияние дефектов и легирующих примесей на электрический транспорт в пленках ZnO, включая концентрацию и подвижность носителей заряда, электрическое сопротивление и коэффициент Зеебека.
4. Исследовать влияние термического отжига на структуру и электрические свойства пленок ZnO, полученных в различных газовых средах.
5. Изучить влияние градиента концентрации примесей и дефектов на термовольтаический эффект в двухслойных и многослойных структурах на основе ZnO и NiO.
6. Установить механизм возникновения термовольтаического напряжения в градиентных структурах ZnO и NiO при равномерном нагреве.
7. Сформировать и исследовать модельную многослойную структуру на основе ZnO и NiO, демонстрирующую генерацию электрического напряжения при равномерном нагреве без внешнего градиента температуры.

Научная новизна работы

1. Установлено и впервые показано, что в тонких пленках кристаллического ZnO, полученных в смешанной атмосфере методом ионно-лучевого распыления, в области температур выше комнатной реализуется прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Показано, что изменение парциального давления кислорода и температуры подложки при синтезе позволяет управлять плотностью локализованных состояний на уровне Ферми в широких пределах, что определяет электротранспортные и термоэлектрические свойства пленок ZnO.
2. Установлено, что термовольтаический эффект в двухслойных тонкопленочных структурах на основе ZnO:Fe обусловлен внутренней неоднородностью электрофизических свойств, возникающей вследствие градиентного распределения легирующей примеси железа и связанного с ним

градиента концентрации носителей заряда. Показано, что при равномерном нагреве таких структур возникает диффузионное перераспределение электронов между слоями с различной концентрацией носителей, формируется внутреннее электрическое поле, а величина термовольтаического напряжения определяется равновесием диффузионной и дрейфовой составляющих потока носителей заряда.

3. Для пленок NiO при малом содержании кислорода, равном 6–10 %, в области умеренных температур (до T = 470 K) доминирующий вклад в изменение электропроводности вносит термическая активация дырок с акцепторного уровня (~ 0,48 эВ). При повышении температуры в таких пленках возрастает вклад термоактивированной подвижности поляронов. Пленки, полученные при 15–20 % кислорода, соответствуют переходной области, в которой происходит перестройка дефектной подсистемы и меняется соотношение термоактивированной и прыжковой проводимости. При содержании кислорода 40–50 % сопротивление определяется прыжковой проводимостью между ближайшими центрами, связанными с ионами Ni^{3+}, которые расположены на акцепторном уровне (~ 0,21 эВ).

4. Впервые для двухслойных тонкопленочных структур на основе NiO, полученных реактивным высокочастотным магнетронным распылением при различном содержании кислорода в рабочей атмосфере, установлена связь между условиями формирования слоев, знаком и величиной напряжения термовольтаического эффекта.

5. Сформирована многослойная градиентная структура в одном технологическом цикле на основе NiO с последовательным изменением содержания кислорода при формировании отдельных слоев. Установлено, что при равномерном нагреве структура демонстрирует изменение знака напряжения на начальном участке и устойчивое напряжение термовольтаического эффекта около 55 мкВ при температуре 425 К.

6. Сформирована и экспериментально исследована модельная четырехслойная тонкопленочная структура ZnO:Fe (x_{Fe} = 2,18 %)/ZnO:Fe (x_{Fe} = 0,55 %)/NiO (полученный при 50 % O_2)/NiO (полученный при 40 % O_2), содержащая последовательно соединенные градиентные ветви электронного и дырочного типа проводимости. Показано, что такая структура при равномерном нагреве демонстрирует устойчивое напряжение термовольтаического эффекта порядка 210 мкВ при выдержке в области 623–628 К в течение 8 часов.

Теоретическая значимость работы

Теоретическая значимость работы состоит в развитии научных представлений о механизмах электрического транспорта и генерации электродвижущей силы в градиентных тонкопленочных оксидных полупроводниковых структурах при равномерном нагреве. В работе термовольтаический эффект рассматривается не как частный экспериментальный отклик отдельного материала, а как следствие внутренней электрофизической неоднородности полупроводниковой системы,

обусловленной пространственным распределением легирующих примесей, собственных дефектов, концентрации носителей заряда и положения уровня Ферми.

В частности, работа вносит следующий вклад в теорию физики твердого тела и материаловедения:

1. Развиты представления о механизмах переноса заряда в нанокристаллических тонких пленках ZnO. Показано, что в области температур выше комнатной электрический транспорт в таких пленках может определяться прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Установлена связь между условиями синтеза, концентрацией кислородно-дефектных состояний, плотностью локализованных уровней и термоэлектрическими свойствами пленок. Это расширяет представления о роли нестехиометрии, границ нанокристаллитов и дефектной подсистемы в формировании электрофизических свойств широкозонных оксидных полупроводников.

2. Установлена фундаментальная связь между термовольтаическим эффектом и принципом работы преобразователя: предложена и обоснована модель энергетической диаграммы градиентной структуры с p-n-переходом (или с металлической прослойкой), связывающая термоактивированную генерацию носителей заряда и их диффузию в p- и n-слоях ветвей.

3. Переосмыслена роль дефектной подсистемы и межслойных границ в формировании напряжения термовольтаического эффекта многослойных структур. Показано, что величина ТВЭ определяется не только разностью концентраций носителей заряда между слоями, но и совокупностью параметров: подвижностью носителей, удельным сопротивлением слоев, энергией активации проводимости, состоянием межслойной границы и направлением градиента химического потенциала. Это позволяет рассматривать градиентные тонкопленочные структуры ZnO:Fe и NiO как системы, в которых дефекты и примеси выполняют не только роль центров рассеяния или компенсации, но и являются функциональными элементами, задающими внутреннее поле и направление разделения зарядов.

Таким образом, работа не только решает прикладные задачи, но и вносит существенный вклад в фундаментальное понимание сложных физических процессов, протекающих при создании и функционировании преобразователя тепловой энергии в электрическую.

Практическая значимость работы

Результаты работы имеют высокую практическую значимость для разработки и производства преобразователей тепловой энергии в электрическую.

Установлено, что условия синтеза тонких пленок ZnO и NiO позволяют целенаправленно управлять их электрофизическими и термоэлектрическими свойствами. Для пленок ZnO показано, что изменение состава газовой среды и температуры подложки влияет на плотность локализованных состояний, концентрацию носителей заряда, удельное сопротивление и коэффициент

Зеебека. Для пленок NiO установлено, что изменение содержания кислорода в рабочей атмосфере при реактивном магнетронном распылении позволяет управлять дефектным состоянием, электрическим сопротивлением, типом и концентрацией носителей заряда, а также величиной и знаком напряжения термовольтаического эффекта.

Предложено технологическое решение формирования градиентных тонкопленочных структур на основе оксидных полупроводников n- и p-типа проводимости, в которых внутренний градиент электрофизических свойств создается за счет различного содержания легирующей примеси железа в слоях ZnO:Fe и различного содержания кислорода при напылении слоев NiO. На основе наиболее эффективных ветвей n- и p-типа сформирована модельная четырехслойная структура ZnO:Fe (x_{Fe} = 2,18 %)/ZnO:Fe (x_{Fe} = 0,55 %)/NiO (полученный при 50 % O_2)/NiO (полученный при 40 % O_2), демонстрирующая устойчивое напряжение термовольтаического эффекта порядка 210 мкВ при равномерном нагреве и длительной выдержке в области 623–628 К в течение 8 часов. Тем самым показана принципиальная возможность управления термовольтаическими свойствами тонкопленочных оксидных структур через состав рабочей атмосферы, температуру подложки, содержание легирующих примесей, последовательность нанесения слоев и пространственную неоднородность электрофизических параметров. Показана принципиальная возможность преобразования тепловой энергии в электрическую при отсутствии градиента температур между контактами ветвей преобразователя.

Результаты, представленные в диссертационном исследовании, были защищены патентом. Всего в рамках выполнения работы был получен 1 патент и 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Положения, выносимые на защиту:

1. В нанокристаллических пленках ZnO, синтезированных в смешанной атмосфере, в интервале температур 300–500 К доминирующим механизмом электропереноса является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми на границах зерен; плотность состояний определяется парциальным давлением кислорода и температурой подложки при напылении.

2. В тонких пленках NiO, полученных реактивным высокочастотным магнетронным распылением, механизм электропереноса определяется парциальным давлением кислорода при синтезе: при низком содержании кислорода (6–10 %) до температуры ~ 470 К проводимость обусловлена термической активацией дырок с акцепторного уровня (~0,48 эВ), а при более высокой температуре – прыжковой проводимостью поляронов; при высоком содержании кислорода (40–50 %) – прыжковой проводимостью между ближайшими центрами ионов Ni^{3+}, расположенными на уровне с энергией (~0,21 эВ).

3. В тонкопленочных структурах оксида цинка и оксида никеля термовольтаический эффект носит диффузионно-дрейфовый характер и обусловлен разностью химических потенциалов, связанных с

пространственно-неоднородным распределением по толщине пленок легирующих примесей (в ZnO:Fe) или собственных дефектов (в NiO).

4. Стационарное напряжение термовольтаического эффекта (~210 мкВ) в многослойной структуре ZnO:Fe/NiO в условиях изотермического нагрева обусловлено суммированием ЭДС электронной и дырочной градиентных ветвей, возникающих вследствие пространственного разделения термически активированных носителей заряда.

Апробация результатов работы

Результаты диссертации представлялись на следующих конференциях:

1. Международный конгресс по редким металлам, материалам и технологиям «РЕДМЕТ-2026» (Москва, май 2026 г.);
2. 66 Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, апрель 2026);
3. XXVI Международная конференция «Релаксационные явления в твердых телах» (Воронеж, сентябрь 2025);
4. XIX Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения» (Санкт-Петербург, август 2025);
5. 65 Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, апрель 2025);
6. 64 Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, апрель 2024);
7. XVIII Международная научно-практическая конференция «Антропоцентрические науки в образовании» (Воронеж, апрель 2023);
8. 63 Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, апрель 2023);

Публикации

По теме диссертационного исследования опубликовано 14 научных работ, из которых 3 опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК, 3 индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Получен 1 патент и 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Обсуждение полученных результатов и подготовка работ к печати проводились при участии доктора физико-математических наук, профессора Калинина Юрия Егоровича, кандидата физико-математических наук, доцента Макагонова Владимира Анатольевича, кандидата физико-математических наук, доцента Костюченко Александра Викторовича.

Достоверность результатов и выводов работы обеспечивается строгим методологическим подходом, в рамках которого использовался широкий спектр взаимодополняющих методов синтеза и аттестации. Надежность выводов подтверждается внутренней непротиворечивостью экспериментальных данных, где результаты структурных и физических

исследований взаимно подтверждают друг друга. Кроме того, все ключевые закономерности получили убедительное объяснение в рамках фундаментальных теоретических моделей и согласуются с известными научными представлениями.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в получении и исследовании электрофизических, структурных параметров образцов, обработке данных, анализе результатов, обобщении полученных закономерностей, формулировании выводов, подготовке статей, документов по защите результатов интеллектуальной собственности. Автором лично осуществлялся синтез тонкопленочных и многослойных структур на основе оксида никеля. Все электрофизические экспериментальные результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии.

Связь работы с научными программами и темами

Диссертационная работа выполнена на кафедре твердотельной электроники им. В. Г. Колесникова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный технический университет» с использованием научного и технологического оборудования базового научно-образовательного центра коллективного пользования «Физика и техника термоэлектрических явлений и композиционных материалов», в рамках проектов:

- «Гетерогенные полупроводниковые структуры на основе оксида цинка для гибридного прямого преобразования тепловой энергии в электрическую», грант РНФ № 24-29-20099,

- «Нелинейные явления и кинетика реакций в самоорганизующихся материалах и катализируемых ростовых процессах», государственное задание Минобрнауки РФ, проект № FZGM-2026-0003.

Диссертационное исследование поддержано стипендией Президента Российской Федерации для аспирантов и адъюнктов, проводящих научные исследования в рамках реализации приоритетов научно-технологического развития Российской Федерации (протокол Совета от 19.06.2024 г. №13-пр/18).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованной литературы из 131 источника; всего 176 страниц, в том числе 46 рисунков и 5 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи, определены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, сведения о

достоверности, апробации и количестве публикаций, структуре и объеме диссертации.

В первой главе выполнен анализ литературных данных о структуре и электрофизических свойствах оксидов цинка и никеля. Рассмотрены природа донорных и акцепторных дефектов, влияние кислорода, легирующих примесей и границ зерен, зонные и прыжковые механизмы электропереноса. Обобщены данные о термоэлектрических свойствах ZnO и NiO, термовольтаическом эффекте в SmS, PbTe и градиентных полупроводниках. Показано, что ключевыми нерешенными задачами являются создание контролируемого профиля электрохимического потенциала по толщине пленки, разделение термовольтаической и термоэлектрической составляющих и построение устойчивой многослойной структуры, в которой ЭДС электронной и дырочной ветвей складываются.

Во второй главе описаны технологии получения и методы исследования образцов. Пленки ZnO осаждали на установке УВН-2М ионно-лучевым распылением мишени из оксида цинка в аргоне и газовых средах с добавлением O_2, N_2 либо смеси O_2/N_2. Давление рабочего газа составляло $9{,}3 \cdot 10^{-2}$ Па, ускоряющее напряжение — 2 кВ, ток плазмы — 60 мА; температуру подложки изменяли от 473 до 773 К. Градиентные пленки ZnO:Fe формировали при неравномерном размещении навесок Fe_2O_3 на мишени, что обеспечивало различное содержание железа в осажденных слоях. Пленки ZnO:N осаждали при температуре подложки 673 К. Сначала исследовали их структуру и электротранспортные свойства в исходном состоянии, затем последовательно отжигали на воздухе при 573, 673 и 773 К по 1 ч при каждой температуре, повторяя измерения после каждого этапа. Все тонкопленочные образцы ZnO имели толщину около 0,8 мкм.

Пленки NiO толщиной около 1 мкм получали реактивным ВЧ-магнетронным распылением никелевой мишени на установке УВН-74 при частоте 13,56 МГц, мощности 90 Вт, давлении 0,1 Па и температуре подложки 673 К. Доля кислорода в смеси с аргоном составляла 6, 10, 15, 20, 40 или 50 %. Двухслойные и многослойные структуры создавали последовательным изменением расхода кислорода без извлечения подложки из вакуумной камеры.

Структуру и фазовый состав исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс получали на установке Netzsch SBA 458, а концентрацию и подвижность носителей — методом Ван-дер-Пау на установке Ecopia HMS-5500 в магнитном поле 0,5 Тл. Для достоверного выделения термовольтаического напряжения измеряли U при двух противоположных знаках градиента температуры ΔT и экстраполировали линейную зависимость к $\Delta T = 0$. Схема измерительной ячейки приведена на рисунке 1.

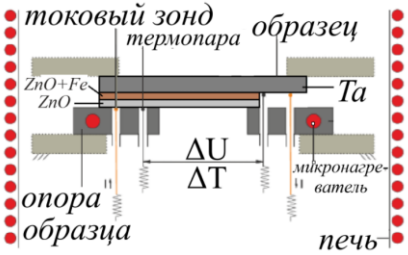


Рисунок 1 — Схема измерительной ячейки для исследования термовольтаического эффекта

<u>В третьей главе</u> рассмотрены закономерности формирования структуры пленок. Все пленки ZnO имели гексагональную структуру вюрцита P63mc без вторичных фаз. При содержании кислорода до 10 % преобладала текстура [0001], перпендикулярная поверхности. Повышение температуры подложки от 473 до 673 К увеличивало средний размер областей когерентного рассеяния примерно от 28 до 38 нм. По данным ПЭМ пленки состояли из нанокристаллитов, между которыми расположены дефектные межзеренные области, формирующие систему локализованных состояний. Введение железа не изменяло фазовый состав, но создавало регулируемую неоднородность примесного и электронного распределений.

Введение азота сопровождалось увеличением параметров решетки и уменьшением размера кристаллитов до 11–15 нм, тогда как добавление кислорода усиливало текстуру и увеличивало размер кристаллитов до 29–33 нм. Отжиг приводил к релаксации параметра c и перестройке дефектной подсистемы. При распылении никелевой мишени без кислорода формировался металлический Ni; при 6–50 % O_2 образовывался однофазный кубический NiO. С ростом доли кислорода параметр решетки возрастал до 4,185 Å, размер кристаллитов — примерно от 14 до 19 нм, а предпочтительная ориентация изменялась от слабовыраженной при 6 % O_2 к [200] при 10 % и [111] при 20–50 % O_2.

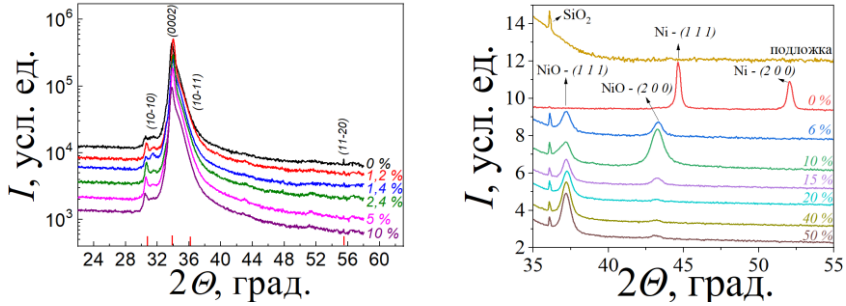
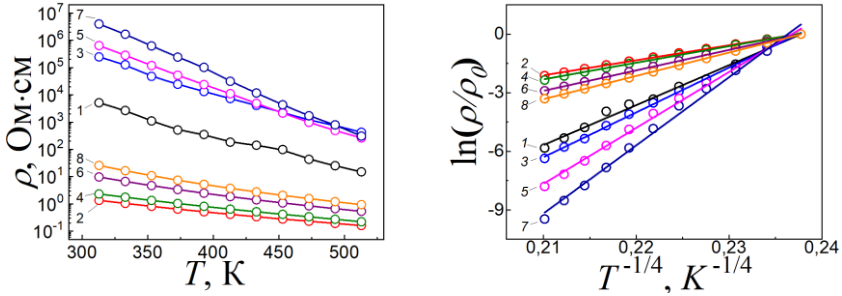


Рисунок 2 — Рентгенограммы тонких пленок ZnO, полученных при различном содержании O_2 (а) и рентгенограммы тонких пленок NiO, полученного при различном содержании O_2 (б)

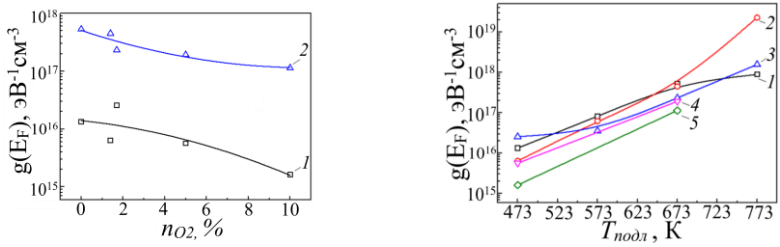
В четвертой главе исследованы электрические и термоэлектрические свойства пленок. Удельное сопротивление ZnO во всем интервале 300–500 К уменьшалось с ростом температуры. Линейность в координатах ln ρ от $T^{-1/4}$, а также согласованное поведение подвижности и коэффициента термоэдс показывают, что доминирует трехмерный прыжковый перенос с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Эти состояния связаны главным образом с дефектными границами нанозерен.



а) б)

Рисунок 3 — Зависимости $\rho(T)$ (а) и $\ln(\rho/\rho_0)(T^{-1/4})$ (б) для тонких пленок оксида цинка, напыленных при $T_{подл}$ = 473 К (1,3,5,7) и $T_{подл}$ = 673 К (2,4,6,8) при различном содержании кислорода в камере: 1, 2 – n_{O2} = 0 %, 3, 4 – n_{O2} = 1,4 %, 5,6 – n_{O2} = 5 %, 7,8 – n_{O2} = 10 %

Пленки ZnO обладали электронным типом проводимости. Увеличение содержания кислорода повышало сопротивление и коэффициент термоэдс, что связано со снижением концентрации донорных дефектов. Значения S при комнатной температуре изменялись ориентировочно от 60 до 220 мкВ/К. Плотность состояний $g(E_F)$, рассчитанная из параметров прыжковой проводимости, изменялась на величины до двух порядков: она уменьшалась при повышении парциального давления кислорода и возрастала с температурой подложки. Таким образом, изменение технологических параметров непосредственно изменяет плотность локализованных состояний $g(E_F)$, что определяет удельное сопротивление, коэффициент Зеебека и термоэлектрические свойства пленок.



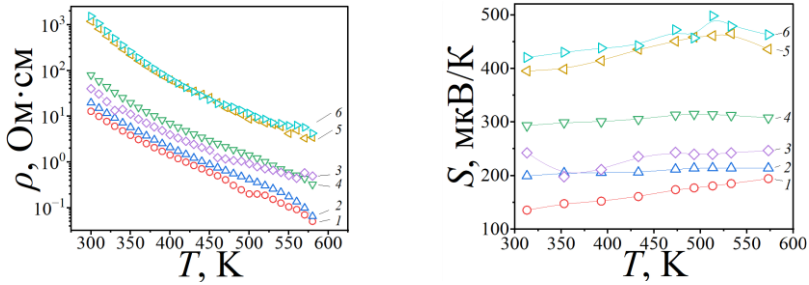
а) б)

Рисунок 4 — Зависимости $g(E_F)$ от концентрации O_2 (n_{O2}) в камере при напылении (а), где 1 – $T_{подл}$ = 473 К, 2 – $T_{подл}$ = 673 К и температуры подложки (б): 1 – n_{O2} = 0 %, 2 – n_{O2} = 1,4 %, 3 – n_{O2} = 1,7 %, 4 – n_{O2} = 5 %, 5 – n_{O2} = 10 %

Холловские измерения двухслойных образцов ZnO:Fe подтвердили электронный тип проводимости и градиент концентрации носителей. При 423 К разность концентраций между областями структуры составляла приблизительно $4{,}5\cdot10^{19}$, $7{,}1\cdot10^{19}$ и $1{,}0\cdot10^{20}$ $см^{-3}$ для трех исследованных образцов. Увеличение содержания железа в слоях сопровождалось ростом концентрации электронов и изменением их подвижности, что создавало необходимую неоднородность электрохимического потенциала.

Пленки ZnO:N после осаждения также имели электронную проводимость и демонстрировали прыжковый перенос. Отжиг при 573–773 К перестраивал систему дефектов и переводил температурную зависимость к активационному характеру. После отжига при 773 К коэффициент термоэдс становился положительным при комнатной температуре и менял знак выше 360 К, что свидетельствует о конкуренции дырочного и электронного каналов. Эти результаты показывают возможность управления типом проводимости полученных пленок с помощью отжига.

Пленки NiO обладали дырочным типом проводимости: коэффициент термоэдс был положительным и возрастал примерно от 130 до 420 мкВ/К в зависимости от состава газовой среды, знак коэффициента Холла также был положительным. При увеличении доли кислорода от 6 до 50 % сопротивление изменялось при комнатной температуре приблизительно на два порядка. Комплексный анализ ρ(T), p(T), μ(T) и S(T) выявил два основных режима. Для пленок, полученных при 6–10 % O_2, ниже примерно 470 К преобладала термическая активация дырок с акцепторного уровня около 0,48 эВ, а выше этой температуры преобладали прыжки малых поляронов. При 40–50 % O_2 перенос определялся прыжками между ближайшими центрами Ni^{3+} с характерной энергией около 0,21 эВ; диапазон 15–20 % O_2 соответствовал переходной области.

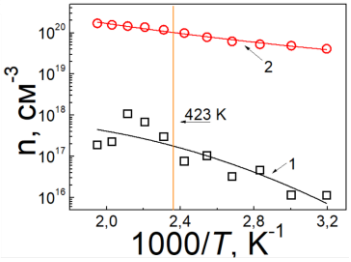


а) б)

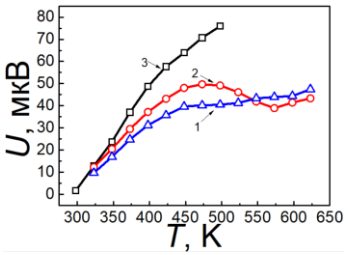
Рисунок 5 — Температурные зависимости удельного сопротивления (а) и коэффициента термоэдс (б) пленок NiO, полученных при различном содержании O_2: 1 – n_{O2} = 6 %, 2 – n_{O2} = 10 %, 3 – n_{O2} = 15 %, 4 – n_{O2} = 20 %, 5 – n_{O2} = 40 %, 6 – n_{O2} = 50 %

В пятой главе представлены результаты исследования термовольтаического эффекта и модель многослойного преобразователя. В двухслойных пленках ZnO:Fe последовательно осаждали слои с разным

содержанием железа. Для трех образцов использовались пары 0,34/4,00; 0,47/4,18 и 0,55/2,18 ат. % Fe. При нагреве образца с содержанием Fe в слоях 0,55/2,18 ат. % напряжение достигало около 80 мкВ. Для первых двух образцов насыщение наблюдалось около 423 К; повторные циклы нагрева несколько уменьшали ТВЭ вследствие релаксации неравновесного дефектного профиля. Энергия активации процесса составляла 0,010 ± 0,005 эВ.



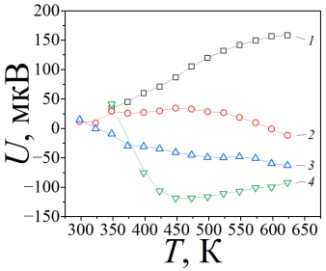
а)



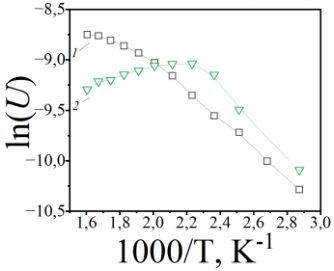
б)

Рисунок 6 — Температурная зависимость концентрации носителей заряда для двухслойной пленки ZnO/ZnO:Fe, где первый слой x_{Fe} = 0,55 %, 2 - второй слой x_{Fe} = 2,18 % (а) и зависимости ТВЭ от температуры (б) для двухслойных тонкопленочных образцов ZnO/ZnO:Fe с различной концентрацией железа 1 – образец №1: x_{Fe} – 1 слой = 0,34 %, 2 слой = 4,00 %; 2 - образец №2: x_{Fe} – 1 слой = 0,47 %, 2 слой = 4,18 %; 3 - образец №3: x_{Fe} – 1 слой = 0,55 %, 2 слой = 2,18 %

Для двухслойных структур на основе NiO знак и величина напряжения ТВЭ определялись не просто разностью сопротивлений слоев, а направлением градиента концентрации дырок. Структура, полученная при парциальном давлении кислорода в слоях 6/10 % O_2 формировала положительный знак термовольтаического эффекта (ТВЭ); при переходе к 6/15 % величина ТВЭ уменьшалась, для 6/20 % знак ТВЭ менялся, а структура 40/50 % давала устойчивое отрицательное напряжение. Линеаризация температурных зависимостей позволила оценить энергии активации ТВЭ около 0,13–0,15 эВ.



а)



б)

Рисунок 7 — Зависимости *U(T)* для двухслойных тонкопленочных образцов оксида никеля, напыленных при $T_{подл}$ = 673 К при различном содержании кислорода в камере: 1 - образец №1: n_{O2} - 1 слой = 6 %, 2 слой = 10 %; 2 - образец №2: n_{O2} - 1 слой = 6 %, 2 слой = 15 %; 3 - образец №3: n_{O2} - 1 слой = 6 %, 2 слой = 20 %, 4 – образец №4: n_{O2} - 1 слой = 40%, 2 слой = 50 % (а) и зависимости ln*U(1000/T)* (б) где 1 – образец №1 и 2 - образец №4

Также была изготовлена многослойная структура на основе NiO с последовательным изменением содержания кислорода 10/9/8/7/6/50/48/46/44/42/40 % в одном цикле напыления. После начальной смены знака напряжение ТВЭ достигало около 55 мкВ при 425 К и сохранялось после выдержки в 8 часов при 625 К, что подтверждает термическую устойчивость сформированного профиля.

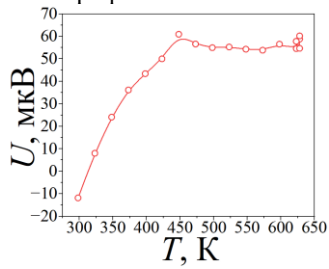


Рисунок 8 — Температурная зависимость ТВЭ для образца с плавным градиентом NiO (10 % O_2) / NiO (6 % O_2) / NiO (50 % O_2) / NiO (40 % O_2) (10, 9, 8, 7, 6, 50, 48, 46, 44, 42, 40 – градиент O_2)

На основе полученных закономерностей была синтезирована четырехслойная структура, объединяющая электронную ветвь на основе ZnO:Fe и дырочную ветвь на основе NiO. Последовательность слоев была следующая ZnO:Fe с содержанием 0,55 и 2,18 ат. % Fe и слои NiO, осажденные при 50 и 40 % O_2. При равномерном нагреве до 623–628 К структура показывала ТВЭ около 210 мкВ и сохраняла этот уровень в течение 8 ч. Изменение порядка слоев NiO уменьшало напряжение, что согласуется с влиянием направления градиента на ТВЭ.

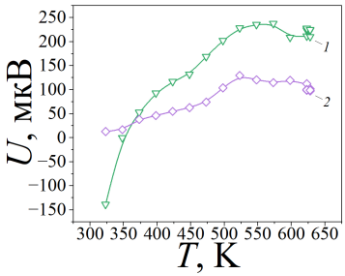


Рисунок 9 — Зависимости *U(T)* для четырехслойной тонкопленочной системы – прототипа термовольтаического преобразователя. 1 - ZnO:Fe (x_{Fe} = 2,18 %)/ZnO:Fe (x_{Fe} = 0,55 %)/NiO (полученный при 50 % O_2)/NiO (полученный при 40 % O_2), 2 - ZnO:Fe (x_{Fe} = 2,18 %)/ZnO:Fe (x_{Fe} = 0,55 %)/NiO (полученный при 40 % O_2)/NiO (полученный при 50 % O_2)

Предложенная физическая модель исходит из пространственной неоднородности электрохимического потенциала. При нагреве в областях с различной концентрацией примесей или собственных дефектов активируется неодинаковое количество носителей. Возникающая диффузия приводит к разделению заряда и формированию внутреннего электрического поля. По

мере роста поля дрейфовый ток возрастает и в стационарном состоянии компенсирует диффузионный ток; соответствующая разность потенциалов и есть наблюдаемое термовольтаическое напряжение. В ZnO:Fe перенос осуществляется электронами, в NiO — дырками, поэтому при согласованной ориентации градиентов напряжения ветвей складываются.

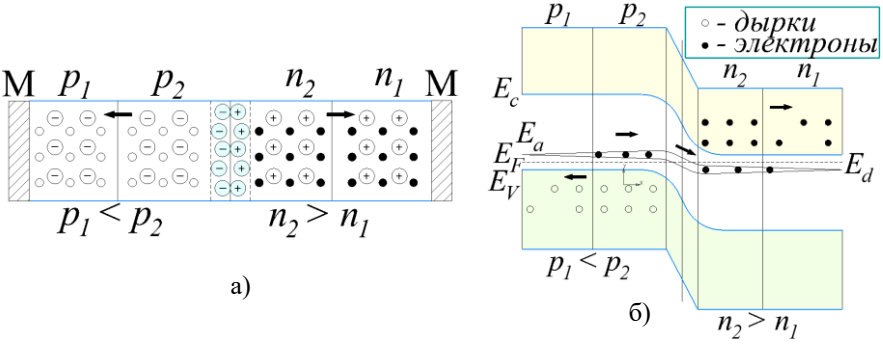


Рисунок 10 — Пространственное распределение зарядов (а) и энергетическая диаграмма (б) синтезированного p-n–перехода с градиентными слоями многослойной структуры NiO(10 % O_2)/NiO (6 % O_2)/NiO(50 % O_2)/NiO (40 % O_2) и ZnO:Fe (x_{Fe} = 2,18 %)/ZnO:Fe (x_{Fe} = 0,55 %)/NiO (полученный при 50 % O_2)/NiO (полученный при 40 % O_2)

<u>В заключении</u> приведены основные результаты работы. Основные результаты и выводы состоят в следующем.

1. Методами ионно-лучевого и реактивного высокочастотного магнетронного распыления получены тонкие пленки ZnO, ZnO:Fe и NiO. Показано, что состав рабочей атмосферы (парциальное давление O_2, N_2), температура подложки и содержание легирующей примеси являются определяющими технологическими параметрами, задающими фазовый состав, текстуру, размер кристаллитов и нестехиометрию пленок.

2. Установлено, что в нанокристаллических пленках ZnO, полученных ионно-лучевым распылением в смешанной атмосфере, в области температур выше комнатной реализуется механизм прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Изменением парциального давления O_2 и температуры подложки плотность локализованных состояний $g(E_F)$ изменяется до двух порядков величины, что определяет удельное сопротивление, коэффициент Зеебека и термоэлектрические свойства пленок.

3. Установлено, что механизм электрического переноса в тонких пленках NiO, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления, определяется содержанием кислорода в рабочей атмосфере. При содержании кислорода 6–10 % в области умеренных температур (до T = 470 K) основной вклад в электропроводность вносит термическая активация дырок с акцепторного уровня с энергией около 0,48 эВ, а с повышением температуры

возрастает вклад термоактивированной подвижности поляронов. При 15–20 % кислорода наблюдается переходная область между термоактивационным и прыжковым механизмами переноса. При содержании кислорода 40–50 % преобладает прыжковая проводимость носителей между ближайшими центрами, связанными с ионами Ni^{3+} и расположенными примерно на 0,21 эВ выше валентной зоны.

4. Показано, что ТВЭ в двухслойных структурах ZnO:Fe обусловлен градиентным распределением железа и связанным с ним градиентом концентрации электронов: при однородном нагреве возникает диффузионное перераспределение носителей, внутреннее электрическое поле и ЭДС; величина ТВЭ определяется балансом между диффузионной и дрейфовой составляющей. Максимальное напряжение ≈ 80 мкВ достигается в структуре с наибольшей разностью концентраций носителей между слоями.

5. Для двухслойных структур NiO установлено, что знак и величина ТВЭ определяются содержанием кислорода при формировании каждого слоя и последовательностью их нанесения. Определены эффективные энергии активации ТВЭ.

6. Предложена физическая модель генерации ЭДС при равномерном нагреве градиентных и многослойных структур ZnO:Fe/NiO, в которой источником напряжения является внутренний градиент электрохимического потенциала, а насыщение напряжения — результат компенсации диффузионного и дрейфового потоков.

7. Сформирована и исследована модельная четырехслойная n–p-структура ZnO:Fe (x_{Fe} = 2,18 %)/ZnO:Fe (x_{Fe} = 0,55 %)/NiO (полученный при 50 % O_2)/NiO (полученный при 40 % O_2) с последовательно соединенными электронной и дырочной ветвями. При однородном нагреве и выдержке в области 623–628 К структура демонстрирует устойчивое напряжение ≈ 210 мкВ, сохраняющееся в течение 8 часов, что подтверждает принципиальную возможность прямого преобразования тепловой энергии в электрическую без внешнего перепада температуры.

8. На основе полученных результатов разработана концепция и изготовлен модельный прототип преобразователя тепловой энергии в электрическую по тонкопленочной технологии; результаты защищены патентом № 234612 и свидетельством о регистрации программы для ЭВМ № 2025685177.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации в издания, рекомендованных ВАК РФ

1. Makagonov, V. A. Influence of the Composition of the Gas Medium in Reactive Ion-Beam Sputtering on the Electrical Properties of Nitrogen-Doped ZnO Films / V. A. Makagonov, K. S. Gabriels, Yu. E. Kalinin, **A. Yu. Lopatin** // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2026. — Vol. 90, No. 8. — P. 1355–1361. — DOI: 10.1134/S1062873826701145.

2. Макагонов, В. А. Влияние кислорода и температуры подложки на электрические свойства тонких пленок ZnO, полученных ионно-лучевым напылением / В. А. Макагонов, К. С. Габриельс, Ю. Е. Калинин, **А. Ю. Лопатин**, В. А. Окорочков // Физика твердого тела. — 2025. — Т. 67, № 12. — С. 2244–2251. — DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62412.304-25.

3. Макагонов, В. А. Термовольтаический отклик в двухслойных тонкопленочных структурах на основе оксида цинка / В. А. Макагонов, К. С. Габриельс, Ю. Е. Калинин, **А.Ю. Лопатин**, Л. А. Близнюк, А. К. Федотов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. — 2024. — Т. 27, № 2. — С. 165–174. — DOI: 10.17073/1609-3577j.met202403.575.

Объекты интеллектуальной собственности

4. Патент на полезную модель № 234612 Российская Федерация, МПК H10N 10/80 (2023.01). Генератор электрической энергии на основе термовольтаического эффекта : № 2025100502 : заявл. 15.01.2025 : опубл. 03.06.2025, Бюл. № 16 / Ю. Е. Калинин, В. А. Макагонов, К. С. Габриельс, **А. Ю. Лопатин**, А. Р. Шакуров ; патентообладатель ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет». — 6 с.

5. Программа обработки результатов измерений для установки измерения свойств полупроводников на основе эффекта Холла Ecopia HMS-5500 : свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025685177 / **А. Ю. Лопатин**, В. А. Окорочков ; дата государственной регистрации 19.09.2025.

Статьи и материалы конференций

6. Makagonov, V. A. Thermovoltaic Response in Two-Layered Thin-Film Zinc Oxide Structures / V. A. Makagonov, K. S. Gabriel's, Yu. E. Kalinin, **A. Yu. Lopatin**, L. A. Bliznyuk, A. K. Fedotov // Modern Electronic Materials. — 2024. — Vol. 10, No. 3. — P. 159–165. — DOI: 10.3897/j.moem.10.3.140732.

7. Влияние отжига на удельное сопротивление тонких пленок ZnO, полученных в атмосфере азота / В. А. Макагонов, К. С. Габриельс, Ю. Е. Калинин, **А. Ю. Лопатин** // 66 научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ: тезисы докладов, Воронеж, 17 апреля 2026 года. – Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2026.

8. Влияние отжига на термоэдс тонких пленок ZnO:N, полученных ионно-лучевым напылением / В. А. Макагонов, К. С. Габриельс, Ю. Е. Калинин, **А. Ю. Лопатин** // 66 научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ: тезисы докладов, Воронеж, 17 апреля 2026 года. – Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2026. – С. 24

9. Макагонов, В. А. Влияние состава газовой среды при реактивном ионно-лучевом напылении на электрические свойства пленок ZnO,

легированных азотом / В. А. Макагонов, К. С. Габриельс, Ю. Е. Калинин, **А. Ю. Лопатин** // Релаксационные явления в твердых телах : материалы XXVI Международной конференции, Воронеж, 15–19 сентября 2025 года. — Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2025. — С. 136–137.

10. Макагонов, В. А. Влияние условий синтеза на проводимость и электронные свойства тонких пленок ZnO / В. А. Макагонов, К. С. Габриельс, Ю. Е. Калинин, **А. Ю. Лопатин** // XIX Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения» (ISCTA 2025): сборник тезисов, Санкт-Петербург, 25–28 августа 2025 г. — Санкт-Петербург, 2025. — С. 23.

11. Влияние давления кислорода на электронные свойства тонких пленок ZnO при ионно-лучевом напылении / В. А. Макагонов, К. С. Габриельс, Ю. Е. Калинин, **А. Ю. Лопатин,** В. А. Окорочков // 65 научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ : тезисы докладов, Воронеж, 15 апреля 2025 года. – Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2025. – С. 25.

12. Влияние отжига на термовольтаический отклик структуры ZnO/ZnO:Fe / В. А. Макагонов, К. С. Габриельс, Ю. Е. Калинин, **А. Ю. Лопатин** // 64 Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ. : Тезисы докладов, Воронеж, 10 апреля 2024 года. – Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2024. – С. 28.

13. Lopatin, A. Yu. Studies of the thermovoltaic effect in semiconductors / **A. Yu. Lopatin**, Yu. E. Kalinin, A. R. Shakurov // Антропоцентрические науки в образовании: сборник научных статей XVIII Международной научно-практической конференции / редкол.: Э. П. Комарова (отв. ред.) [и др.]. — Воронеж, 2023. — С. 290–292.

14. Лопатин, А. Ю. Электрическое сопротивление тонких пленок ZnO, легированных железом / **А. Ю. Лопатин**, В. А. Макагонов, К. С. Габриельс // 63 Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ.: Тезисы докладов. Электронный ресурс, Воронеж, 13 апреля 2023 года. – Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2023. – С. 17.

Подписано в печать 30.09.2026.
Формат А5. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № ____.
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
Отдел оперативной полиграфии издательства ВГТУ
394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84