

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор
Калинин Юрий Егорович

Воронеж – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 Литературный обзор	17
1.1 Структура и физические свойства тонкопленочного оксида цинка	17
1.1.1 Общие сведения о ZnO	17
1.1.2 Кристаллическая структура и свойства ZnO	18
1.1.3 Электрические свойства ZnO	20
1.1.4 Методы синтеза тонкопленочного ZnO	27
1.2 Структура и физические свойства тонкопленочного оксида никеля	32
1.2.1 Кристаллическая структура и электронное строение NiO	33
1.2.2 Собственная дефектная подсистема: вакансии никеля, нестехиометрия, соотношение Ni^{2+}/Ni^{3+}	35
1.2.3 Механизмы проводимости p-типа: мелкие акцепторы и прыжковая проводимость поляронов	38
1.2.4 Методы синтеза пленок NiO и управление типом проводимости	41
1.3 Термовольтаический эффект: принцип и отличие от эффекта Зеебека	43
1.3.1 Физическая суть явления	43
1.3.2 Отличие от эффекта Зеебека	44
1.3.3 Условия и материалы реализации эффекта	46
1.4 Историческое развитие исследований термовольтаического эффекта	47
1.4.1 Обнаружение эффекта в SmS	47
1.4.2 Пример гетероструктур на основе PbTe	49
1.4.3 Обнаружение эффекта в других материалах	50
1.5 Градиентное легирование ZnO для ТВЭ	51
1.5.1 Выбор примесей с переменной валентностью	54
1.5.2 Модели и количественные оценки ТВЭ	58

1.6 Физические факторы, влияющие на ТВЭ: градиент химического потенциала, дефекты и локализованные состояния	63
1.6.1 Градиент химического потенциала и встроенное поле	63
1.6.2 Роль дефектов и неупорядоченности	67
1.6.3 Локализованные состояния и переходы валентности	68
1.7 Сравнение материалов и подходов к прямому преобразованию тепловой энергии в электрическую	70
1.7.1 Классические термоэлектрики и термовольтаические материалы	70
1.7.2 Сравнение SmS, PbTe, ZnO по параметрам ТВЭ	72
1.7.3 Различия подходов создания градиентов	74
1.8 Выводы по главе 1	76
ГЛАВА 2 Методы синтеза и методика эксперимента	79
2.1 Ионно-лучевое напыление	79
2.2 Магнетронное напыление	82
2.2.1 Физический принцип	82
2.2.2 Экспериментальная установка и режимы осаждения	82
2.3 Методики исследования структурных и морфологических свойств	84
2.3.1 Измерение толщины пленок методом оптической интерферометрии	84
2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский микроанализ	85
2.3.3 Рентгенофазовый анализ	87
2.4 Методики исследования электрических и термоэлектрических свойств	89
2.4.1 Измерение проводимости, коэффициента Зеебека и термовольтаического эффекта	89
2.4.2 Измерение концентрации и подвижности носителей заряда	94
2.5 Выводы по главе 2	96

ГЛАВА 3 Структура полученных образцов	98
3.1 Структура ZnO, полученного при различном содержании кислорода и различной температуре подложки	98
3.2 Структура ZnO, легированного Fe	100
3.3 Структура ZnO, полученного при различном содержании азота и различной температуре подложки	101
3.4 Структура NiO, полученного при различном содержании кислорода	105
3.5 Выводы по главе 3	107
ГЛАВА 4 Электрофизические и термоэлектрические свойства тонкопленочных материалов на основе ZnO и NiO	109
4.1 Электрические и термоэлектрические свойства тонких пленок ZnO, полученных при различном содержании кислорода и различной температуре подложки	110
4.2 Электрические свойства тонких пленок ZnO, легированных Fe	118
4.3 Электрические и термоэлектрические свойства тонких пленок ZnO, полученных при различном содержании азота и различной температуре подложки	119
4.4 Электрические и термоэлектрические свойства оксида никеля	126
4.5 Выводы по главе 4	138
ГЛАВА 5 Термовольтаический эффект в градиентных и многослойных тонкопленочных структурах на основе ZnO и NiO	140
5.1 Термовольтаический эффект в структурах на основе ZnO	141
5.2 Термовольтаический эффект в структурах на основе NiO	145
5.3 Термовольтаический эффект в многослойных структурах	149
5.3.1 Термовольтаический эффект в многослойной градиентной структуре на основе NiO	149
5.4 Термовольтаический эффект в гибридной структуре ZnO:Fe/NiO	150
5.5 Физическая модель генерации ЭДС при равномерном нагреве	152

5.6 Выводы по главе 5	155
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	157
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	159
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	160

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Термоэлектрические генераторы, работающие на эффекте Зеебека, обладают такими уникальными достоинствами, как полная автономность, экологичность, высокая надежность и долговечность, достаточно высокие удельные энергетические характеристики [1]. 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 [2]. Более того, во многих случаях применение термоэлектрических генераторов является фактически безальтернативным (системы энергоснабжения 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.) [3].

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 термоэлектрического эффекта, заключающегося в самопроизвольном возникновении электрического напряжения в образце при его равномерном нагреве [4]. Величина напряжения термоэлектрического 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 термоэлектрического 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 ($\sim 0,48$ 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 ($\sim 0,21$ 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 K.

6. Сформирована и экспериментально исследована модельная четырехслойная тонкопленочная структура ZnO:Fe ($x_{\text{Fe}} = 2,18$ %)/ ZnO:Fe ($x_{\text{Fe}} = 0,55$ %)/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. Развита 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 ($x_{\text{Fe}} = 2,18 \%$)/ZnO:Fe ($x_{\text{Fe}} = 0,55 \%$)/NiO (полученный при 50 % O₂)/NiO (полученный при 40 % O₂), 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 ($\sim 0,48$ 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 ($\sim 0,21$ 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.

ГЛАВА 1 Литературный обзор

1.1. Структура и физические свойства тонкопленочного оксида цинка

1.1.1. Общие сведения о ZnO

Оксид цинка (ZnO) представляет собой полупроводниковый материал с прямой широкой запрещенной зоной ($\sim 3,3\text{--}3,4$ эВ) и высокой термической и химической стабильностью. По оптическим и электронным свойствам ZnO близок к нитриду галлия (GaN), но отличается значительно более высокой энергией связи экситона (~ 60 мэВ), что позволяет реализовать эффективное ультрафиолетовое излучение при комнатной температуре. ZnO находит применение в самых разных устройствах: от газовых сенсоров, элементов на поверхностных акустических волнах и солнечных элементов до оптоэлектронных приборов (светодиодов и лазеров синего/УФ-диапазона) [5]. В контексте энергетики и термоэлектричества этот материал привлекает внимание благодаря устойчивости при повышенных температурах, низкой стоимости и экологической безопасности [6]. Вместе с тем существуют и серьезные проблемы: в частности, до сих пор не решена задача получения стабильного p-типа проводимости в ZnO [5]. Оксид цинка почти всегда проявляет n-тип проводимости из-за собственной донорной дефектности кристалла (например, межузельный цинк или кислородные вакансии), что приводит к самокомпенсации акцепторных примесей [5]. Трудности с получением p-типа усложняют создание приборов с p–n-переходами на основе ZnO и влияют на возможности применения этого материала в структурах для преобразования тепла в электричество. Тем не менее активно ведутся исследования по улучшению свойств ZnO с помощью легирования: внедрение элементов III группы (Al, Ga, In) заметно повышает электропроводность за счет роста концентрации носителей [6], а добавление переходных металлов (Fe, Co, Ni и др.) позволяет улучшать термоэлектрические характеристики (коэффициент Зеебека, теплопроводность) благодаря формированию примесных уровней и рассеянию фононов [6]. Следует

отметить также работы, направленные на легирование акцепторами (N, P, As) и со-легирование, которые в отдельных случаях привели к получению пленок ZnO с р-типом проводимости [5], хотя воспроизводимость таких результатов пока остается низкой.

Настоящий обзор призван систематизировать современные сведения о тонкопленочном оксиде цинка и связанных с ним эффектах прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Обзор позволит сформировать теоретическую базу для понимания новых принципов прямого термопреобразования в конденсированных средах и оценить перспективы разработки эффективных тонкопленочных термовольтаических генераторов на основе ZnO и NiO.

1.1.2. Кристаллическая структура и свойства ZnO

Оксид цинка кристаллизуется в следующих структурах (рисунок 1.1) [7]:

- 1) структура вюрцита, структурный тип B4, пространственная группа $P6_3mc$, координационные числа (КЧ): $KЧ_{Zn} = KЧ_O = 4$ (тетраэдрическое окружение);
- 2) структура сфалерита, или цинковая обманка, структурный тип B3, пространственная группа $F-43m$, $KЧ_{Zn} = KЧ_O = 4$ (тетраэдрическое окружение);
- 3) структура каменной соли – NaCl, структурный тип B1, пространственная группа $Fm3m$, $KЧ_{Zn} = KЧ_O = 6$ (октаэдрическое окружение).

Оксид цинка кристаллизуется в гексагональной структуре вюрцита (рисунок 1.1в), в которой каждый ион Zn^{2+} окружен четырьмя ионами O^{2-} , образуя тетраэдрическое координационное окружение. При комнатных условиях термодинамически стабильной является именно фаза вюрцита; альтернативные фазы — кубическая сфалеритовая (рисунок 1.1б) и кубическая типа NaCl (рисунок 1.1а) — формируются лишь в специальных условиях, например, на кубических подложках или при высоком давлении [8]. Для тонких пленок ZnO характерен преимущественный рост с ориентацией вдоль кристаллографической оси c ([002]),

перпендикулярной плоскости подложки, что отражает тенденцию к формированию текстурированной структуры.

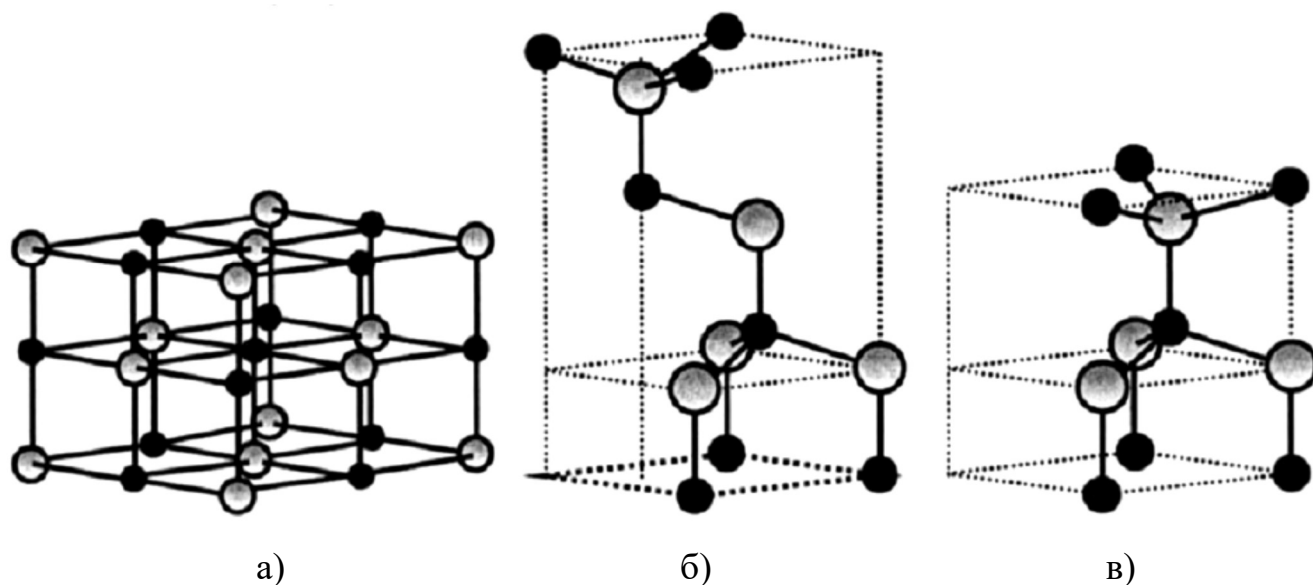


Рисунок 1.1 - Кристаллические структуры ZnO:

(а) – кубическая структура хлорида натрия; (б) – кубическая структура цинковой обманки; (в) – гексагональная структура вюрцита.

Серые и черные сферы обозначают атомы Zn и O соответственно [7].

Ширина запрещенной зоны ZnO при комнатной температуре составляет $\sim 3,3$ эВ в сочетании с большой энергией связи экситона (~ 60 мэВ) [9]. Широкая запрещенная зона обеспечивает прозрачность материала в видимой области спектра, а высокая энергия связи экситона позволяет наблюдать экситонные эффекты, включая эффективную ультрафиолетовую люминесценцию, вплоть до комнатных температур [9]. В совокупности с высокой химической и радиационной стойкостью эти свойства делают ZnO перспективным материалом для коротковолновой оптоэлектроники — ультрафиолетовых светодиодов, лазеров и детекторов [10].

Помимо оптических характеристик, ZnO обладает ценной комбинацией электрических и функциональных свойств. В чистом виде оксид цинка

демонстрирует проводимость n-типа, что обусловлено присутствием собственных точечных дефектов, прежде всего кислородных вакансий (V_O) и межузельных атомов цинка (Zn_i), которые создают донорные уровни вблизи дна зоны проводимости [12, 11]. Эти дефекты легко образуются в процессе роста и служат источником свободных электронов, определяя n-тип проводимости нелегированных пленок ZnO. Вюрцитовая структура ZnO не имеет центра инверсии, вследствие чего материал проявляет выраженные пьезоэлектрические и пирозлектрические свойства [13]. Полярные грани, такие как (0001) — цинковая грань и (000-1) — кислородная грань, создают спонтанную поляризацию, что находит применение в датчиках, наногенераторах и других пьезоэлектронных устройствах [13]. Благодаря сочетанию широкой запрещенной зоны, высокой прозрачности и проводимости, а также пьезо- и пирозлектрическим эффектам, ZnO широко используется в качестве прозрачного проводящего оксида (например, n-ZnO электроды в солнечных элементах и дисплеях), в фотокатализе, сенсорах и других областях [11].

1.1.3. Электрические свойства ZnO

Электрические свойства нелегированной пленки ZnO n-типа проводимости определяются формированием собственных дефектов. При исследовании дефектов в структуре оксида цинка в расчетах необходимо учитывать взаимодействие отдельных дефектов (в том числе и взаимодействие донор–донор). Предполагается [14], что в нестехиометрическом $Zn_{1+\delta}O$ существует взаимное притяжение вакансий кислорода и межузельных атомов цинка, что может уменьшать их энергии образования и приводить к существованию комплексов дефектов. Положения уровней различных дефектов в ZnO представлены на рисунке 1.2.

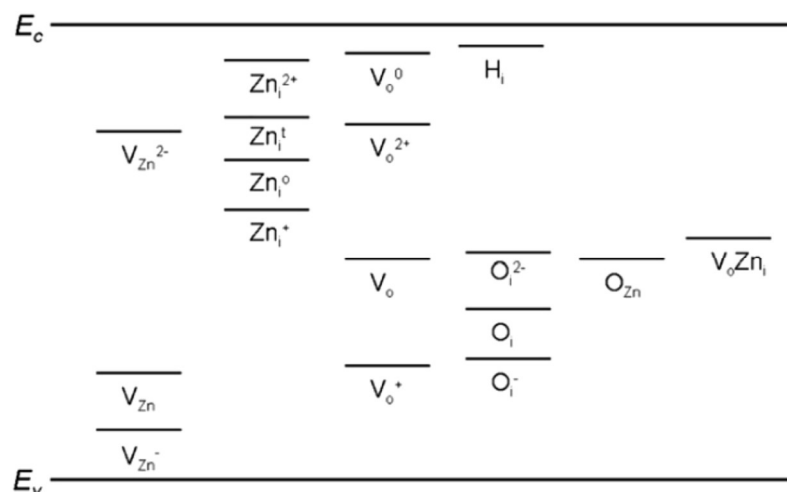


Рисунок 1.2 - Рассчитанные уровни энергии дефектов в ZnO. Верхние индексы «o» и «t» обозначают октаэдрические и тетраэдрические междоузлия соответственно [14].

Фоновая концентрация электронов составляет $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Подвижность электронов нелегированной пленки ZnO зависит от метода выращивания и находится в пределах $120 - 440 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре [7]. Легированием можно увеличить содержание носителей заряда в ZnO вплоть до концентрации $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (проводимость n-типа). Управляемое легирование позволяет целенаправленно регулировать как концентрацию, так и тип носителей заряда в ZnO. Наиболее распространенным является донорное легирование элементами III группы, усиливающее проводимость n-типа. Так, внедрение алюминия (Al) приводит к замещению ионов Zn^{2+} ионами Al^{3+} , создавая избыток электронов в решетке и повышая электропроводность материала. Оксид цинка, легированный алюминием (ZnO:Al, AZO) при достаточной концентрации Al сочетает низкое удельное сопротивление с высокой оптической прозрачностью, благодаря чему широко применяется в оптоэлектронике в качестве прозрачного проводящего электрода — альтернативы ITO [15]. Введение Al увеличивает концентрацию свободных электронов в зоне проводимости и несколько расширяет оптическую запрещенную зону (эффект Бурштейна–Мосса), что позволяет сохранять высокое пропускание света в видимой области [15]. В тонких пленках

AlZnO достигаются концентрации носителей $>10^{20} \text{ см}^{-3}$ и удельное сопротивление порядка $10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при прозрачности $\sim 80\text{--}90 \%$, что востребовано в солнечных батареях, дисплеях и светодиодах [16].

Легирование переходными металлами, в частности железом (Fe), приводит к более сложному изменению свойств ZnO. Ионы Fe, замещая Zn, могут находиться в переменных валентных состояниях $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, что существенно влияет на электронную структуру материала. Экспериментально показано, что с увеличением концентрации Fe проводимость n-типа снижается, поскольку Fe создает в запрещенной зоне глубокие уровни, которые захватывают электроны и уменьшают концентрацию свободных носителей [12]. Таким образом, легирование Fe частично компенсирует собственные доноры ZnO, повышая удельное сопротивление [12]. В то же время наличие незаполненных d-орбиталей у ионов Fe приводит к появлению локализованных d-состояний, ответственных за магнитные свойства легированных пленок. ZnO:Fe рассматривается как разбавленный магнитный полупроводник, и во многих работах сообщалось о наблюдении ферромагнетизма при комнатной температуре в пленках и нанокристаллах ZnO, легированных железом [12]. Например, при концентрации Fe в несколько процентов на M–H-характеристиках наблюдается петля гистерезиса, свидетельствующая о ферромагнитном упорядочении [12]. Механизм магнитного упорядочения в ZnO:Fe остается предметом дискуссий — его связывают либо с обменным взаимодействием через свободные носители, либо с образованием связанных магнитных поляронов или кластеров FeO_x . Тем не менее само наличие магнетизма в электрически полуизолирующем (благодаря глубоким уровням Fe) ZnO представляет интерес для спинтронных приложений [12]. Кроме того, способность Fe существовать в матрице ZnO в различных валентных состояниях ($2+$ и $3+$) приводит к тому, что при нагреве возможен переход $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, сопровождающийся изменением концентрации электронов. Именно этот эффект лежит в основе термовольтаического эффекта в градиентно-легированных структурах ZnO:Fe, рассматриваемого далее.

Легирование азотом (N) является наиболее распространенным подходом к получению p-типа проводимости в ZnO. Атом азота, внедряясь в узел кислорода (N_O), может выступать в роли акцептора, создавая дырочный уровень. Теоретически азот считается перспективным акцептором: его ковалентный радиус (0,074 нм) близок к радиусу кислорода (0,066 нм), что способствует замещению без значительных искажений решетки [11]. Расчеты предсказывают образование относительно мелкого акцепторного уровня с энергией ионизации около 0,2 эВ [11]. В ряде работ действительно сообщалось о достижении p-проводимости в тонких пленках ZnO:N и демонстрировались гомопереходы (p–n-диоды) на основе ZnO [10]. Например, Накахара с соавторами получили p-ZnO легированием азотом и изготовили на его основе голубой светодиод ZnO/ZnMgO [10]. Шан и др. с помощью со-легирования литием и азотом добились p-типа со стабильностью структуры около 97 часов [10]. Предпринимались также попытки легирования другими акцепторами из V группы (P, As, Sb) и со-легирования парами $Li+N$, $Ag+N$, $P+As$ для стабилизации акцепторного поведения [10]. Тем не менее достоверные и воспроизводимые случаи получения p-ZnO остаются единичными. Зачастую заявленная дырочная проводимость оказывается нестабильной (деградирует до n-типа) либо объясняется образованием сложных дефектов, а не простых акцепторных центров. Это порождает активные дискуссии о природе носителей в легированных пленках ZnO и о том, какие именно дефекты или примеси ответственны за наблюдаемую p-проводимость.

Получение устойчивой дырочной проводимости в ZnO представляет собой сложную задачу, обусловленную фундаментальными особенностями этого материала. Основными препятствующими факторами являются:

- Глубокие акцепторные уровни. Широкая запрещенная зона (3,3 эВ) и сравнительно низкое энергетическое положение потолка валентной зоны приводят к тому, что типичные акцепторные примеси (замещающие кислород элементы V группы) образуют глубокие уровни, значительно удаленные от вершины валентной зоны [10]. Энергия ионизации таких центров (N_O , P_O , As_O и др.) составляет сотни

мэВ, вследствие чего при комнатной температуре они ионизованы лишь частично и генерируют крайне низкую концентрацию свободных дырок.

- Самокомпенсация донорными дефектами. ZnO проявляет выраженную склонность к самокомпенсации: введение акцепторов стимулирует образование собственных донорных дефектов (межузельного цинка Zn_i и кислородных вакансий V_O), которые нейтрализуют возникающий дырочный газ [10]. В условиях, способствующих акцепторному легированию, энергетически выгодным оказывается формирование именно донорных дефектов, поддерживающих электронный тип проводимости. Концентрация таких дефектов (обычно $\sim 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$) способна полностью скомпенсировать введенные акцепторы [11], делая материал высокоомным либо возвращая его к n-типу.

- Низкая растворимость акцепторов. Многие акцепторные примеси имеют ограниченную растворимость в матрице ZnO. В частности, максимальная концентрация азота в решетке при равновесном росте оценивается как $< 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [11]. При попытке превысить этот предел избыточная примесь выделяется в виде вторичных фаз или образует электрически неактивные комплексы. Таким образом, ввести достаточное для преобладания дырок количество акцепторов оказывается затруднительным.

- Образование неактивных комплексов. Атомы акцепторных примесей в ZnO склонны к формированию комплексов, не генерирующих свободных носителей. Например, вместо одиночного замещения N_O два атома азота могут образовывать молекулу N_2 в кислородном узле — центр $(N_2)_O$, проявляющий скорее донорные свойства [11]. Кроме того, азот способен связываться с вакансией цинка, формируя комплекс $N_O - V_{Zn}$, который хотя и является акцептором, но имеет глубокий уровень [11]. Аналогичные комплексы с собственными дефектами ($V_{Zn} - As_O$, $V_{Zn} - 3N_O$ и др.) стабилизируют дырки лишь при строго определенных условиях [10] и в целом препятствуют созданию простых эффективных акцепторных центров.

Совокупность перечисленных факторов приводит к тому, что даже при успешном внедрении акцепторов концентрация свободных дырок остается на несколько порядков ниже концентрации доноров. Материал либо сохраняет n-тип проводимости, либо приобретает слишком высокое сопротивление для практического применения. По этой причине общепринятой воспроизводимой технологии получения p-ZnO к настоящему времени не существует. Тем не менее исследователями предложен ряд подходов, направленных на преодоление указанных трудностей:

- Со-легирование донорно-акцепторными парами. Идея заключается в одновременном введении пары примесей — акцептора и специально подобранного донора, который нейтрализует нежелательные собственные дефекты или ослабляет компенсирующее действие акцептора. Примером служит совместное легирование литием и азотом (Li+N). Литий в позиции цинка (Li_{Zn}) сам по себе является акцептором, однако склонен переходить в междоузлия (Li_i), где ведет себя как донор. В присутствии азота формируется комплекс $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}$, в котором азот пассивирует междоузельный литий [10]. В результате часть лития остается в акцепторном состоянии в узлах Zn, обеспечивая обеднение пленки электронами. Аналогично исследовались пары P+N, Ag+N, Li+Ni и др., позволяющие достичь более высокой концентрации дырок, чем монолегирование [17].

- Легирование в изовалентных сплавах. Добавление в матрицу ZnO малых количеств изовалентных элементов (Be, Mg, Cd, S, Se, Te), не изменяющих валентность, способно модифицировать энергетическую структуру и облегчить акцепторное легирование [10]. Введение Mg, например, повышает энергию потолка валентной зоны, уменьшая тем самым глубину акцепторных уровней N_O или P_O [10]. Со-легирование ZnO изовалентным элементом и акцептором рассматривается как перспективный путь: в системах Be-N, S-Ag и Te-N зафиксировано увеличение концентрации дырок по сравнению с чистым ZnO [10]. При этом количество изовалентной добавки должно быть ограничено, чтобы не ухудшать кристаллическое совершенство и оптические свойства материала [10].

- Строго неравновесные методы роста. Применение методов осаждения, далеких от термодинамического равновесия (импульсное лазерное напыление при пониженных температурах, молекулярно-пучковая эпитаксия в избытке активного газа, быстрая термическая обработка), позволяет «заморозить» в кристалле метастабильные состояния с повышенной концентрацией акцепторов и подавить образование компенсирующих дефектов [18, 19]. Например, отжиг тонких пленок ZnO:N в атмосфере NH_3 с последующим резким охлаждением может приводить к появлению долгосуществующей p-проводимости [20]. Неравновесные методы синтеза также дают возможность превысить равновесный предел растворимости примесей [21]. Однако чрезмерное отклонение от равновесия чревато ухудшением структурного качества пленок и накоплением нежелательных дефектов, что требует тщательной оптимизации условий роста.

- Несмотря на перечисленные подходы, проблема получения p-типа ZnO остается далекой от окончательного решения. Отдельные обнадеживающие результаты — такие как p-ZnO:N диоды со временем жизни в десятки часов [10] или стабильная в течение месяцев дырочная проводимость в со-легированных пленках (Ag, N) [22] — являются скорее исключением, чем правилом. Во многих экспериментах заявленный p-тип со временем деградирует обратно в n-тип вследствие термической нестабильности или диффузии примесей. Поэтому ZnO по-прежнему считается труднолегируемым полупроводником, и активные исследования в этой области продолжаются. Понимание механизмов компенсации и поведения дефектов в ZnO остается ключевым условием для достижения прогресса [10]. Также изменение соотношения акцепторных и донорных дефектов может быть достигнуто последующей термообработкой. При отжиге в воздушной атмосфере происходят релаксация структурных напряжений, перестройка дефектной подсистемы и частичное окисление пленки. Заполнение части кислородных вакансий должно приводить к уменьшению концентрации фоновых электронов, тогда как перестройка азотсодержащих дефектных комплексов может изменять вклад акцепторных состояний. Поэтому исследование влияния отжига на

структуру, механизм электрического переноса и знак коэффициента Зеебека представляет интерес как для установления природы проводимости ZnO:N, так и для оценки возможности формирования дырочной ветви термовольтаической структуры на основе одного матричного материала. Новые идеи — поиск сложных акцепторных комплексов, управление химическим потенциалом в процессе роста, подбор параметров осаждения, термообработка — внушают надежду на реализацию в будущем устойчивого p-типа в ZnO.

1.1.4. Методы синтеза тонкопленочного ZnO

Поскольку электропроводность тонких пленок сильно зависит от их морфологии, стехиометрии, природы материала и наличия примесей, каждый конкретный способ получения дает конденсируемые слои со своими характерными свойствами. Для получения тонких пленок оксида цинка используются различные технологические приемы, основу которых составляют химические и физические процессы. Основу физических методов получения проводящих покрытий составляет транспорт к поверхности подложки атомов или молекул. В химических методах транспорт основных компонентов проводящего покрытия к поверхности подложки осуществляется в составе молекул химических соединений, которые затем распадаются на фрагменты, осаждающиеся на поверхности, и молекулы летучих веществ.

Разработанные в настоящее время методы позволяют получать поликристаллические и эпитаксиальные слои, обеспечивающие различную степень совершенства структуры и физических свойств. Для получения пленок оксида цинка используются различные методы: осаждение из газовой фазы при термическом [23], импульсном лазерном напылении [24-25], карботермическим методом [26-27] и магнетронном распылении [28-29], химическое осаждение в вакууме [30-31], электрохимическое осаждение [32-33], молекулярно-лучевая эпитаксия [34-35], пиролиз [36].

Следует отметить, что осаждение тонких пленок из газовой фазы является наиболее универсальным методом, позволяющим получать пленки с заданной толщиной и набором физико-химических свойств. При этом ионно-лучевое нанесение тонких пленок позволяет получать покрытия из любого материала. Данные преимущества обусловили выбор данного метода для получения пленок ZnO в настоящей работе, который подробно будет рассмотрен ниже. Одним из эффективных методов получения тонких пленок ZnO является ионно-лучевое распыление. В данном процессе пучок ионов (как правило, Ar^+) бомбардирует мишень из ZnO, выбивая атомы, которые затем конденсируются на подложке, формируя пленку. Метод позволяет получать плотные слои с высокой адгезией при относительно низких энергиях падающих частиц [37]. По сравнению с традиционным магнетронным распылением ионно-лучевое напыление характеризуется меньшим количеством высокоэнергетических частиц, что снижает радиационное повреждение растущей пленки, а высокий вакуум и отсутствие плазмообразующих газов в зоне осаждения обеспечивают высокую чистоту получаемых слоев.

С точки зрения легирования ионно-лучевой метод обладает значительной гибкостью: в состав мишени могут быть заранее введены примеси (например, Fe, Al) либо использованы составные мишени для совместного распыления. Это дает возможность получать как однородное распределение легирующей добавки по объему пленки, так и заданный профиль концентрации. К дополнительным преимуществам ионно-лучевого синтеза относятся высокая чистота получаемых пленок и возможность тонкой регулировки условий роста (энергия ионов, угол падения, состав мишени), что принципиально важно для управления дефектной структурой и свойствами ZnO.

Парциальное давление кислорода в камере осаждения оказывает влияние на стехиометрию и электронные свойства получаемых пленок ZnO. При кислород-дефицитных условиях в материале возрастает концентрация кислородных вакансий (V_O). Эти вакансии выступают в роли донорных дефектов, поставляя

дополнительные электроны в зону проводимости. Соответственно, с понижением парциального давления O_2 концентрация электронов и проводимость пленок растут [38]. Экспериментально установлено, что в атмосфере чистого аргона удельное сопротивление, легированного ZnO может достигать значений порядка $2,5 \times 10^{-4}$ Ом·см, тогда как добавление 20–30 % кислорода приводит к резкому увеличению сопротивления (до $\sim 0,3$ Ом·см) вследствие снижения концентрации свободных носителей [38].

Однако чрезмерно высокая концентрация кислородных вакансий негативно сказывается на кристаллическом совершенстве и оптической прозрачности пленок. Избыток V_O способствует формированию локальных дефектных состояний, искажений решетки и росту плотности дислокаций. В результате при сильном кислородном дефиците, несмотря на высокую проводимость, структура пленки может становиться аморфной или сильно поликристаллической с повышенным рассеянием света и носителей. Напротив, в кислород-избыточной атмосфере концентрация вакансий кислорода снижается, состав приближается к стехиометрическому ZnO. Это улучшает оптические характеристики (растет прозрачность, уменьшается поглощение в видимой области), но одновременно падает концентрация электронов и проводимость n-типа.

Оптимальные свойства достигаются при сбалансированном составе газовой среды. Небольшая добавка кислорода в камеру при напылении, как правило, улучшает кристалличность пленки (снижает долю дефектов типа междоузельного Zn и структурного беспорядка) при умеренном уменьшении концентрации носителей [38]. Так, в случае легирования галием показано, что введение малой доли O_2 снижает количество кислородных вакансий, уменьшая тем самым число ловушек для электронов и повышая подвижность носителей, тогда как избыточный приток кислорода ведет к образованию нежелательных комплексов типа $Ga_{Zn}-O_i$ и $Ga_{Zn}-V_{Zn}$, компенсирующих донорные дефекты [38]. Слишком высокое парциальное давление O_2 может также вызывать побочные явления: окисление мишени и перенасыщение поверхности адсорбированным кислородом. Эти

процессы способствуют возникновению дополнительных дефектов, в частности кислородных междоузлий, и деградации качества пленки. Отмечено, например, что увеличение давления O_2 до десятков паскалей при осаждении ZnO приводит к ухудшению кристалличности из-за накопления избыточного междоузельного кислорода [39]. Таким образом, для получения высококачественных проводящих и прозрачных пленок необходим строгий контроль атмосферы осаждения, обеспечивающий баланс между эффективным донорным легированием (за счет дефектов) и высокой степенью структурного совершенства.

Температура подложки в процессе осаждения тонких пленок ZnO является одним из основных параметров, определяющих кинетику роста, микроструктуру и концентрацию дефектов в формируемом слое. При низких температурах (менее 373–423 K) поверхностная подвижность адсорбированных атомов ограничена. Это препятствует формированию крупных кристаллитов и приводит к образованию мелкозернистой структуры с повышенной плотностью структурных дефектов — дислокаций, междоузельных атомов и границ зерен. Экспериментально установлено, что пленки ZnO, полученные в интервале ~ 323 –413 K, сохраняют гексагональную структуру вюрцита, однако характеризуются меньшим средним размером кристаллитов и заметно более низкой электропроводностью по сравнению с пленками, осажденными при температурах выше 473 K [40]. В одном из исследований показано, что повышение температуры роста с 319 K до 414 K сопровождается увеличением концентрации носителей n-типа с $\sim 10^{15}$ до $\sim 10^{19}$ $см^{-3}$ и ростом удельной проводимости на два порядка, что напрямую связано с улучшением кристаллического совершенства пленки [40]. Таким образом, низкотемпературные пленки, осажденные вблизи комнатной температуры, как правило, обладают худшей кристалличностью и, как следствие, пониженной электронной проводимостью.

При повышенных температурах подложки (573–773 K) адсорбированные атомы приобретают достаточную энергию для поверхностной диффузии и занимают энергетически выгодные позиции в решетке. Это способствует

укрупнению зерен и формированию выраженной кристаллографической текстуры. Согласно данным рентгеновской дифракции, ширина дифракционных линий уменьшается, что свидетельствует об увеличении размеров областей когерентного рассеяния [41]. Например, средний размер кристаллитов возрастает приблизительно с 26 нм до 38 нм при повышении температуры осаждения с 623 К до 773 К [42]. Одновременно снижается плотность дефектов решетки: часть вакансий и междоузельных атомов рекомбинируют в процессе роста, улучшая плотность и однородность пленки. Практическим следствием является увеличение подвижности носителей и снижение удельного сопротивления. Так, при повышении температуры напыления с 423 К до 623 К холловская подвижность электронов в легированном ZnO возрастает примерно с 15 до 42 $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а минимальное удельное сопротивление достигает значений порядка $3 \times 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [41]. Высокотемпературный рост способствует более эффективному встраиванию легирующих атомов в узлы решетки и устраняет значительную часть рассеивающих центров, позволяя получать проводимость, сопоставимую с характеристиками лучших образцов ИТО.

Вместе с тем чрезмерно высокая температура осаждения может приводить к нежелательным эффектам. Цинк обладает сравнительно высоким давлением пара при повышенных температурах, и при $T > 773 \text{ К}$ возможно частичное испарение Zn с поверхности растущей пленки, что нарушает стехиометрию. Кроме того, значительное различие коэффициентов термического расширения пленки ZnO и подложки (особенно стеклянной) при охлаждении вызывает механические напряжения, способные приводить к растрескиванию слоя [39]. Сообщается, например, что осаждение ZnO при $\sim 1273 \text{ К}$ на подложку с несоответствующим термическим расширением приводит к образованию трещин [39]. Поэтому на практике выбирают оптимальный температурный диапазон: обычно 573–673 К для стеклянных подложек и до 773 К для термостойких материалов, что обеспечивает высокую кристалличность и хорошие электрические свойства без термической деградации пленки.

Дополнительным приемом улучшения структурного совершенства является отжиг пленок после осаждения. Термическая обработка (например, нагрев до 400–873 К в кислородной атмосфере) позволяет частично устранить дефекты и активировать легирующие атомы. В процессе отжига уменьшается концентрация кислородных вакансий за счет их заполнения кислородом из атмосферы, улучшается кристаллический порядок [43]. Диффузионные процессы при отжиге способствуют переходу междоузельных атомов Zn в вакантные узлы решетки, приближая состав пленки к стехиометрическому. Корректно подобранный отжиг стабилизирует *n*-тип проводимости, снижая количество рекомбинационных центров и ловушек, и повышает оптическую прозрачность. Однако избыточно высокая температура отжига может, напротив, вызвать десорбцию кислорода и образование новых вакансий [43], поэтому условия термообработки также требуют тщательной оптимизации.

1.2. Структура и физические свойства тонкопленочного оксида никеля

Среди широкозонных оксидных полупроводников оксид никеля занимает особое положение: он относится к немногочисленной группе материалов, в которых проводимость *p*-типа реализуется без обязательного введения внешней легирующей примеси — исключительно за счет собственной дефектной подсистемы. Уже в ранних работах было показано, что тонкие пленки NiO, полученные магнетронным распылением, могут одновременно обладать прозрачностью в видимой области спектра и дырочной проводимостью [44]. Это обстоятельство определило устойчивый интерес к NiO как к базовому материалу *p*-типа для прозрачной электроники, электрохромных покрытий, фотодетекторов, газовых сенсоров, дырочно-транспортных слоев солнечных элементов и оксидных гетеропереходов [44–48].

Для задач настоящей работы принципиально важен другой аспект. Практический преобразователь тепловой энергии в электрическую, работающий на

термовольтаическом эффекте, по своей архитектуре повторяет термоэлектрическую батарею и требует наличия как *n*-, так и *p*-ветви (см. раздел 1.5). Поскольку оксид цинка, рассмотренный в разделе 1.1, устойчиво проявляет электронный тип проводимости, а получение стабильного *p*-ZnO остается нерешенной задачей, для формирования дырочной ветви необходим самостоятельный оксидный материал. Оксид никеля представляется здесь наиболее естественным выбором: он совместим по технологии осаждения, термически устойчив, а концентрация носителей заряда в нем управляется тем же технологическим параметром — парциальным давлением кислорода в распылительной камере, — который используется для управления дефектной структурой ZnO.

1.2.1 Кристаллическая структура и электронное строение NiO

Оксид никеля кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с эталонным параметром решетки $a_0 = 4,177 \text{ \AA}$ (карточка ICDD PDF 47-1049 [49]). Каждый ион Ni^{2+} находится в октаэдрическом окружении шести ионов O^{2-} и наоборот; структуру можно представить, как две вложенные гранецентрированные кубические подрешетки, смещенные друг относительно друга на половину периода вдоль $\langle 100 \rangle$ (рисунок 1.3).

Ниже температуры Нееля $T_N \approx 523 \text{ K}$ оксид никеля является антиферромагнетиком второго рода. Согласно классическим нейтронографическим исследованиям [50, 51], магнитные моменты ионов Ni^{2+} ферромагнитно упорядочены внутри плоскостей $\{111\}$ и антиферромагнитно — между соседними плоскостями. Магнитное упорядочение сопровождается слабой ромбоэдрической дисторсией решетки вдоль оси $\langle 111 \rangle$ (отклонение угла от 90° составляет доли градуса), которая исчезает при переходе в парамагнитное состояние. В тонких нанокристаллических пленках эта дисторсия, как правило, не

разрешается на дифрактограммах, и рентгеновские данные индицируются в кубической установке.

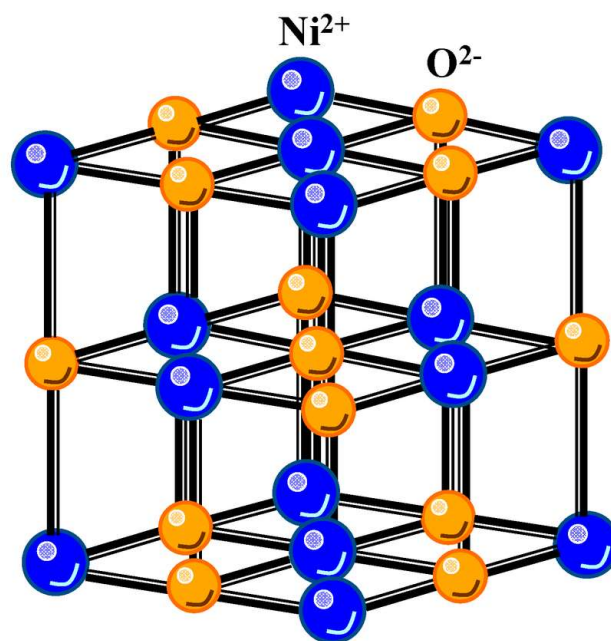


Рисунок 1.3 - Кристаллическая структура NiO

Ион Ni^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^8$ и в октаэдрическом кристаллическом поле находится в высокоспиновом состоянии ($t_{2g}^6 e_g^2$, $S = 1$). Оптическая ширина запрещенной зоны NiO составляет 3,6–4,0 эВ, что обеспечивает прозрачность пленок в видимом диапазоне.

Электронное строение NiO не описывается одноэлектронной зонной теорией: расчеты в приближении локальной плотности предсказывают для $3d^8$ -конфигурации частично заполненную e_g -зону и, следовательно, металлическую проводимость, тогда как экспериментально NiO является диэлектриком с широкой запрещенной зоной. Причина расхождения — сильные внутриатомные корреляции в узкой $3d$ -зоне. Исторически NiO рассматривался как классический моттовский диэлектрик, в котором щель определяется энергией кулоновского отталкивания U двух электронов на одном узле (переход $d^8d^8 - d^7d^9$). Однако анализ данных фотоэлектронной спектроскопии показал, что для NiO выполняется соотношение

$\Delta < U$, где Δ — энергия переноса заряда с лиганда на металл, и материал следует относить не к моттовским диэлектрикам, а к диэлектрикам с переносом заряда (charge-transfer insulators) в классификации Заанена–Саватцкого–Аллена [52, 53]. В этом случае наименьшая щель разделяет заполненную зону преимущественно O 2p-характера и пустую верхнюю хаббардовскую подзону Ni 3d.

Потолок валентной зоны NiO образован состояниями смешанного O 2p–Ni 3d характера с преобладающим вкладом кислорода. Поэтому дырка, вводимая акцепторным дефектом, локализуется не на катионе как таковом, а на гибридных орбиталях кислородного окружения; формальное описание такой дырки как «иона Ni^{3+} » и ее описание как «дырки в O 2p-состоянии» представляют собой два предельных случая одного квантово-механически смешанного состояния [54–56]. Малая ширина 3d-зон и сильная связь носителя с локальными искажениями решетки обуславливают тенденцию к образованию малых поляронов и, как следствие, низкую подвижность носителей заряда.

1.2.2 Собственная дефектная подсистема: вакансии никеля, нестехиометрия, соотношение $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$

Оксид никеля относится к классическим металлодефицитным оксидам и в реальных условиях имеет состав Ni_{1-x}O с $x > 0$ [57]. Отклонение от стехиометрии наблюдается даже для объемных монокристаллов, равновесных с атмосферой, и многократно возрастает в тонких пленках, синтезируемых в кислородсодержащей среде.

Доминирующим собственным дефектом в условиях избытка кислорода является вакансия никеля. В обозначениях Крегера–Винка процесс ее образования при встраивании кислорода в решетку записывается как



где O_2 — молекулярный кислород газовой фазы; O_O^x — ион кислорода в регулярном узле кислородной подрешетки (верхний индекс x обозначает нейтральность дефекта относительно решетки); V_{Ni}'' — вакансии в катионной подрешетке никеля, два штриха обозначают две единицы отрицательного эффективного заряда; $h^{\cdot}$ — дырка с единичным положительным эффективным зарядом. То есть каждая вакансия никеля является двухзарядным акцептором и порождает две дырки. Расчеты энергий образования собственных дефектов из первых принципов показывают, что в кислородно-обогащенных условиях V_{Ni} обладает наименьшей энергией образования среди всех собственных дефектов и формирует акцепторный уровень, с которым и связывается собственная проводимость p -типа [58]. Вакансии кислорода V_O , выступающие донорами, в этих условиях энергетически невыгодны. Асимметрия легируемости оксидов — легкость дырочного легирования NiO в сравнении с электронным легированием ZnO — проанализирована в [59].

Компенсация заряда вакансии никеля осуществляется двумя дырками, локализованными вблизи V_{Ni}'' . Как отмечено выше, эти состояния имеют смешанный характер: в никель-дефицитных пленках дырки существуют в двух квантово-механически перемешанных состояниях — локализованном преимущественно на O 2p-орбиталях ближайших кислородных лигандов и формально соответствующем состоянию Ni^{3+} [55, 56]. Расчеты электронной структуры NiO с вакансиями никеля подтверждают, что дефектные состояния в запрещенной зоне включают вклады как Ni 3d, так и O 2p [54].

Экспериментально соотношение Ni^{2+}/Ni^{3+} определяется методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии по тонкой структуре линии Ni 2p_{3/2}: наряду с основным компонентом Ni^{2+} и его сателлитом наблюдается компонент, связанный с Ni^{3+} , интенсивность которого коррелирует с концентрацией дырок и, соответственно, с электропроводностью пленок [55, 60, 61]. Дополнительную информацию дает разложение линии O 1s, содержащей

компоненты решеточного кислорода, кислорода в дефектном окружении и адсорбированных гидроксильных групп.

Интересный результат получен в работе [62] при получении оксида никеля методом импульсного лазерного осаждения. Показано, что при относительно высоком парциальном давлении кислорода в камере (порядка 10^{-4} бар) в растущей пленке формируется концентрация вакансий никеля, существенно превышающая равновесную для данной температуры. Снижение давления кислорода или последующий термический отжиг приводят к релаксации системы к равновесной концентрации вакансий, что сопровождается падением проводимости на порядки величины. Отсюда следует, что концентрация акцепторных дефектов в тонких пленках NiO определяется не только термодинамикой, но и кинетикой роста, а условия осаждения выступают полноценным инструментом управления дефектной подсистемой.

Диапазон достижимых концентраций дырок в пленках NiO по литературным данным чрезвычайно широк — от 10^{16} до 10^{21} см⁻³, а удельное электрическое сопротивление изменяется на пять–шесть порядков в зависимости от условий синтеза [44, 45, 63]. Существенно, что зависимость концентрации дырок от парциального давления кислорода не всегда монотонна: в [63] для пленок NiO_x, полученных реактивным распылением металлической никелевой мишени, отмечено наличие экстремума на этой зависимости, что связывается с изменением соотношения вкладов различных типов дефектов.

Структурным проявлением нестехиометрии обычно считают изменение параметра решетки. В литературе для пленок NiO сообщается как о расширении, так и о сжатии решетки относительно эталонного значения [60, 61, 64, 65].

1.2.3 Механизмы проводимости *p*-типа: мелкие акцепторы и прыжковая проводимость поляронов

Вопрос о микроскопическом механизме дырочной проводимости в оксиде никеля остается дискуссионным на протяжении длительного времени [44, 56]. Обсуждаются два сценария, различающихся тем, какая из величин, входящих в выражение для проводимости $\sigma = p, e, \mu$, обладает термоактивационной зависимостью.

Рассмотрим термическое возбуждение дырок с акцепторных уровней. В этой модели подвижность слабо зависит от температуры (либо убывает вследствие рассеяния на колебаниях решетки), а температурная зависимость проводимости определяется ионизацией акцепторов:

$$p \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

где p — концентрация дырок; E_a — энергия активации, соответствующая энергии ионизации акцепторного уровня; k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Энергия ионизации вакансии никеля по различным оценкам лежит в интервале 0,2–0,6 эВ, то есть уровень V_{Ni} следует считать скорее глубоким, чем мелким. Соответственно, при комнатной температуре акцепторы ионизованы лишь частично, что объясняет, как относительно низкую концентрацию дырок, так и сильную температурную зависимость проводимости.

Рассмотрим прыжковую проводимость малых поляронов. Альтернативный сценарий исходит из того, что концентрация носителей практически не зависит от температуры (все акцепторы ионизованы либо система вырождена), а термоактивационный характер имеет подвижность. Сильное электрон-фононное взаимодействие в узкой 3d-зоне приводит к автолокализации дырки: вакансия

никеля вместе с вызванным ею искажением решетки рассматривается как малый полярон [56]. Теория переноса малых поляронов развита в классических работах Холстейна [66, 67] и обобщена в обзоре Остина и Мотта [68], а современное изложение содержится в монографии Эмина [70]. Перенос заряда осуществляется термоактивированными прыжками полярона между эквивалентными узлами. В адиабатическом приближении подвижность описывается выражением

$$\mu = \frac{ea^2\nu_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{W_H}{k_B T}\right), \quad (1.3)$$

где μ — дрейфовая подвижность носителей заряда; e — элементарный заряд; a — расстояние прыжка полярона, то есть расстояние между эквивалентными узлами решетки; ν_0 — характерная частота оптических фононов; k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; W_H — энергия активации прыжка полярона.

Признаком поляронного механизма служит линейность зависимости $\ln(\sigma)$ от $1/T$, однако в узком температурном интервале различить эти зависимости экспериментально затруднительно.

Следует подчеркнуть, что применительно именно к NiO вопрос не решен окончательно. В фундаментальном обзоре Босмана и ван Даала [69], посвященном природе носителей заряда в p -NiO, CoO, MnO и n -MnO, α -Fe₂O₃, сделан вывод, что NiO не показывает признаков, характерных для малополяронных проводников, и последовательно описывается как зонный полупроводник с большими поляронами. В этой же работе подробно разобрано аномальное поведение эффекта Холла в NiO. Существенно, однако, что выводы [69] получены для монокристаллических и крупнозернистых образцов. В нанокристаллических пленках с размером кристаллитов порядка 10–20 нм по границам зерен формируется высокая концентрация оборванных связей, и роль локализованных состояний закономерно возрастает, что делает поляронный сценарий более вероятным.

Экспериментально определяемые энергии активации проводимости пленок NiO лежат в интервале примерно 0,1–0,5 эВ. Так, для пленок, полученных реактивным распылением никелевой мишени при температуре подложки 473 К, сообщается о значениях 0,26 и 0,35 эВ [63]; для образцов NiO, сформированных из порошка со связующим и отожженных при 823 К, энергия активации составила 0,5 эВ [71]. Разброс значений отражает как различие дефектного состояния образцов, так и различие доминирующих механизмов переноса.

Коэффициент термоэдс пленок NiO положителен и по абсолютной величине составляет от 100 до 600 мкВ/К, что типично для полупроводников с низкой концентрацией носителей. Для систем с поляронным механизмом переноса термоэдс описывается формулой Гейкса [73], обобщенной на случай взаимодействующих ферми-систем со спином в [72]:

$$S = \frac{k_B}{e} \ln \left[\beta \frac{1-c}{c} \right], \quad (1.4)$$

где S — коэффициент термоэдс (коэффициент Зеебека); k_B — постоянная Больцмана; e — элементарный заряд; c — доля узлов решетки, занятых носителями заряда, то есть отношение концентрации носителей к концентрации доступных для них узлов; β — фактор спинового вырождения, учитывающий число возможных спиновых конфигураций носителя на узле. Характерной особенностью этого выражения является слабая температурная зависимость термоэдс и ее определяемость почти исключительно концентрацией носителей, что отличает поляронную систему от зонного полупроводника, для которого S линейно растет с температурой.

Известно также, что существует возможность получения NiO n -типа. Хотя дырочная проводимость для NiO является типичной, она не единственно возможна. В [63] показано, что при малых значениях парциального давления кислорода в распылительной камере тип носителей заряда может изменяться на электронный

без введения внешней легирующей примеси. Физически это связано с тем, что в условиях дефицита кислорода снижается энергия образования доноров — межузельных атомов никеля $Ni_i^{\cdot\cdot}$, а при дальнейшем уменьшении содержания кислорода становится возможным неполное окисление и появление включений металлического никеля, дающих собственный вклад в общую концентрацию носителей [74]. Соответственно, вблизи границы перехода «металл — оксид» по составу рабочей газовой среды следует ожидать компенсированного состояния, в котором электронный и дырочный вклады сопоставимы, а знак результирующего напряжения чувствителен к деталям режима осаждения.

1.2.4 Методы синтеза пленок NiO и управление типом проводимости

Для получения тонких пленок оксида никеля применяются следующие методы осаждения: реактивное магнетронное распыление металлической никелевой мишени и распыление керамической мишени NiO [44, 60, 61, 64, 65], импульсное лазерное осаждение [62], атомно-слоевое осаждение, золь-гель метод с центрифугированием, спрей-пиролиз, электронно-лучевое испарение и химическое осаждение из газовой фазы [45, 46]. Методы различаются достижимой чистотой, скоростью осаждения и степенью контроля кислородной стехиометрии.

Реактивное высокочастотное магнетронное распыление обладает в этом отношении рядом преимуществ. Во-первых, парциальное давление кислорода в рабочей смеси является непрерывно и точно регулируемым параметром, позволяющим изменять состав растущей пленки от металлического никеля до стехиометрического и сверхстехиометрического по кислороду NiO. Во-вторых, метод совместим с групповой тонкопленочной технологией и позволяет формировать многослойные структуры с различным составом слоев в едином технологическом цикле, без разгерметизации камеры, — простым изменением соотношения потоков рабочих газов. Именно эта возможность делает реактивное магнетронное распыление удобным инструментом создания градиентных структур с заданным профилем концентрации носителей заряда [63].

Основными технологическими параметрами, определяющими структуру и свойства пленок, являются парциальное содержание кислорода в рабочей смеси, температура подложки, удельная мощность разряда и общее давление рабочего газа [60, 61, 64, 65].

Содержание кислорода определяет фазовый состав и степень нестехиометрии. При распылении никелевой мишени в чистом аргоне формируется пленка металлического никеля с ГЦК-решеткой; введение кислорода приводит к появлению кубической фазы NiO [75, 76].

Температура подложки влияет на структурное совершенство пленок через поверхностную диффузию адсорбированных атомов и процессы рекристаллизации. Для пленок NiO, полученных реактивным магнетронным распылением при температуре подложки около 573 К, отмечено формирование однофазной кубической структуры с преимущественной ориентацией (111) [65]. Средний размер кристаллитов в магнетронных пленках NiO обычно составляет 10–50 нм и возрастает как с температурой подложки, так и, в ряде случаев, с содержанием кислорода.

Текстура пленок NiO представляет отдельный интерес. В структуре типа NaCl плоскость (200) является неполярной и обладает наименьшей поверхностной энергией, вследствие чего в отсутствие специфических условий рост обычно идет с преимущественной ориентацией [200]. Плоскость (111), напротив, полярна и в вакууме энергетически невыгодна, однако в кислородно-обогащенной среде она стабилизируется за счет адсорбции кислорода, что приводит к инверсии текстуры при увеличении содержания O₂ в рабочей смеси. В литературе сообщается о пленках NiO с текстурой как [111], так и [200], а также о немонотонной смене текстурных компонент при изменении режима осаждения [60, 61, 64, 65].

Управление типом и концентрацией носителей заряда. Наиболее полно этот вопрос исследован в [63], где для пленок NiO_x, полученных реактивным распылением металлической мишени, продемонстрировано, что изменение парциального давления кислорода позволяет управлять и типом, и концентрацией

носителей заряда без введения внешних легирующих примесей. При этом кислородный режим влияет одновременно на несколько взаимосвязанных характеристик: степень нестехиометрии, соотношение $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, концентрацию дефектных состояний в запрещенной зоне, подвижность носителей и удельное сопротивление пленок [54–56, 60–63]. Таким образом, парциальное давление кислорода при реактивном магнетронном распылении следует рассматривать как комплексный фактор, позволяющий целенаправленно формировать дефектную структуру и электрофизические свойства оксида никеля.

1.3. Термовольтаический эффект: принцип и отличие от эффекта Зеебека

1.3.1. Физическая суть явления

Термовольтаический эффект (ТВЭ) представляет собой явление самопроизвольной генерации электродвижущей силы в полупроводнике с неоднородным распределением легирующей примеси при его равномерном нагреве, то есть в отсутствие внешнего градиента температуры. Возникающая ЭДС обусловлена термостимулированным дрейфом носителей заряда из областей с более высокой концентрацией примеси (и, соответственно, бóльшим химическим потенциалом) в области с меньшей концентрацией, что приводит к пространственному разделению зарядов и появлению измеримого напряжения.

Наглядной иллюстрацией служит сульфид самария (SmS) с градиентом концентрации избыточного самария. При нагреве такого образца, в рамках модельных представлений авторов, часть ионов Sm^{2+} переходит в состояние Sm^{3+} , коллективно высвобождая дополнительные электроны [77].

Избыточные электроны диффундируют из сильнолегированных участков в слаболегированные, формируя внутреннее электрическое поле и регистрируемое напряжение. Аналогичный механизм реализуется в оксиде цинка, градиентно легированном переходными металлами (Fe , Cu) с переменной валентностью

($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$): равномерный нагрев вызывает частичную термоионизацию примесных центров, что изменяет локальную концентрацию носителей и порождает ЭДС величиной порядка нескольких милливольт. Экспериментально данный эффект зафиксирован в структурах $\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Fe}$ при температурах $\sim 200\text{--}573\text{ K}$ [78]. Таким образом, физическая природа ТВЭ заключается в прямом преобразовании тепловой энергии равномерно нагретого тела в электрическую за счет наличия внутреннего градиента химического потенциала носителей.

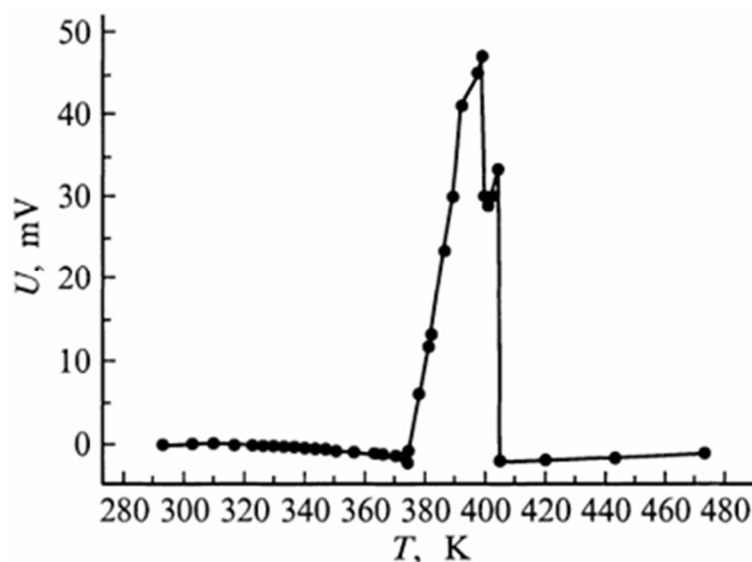


Рисунок 1.4 - Температурная зависимость ЭДС, возникающей при нагревании монокристалла SmS.

1.3.2. Отличие от эффекта Зеебека

Эффект Зеебека проявляется при наличии градиента температуры между двумя контактами: носители диффундируют от нагретой области к охлаждаемой, что и вызывает появление термоэдс [79]. В отличие от этого, для возникновения термовольтаического эффекта перепад температур не требуется — достаточно равномерно нагреть образец с внутренней неоднородностью легирования. Движущей силой в данном случае выступает градиент химического потенциала

носителей внутри материала: носители дрейфуют из области с более высоким значением μ (например, с повышенной концентрацией доноров) в область с более низким μ , аналогично тому, как при эффекте Зеебека ток направлен от горячего спая к холодному.

Зависимость генерируемой ЭДС от температуры также принципиально различается. В классическом термоэлектричестве напряжение приблизительно линейно возрастает с увеличением ΔT (для умеренных перепадов температур). Термовольтаический эффект, напротив, имеет пороговый характер: до достижения определенной температуры нагрева ЭДС не возникает вовсе. Напряжение появляется лишь при достаточной термической активации носителей — когда начинается ионизация примесных центров или изменение их валентного состояния. Например, в SmS при критической температуре наблюдается лавинная ионизация донорных уровней, сопровождающаяся резким скачком напряжения. Следовательно, температурная зависимость ТВЭ носит нелинейный характер с явно выраженным порогом, тогда как эффект Зеебека проявляется плавно при любом ненулевом градиенте температуры.

С термодинамической точки зрения классический термоэлектрический генератор, работающий на эффекте Зеебека, функционирует между двумя тепловыми резервуарами (горячим и холодным) и подчиняется ограничению КПД Карно. ТВЭ-генератор фактически использует единственный нагреваемый резервуар, что не противоречит второму началу термодинамики: внутренняя химическая неоднородность материала обеспечивает разность потенциалов, а поглощаемое из окружающей среды тепло преобразуется в работу, сопровождаясь ростом энтропии [17]. Отсутствие необходимости в создании холодного спая существенно упрощает конструкцию преобразователя и расширяет области его потенциального применения, в том числе в условиях, где организация эффективного теплоотвода затруднена. Вместе с тем современные экспериментальные реализации ТВЭ уступают по эффективности классическим термоэлектрическим генераторам: так, в опытах со SmS генерируется напряжение

порядка 0,05 В при ~ 470 К и плотность мощности несколько мВт/см², что значительно ниже показателей термоэлектрических устройств при сопоставимом ΔT .

1.3.3. Условия и материалы реализации эффекта

Для возникновения термовольтаического эффекта необходимы два условия: наличие внутренней неоднородности материала и присутствие носителей заряда, способных активироваться при нагреве. В качестве неоднородности может выступать градиент концентрации легирующей примеси, плавное изменение состава (варизонный полупроводник) либо неоднородное распределение структурных дефектов вдоль образца. Существенную роль играет присутствие в материале примесей с переменной валентностью или достаточно мелких локальных уровней в запрещенной зоне, поскольку такие центры способны изменять свое зарядовое состояние при термическом возбуждении. Таким образом, принципиально важными факторами являются градиент химического потенциала μ внутри образца и возможность генерации дополнительных носителей за счет теплового воздействия.

Первым материалом, в котором был экспериментально обнаружен ТВЭ, стал моносulfид самария (SmS) с искусственно созданным градиентом концентрации избыточного самария. В дальнейшем эффект был подтвержден и в других системах, в частности в структурах на основе ZnO с градиентным легированием переходными металлами — Fe или Cu [80]. Перспективным объектом для исследований рассматривается также халькопирит CuFeS₂, содержащий разновалентные катионы Cu и Fe; предполагается, что при создании в нем градиента дефектов и последующем нагреве материал также способен демонстрировать термовольтаическое напряжение. Общими характеристиками материалов, проявляющих ТВЭ, являются: наличие центров с изменяемой валентностью (редкоземельные и переходные элементы), существование локализованных уровней в запрещенной зоне и возможность формирования

неравномерного пространственного распределения таких центров. При выполнении указанных условий однородный нагрев приводит к возникновению электрохимического градиента и появлению выходного напряжения, величина которого в большинстве экспериментов составляет порядка нескольких милливольт [78].

1.4. Историческое развитие исследований термовольтаического эффекта

1.4.1. Обнаружение эффекта в SmS

Термовольтаический эффект был впервые экспериментально зарегистрирован в полупроводниковом моносulfиде самария (SmS) в начале 2000-х годов. При температуре около 460 К были зарегистрированы импульсы ЭДС длительностью приблизительно 1,3 с и амплитудой до 2,5 В. Кроме того, в температурном интервале 375–405 К наблюдалась генерация ЭДС в непрерывном режиме с максимальным значением около 0,05 В [77]. Установлено, что причиной эффекта служат неравномерно распределенные в объеме кристалла дефектные ионы Sm^{2+} , образующие донорные уровни. При достижении пороговой температуры происходит их коллективная ионизация по схеме $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$, что вызывает резкое локальное увеличение концентрации свободных электронов [81]. Вследствие неоднородного пространственного распределения ионов Sm^{2+} возникает диффузионный поток электронов из областей с повышенным содержанием дефектов в области с их меньшей концентрацией, что и порождает макроскопическую ЭДС, направленную вдоль градиента концентрации дефектов [81]. Моносulfид самария характеризуется достаточно широкой областью гомогенности состава Sm_{1-x}S (x вплоть до $\approx 0,04$) [82], что позволило при синтезе варьировать величину избытка самария и тем самым масштабировать наблюдаемый эффект.

Экспериментальные параметры эффекта в SmS таковы: при температуре ~ 470 К регистрируется импульсное напряжение около 0,05 В [81]. Механизм генерации ЭДС обусловлен градиентом концентрации дефектных ионов Sm^{2+} и их термостимулированным переходом $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ с высвобождением электрона. Локальный скачок концентрации носителей инициирует диффузию электронов от обогащенных участков к обедненным, формируя итоговую разность потенциалов [81]. С точки зрения электронной структуры SmS при комнатной температуре основными носителями являются 5d-электроны самария, тогда как с ростом температуры все более заметную роль начинают играть f-электроны, участвующие в переходе $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$. Наличие области гомогенности Sm_{1+x}S ($x \approx 0-0,04$, что соответствует составам вплоть до $\text{Sm}_{1,17}\text{S}$ [82]) обеспечивает возможность целенаправленного варьирования концентрации дефектных центров.

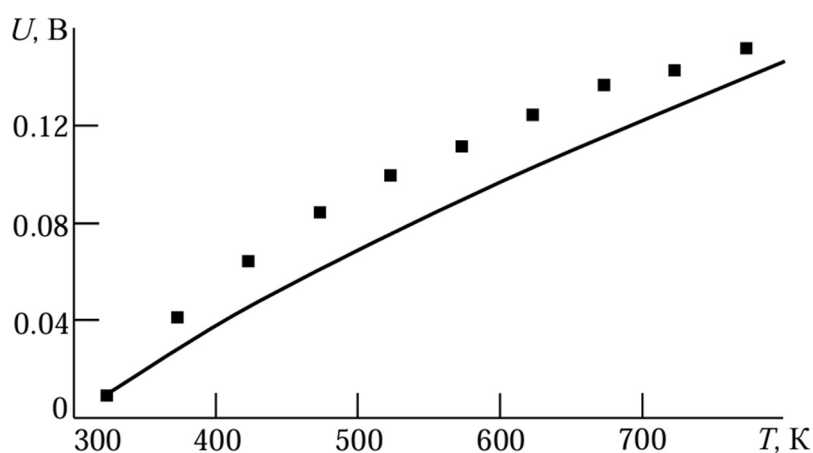


Рисунок 1.5 - Температурные зависимости генерируемого двухслойной гетероструктурой $\text{SmS}/\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ сигнала (маркеры – эксперимент, кривая – расчет) [81]

Для увеличения выходного напряжения были созданы слоистые гетероструктуры $\text{SmS}/\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$), в которых легирование европием или иттербием приводило к углублению донорных уровней и, как следствие, к повышению температуры, при которой происходит массовая ионизация $\text{Sm}^{2+} \rightarrow$

Sm^{3+} . В таких легированных образцах удалось получить термовольтаическое напряжение порядка 0,15 В при температуре ≈ 700 К [81], что почти в три раза превышает значение, характерное для чистого SmS.

Уже на ранних этапах исследований было продемонстрировано, что по прогнозируемому КПД преобразования тепла в электричество ТВЭ-преобразователи на основе SmS потенциально способны превосходить классические термоэлементы, например, на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 [81].

1.4.2. Пример гетероструктур на основе PbTe

В дальнейшем предпринимались попытки воспроизведения термовольтаического эффекта в известных термоэлектрических материалах. В одном из экспериментов в качестве матрицы был выбран теллурид свинца PbTe — классический термоэлектрик n-типа, в котором посредством послойного нанесения создавалось ступенчатое изменение концентрации донорной примеси. Слои PbTe с различной степенью легирования соединялись давлением, и при равномерном нагреве такой слоистой структуры фиксировалось генерируемое напряжение. В полученных градиентно-легированных образцах при нагреве наблюдалась ЭДС порядка 0,06 В [83]. Хотя достигнутое значение несколько уступает результатам для SmS, сам факт генерации напряжения в отсутствие температурного градиента подтверждает универсальный характер явления: градиент химического потенциала (уровня Ферми) вдоль структуры вызывает диффузионный ток носителей из более легированного слоя в менее легированный, формируя измеримую разность потенциалов по механизму, аналогичному реализуемому в SmS [83].

Более низкое по сравнению с ожидаемым значение напряжения в случае PbTe может быть обусловлено поликристалличностью слоев, приводящей к падению части напряжения на границах зерен, либо наличием обратных токов утечки. Тем не менее демонстрация ТВЭ в классическом термоэлектрическом материале свидетельствует о его универсальности. Аналогичные эксперименты проводились

также на кремнии (Si), германии (Ge), их твердых растворах SiGe и ряде полупроводников группы III–V с градиентным легированием. Во всех перечисленных случаях величины генерируемой ЭДС не превышали единиц–десятков милливольт [83], что существенно уступает показателям SmS. Причиной тому, по-видимому, является отсутствие в данных материалах столь же эффективного механизма генерации носителей, как переход $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$, а также более однородное распределение легирующих примесей в процессе синтеза.

1.4.3. Обнаружение эффекта в других материалах

Вслед за работами на SmS и PbTe исследователи предприняли попытки обнаружения термовольтаического эффекта в других полупроводниковых системах. В монокристаллах кремния и германия с градиентным распределением донорных примесей наблюдаемый отклик оказался незначительным и не превышал уровня микровольт–милливольт. В гетероструктурах на основе Si и Ge, включая варизонные твердые растворы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и p–n-переходы Si/SiGe, при однородном нагреве также регистрировалось возникновение ЭДС, однако ее величина оставалась сравнительно низкой. Аналогичные проверки проводились на широкозонных полупроводниках группы III–V, в том числе на гетеропарах с различной шириной запрещенной зоны, но и в этих случаях эффект проявлялся слабо. В целом, к настоящему времени наиболее высокие значения генерируемой ЭДС достигнуты исключительно в системах на основе SmS, тогда как прочие материалы демонстрируют отклик на уровне нескольких милливольт [83].

В 2010-е годы был предложен новый подход, заключающийся во введении в широкозонные полупроводники примесей с переменной валентностью, способных при нагреве обеспечивать резкое увеличение концентрации носителей — по аналогии с переходом $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ в SmS. В рамках этой концепции Прониным с соавторами впервые был зарегистрирован ТВЭ в оксиде цинка, легированном переходными металлами с переменной валентностью, такими как Cu и Fe [84]. В

сэндвич-структурах $\text{ZnO}/\text{ZnO}-\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Fe}$), изготовленных золь-гель методом, наблюдалась ЭДС величиной $\sim 1\text{--}10$ мВ в интервале температур $473\text{--}573$ К [85]. Этот результат подтвердил принципиальную возможность проявления термовольтаического эффекта в новых классах материалов и стимулировал дальнейшие исследования, направленные на поиск примесей смешанной валентности и разработку структур с усиленными градиентами химического потенциала.

1.5. Градиентное легирование ZnO для ТВЭ

Термовольтаический эффект в полупроводниках представляет собой самопроизвольное возникновение электродвижущей силы при равномерном нагреве образца в отсутствие внешнего градиента температуры и обусловлен неравномерным (градиентным) распределением примесных атомов [85]. Для реализации ТВЭ в структурах на основе ZnO необходимо сформировать градиент концентрации носителей заряда, что достигается, как правило, путем градиентного легирования — например, созданием двухслойных пленок с различным уровнем легирования либо заданием определенного профиля распределения примеси по толщине. В работах 2022–2025 гг. апробирован ряд методов формирования таких градиентов.

Один из подходов заключается в послойном осаждении слоев ZnO с разным содержанием примеси. В частности, методом ионно-лучевого распыления были получены двухслойные образцы ZnO , легированные железом: нижний слой представлял собой практически чистый ZnO , а верхний слой имел повышенную концентрацию Fe. При значительном контрасте концентрации легирующей примеси термовольтаический отклик достигал ~ 1200 мкВ при температуре около 673 К [85]. Чувствительность термовольтаического напряжения к температуре в подобных структурах составляет десятки–сотни микровольт на градус: например, в образцах $\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Fe}$ с высоким содержанием Fe наблюдалось возрастание

напряжения от нуля до ~ 10 мВ при повышении температуры от 473 до 573 К, что соответствует $\sim 0,1$ мВ/К [85]. Данная величина значительно превышает типичную термоэдс чистого ZnO в том же температурном интервале и свидетельствует о потенциальной практической значимости эффекта. Следует отметить, что рассматриваемые структуры перспективны не только для прямого преобразования тепла в электричество, но и для применения в качестве чувствительных элементов датчиков. Установлено, что на величину выходного напряжения заметно влияют адсорбированные на поверхности газы (кислород, водород и др.), изменяющие концентрацию носителей в приповерхностной области [85]. В частности, наблюдаемые на зависимостях $U(T)$ особенности при температурах ~ 513 и 553 К коррелируют с десорбцией различных форм кислорода, что открывает возможность использования ТВЭ-структур в газовой сенсорике.

Принципиально важно, что в экспериментах [85] генерация ЭДС происходила в отсутствие градиента температуры по образцу (все контакты оставались изотермичными), а ее источником служил именно градиент химического потенциала носителей, созданный неоднородностью легирования. Для исключения вклада паразитных явлений (пиро- и пьезоэлектрических эффектов, переходных тепловых процессов) измерения выполнялись в стационарном тепловом режиме: при каждой заданной температуре образец выдерживался в течение ~ 8 часов до установления стабильного нулевого температурного градиента [85]. Дополнительно подтверждено, что при кратковременном закорачивании измерительных выводов напряжение релаксирует, а после размыкания цепи восстанавливается до исходного значения, что характерно для внутреннего источника ЭДС [85]. Попытки создания аналогичных структур с использованием примеси Ga (легирование Ga_2O_3) не выявили заметного термовольтаического эффекта, что указывает на ключевую роль примесей с переменной валентностью (Fe, Cu и др.) в механизме ТВЭ.

Электрохимические методы осаждения также пригодны для получения градиентно-легированных тонких пленок ZnO. Послойное электроосаждение из

растворов, содержащих необходимые ионы, позволяет последовательно наносить, например, слой чистого ZnO, а затем слой, легированный переходным металлом. В литературе отмечается, что золь-гель и электрохимические технологии являются экономичными способами синтеза оксидных пленок, в том числе легированного ZnO [32]. Применительно к ТВЭ варьирование потенциала или состава электролита в процессе осаждения дает возможность формировать заданный градиент концентрации примеси. Хотя прямых работ 2022–2025 гг., посвященных ТВЭ в структурах, полученных электроосаждением, сравнительно немного, сам метод рассматривается как потенциально эффективный для создания гетерогенных по составу слоев ZnO. Таким образом, арсенал современных технологий — вакуумное распыление, золь-гель синтез, электрохимическое осаждение и их комбинации — предоставляет широкие возможности для изготовления структур ZnO с требуемым пространственным распределением примесей, что необходимо для дальнейшего исследования и оптимизации термовольтаического эффекта. Типичные экспериментальные конфигурации включают использование инертных или проводящих подложек с высокой теплопроводностью для обеспечения равномерного прогрева, точный контроль толщины и состава слоев, а также строгое поддержание температурного режима и состава атмосферы (воздух или инертный газ) [85]. Последнее обстоятельство особенно важно, поскольку адсорбированные на поверхности молекулы (O_2 , H_2O и др.) способны существенно влиять на концентрацию электронов в приповерхностной области и, как следствие, на величину выходного напряжения ТВЭ. Совокупность результатов, полученных в 2022–2025 гг., подтверждает воспроизводимость термовольтаического эффекта в градиентно-легированных структурах ZnO и открывает перспективы его практического применения — от высокочувствительных датчиков температуры и газов до новых устройств прямого преобразования тепловой энергии.

1.5.1. Выбор примесей с переменной валентностью

Как отмечалось выше, ключевым условием возникновения термовольтаического эффекта в ZnO является способность примесных атомов изменять степень окисления при нагреве, сопровождая этот переход высвобождением или захватом носителей заряда. Типичными примесями такого типа выступают переходные металлы Fe и Cu, которые в решетке ZnO могут находиться в нескольких валентных состояниях ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ соответственно). Напротив, элементы III группы, такие как Ga или Al, существуют практически в единственной валентной форме (Ga^{3+} , Al^{3+}) и не проявляют эффекта переменной валентности в рабочих условиях. Экспериментально установлено, что термовольтаический отклик регистрируется именно в структурах, легированных Fe или Cu, тогда как для ZnO:Ga или ZnO:Al он отсутствует [85]. Причина этого заключается в следующем: Ga^{3+} и Al^{3+} , замещая Zn^{2+} в кристаллической решетке, выступают в качестве донорных примесей и увеличивают концентрацию электронов в ZnO [16, 94]. В отличие от Fe и Cu, они не характеризуются переменной валентностью в рассматриваемом температурном интервале, поэтому нагрев не приводит к резкому увеличению концентрации носителей, связанному с изменением зарядового состояния примеси. Соответственно, при повышении температуры не происходит резкого изменения градиента концентрации носителей между легированной и нелегированной областями, необходимого для выраженного термовольтаического отклика.

Совершенно иначе ведут себя примеси переменной валентности. Рассмотрим поведение железа в ZnO. При встраивании в узел цинка в отсутствие термического возбуждения железо стабилизируется преимущественно в виде Fe^{2+} , удерживая при себе 3d-электрон (формально Fe^{2+} можно рассматривать как нейтральный донорный центр, не передавший электрон в зону проводимости) [85]. При повышении температуры часть ионов Fe^{2+} переходит в состояние Fe^{3+} , высвобождая 3d-электрон: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$. Данная реакция является

эндотермической и происходит скачкообразно при достижении определенной критической температуры, когда тепловая энергия оказывается достаточной для ионизации связанных электронов. Аналогичная картина наблюдается для меди: при низких температурах медь находится преимущественно в состоянии Cu^+ , захватывая дополнительный электрон. При нагреве часть ионов Cu^+ теряет этот электрон, переходя в Cu^{2+} и порождая свободный носитель (эквивалентно — дырку). Таким образом, Fe выступает в роли донора с уровнем $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в запрещенной зоне, тогда как Cu ведет себя как акцептор с уровнем $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. По современным оценкам, энергия ионизации уровня $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ составляет порядка 0,4 эВ от дна зоны проводимости, а уровень $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ расположен достаточно глубоко над потолком валентной зоны, делая Cu акцептором средней глубины.

Вследствие значительной глубины указанных уровней при низких температурах большая часть центров Fe остается в состоянии Fe^{2+} (доноры не ионизованы), а Cu — в состоянии Cu^{2+} (акцепторы не ионизованы). Хотя ZnO может обладать собственной слабой n-проводимостью за счет фоновых доноров и кислородных вакансий, концентрация свободных носителей в легированном слое оказывается значительно ниже, чем при полной ионизации примеси. При достижении критической температуры $T_{\text{кр}}$, зависящей от природы и концентрации примеси, начинается коллективная термоионизация: значительная часть центров $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ (для донорного легирования) или $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e^-$ (для акцепторного) переходит в новое зарядовое состояние практически одновременно. В результате в легированном слое резко возрастает концентрация свободных носителей (электронов для Fe, дырок для Cu), тогда как в прилегающем слое без переменной примеси она остается низкой. Формирующийся градиент концентрации и, соответственно, уровней Ферми обуславливает появление измеримой ЭДС между слоями. Таким образом, термовольтаический эффект фактически базируется на термостимулированной ионизации глубоких примесных уровней в градиентно-легированной структуре.

Характерные температуры возникновения ТВЭ и величины генерируемой ЭДС для Fe- и Cu-легирования заметно различаются. Fe-содержащие структуры, как правило, дают отклик при более низких температурах, чем Cu-легированные. Теоретические оценки в рамках модели Мотта показывают, что при концентрации доноров $N_D \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ критическая температура появления ЭДС в системе ZnO–Cu должна быть выше ($\sim 584 \text{ K}$), чем в ZnO–Fe. Это объясняется тем, что для акцепторной примеси Cu эффективная масса дырок превышает массу электронов, боровский радиус примеси меньше, и для экранирования заряда ионов и инициации коллективной ионизации требуется более высокая температура. Напротив, для Fe при той же концентрации переход в проводящее состояние наступает при $T \sim 520\text{--}550 \text{ K}$. Экспериментально в образцах ZnO/ZnO:Fe появление ненулевого ТВЭ-напряжения фиксируется уже с $\sim 423\text{--}473 \text{ K}$, тогда как в ZnO/ZnO:Cu — позже, начиная примерно с 523 K (по данным 2018 г., у сильно легированных Cu образцов $U(T)$ становится отличным от нуля вблизи $513\text{--}533 \text{ K}$). Максимальные значения напряжения также варьируются: для Fe при $\sim 573 \text{ K}$ достигается несколько милливольт (до $5\text{--}10 \text{ мВ}$ в оптимальных структурах), для Cu при более высоких температурах ($\sim 623\text{--}673 \text{ K}$) — порядка единиц милливольт. В целом измеренные ЭДС ТВЭ-структур на ZnO лежат в диапазоне от десятков микровольт до единиц милливольт в зависимости от градиента легирования и температуры.

Важной отличительной чертой является полярность генерируемого напряжения. В структуре n–n⁺ (ZnO/ZnO:Fe) верхний легированный слой при нагреве заряжается отрицательно относительно нижнего: избыточные электроны, генерируемые в Fe-содержащем слое, диффундируют в слаболегированный слой, оставляя за собой отрицательно заряженные центры Fe³⁺. В результате потенциал на контакте со стороны легированного слоя становится более отрицательным. Напротив, в структуре n–p⁺ (ZnO/ZnO:Cu) при ионизации акцепторов в верхнем слое возникает избыток дырок, и этот слой приобретает положительный заряд относительно нижнего n-слоя (электроны частично уходят вниз, либо эквивалентно верхний слой обедняется электронами и заряжается положительно). Таким

образом, ZnO:Fe и ZnO:Cu демонстрируют противоположные знаки выходного напряжения, что подтверждается экспериментом. В ряде случаев наблюдалась также смена знака $U(T)$ при постепенном увеличении температуры, что связывают с формированием инверсного поверхностного слоя (например, локального p – n перехода из-за адсорбированного кислорода) и его последующей деградацией при дальнейшем нагреве. Несмотря на эти особенности, сам факт возникновения ЭДС однозначно коррелирует с ионизацией примесных центров.

Энергетические уровни Fe и Cu в ZnO играют ключевую роль в интерпретации экспериментальных данных. Для Fe установлено, что уровень $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ расположен примерно на 0,4 эВ ниже дна зоны проводимости; Fe^{2+} соответствует заполненному состоянию этого уровня. В легированных керамических образцах ZnO:Fe действительно фиксируются глубокие центры ионизации с энергией ~0,24–0,37 эВ наряду с мелкими (~0,04–0,05 эВ), которые могут быть отнесены к собственным донорным дефектам (кислородные вакансии, Ga-примеси). Глубокие уровни (~0,3 эВ) предположительно связаны с Fe (возможно, уровень $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ слегка сдвинут из-за взаимодействия с матрицей или образования фазы ZnFe_2O_4) [88]. Для Cu прямое определение положения уровня $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ затруднено, однако косвенные данные (в частности, зеленая люминесценция ZnO) указывают на то, что Cu формирует глубокий акцепторный уровень (~0,3–0,6 эВ над потолком валентной зоны). Значительная глубина уровней Fe и Cu означает, что при низких температурах эти примеси остаются частично неионизованными, а термостимулированная ионизация при нагреве приводит к скачкообразному росту концентрации свободных носителей — электронов для Fe и дырок для Cu [85]. Именно этот механизм лежит в основе ТВЭ. Напротив, мелкие донорные уровни Ga и Al ионизируются уже при низких температурах (~50 – 100 К), и при комнатной температуре они полностью активированы, вследствие чего нагрев не вызывает дополнительного высвобождения носителей.

Экспериментальные зависимости $U(T)$ для структур с Fe и Cu подтверждают изложенную картину. В Fe-легированных гомопереходах напряжение обычно возрастает от нуля (начиная с пороговой температуры) до некоторого максимального значения, после чего может насыщаться или менять наклон. При высоком содержании Fe зависимость близка к линейной в интервале 473–573 К, достигая нескольких милливольт [85]. Если концентрация примеси невелика или поверхность обладает инверсией, кривая $U(T)$ может демонстрировать немонотонный характер с экстремумами или сменой знака [85]. Наблюдаемые изломы (например, особенности при ~513 и 553 К) коррелируют с температурами превращений адсорбированных кислородных частиц $O_2 \leftrightarrow O^- \leftrightarrow O^{2-}$ на поверхности ZnO [85]: захват электронов адсорбированным кислородом снижает ЭДС, тогда как десорбция приводит к ее резкому возрастанию. Для легированного медью ZnO график $U(T)$ в целом аналогичен, но смещен в область более высоких температур [85], что согласуется с предсказаниями модели о более высоком значении $T_{кр}$ для акцепторного легирования. Таким образом, анализ температурных зависимостей и сравнительное исследование различных примесей однозначно свидетельствуют о том, что определяющими факторами для проявления термовольтаического эффекта являются глубина энергетического уровня примеси и ее способность изменять зарядовое состояние. Примеси с постоянной валентностью (Ga, Al) не дают ТВЭ, тогда как переходные элементы с переменной валентностью (Fe, Cu, Mn и др.) при достаточной концентрации и подходящей температуре обеспечивают возникновение термовольтаической ЭДС в гетерогенных структурах ZnO [85].

1.5.2. Модели и количественные оценки ТВЭ

Для теоретического описания термовольтаического эффекта в градиентно-легированных полупроводниках предложено несколько взаимодополняющих подходов. К настоящему времени сформировались две основные модели: модель градиента уровня Ферми (диффузионно-дрейфовая) и модель фазового перехода

(коллективной ионизации примеси). Обе успешно применяются для количественной оценки генерируемой ЭДС и критической температуры ее появления, демонстрируя согласие с экспериментальными данными для ZnO, легированного примесями переменной валентности.

Модель градиента уровня Ферми (диффузионно-дрейфовая модель). Данный подход исходит из стандартного рассмотрения контакта двух областей полупроводника с различной концентрацией носителей (аналогично p – n - или n^+ – n -переходу) в условиях однородной температуры. В равновесном состоянии без нагрева такой переход характеризуется встроенным контактным полем: уровни Ферми выравниваются, формируется диффузионный потенциал, однако внешнее напряжение не регистрируется, поскольку контакты взаимно компенсированы. При низких температурах в рассматриваемых структурах легированный и нелегированный слои фактически представляют собой единый образец с почти совпадающими уровнями Ферми — различие концентраций носителей невелико, так как примесь не ионизована.

При нагреве вследствие термической ионизации примеси в легированном слое концентрация свободных носителей резко возрастает, в то время как в прилегающем слое она остается значительно ниже. Это вызывает смещение квазиуровней Ферми: в сильно легированном слое уровень Ферми повышается (для n -типа) или понижается (для p -типа) относительно слаболегированного слоя. Иными словами, между слоями возникает разность химических потенциалов $\Delta\mu$. Она инициирует диффузию носителей из области с большим μ в область с меньшим: из легированного слоя вытекают избыточные электроны (в случае Fe) или дырки (в случае Cu) [85]. Диффузионный ток, пересекая границу, заряжает слои: легированный слой приобретает заряд (отрицательный при донорной примеси, положительный при акцепторной), а противоположный — равный по величине заряд противоположного знака [85]. Возникающее внутреннее электрическое поле растет до тех пор, пока не скомпенсирует диффузионный поток. В результате устанавливается новое равновесие, которому соответствует

разность потенциалов U между слоями — именно она и регистрируется как термовольтаическая ЭДС.

Модель фазового перехода (коллективной ионизации примеси). Альтернативный способ описания ТВЭ основан на концепции изоструктурного фазового перехода в легированном слое при нагреве, в частности на теории перехода Мотта (переход диэлектрик–металл). В данном контексте «фазовый переход» означает коллективную ионизацию примесных центров с переменной валентностью, когда экранирование кулоновских полей свободными носителями достигает порога, необходимого для массового освобождения связанных зарядов. Формальный критерий Мотта записывается как $r_s < r_B$ [85], где r_s — дебаевский радиус экранирования (обратно пропорциональный корню из концентрации свободных носителей n), r_B — боровский радиус локализации электрона на примеси. При низких температурах или малой концентрации носителей r_s велик, экранирование слабое, примесные состояния локализованы (изолирующая фаза). С ростом n (вследствие повышения температуры и частичной ионизации) r_s уменьшается. Когда r_s становится меньше r_B , потенциал примесных ионов эффективно экранируется, связанные электроны (или дырки) делокализуются, примесная зона сливается с разрешенной зоной — наступает металлизация [85]. В системах ZnO:Fe и ZnO:Cu это проявляется как практически одновременный переход значительной доли центров $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ или $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e^-$ при достижении $T_{\text{кр}}$. Такой переход сопровождается поглощением тепла (эндотермический эффект), что подчеркивает роль термической активации в генерации носителей [85].

Модель фазового перехода дает возможность количественно оценить критическую температуру $T_{\text{кр}}$. Согласно расчетам [85] для системы ZnO–Fe при концентрации доноров $N_D = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ условие $r_s = r_B$ достигается при $T \sim 573 \text{ К}$; при меньших концентрациях переход сдвигается в область $T > 700 \text{ К}$. Пороговая концентрация электронов, необходимая для перехода, оценена как $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [85], что сопоставимо с частичной ионизацией примеси с концентрацией $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Эти

оценки хорошо согласуются с экспериментом: в образцах, содержащих ~ 3 ат. % Fe ($\approx 1 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$), скачкообразное увеличение напряжения действительно наблюдается вблизи 570–600 К [85]. Для Cu-легированного ZnO предсказанная $T_{\text{кр}}$ при $N_A \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ составляет 620–650 К [85], что объясняет экспериментальный факт появления ТВЭ-отклика лишь при ~ 573 К и выше. Некоторое превышение расчетных значений $T_{\text{кр}}$ над экспериментальными (например, Fe-структуры начинали генерировать ЭДС уже при ~ 470 –500 К) авторы связывают с влиянием беспорядка и дефектов: в реальном материале флуктуации концентрации примеси и собственных дефектов создают локальные области с повышенной плотностью носителей, где переход инициируется при более низкой температуре [85]. По мере роста температуры металлизированная область расширяется, что приводит к увеличению общего напряжения [85]. Такой размытый беспорядком переход типичен для реальных твердых растворов, и модель может быть усовершенствована путем учета неоднородного распределения примеси и взаимодействия с точечными дефектами [85]. Тем не менее уже простейший вариант на основе критерия Мотта дает верный порядок $T_{\text{кр}}$ и объясняет отсутствие эффекта при недостаточной концентрации легирующей примеси.

Количественная оценка ЭДС и сравнение эффективности легирующих систем. Для количественной оценки выходного напряжения модель фазового перехода используется в сочетании с диффузионно-дрейфовой. После наступления перехода легированный слой рассматривается как квазиметаллический с высокой проводимостью, а нелегированный сохраняет полупроводниковые свойства. Разность концентраций, полученная в рамках модели перехода Мотта, подставляется в диффузионно-дрейфовую модель для расчета ЭДС. В частности, показано, что как для n – n^+ -, так и для n – p -структур ТВЭ-напряжение соответствует прямому смещению внутреннего перехода [85]. Величина ЭДС оценивается как напряжение, при котором ток, порожденный избыточными носителями, компенсируется рекомбинацией. В работах [85] экспериментальные зависимости $U(T)$ согласуются с расчетными: для ZnO:Cu вычисленная $T_{\text{кр}} \sim 584$ К совпадает с

началом роста напряжения, а наблюдаемая ЭДС $\sim 1\text{--}2$ мВ соответствует разнице концентраций порядка 10^{19} см^{-3} в легированном слое и $10^{16}\text{--}10^{17}\text{ см}^{-3}$ в чистом. Для ZnO:Fe модель несколько завышает $T_{\text{кр}}$ (573 К против ~ 520 К в эксперименте) из-за дефектов, однако по величине напряжения согласие остается хорошим [85]. Обе модели предсказывают отсутствие ЭДС ниже критической температуры, что соответствует эксперименту: $U \approx 0$ вплоть до $\sim 423\text{--}473$ К для Fe-содержащих образцов [85]. Выше порога расчетная ЭДС приблизительно линейно растет с температурой, что наблюдается для сильно легированных структур [85].

Сравнение эффективности различных примесных систем, выполненное в рамках изложенных моделей, выявляет следующие закономерности. Fe-легирование обеспечивает более низкотемпературное срабатывание ТВЭ, что обусловлено меньшей эффективной массой электронов и большим радиусом локализации по сравнению с акцепторной примесью Cu [85]. Дополнительным фактором является склонность Fe к образованию кластерных состояний (например, фазы ZnFe_2O_4 на границах зерен [88]), которые могут увеличивать коэффициент Зеебека и способствовать локальной металлизации при нагреве [85]. Cu-легирование, несмотря на более высокую критическую температуру, имеет то преимущество, что позволяет реализовать ТВЭ на p–n-переходе, потенциально способном обеспечить более высокое выходное напряжение. Однако на практике максимальные величины ЭДС для Fe- и Cu-легированных структур сравнимы и лежат в области единиц милливольт [85], причем Fe достигает их при более низких температурах. С точки зрения стабильности и воспроизводимости Fe также несколько предпочтительнее: переход $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ обратим и менее чувствителен к составу окружающей атмосферы, чем переход $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$.

Комбинация донорных и акцепторных примесей с переменной валентностью открывает возможность конструирования структур с заданной критической температурой и расширенным рабочим диапазоном, например, путем создания сложных n–n⁺–p-переходов [85]. Дальнейшее развитие теоретических моделей предполагает самосогласованный учет собственных точечных дефектов

(кислородных вакансий, междоузельного цинка), способных влиять на эффективную ионизацию примесей и сдвигать $T_{кр}$ [85]. Пока же существующие модели — диффузионно-дрейфовая теория и теория фазового перехода Мотта — обеспечивают удовлетворительное количественное описание термовольтаического эффекта в ZnO, позволяют предсказывать значения ЭДС и критические температуры, а также обосновывать рациональный выбор легирующих примесей (в первую очередь Fe и Cu), что подтверждается экспериментальными данными [85].

1.6. Физические факторы, влияющие на ТВЭ: градиент химического потенциала, дефекты и локализованные состояния

1.6.1. Градиент химического потенциала и встроенное поле

В полупроводнике с неравномерным легированием концентрация носителей заряда является функцией координаты, что приводит к появлению градиента химического потенциала (уровня Ферми $\mu(x)$). При нагреве генерируемые носители диффундируют из областей с более высокой концентрацией легирующей примеси в области с низкой концентрацией, оставляя за собой ионизованные примесные центры. В результате происходит пространственное разделение зарядов: в более легированной области накапливается отрицательный заряд, а в слаболегированной — положительный. Это разделение порождает встроенное электрическое поле, направленное от слаболегированной области к сильнолегированной, которое препятствует дальнейшей диффузии — аналогично полю p – n -перехода (рисунок 1.6) [90].

В установившемся равновесии полный ток равен нулю, то есть дрейфовая компонента компенсирует диффузионную. Для электронов это условие записывается как

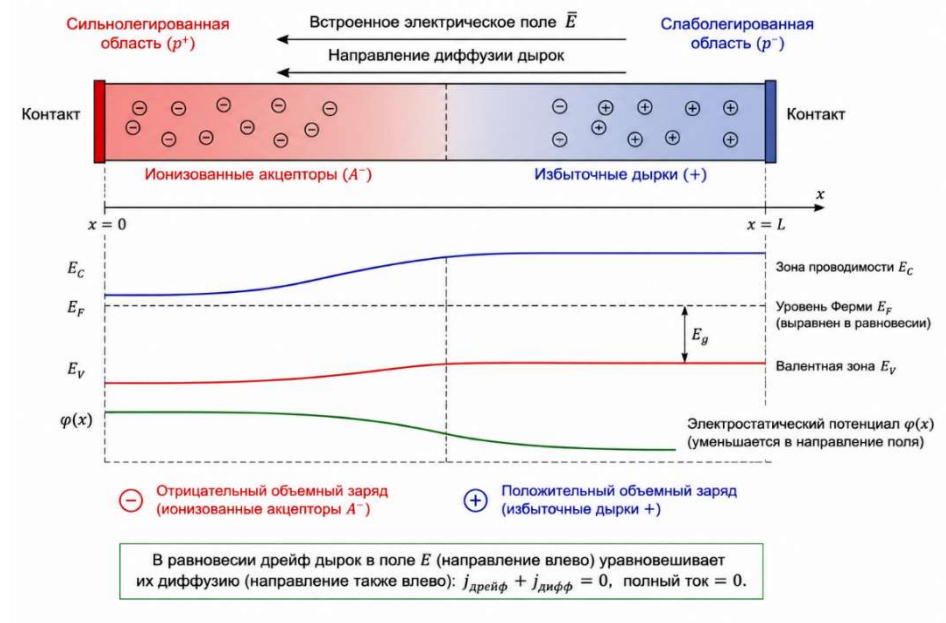


Рисунок 1.6 - Схематическое представление изгиба энергетических зон и формирования встроенного электрического поля при градиентном легировании

$$J_{drift} + J_{diff} = 0, \quad (1.5)$$

где $J_{drift} = nq\mu_n E$ — плотность дрейфового тока электронов; $J_{diff} = -qD_n \nabla n$ — плотность диффузионного тока электронов; n — концентрация электронов; q — элементарный заряд; μ_n — подвижность электронов; E — напряженность встроенного электрического поля; D_n — коэффициент диффузии электронов; ∇n — градиент концентрации электронов.

Используя соотношение Эйнштейна

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{kT}{q}, \quad (1.6)$$

где D_n — коэффициент диффузии электронов; μ_n — подвижность электронов; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; q — элементарный заряд. Получаем связь между электрическим полем и градиентом концентрации:

$$E = \left(\frac{kT}{q} \right) \nabla(\ln \cdot n), \quad (1.7)$$

где E — напряженность встроенного электрического поля; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; q — элементарный заряд; $\nabla(\ln n)$ — градиент натурального логарифма концентрации носителей заряда.

Таким образом, величина встроенного поля пропорциональна градиенту логарифма концентрации носителей. Для экспоненциального профиля легирования

$$N(x) = N_0 \exp(-\alpha x), \quad (1.8)$$

где $N(x)$ — концентрация легирующей примеси на расстоянии x от поверхности; N_0 — концентрация примеси при $x = 0$; α — параметр, характеризующий крутизну градиента легирования; x — координата вдоль направления градиента. В предположении полной ионизации примеси поле оказывается постоянным:

$$E = \left(\frac{kT}{q} \right) \alpha, \quad (1.9)$$

где E — напряженность встроенного поля; α — параметр крутизны градиента из выражения (1.10); k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; q — элементарный заряд.

В общем случае оценка напряженности встроенного поля имеет вид

$$E \sim \left(\frac{kT}{q} \right) \nabla \ln N(x), \quad (1.10)$$

где $N(x)$ — произвольный профиль концентрации легирующей примеси; E — напряженность встроенного электрического поля; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; q — элементарный заряд.

Для характерных градиентов порядка 1 мкм^{-1} напряженность достигает значений $10^5\text{--}10^7 \text{ В/м}$. Подобные поля формально аналогичны встроенному полю p – n -перехода, также возникающему для выравнивания уровня Ферми по пространству [90, 91].

Разность потенциалов между двумя участками образца с концентрациями легирующей примеси N_1 и N_2 можно оценить с помощью выражения, аналогичного формуле для встроенного напряжения p – n -перехода:

$$V_{bi} = \left(\frac{kT}{q}\right) \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right), \quad (1.11)$$

где V_{bi} — встроенная разность потенциалов между двумя участками образца, В; N_1 и N_2 — концентрации легирующей примеси на этих участках, причем $N_1 > N_2$; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; q — элементарный заряд.

Для экспоненциального профиля $N(x) = N_0 \exp(-\alpha x)$ распределение потенциала находится как $\varphi(x) = -(kT/q) \alpha x$, что дает линейное изменение потенциала вдоль направления градиента.

Принципиальными условиями формирования описанного встроенного поля являются, во-первых, неоднородность легирования (в однородном образце поле не возникает), а во-вторых — наличие термически активированных носителей. При нагреве ионизация глубоких примесных уровней или генерация электронно-дырочных пар увеличивает концентрацию свободных носителей, инициируя диффузию и запуская процесс формирования поля. На практике градиентное легирование или легирование с изменяющейся глубиной залегания примеси рассматриваются как эффективный способ создания направленного встроенного поля. Например, в полупроводниковых фотокатодах и фотоэлектрохимических элементах показано, что градиентное легирование кислородом в CdIn_2S_4 индуцирует микромасштабное встроенное поле, способствующее направленному разделению носителей [91]. Аналогично, коаксиальные структуры с p – n -переходом

в кремнии, обладающие встроенным полем, обеспечивают эффективное разделение неравновесных носителей [90].

Таким образом, при наличии градиентного легирования и термической активации носителей в полупроводнике формируется значительное встроенное электрическое поле, аналогичное полю p – n -перехода. Количественные оценки этого поля и соответствующей разности потенциалов могут быть выполнены с использованием приведенных выше соотношений.

1.6.2. Роль дефектов и неупорядоченности

Точечные и протяженные дефекты (вакансии, междоузельные атомы, дислокации, границы зерен, вторичные фазы) оказывают существенное влияние на энергетический спектр и транспорт носителей заряда. Во-первых, они создают локализованные электронные состояния в запрещенной зоне и могут формировать локальные градиенты электронных свойств. Например, кислородные вакансии и междоузельный цинк в ZnO образуют донорные уровни и локализованные состояния, заметно модифицируя зонную структуру и подвижность носителей [92]. Границы зерен и включения вторичных фаз способны накапливать заряд (поверхностные состояния), что приводит к возникновению областей пространственного заряда и барьеров Шоттки, порождающих локальные электрические поля и, в ряде случаев, каналы утечки.

Дефекты играют двойственную роль. Будучи распределенными неоднородно, они сами могут создавать градиенты химического потенциала, аналогичные градиенту легирования. Однако основной эффект высокой концентрации дефектов состоит в ухудшении кристаллического совершенства: дефекты служат центрами рассеяния и рекомбинации, снижая проводимость и увеличивая токи утечки. Так, распространенный в термоэлектричестве подход, направленный на снижение теплопроводности путем введения структурных

дефектов (точечных, дислокационных, вторичных фаз), одновременно ухудшает перенос заряда из-за рассеяния и нарушения периодичности решетки [92].

Применительно к ZnO установлено, что высокой n-типной проводимости способствует избыток кислородных вакансий (доминирующих доноров), тогда как повышенная плотность дефектов и границ зерен снижает подвижность, увеличивает сопротивление и утечки. Исследования показывают, что как точечные дефекты (кислородные вакансии), так и объемные (вторичные фазы, примесные сегрегации) значительно изменяют электронную структуру и транспортные свойства [92]. В частности, легирование, меняющее концентрацию вакансий кислорода, сопровождается изменением фотолюминесценции: усиление зеленой эмиссии указывает на появление локализованных состояний и модификацию кристаллической решетки. В SmS наличие дефектов (вакансий Sm или S, микротрещин) может влиять на динамику перехода «черное–золотистое» состояние, хотя систематических данных по этому вопросу недостаточно. Таким образом, дефекты и неупорядоченность, особенно при неравномерном распределении, способны создавать локальные градиенты свойств, но в целом их влияние сводится к снижению подвижности носителей и росту паразитных утечек [92].

1.6.3. Локализованные состояния и переходы валентности

Примеси переходных металлов и редкоземельных элементов формируют в полупроводниках глубокие локализованные уровни. Например, внедрение Cu в ZnO приводит к образованию донорных состояний с энергией около 0,11 эВ ниже дна зоны проводимости [93]. Ионы Fe, Sm, Eu, Yb и другие также могут создавать глубокие ловушки или резонансные состояния. В моносulfиде самария (SmS) сам атом Sm обладает двумя валентными формами — Sm^{2+} ($4f^6$) и Sm^{3+} ($4f^5$) [94], переход между которыми (под давлением или при нагреве) сопровождается резким изменением свойств, включая переход металл–диэлектрик. При нагреве, когда

тепловая энергия kT становится сопоставимой с энергией ионизации таких локализованных состояний, происходит скачкообразное высвобождение носителей из ловушек. На температурных зависимостях напряжения $U(T)$ или проводимости $\sigma(T)$ этот процесс проявляется в виде нелинейного скачка или резкого порога. Подобный эффект тесно связан с переходами металл–диэлектрик: термически активированная ионизация центров Fe или Cu, например, может переводить материал из вырожденного полупроводникового состояния в полуметаллическое.

Нелинейный ход $U(T)$ с выраженными температурными порогами объясняется конкретным энергетическим положением примесных уровней. Дополнительное усиление эффекта может быть вызвано кластеризацией примесей и присутствием вторичных фаз: скопления близко расположенных центров формируют коллективные (резонансные) уровни и способствуют более резкому характеру перехода.

Контрастным примером служит Ga-легированный ZnO (GZO). Ga^{3+} замещает Zn^{2+} , образуя мелкий донорный уровень непосредственно у дна зоны проводимости. Этот уровень полностью ионизован уже при комнатной температуре, создавая высокую концентрацию свободных электронов [95]. Поэтому при нагреве не происходит дополнительного высвобождения носителей, и резкие изменения тока или напряжения не наблюдаются [95]. Таким образом, примеси с переменной валентностью (Fe, Cu, Sm, Eu и др.), формирующие глубокие локализованные состояния, способны вызывать скачкообразную генерацию носителей при достижении критической температуры, что проявляется в нелинейности $U(T)$ и пороговом характере ТВЭ. В то же время в Ga-легированном ZnO глубокие ловушки отсутствуют, материал остается вырожденным n-типа, и термовольтаический эффект не реализуется [93, 95].

1.7. Сравнение материалов и подходов к прямому преобразованию тепловой энергии в электрическую

1.7.1. Классические термоэлектрики и термовольтаические материалы

Классические термоэлектрические генераторы (ТЭГ) основаны на эффекте Зеебека: электродвижущая сила возникает в полупроводнике при наличии градиента температуры между его горячей и холодной сторонами. Эффективность таких устройств характеризуется безразмерной термоэлектрической добротностью

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\lambda}, \quad (1.12)$$

где ZT — безразмерная термоэлектрическая добротность; S — коэффициент Зеебека; σ — удельная электропроводность; T — абсолютная температура; λ — коэффициент теплопроводности [35]. В современных материалах значение ZT обычно достигает единиц; так, в легированном селениде олова (SnSe) при ~ 800 К зафиксирован рекордный показатель $ZT \approx 3,1$ [35]. Чем выше ZT , тем ближе КПД реального ТЭГ к теоретическому пределу Карно, хотя на практике КПД серийных устройств составляет лишь десятки процентов от идеального потолка. ТЭГ стабильно работают при постоянном поддержании перепада температур, но требуют надежной тепловой развязки и функционируют преимущественно в стационарном режиме.

Термовольтаические материалы функционируют по принципиально иному механизму: ЭДС генерируется не за счет градиента температуры, а вследствие градиента химического потенциала носителей, создаваемого неоднородным легированием или фазовыми переходами, при равномерном нагреве образца [96]. Иными словами, напряжение появляется в отсутствие внешнего ΔT . Возникновение ЭДС при ТВЭ связано с неравновесным перераспределением носителей: при достижении некоторой критической температуры происходит

резкое изменение валентного состояния примеси (например, переход $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$), сопровождающееся экспоненциальным ростом концентрации свободных носителей и формированием скачкообразного напряжения [96].

Вследствие такой физики термовольтаические устройства обычно работают в импульсном режиме: при однократном нагреве образца наблюдается всплеск ЭДС, которая затем релаксирует к новому равновесному уровню или спадает до нуля. Например, в моносulfиде самария (SmS) при равномерном нагреве до $\sim 375\text{--}405\text{ K}$ в отдельных экспериментах регистрировались импульсы напряжения до $\sim 2,5\text{ В}$, тогда как в стационарном тепловом режиме величина ЭДС не превышала $\sim 0,05\text{ В}$ [97]. Для повторной генерации импульса система должна быть охлаждена и нагрета вновь. Таким образом, ТВЭ-генераторы обеспечивают сравнительно невысокую усредненную мощность, однако обладают высокой чувствительностью к изменениям температуры и концентрации носителей, сигнализируя о внутренних переходах в материале.

С термодинамической точки зрения термовольтаический эффект не описывается классическими уравнениями термоэлектричества, поскольку в нем отсутствуют рабочий тепловой цикл и фиксированный перепад температур. ТВЭ скорее напоминает гальванический эффект при фазовых переходах: максимальная выходная ЭДС определяется разностью химических потенциалов носителей заряда. Формально КПД преобразования тепла в электричество в случае ТВЭ не ограничивается циклом Карно, и для некоторых систем были получены оценки, превышающие $20\text{--}30\%$ [97] (за счет использования энергии самих фазовых переходов). В связи с этим классические термоэлектрические и термовольтаические устройства могут рассматриваться как взаимодополняющие, а гибридные схемы (ТЭГ + ТВЭ или ТВЭ + термофотовольтаика) — как путь к повышению общей эффективности утилизации тепла.

Сравнительная характеристика двух подходов выглядит следующим образом. Классические ТЭГ требуют постоянного градиента температур; их КПД увеличивается с ростом ZT (типичные значения $ZT \sim 0,5\text{--}2$ для лучших материалов

на основе Bi_2Te_3 , PbTe , SnSe) [35], а рабочий температурный диапазон ограничен стабильностью сплава (как правило, до $\sim 800\text{--}1000\text{ K}$). Они вырабатывают плавно меняющееся, пропорциональное ΔT напряжение и обеспечивают стабильную выходную мощность. Термовольтаические генераторы не нуждаются во внешнем градиенте температуры, но генерируют импульсы напряжения при нагреве выше критического порога; они чувствительны к малым вариациям легирования и температуры [96]. По суммарной вырабатываемой энергии ТВЭ-устройства зачастую уступают традиционным ТЭГ, однако представляют значительный интерес для создания миниатюрных датчиков и источников малой мощности, работающих в условиях, где организация эффективного теплоотвода затруднена.

1.7.2. Сравнение SmS , PbTe , ZnO по параметрам ТВЭ

Различные классы материалов демонстрируют существенно различающиеся характеристики термовольтаического эффекта.

Моносulfид самария (SmS) характеризуется переменным валентным переходом $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$, который служит источником неравновесных носителей заряда [97]. При равномерном нагреве до $375\text{--}405\text{ K}$ в образцах SmS регистрировались импульсы напряжения амплитудой до $\sim 2,5\text{ В}$, тогда как в стационарном тепловом режиме ЭДС составляла порядка $0,05\text{--}0,15\text{ В}$ [97]. Эффект наблюдается вплоть до $T \approx 470\text{ K}$, а при более высоких температурах донорные уровни, образованные избыточными ионами Sm , истощаются [97]. Важной особенностью SmS является отсутствие необходимости во внешнем легировании — градиент концентрации дефектов формируется за счет самодопирования при отклонении от стехиометрии (избыток Sm). Введение европия позволяет дополнительно повысить выходное напряжение: в легированных образцах ЭДС возрастает с $\sim 0,05\text{ В}$ до $\sim 0,15\text{ В}$ при 700 K . SmS термически стабилен приблизительно до $700\text{--}1000\text{ K}$ (далее происходит переход в металлическое

состояние). Материал не проявляет высокой токсичности, однако относится к числу дорогостоящих и относительно редких.

Теллурид свинца (PbTe) является классическим термоэлектриком с шириной запрещенной зоны $\sim 0,3$ эВ. Для создания необходимого градиента концентрации носителей применяется донорное (PbI₂) или акцепторное (Tl, Na) легирование. В слоистых структурах PbTe/TiN/PbTe при равномерном нагреве зафиксирована ЭДС $\sim 0,015$ В при 390 К и $\sim 0,11$ В при 732 К [17]. Эти величины сопоставимы с показателями SmS, хотя, как правило, несколько ниже. Донорное легирование PbI₂ формирует встроенный градиент концентрации носителей, необходимый для проявления ТВЭ [97]. PbTe устойчив до ~ 800 – 900 К (при более высоких температурах начинается испарение Te). Существенными недостатками являются токсичность свинца, а также дефицитность и дороговизна теллура, что ограничивает масштабное применение данного материала.

Оксид цинка, легированный железом (ZnO:Fe), представляет собой широкозонный полупроводник ($E_g \approx 3,2$ эВ) с примесными центрами переменной валентности. Тонкие пленки ZnO/ZnO:Fe, получаемые золь-гель методом, при нагреве до 473–573 К генерируют ЭДС порядка $-7 \dots +10$ мВ [96]. Механизм эффекта связан с термической ионизацией $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (донор) и в ряде случаев $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ (акцептор), что высвобождает носители и создает градиент их концентрации. К достоинствам ZnO:Fe относятся нетоксичность, низкая стоимость и высокая химическая стабильность (вплоть до ~ 1500 К). Основными ограничениями являются малая абсолютная величина выходного напряжения (~ 1 – 10 мВ) и, как следствие, низкая выходная мощность, а также чувствительность характеристик к дефектной структуре и стехиометрии. Технологичность ZnO:Fe высока — используются стандартные методы пленочного осаждения, что обеспечивает хорошую совместимость с процессами микроэлектроники и потенциал для масштабирования.

1.7.3. Различия подходов создания градиентов

Методы формирования пространственно неоднородного распределения примесей, необходимого для проявления термовольтаического эффекта, разнообразны и в значительной степени определяют характеристики конечного устройства.

Градиент при кристаллизации. В материалах с переменной валентностью, таких как SmS, градиент концентрации дефектов или легирующих атомов часто формируется непосредственно в процессе роста кристалла или путем высокотемпературной диффузии. Поликристаллические образцы SmS с градиентным распределением вакансий получали, в частности, прокаливанием с последующей диффузией примеси. Такой подход обеспечивает относительно плавный (хотя и сложно контролируемый) профиль химического состава, что способствует однородности структуры и повышенной термостабильности, однако требует прецизионного контроля режимов синтеза.

Слоистое легирование. В гетероструктурах на основе PbTe градиент создают путем послойного наращивания слоев с различной концентрацией легирующего элемента [97]. В типичном эксперименте три слоя PbTe с убывающей концентрацией PbI₂ формируют ступенчатый профиль донорной примеси [97]. Такой подход технологически прост и обеспечивает устойчивый градиент химического потенциала по толщине образца, однако ступенчатый профиль может приводить к возникновению интерфейсных сопротивлений и дополнительных переходов. Интеграция многослойных структур в микроустройства затруднена обилием границ раздела, но для тонкопленочных ТВЭ-датчиков этот метод вполне применим.

Послойное осаждение (тонкопленочная технология). Для ZnO широко используются золь-гель метод и физическое осаждение из паровой фазы (PVD), позволяющие формировать двухслойные структуры типа ZnO/ZnO:Fe [96]. Профиль легирования в этом случае — ступенчатый, с резким перепадом

концентрации на границе слоев. Преимущества метода заключаются в простоте нанесения и хорошей совместимости с планарной технологией, а к недостаткам можно отнести локальную концентрацию заряда на интерфейсе и возможные механические деформации. Подобные структуры часто используются в качестве тестовых прототипов для исследования ТВЭ.

Диффузионное и ионное легирование. Диффузионное легирование (термическая диффузия примеси из внешнего источника) и ионная имплантация с последующим отжигом позволяют получать плавные профили концентрации, близкие к гауссову. Относительно гладкий химический профиль повышает стабильность ТВЭ-эффекта, уменьшая количество резких переходов и связанных с ними ловушечных центров. Вместе с тем эти методы технологически сложнее и могут требовать высокотемпературных обработок, совместимых не со всеми типами структур.

Варизонные структуры. В термоэлектричестве известны градиентные по ширине запрещенной зоны («варизонные») структуры (например, твердые растворы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с плавно изменяющимся составом). Гладкий профиль состава обеспечивает непрерывное изменение химического потенциала и минимальные потери на границах. Применительно к ТВЭ такие конструкции позволяют формировать непрерывный градиент концентрации носителей в условиях постоянного температурного поля.

Термофотовольтаические аналоги. В термофотовольтаике (TPV) предложены схемы, комбинирующие эффекты теплового излучения и фотоэлектронных переходов при нагреве. Градиент в таких системах может создаваться изменением легирования, аналогично формированию встроенного «потенциального рельефа». Данное направление носит преимущественно экспериментальный характер, однако уже имеются предложения по гибридным устройствам, объединяющим ТВЭ и тепловое излучение.

Сравнение профилей градиента показывает, что гладкий профиль (диффузионный, варизонный) обеспечивает более однородное распределение

носителей и лучшую термостабильность генератора благодаря отсутствию резких скачков параметров, тогда как ступенчатый профиль (многослойный метод) проще реализуется технологически и позволяет строго задавать перепад концентраций. В последнем случае критически важны контроль качества интерфейсов и минимизация межслойных потерь.

Наконец, необходимо различать градиент химического потенциала и градиент состава. Первый создается за счет различия в степени заполнения электронных состояний, то есть разной концентрации и типа легирующей примеси [96]. Именно неравномерное легирование или наличие переменного энергетического барьера принципиальны для генерации ТВЭ. Градиент состава (например, изменение ширины запрещенной зоны без введения легирующих доноров или акцепторов) сам по себе не вызывает смещения уровня Ферми и, следовательно, не порождает ЭДС без дополнительного вклада заряженных центров. Таким образом, в основе термовольтаического эффекта лежит именно градиент заряженных примесей, а не просто вариация химического состава.

1.8. Выводы по главе 1

Рассмотренные в обзоре вопросы синтеза и свойств тонких пленок ZnO, его легирования и физической природы термовольтаического эффекта объединены общей задачей поиска новых способов прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Оксид цинка представляет интерес как термически и химически устойчивый широкозонный полупроводник, свойства которого могут регулироваться условиями синтеза и введением примесей. Благодаря собственным донорным дефектам ZnO обычно характеризуется электронной проводимостью и рассматривается как перспективный материал n-типа для высокотемпературных термоэлектрических структур [98]. Вместе с тем получение стабильной дырочной проводимости в ZnO остается сложной задачей вследствие глубокого залегания акцепторных уровней, самокомпенсации собственными донорными дефектами и

ограниченной растворимости акцепторных примесей [81]. Поэтому создание преобразователя, содержащего ветви с различными типами проводимости, требует либо дальнейшего совершенствования методов акцепторного легирования ZnO, либо применения дополнительного устойчивого полупроводника p-типа.

Термовольтаический эффект расширяет возможности прямого термоэлектрического преобразования, поскольку возникающая ЭДС определяется не внешним перепадом температуры, а внутренней электрофизической неоднородностью материала. Классическим примером является моносульфид самария SmS с градиентным распределением избыточных ионов самария. При равномерном нагреве в нем происходит термическая ионизация примесных состояний, связанная с изменением валентного состояния ионов Sm, и увеличение концентрации свободных электронов. При наличии пространственного градиента концентрации примесных центров перераспределение носителей приводит к возникновению направленного электрического поля и измеряемого напряжения, знак которого определяется направлением градиента [99].

Анализ результатов, полученных для SmS и других неоднородных полупроводниковых систем, позволяет выделить основные условия проявления термовольтаического эффекта. К ним относятся наличие термически активируемых локализованных состояний, пространственная неоднородность концентрации примесей и носителей заряда, а также достаточная термическая стабильность материала. В SmS избыточные ионы самария формируют донорные состояния с энергией активации около 0,045 эВ, ионизация которых при нагреве обеспечивает рост концентрации электронов [99]. В тонкопленочном ZnO аналогичную функциональную роль могут выполнять собственные дефекты и примесные центры, распределение которых определяется составом рабочей атмосферы, температурой подложки и режимом легирования. Высокая термическая устойчивость ZnO делает его перспективной основой для исследования термовольтаического отклика при повышенных температурах [98].

Таким образом, прямое преобразование тепловой энергии в электрическую может быть реализовано не только в классических термоэлектрических элементах с внешним градиентом температуры, но и в равномерно нагреваемых полупроводниковых структурах с заданным профилем электрофизических параметров. Для долговременной работы многослойного термовольтаического элемента целесообразно использовать последовательно соединенные градиентные ветви электронного и дырочного типов проводимости. В настоящей работе в качестве материала n-типа выбран ZnO, тогда как для формирования устойчивой p-ветви использован NiO. В связи с этим целью работы является установление закономерностей проявления термовольтаического эффекта в градиентных и многослойных оксидных тонкопленочных структурах на основе ZnO и NiO, а также экспериментальная реализация прототипа преобразователя тепловой энергии в электрическую, функционирующего при отсутствии внешнего градиента температуры.

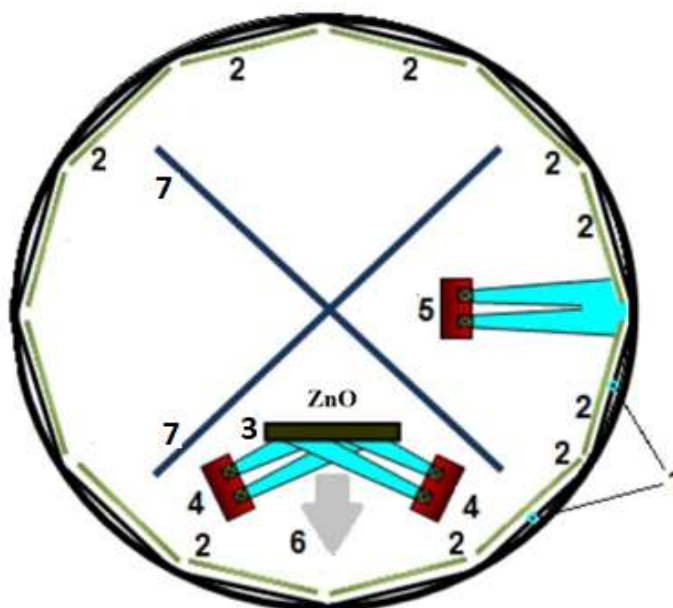
ГЛАВА 2 Методы синтеза и методика эксперимента

Выбор метода осаждения тонких пленок ZnO оказывает определяющее влияние на их кристаллическое совершенство, стехиометрию, концентрацию собственных дефектов и характер распределения легирующих примесей. Как было показано в главе 1, для возникновения термовольтаического эффекта (ТВЭ) необходимо формирование в материале контролируемого градиента концентрации примесей, что предъявляет особые требования к технологии получения образцов. В настоящей работе для синтеза пленок ZnO, NiO и многослойных структур на их основе применялись два метода вакуумного напыления: ионно-лучевое распыление и магнетронное распыление.

2.1 Ионно-лучевое напыление

Метод ионно-лучевого напыления (ИЛН) основан на бомбардировке мишени из распыляемого материала пучком ионов инертного газа (Ar^+), сформированным в ионном источнике. Выбитые из мишени атомы конденсируются на нагретой подложке, образуя тонкую пленку [100, 101]. Особенности ИЛН являются пространственное разделение зоны генерации ионов и области осаждения, а также низкое рабочее давление в камере ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-3} Па), что снижает вероятность загрязнения растущей пленки остаточными газами и продуктами плазмохимических реакций.

Экспериментальные образцы были получены на установке ионно-лучевого напыления УВН-2М. Схематичное изображение представлено на рисунке 2.1. Мишени представляли собой навески пластин спеченного ZnO, Fe_2O_3 . Распыление проводилось пучком ионов аргона. Рабочее давление аргона в вакуумной камере составляло $9,3 \cdot 10^{-2}$ Па. Ускоряющее напряжение 2 кВ, ток плазмы 60 мА. Температура подложки в процессе осаждения поддерживалась на различных уровнях 473, 573, 673, 773 К. Время осаждения составляло 3 часа.



- 1 – основание держателей подложек, 2 – подложкодержатели, 3 – мишень,
 4 – ионные источники, распыляющие мишень, 5 – ионный источник для очистки
 подложек, 6 – поток атомов, конденсирующихся на подложку,
 7 – экран

Рисунок 2.1 – Схема распылительной камеры (вид сверху)

Для формирования градиента концентрации примесей на водоохлаждаемую мишень, состоящую из навесок керамики чистого ZnO, неравномерно устанавливали навески Fe_2O_3 , что позволило в одном технологическом цикле получить образцы с разным содержанием легирующего элемента.

Для исследования возможности изменения типа и механизма проводимости, а также для регулирования состава пленок ZnO были сформированы серии тонких пленок в атмосферах различного состава. В качестве контрольного образца использовали пленку, полученную без дополнительного напуска азота и кислорода. Остальные пленки осаждали либо в атмосфере азота при парциальных давлениях $P_{\text{O}_2} = 0$ Па, $P_{\text{N}_2} = 8,2 \cdot 10^{-5}$ Па (чистая азотная атмосфера), $P_{\text{O}_2} = 0$ Па, $P_{\text{N}_2} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ Па (чистая азотная атмосфера, повышенное давление азота), $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ Па, $P_{\text{N}_2} = 2,2 \cdot 10^{-5}$ Па (соотношение $\text{O}_2/\text{N}_2 \approx 2,3$), $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ Па, $P_{\text{N}_2} = 8,0 \cdot 10^{-5}$ Па. Температура

подложек при осаждении составляла 673 К, продолжительность процесса — 180 мин, а толщина полученных пленок — около 0,8 мкм.

После исследования структурных и электротранспортных свойств пленок в исходном состоянии проводили их термообработку в воздушной атмосфере. Температуры отжига составляли 573, 673 и 773 К, продолжительность каждого отжига — 1 ч. После соответствующей стадии термообработки повторно исследовали фазовый состав, температурную зависимость удельного электрического сопротивления и коэффициент Зеебека. Измерения электротранспортных характеристик проводили в интервале температур 313–513 К.

Целью термообработки являлось изменение дефектного состояния пленок, сформированных в азотсодержащей атмосфере, включая уменьшение концентрации собственных донорных дефектов и изменение относительного вклада электронного и дырочного каналов переноса. Сопоставление свойств исходных и отожженных пленок позволило оценить возможность управления механизмом проводимости ZnO посредством сочетания состава газовой атмосферы при осаждении и последующего отжига.

Выбор ионно-лучевого напыления в качестве основного метода синтеза градиентных структур был продиктован рядом его принципиальных достоинств. Во-первых, низкая энергия и узкое энергетическое распределение распыленных атомов минимизируют нежелательное перемешивание на межслойных границах, что позволяет сохранять плавный заданный профиль легирования. Во-вторых, высокая чистота процесса снижает вероятность встраивания неконтролируемых примесей и образования дефектных комплексов, способных скомпенсировать введенные акцепторы или доноры. В-третьих, метод обеспечивает точную регулировку концентрации легирующей примеси за счет независимого управления ионным пучком, что важно при работе с примесями переменной валентности, где от концентрации зависят как температура ТВЭ, так и величина генерируемой ЭДС.

2.2 Магнетронное напыление

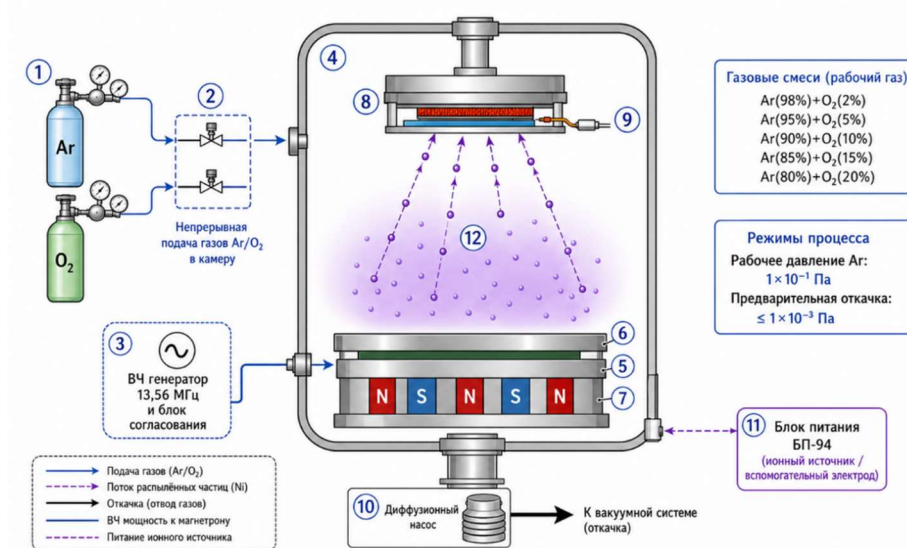
2.2.1 Физический принцип

В методе магнетронного распыления мишень из осаждаемого материала помещается в скрещенные электрическое и магнитное поля, создаваемые магнетронной системой. Электроны, эмитированные с мишени под действием ионной бомбардировки, захватываются магнитным полем и совершают циклотронное движение вблизи поверхности мишени, что многократно увеличивает эффективность ионизации рабочего газа (Ar^+) и, следовательно, плотность ионного тока на мишень. Это приводит к высокой скорости распыления даже при относительно низких давлениях газа ($\sim 10^{-1} - 1$ Па). Образовавшаяся плазма локализована непосредственно у мишени; подложка находится вне активной зоны плазмы, но может подвергаться воздействию вторичных электронов и некоторого потока высокоэнергетических частиц.

2.2.2 Экспериментальная установка и режимы осаждения

Для получения тонкопленочных образцов оксида никеля использовалась методика высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) [102, 103]. ВЧМР осуществляли на установке, созданной на базе промышленного вакуумного напылительного поста УВН-74, модернизированного планарным магнетроном с размерами катода 45×45 мм (рисунок 2.2).

Для подачи на катод магнетрона переменного напряжения использовали генераторный блок УВ-1 ГУ — высокой частоты 13,56 МГц, блок питания типа БП-94 и блок согласования. В качестве рабочего газа использовали смеси Ar (94 %) + O_2 (6 %), Ar (90 %) + O_2 (10 %), Ar (85 %) + O_2 (15 %), Ar (80 %) + O_2 (20 %), Ar (60 %) + O_2 (40 %), Ar (50 %) + O_2 (50 %). При эксплуатации магнетрона использовали следующие режимы распыления: давление рабочего газа в камере $1 \cdot 10^{-1}$ Па, удельная мощность ВЧ разряда 90 Вт.



1 — баллоны Ar и O₂; 2 — регулятор расхода; 3 — ВЧ-генератор и блок согласования; 4 — вакуумная камера; 5 — планарный магнетрон; 6 — никелевая мишень; 7 — магнитная система; 8 — подложка с нагревателем; 9 — термопара хромель–алюмель; 10 — диффузионный насос; 11 — блок питания; 12 — плазма Ar/O₂ и поток распыленных частиц.

Рисунок 2.2 – Схематичное изображение установки высокочастотного магнетронного распыления для получения тонких пленок NiO

В качестве мишени использовали пластину никеля (99,5 %). Подложку в процессе напыления нагревали до 673 К. В качестве подложек для изучения структуры использовали пластины окисленного монокристаллического кремния, для изучения электрических свойств – пластины ситалла СТ-50, для измерения ТВЭ – танталовую фольгу. Толщина полученных пленок составляла ~ 1 мкм.

Для формирования многослойной градиентной структуры на основе NiO содержание кислорода в рабочей смеси последовательно изменяли от 10 до 6 % с шагом 1 %, после чего — от 50 до 40 % с шагом 2 %. В результате формировалась структура NiO(10–9–8–7–6 % O₂)/NiO(50–48–46–44–42–40 % O₂). Температура подложки составляла 673 К. Время осаждения каждого слоя первой градиентной области составляло 24 мин, второй области — 40 мин.

С точки зрения свойств получаемых слоев, магнетронное напыление характеризуется значительно более высокой (в 5–10 раз) скоростью роста по сравнению с ИЛН и обеспечивает лучшую однородность пленок по толщине на больших площадях.

2.3 Методики исследования структурных и морфологических свойств

Для установления взаимосвязи между условиями синтеза, составом и электрическими свойствами тонких пленок ZnO и NiO, а также градиентно-легированных структур на их основе, в работе применялся комплекс взаимодополняющих методов, позволяющих охарактеризовать толщину, морфологию поверхности, микроструктуру, элементный и фазовый состав получаемых слоев.

2.3.1 Измерение толщины пленок методом оптической интерферометрии

Толщина полученных пленок измерялась на микроинтерферометре МИИ-4, оснащенном системой цифровой регистрации и обработки изображений на базе программного обеспечения МикроТСА-View (рисунок 2.3).

Принцип действия прибора основан на эффекте многолучевой интерференции монохроматического света в тонком воздушном клине, который формируется между эталонным оптическим стеклом и исследуемой поверхностью. При наличии на подложке резкой границы «пленка–подложка» в интерференционной картине наблюдается смещение полос, пропорциональное высоте ступеньки.

$$d = \left(\frac{\lambda}{2}\right) \cdot \Delta N, \quad (2.1)$$

где d — толщина пленки; λ — длина волны используемого монохроматического излучения; ΔN — смещение интерференционных полос, выраженное в долях периода интерференционной картины.

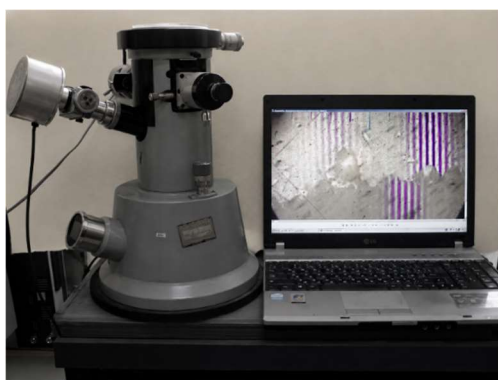


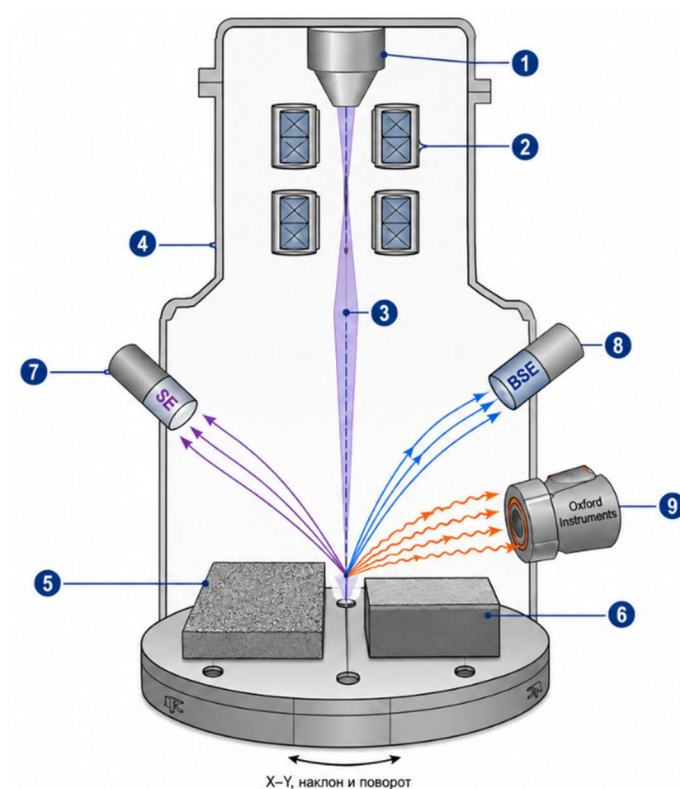
Рисунок 2.3 – Внешний вид интерферометра МИИ-4 с системой цифровой регистрации и обработки изображений

Для создания четкой ступеньки, необходимой для измерения, часть поверхности подложек в процессе напыления маскировалась каплей клея БФ8, которая после осаждения удалялась спиртом. Таким образом формировалась резкая граница, точно соответствующая толщине осажденного слоя. Контроль толщины был необходим для корректного расчета удельного электрического сопротивления, калибровки времени осаждения и обеспечения воспроизводимой заданной толщины каждого из слоев в получаемых тонкопленочных структурах.

2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский микроанализ

Исследования морфологии поверхности, микроструктуры поперечных сколов и элементного состава пленок проводились на растровом электронном

микроскопе Tescan MIRA 3 LMH, укомплектованном приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Oxford Instruments (рисунок 2.4).



- 1 — электронная пушка; 2 — электромагнитные линзы и катушки;
 3 — электронный пучок; 4 — вакуумная камера; 5 — образец поверхности пленки; 6 — образец поперечного скола структуры «подложка–пленка»;
 7 — детектор вторичных электронов (SE); 8 — детектор отраженных электронов (BSE); 9 — EDS-детектор.

Рисунок 2.4 – Схематичное изображение исследования морфологии поверхности, микроструктуры поперечных сколов и элементного состава тонких пленок методом РЭМ/ЭДС

Съемка изображений поверхности и поперечных сколов в режиме регистрации вторичных электронов (SE) при ускоряющем напряжении 15-20 кВ давала информацию о топографии образцов. Дополнительное использование

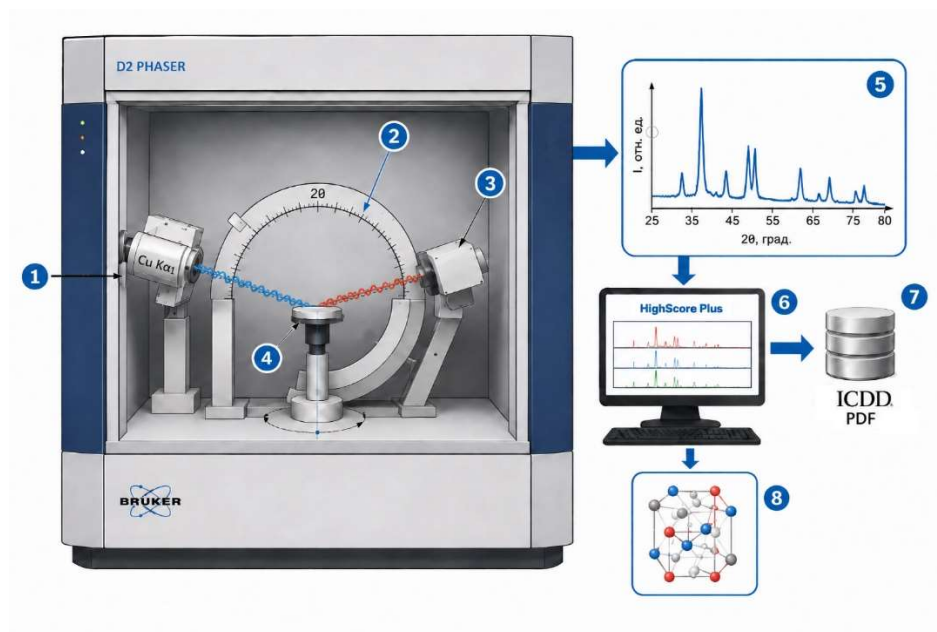
детектора отраженных электронов (BSE) позволяло выявлять области с различным контрастом, что было полезно для оценки однородности распределения легирующих элементов. Анализ поперечных сколов образцов давал возможность визуально контролировать толщину получаемой пленки и качество межслойных границ.

Элементный состав пленок определялся методом регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого электронным пучком. Количественный анализ проводился с использованием встроенных алгоритмов коррекции. Метод ЭДС позволял подтвердить присутствие основных (Zn, Ni, O) и легирующих (Fe, N, P) элементов, оценить стехиометрию и фактическую концентрацию примесей, а также проверить однородность их распределения в плоскости пленки.

2.3.3 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре Bruker D2 Phaser в геометрии Брэгга–Брентано (2θ) с использованием монохроматизированного излучения $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) (рисунок 2.5). Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов 2θ от 12° до 65° с шагом $0,03^\circ$ и временем накопления 1 с на шаг. Идентификация кристаллических фаз и обработка дифракционных данных проводились с помощью программного комплекса HighScore Plus и базы порошковых дифракционных данных ICDD PDF Release 2013 [49].

Метод РФА был основным для установления связи между условиями синтеза и структурными характеристиками пленок.



1 — источник рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha_1$; 2 — гониометрическая система;
 3 — детектор рентгеновского излучения; 4 — исследуемый тонкопленочный образец; 5 — зарегистрированная рентгеновская дифрактограмма; 6 — обработка дифракционных данных в программном комплексе HighScore Plus; 7 — база порошковых дифракционных данных ICDD PDF; 8 — идентификация кристаллических фаз и определение структурных характеристик пленки.

Рисунок 2.5 – Схематичное изображение рентгенофазового анализа тонких пленок на дифрактометре Bruker D2 Phaser

Определение параметров элементарной ячейки осуществлялось путем измерения положений дифракционных пиков с последующей экстраполяцией по методу Нельсона–Райли. Для оценки микроструктурных характеристик по уширению дифракционных пиков рассчитывался средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Шеррера [104]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.2)$$

где d — средний размер областей когерентного рассеяния; K — безразмерный коэффициент формы областей когерентного рассеяния; λ — длина волны рентгеновского излучения; β — полная ширина дифракционного рефлекса на половине его максимальной интенсивности, выраженная в радианах; θ — брэгговский угол дифракции.

2.4 Методики исследования электрических и термоэлектрических свойств

Электрические и термоэлектрические измерения являются экспериментальной основой настоящей работы, поскольку именно они позволяют зарегистрировать термовольтаический эффект и установить его взаимосвязь с фундаментальными параметрами материала — проводимостью, концентрацией и подвижностью носителей заряда. Основной методической задачей являлось измерение термовольтаического эффекта, возникающего при однородном нагреве многослойной структуры.

2.4.1 Измерение проводимости, коэффициента Зеебека и термовольтаического эффекта

Измерение электрической проводимости полученных образцов осуществлялось четырехзондовым методом, тогда как коэффициент Зеебека рассчитывался из отношения измеренной термоэдс к создаваемой разности температур между измерительными контактами образца, в диапазоне температур 300-530 К. На рисунке 2.6 представлена схема измерения электропроводности.

Измерения выполнялись при пропускании через образец электрического тока I в прямом и обратном направлениях при трех значениях тока: $1/3 I_{max}$, $2/3 I_{max}$ и I_{max} .

При этом определялись напряжения U_A и U_B . По полученным данным рассчитывается электропроводность согласно формуле:

$$\sigma = \frac{\Delta I}{\Delta U} \cdot \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_1 + S_2} \right) \cdot \pi \cdot F_1 \cdot F_2, \quad (2.3)$$

где σ – электропроводность, ΔI — разность значений тока при его пропускании в прямом и обратном направлениях, ΔU — соответствующая разность измеренных напряжений, S_1, S_2 – расстояние между токовыми зондами и термопарами, F_1, F_2 – корреляционные функции.

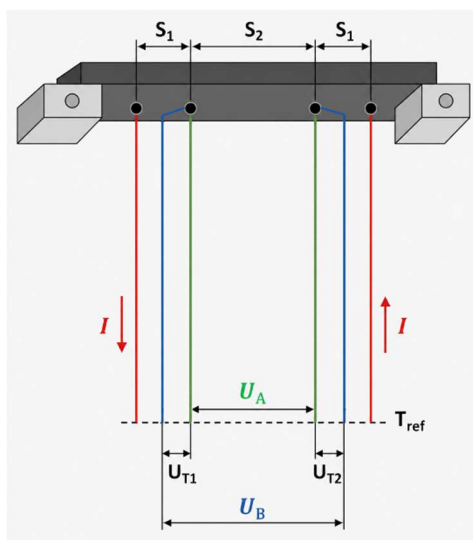


Рисунок 2.6 – Принципиальная схема измерения электропроводности на установке SBA 458

На рисунке 2.7 показана принципиальная схема измерения коэффициента Зеебека.

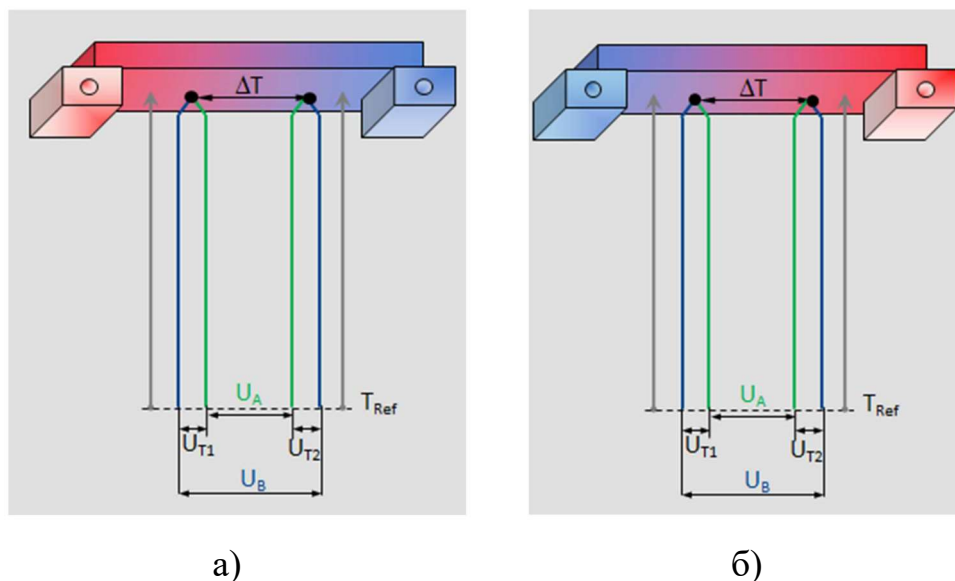


Рисунок 2.7 – Схема измерения коэффициента Зеебека на установке SBA 458

На первом этапе (рисунок 2.7а) одна сторона образца нагревается, а затем охлаждается. На втором этапе (рисунок 2.7б) противоположная сторона нагревается и также охлаждается. В процессе нагрева и охлаждения обеих сторон производится измерение напряжений U_A , U_B , U_{T1} , U_{T2} . По полученным данным рассчитывается значение коэффициента Зеебека согласно формуле:

$$S = \frac{1}{2} \left(\frac{a_A + a_B}{a_B - a_A} \cdot S_{\frac{A}{B}} + S_A + S_B \right), \quad (2.4)$$

где S – коэффициент Зеебека, a_A , a_B – угловые коэффициенты линейных зависимостей $U_A(\Delta T)$ и $U_B(\Delta T)$ соответственно, S_A и S_B – коэффициент Зеебека для материалов А и В термопар.

Основным элементом экспериментальной методики являлась процедура измерения термовольтаического эффекта (ТВЭ). В соответствии с физической природой ТВЭ генерация электродвижущей силы в градиентно-легированных структурах происходит при равномерном нагреве образца, т.е. в отсутствие внешнего градиента температуры. Для выделения этого вклада был разработан специальный протокол измерений, схематично изображенный на рисунке 2.8 [105].

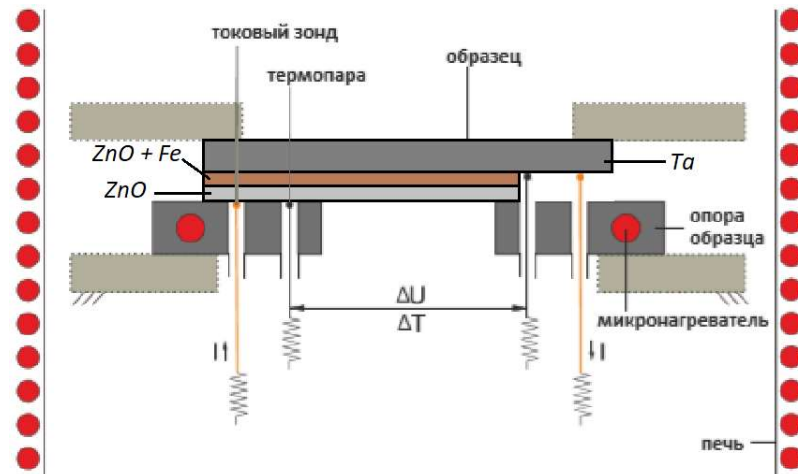


Рисунок 2.8 – Схематичное изображение измерительной ячейки ТВЭ

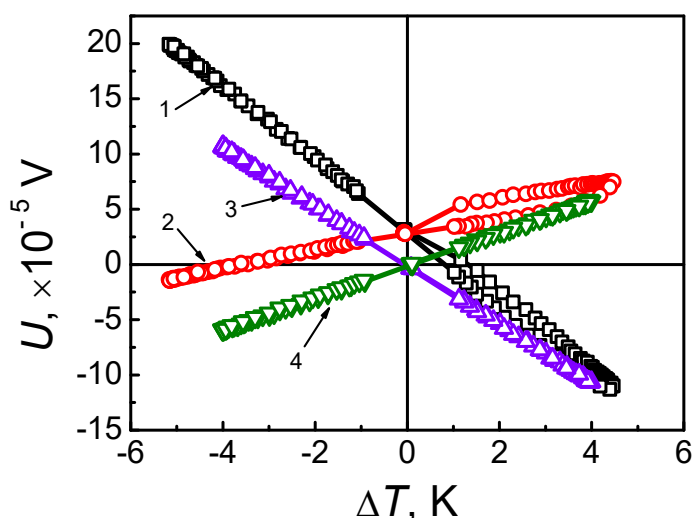
Измерения проводились в автоматическом режиме при ступенчатом нагреве образца. На каждой температурной ступени после достижения заданной температуры и изотермической выдержки выполнялась следующая последовательность операций. Сначала создавался градиент температуры за счет нагрева правой стороны образца и охлаждения левой, и строилась зависимость напряжения U_1 от разности температур ΔT , где U_1 измерялось относительно одноименных ветвей термопар из хромеля. Затем, наоборот, нагревалась левая сторона и охлаждалась правая, и строилась зависимость U_2 от ΔT , где U_2 измерялось относительно одноименных ветвей термопар из алюминия. После этого для полученных зависимостей $U_1 = f(\Delta T)$ и $U_2 = f(\Delta T)$ выполнялась линейная аппроксимация экспериментальных точек. Величина напряжения термовольтаического эффекта определялась как среднее арифметическое значений, найденных экстраполяцией этих прямых к $\Delta T = 0$, то есть именно в точке, соответствующей нулевому перепаду температур между концами образца.

Описанная процедура повторялась для всех заданных температурных ступеней программы нагрева. Корректность методики была подтверждена на контрольном однородном образце, в качестве которого выступала фольга тантала: в отсутствие градиента концентрации примеси напряжения U_1 и U_2 при $\Delta T = 0$

обращались в нуль, что подтверждало отсутствие какого-либо паразитного сигнала, не связанного с ТВЭ (рисунок 2.9 (3,4)).

Для градиентных многослойных структур ситуация принципиально иная: прямые $U_1(\Delta T)$ и $U_2(\Delta T)$ пересекали ось ординат в одной точке с ненулевым значением напряжения, что является экспериментальным проявлением термовольтаического эффекта (рисунок 2.9 (1,2)).

Образцы для измерения ТВЭ представляли собой многослойные структуры, сформированные на подложке из тонкой танталовой фольги. Контакты к образцу обеспечивались пружинными зондами установки.



1 – напряжение U_1 относительно ветвей термопар из хромеля в неоднородном образце (x_{Fe} – 1 слой = 0,47 %, 2 слой = 4,18 %);

2 – напряжение U_2 относительно ветвей термопар из алюмеля в неоднородном образце (x_{Fe} – 1 слой = 0,47 %, 2 слой = 4,18 %);

3 - напряжение U_1 относительно ветвей термопар из хромеля в однородном образце (фольга Ta); 4 - напряжение U_2 относительно ветвей термопар из алюмеля в однородном образце (фольга Ta). Температура изотермической выдержки

$$T = 373 \text{ K}$$

Рисунок 2.9 – Методика определения величины напряжения термовольтаического эффекта в тонкопленочных образцах

2.4.2 Измерение концентрации и подвижности носителей заряда

Определение концентрации и подвижности носителей заряда выполнялось методом эффекта Холла на автоматизированной измерительной системе Есоріа HMS-5500 [106, 107]. Измерения проводились по стандартной методике Ван-дер-Пау на образцах квадратной формы со стороной 10 мм, вырезанных из образцов на ситалловых подложках марки СТ-50 (рисунок 2.10). На четыре угла образца наносились контакты из серебряной пасты. Измерения проводились в постоянном магнитном поле напряженностью 0,5 Тл.

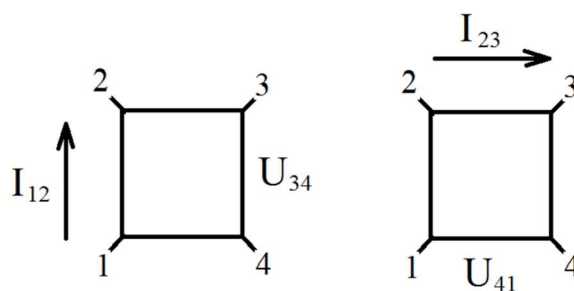


Рисунок 2.10 – Схематичное изображение измерения удельного сопротивления по методу Ван-дер-Пау

В соответствии с рисунком 2.10 ток I_{12} проходит через соседние контакты 1 и 2, а напряжение U_{34} измеряется между контактами 3 и 4. В результате данного измерения находят сопротивление:

$$R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}}, \quad (2.5)$$

где I_{12} – ток, который проходит через контакты 1 и 2, U_{34} – напряжение между контактами 3 и 4.

Далее такое же измерение проводится на других парах контактов: ток I_{23} проходит через соседние контакты 2 и 3, а напряжение U_{41} измеряется между контактами 4 и 1. В результате данного измерения находят сопротивление:

$$R_{23,41} = \frac{U_{41}}{I_{23}}, \quad (2.6)$$

где I_{23} – ток, который проходит через контакты 2 и 3, U_{41} – напряжение между контактами 4 и 1.

Для понижения погрешности при измерениях сопротивления ток пропускают в двух направлениях.

Удельное сопротивление определяется по формуле:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} f\left(\frac{R_{12,34}}{R_{23,41}}\right), \quad (2.7)$$

где d – толщина измеряемого образца; $f(R_{12,34}/R_{23,41})$ – коэффициент поправок.

Далее, зная ρ и измерив ΔR_{1234} в магнитном поле,

$$\Delta R_{1234} = \frac{\Delta U_{24}}{I_{13}}, \quad (2.8)$$

где ΔU_{24} – разница напряжения между контактами 2 и 4, I_{13} – ток, который проходит через контакты 1 и 3, можно рассчитать холловскую подвижность по формуле:

$$\mu_H = \frac{d\Delta R_{1234}}{B \cdot \rho}, \quad (2.9)$$

где d – толщина измеряемого образца; ΔR_{1234} – изменение сопротивления образца, вызванное действующим полем; B – магнитная индукция; ρ – удельное сопротивление.

Концентрация носителей рассчитывается по формуле:

$$N = \frac{r}{e \cdot \mu_H \cdot \rho}, \quad (2.10)$$

где N — концентрация носителей заряда; r — холл-фактор; e — элементарный заряд; μ_H — холловская подвижность; ρ — удельное электрическое сопротивление.

В данном измерительном комплексе все вычисления производятся автоматически программным обеспечением, поставляемым с установкой.

Для анализа температурной зависимости параметров носителей заряда в каждом из слоев многослойных градиентных структур холловские измерения проводились отдельно на однослойных пленках, синтезированных в условиях, идентичных условиям получения соответствующего слоя многослойного образца.

2.5 Выводы по главе 2

Таким образом, разработана технологическая схема получения тонких пленок ZnO, ZnO:Fe и многослойных структур на их основе методом ионно-лучевого распыления, режимы которого позволяют изменять температуру подложки, состав газовой атмосферы и содержание железа, формируя заданную структурную и концентрационную неоднородность. Для управления дефектным состоянием сформированы серии пленок ZnO в атмосферах Ar, N₂ и O₂/N₂ с последующей термообработкой в воздухе при 573, 673 и 773 К, что обеспечивает сопоставление исходных и отожженных образцов при неизменной технологии их получения.

Методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления при содержании кислорода от 6 до 50 % и температуре подложки 673 К получены двухслойные и многослойные градиентные структуры NiO с контролируемым распределением кислородно-связанных дефектов.

Комплексная аттестация образцов проведена методами оптической интерферометрии, растровой электронной микроскопии с микроанализом и рентгенофазового анализа, а электрофизические свойства исследованы четырехзондовым методом и методом Ван-дер-Пау с измерением эффекта Холла, причем измерения на однослойных пленках, синтезированных в условиях отдельных слоев, позволяют отдельно определять тип, концентрацию и подвижность носителей в каждой области.

Разработан протокол регистрации термовольтаического эффекта по зависимостям $U(\Delta T)$ при противоположных направлениях градиента с экстраполяцией к $\Delta T = 0$: нулевой сигнал на однородной танталовой фольге и ненулевое пересечение для градиентных образцов подтверждают отделение напряжения термовольтаического эффекта от эффекта Зеебека и паразитных контактных напряжений.

ГЛАВА 3 Структура полученных образцов

В данной главе приведены результаты исследования элементного и фазового анализа, а также структуры образцов оксида цинка, полученного методом ионно-лучевого напыления и оксида никеля, полученного методом высокочастотного магнетронного распыления.

3.1 Структура ZnO, полученного при различном содержании кислорода и различной температуре подложки

Результаты РФА тонких пленок ZnO, полученных при различном содержании кислорода и различной температуре подложки, приведены на рисунке 3.1. Анализ дифрактограмм показал, что для всех исследованных образцов характерна кристаллическая структура оксида цинка с гексагональной решеткой вюрцита (пространственная группа $P6_3mc$). При добавлении кислорода до 10 % включительно пленки являются преимущественно текстурированными с осью текстуры $\langle 0001 \rangle$, перпендикулярной плоскости пленки, что проявляется в виде увеличения интенсивности от рефлекса (0002) относительно справочного значения карточки PDF 01-089-1397 базы данных ICDD PDF 2012. Оценка параметров элементарной ячейки дала значения $a = 3,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$ и $c = 5,24 \pm 0,02 \text{ \AA}$, практически не зависящие от температуры подложки и давления кислорода. Сравнивая полученные значения с табличными параметрами ($a = 3,325 \text{ \AA}$ и $c = 5,205 \text{ \AA}$), можно сделать вывод, что в процессе ионно-лучевого напыления на неподвижную подложку формируются тонкие пленки кристаллического ZnO с дефектной структурой, что приводит к увеличению параметров a и c . Оценка размеров кристаллитов по формуле Шеррера дает достаточно большие значения $\sim 28 \text{ нм}$. Добавление кислорода не приводит к появлению новых фаз или значительному изменению параметров элементарной ячейки.

Увеличение интенсивности и уменьшение уширения дифракционных пиков ZnO, наблюдаемые для дифрактограмм при $T_{\text{подл}} = 673$ К (рисунок 3.1б) в сравнении с $T_{\text{подл}} = 473$ К (рисунок 3.1а), свидетельствуют об улучшении структурного совершенства пленок, осажденных при повышенной температуре, и о большем, чем при $T_{\text{подл}} = 473$ К, размере кристаллитов. Данный эффект проявляется во всем исследованном диапазоне парциальных содержаний кислорода ($n_{O_2} = 1 - 10$ %). Основной причиной наблюдаемого улучшения является термическая активация процессов на поверхности подложки: повышение температуры до 673 К усиливает поверхностную диффузию адсорбированных атомов и процессы перестройки решетки (рекристаллизацию), что способствует формированию более крупных кристаллитов ZnO. Для образцов, синтезированных при $T_{\text{подл}} = 673$ К, оценки размеров кристаллитов дали значения ~ 38 нм.

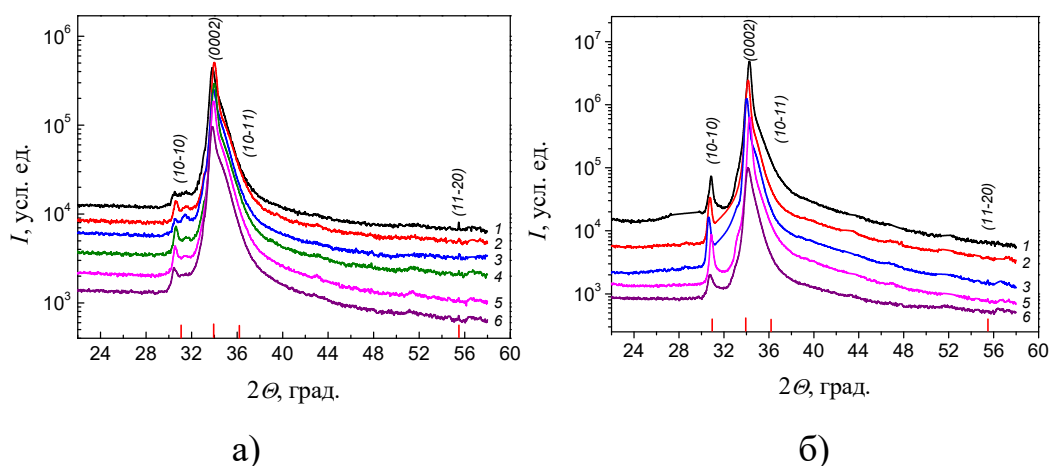


Рисунок 3.1 - Рентгеновские дифрактограммы ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$) тонких пленок ZnO, осажденных на подложки при $T_{\text{подл}} = 473$ К (а) и $T_{\text{подл}} = 673$ К (б):

(1 – $n_{O_2} = 1$ %, 2 – $n_{O_2} = 1,2$ %, 3 – $n_{O_2} = 1,4$ %, 4 – $n_{O_2} = 2,4$ %, 5 – $n_{O_2} = 5$ %, 6 – $n_{O_2} = 10$ %)

Анализ микрофотографии ПЭМ поперечного сечения тонкой пленки ZnO, полученной без добавления кислорода на подложку при $T_{\text{подл}} = 473$ К (рисунок 3.2) показал, что структура изученного образца является нанокристаллической и

характеризуется фазой гексагонального ZnO типа вюрцита, на что указывает присутствие дугообразных рефлексов на картинах электронной дифракции (вставка на рисунке 3.2).

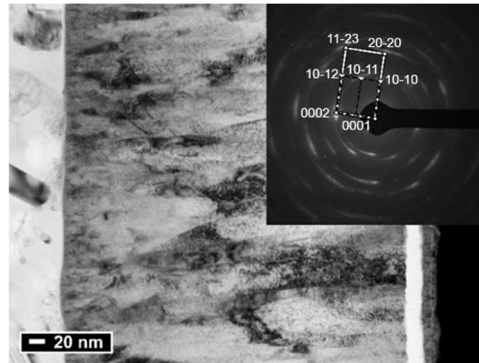


Рисунок 3.2 - ПЭМ изображение поперечного сечения и картина дифракции электронов (на вставке) тонких пленок ZnO, полученных без добавления кислорода на подложку при $T_{\text{подл}} = 473$ К

На основании анализа картин электронной дифракции также можно сделать вывод, что в исследованных тонких пленках присутствуют кристаллиты ZnO двух ориентаций, определяемых селективным ростом зерен с осью $\langle 0001 \rangle$, нормальной поверхности подложки. Взаимная ориентация зерен ZnO описывается соотношением $(10-10), [0001] \parallel (11-20), [0001]$ (плоскость $(10-10)$ и направление $[0001]$ одних кристаллитов параллельны плоскости $(11-20)$ и направлению $[0001]$ других кристаллитов).

Надо отметить некоторую разориентацию кристаллитов относительно оси $\langle 0001 \rangle$, что проявляется на электронной дифракции как дугообразное размытие рефлексов.

3.2 Структура ZnO, легированного Fe

Результаты рентгенофазового анализа тонких пленок ZnO:Fe с различной концентрацией Fe приведены на рисунке 3.3. 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 [108], пленки также являются преимущественно ориентированными в направлении [0002].

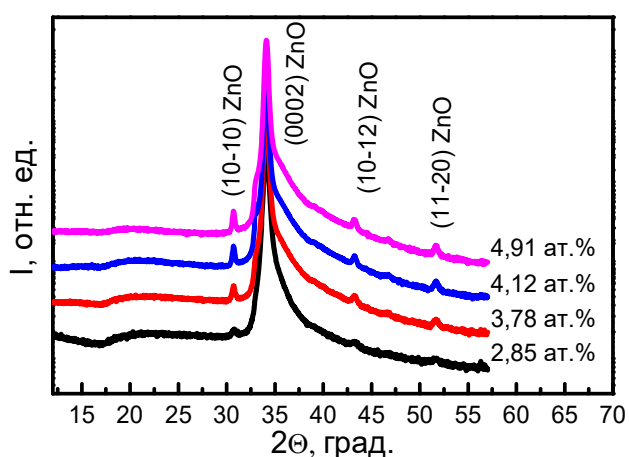


Рисунок 3.3 - Рентгенограммы тонких пленок ZnO:Fe с разным содержанием Fe

3.3 Структура ZnO, полученного при различном содержании азота и различной температуре подложки

Результаты РФА тонких пленок ZnO приведены на рисунке 3.4. Анализ дифрактограмм выявил, что для всех исследованных образцов характерна кристаллическая структура оксида цинка с гексагональной решеткой вюрцита (пространственная группа $P6_3mc$). Пленки являются преимущественно текстурированными с осью текстуры $\langle 0001 \rangle$, перпендикулярной плоскости пленки, что проявляется в виде увеличения интенсивности от рефлекса (0002) относительно справочного значения карточки PDF 01-080-0075 базы данных ICDD PDF-2 2013.

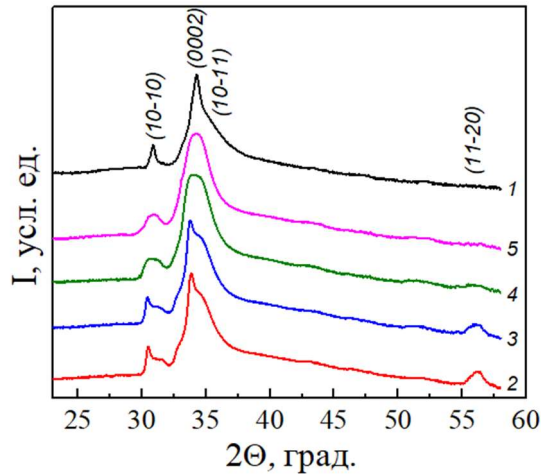


Рисунок 3.4 - Рентгеновские дифрактограммы ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$) тонких пленок ZnO, осажденных методом ионно-лучевого распыления в газовых средах различного состава: 1 – $P_{\text{O}_2} = 0$, $P_{\text{N}_2} = 0$, 2 – $P_{\text{O}_2} = 0$, $P_{\text{N}_2} = 8,2 \cdot 10^{-5}$, 3 – $P_{\text{O}_2} = 0$, $P_{\text{N}_2} = 2,2 \cdot 10^{-4}$, 4 – $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$, $P_{\text{N}_2} = 2,2 \cdot 10^{-5}$, 5 – $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$, $P_{\text{N}_2} = 8,0 \cdot 10^{-5}$

Оценка размеров кристаллитов производилась по формуле Шеррера. Оценки параметров элементарной ячейки для каждого образца приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Структурные параметры тонких пленок ZnO

№ серии / Параметр	1	2	3	4	5
$a, \text{ \AA}$	3,343	3,385	3,351	3,384	3,390
$c, \text{ \AA}$	5,230	5,317	5,300	5,293	5,304
$d, \text{ нм}$	31,9	11,2	14,3	33,4	29,3

Из проведенного анализа следует, что добавление кислорода обеспечивает лучшую в сравнении с образцами без кислорода стехиометрию и способствует оптимальному росту кристаллов ZnO, что проявляется в формировании выраженной текстуры (0001) и крупных размеров кристаллитов ($\sim 30 \text{ нм}$). Как

видно из результатов анализа параметров элементарной ячейки для образцов, полученных в атмосфере N_2 и O_2/N_2 (серии 2, 3 и 4, 5), наблюдается увеличение параметров решетки (а и с) по сравнению с чистым ZnO (серия 1), что подтверждает внедрение атомов азота в позиции кислорода. При этом азот не только влияет на параметры решетки, но и существенно подавляет рост кристаллитов, приводя к образованию наноструктурированных пленок с размером кристаллитов $\sim 11-15$ нм и высокой плотностью границ зерен. Примечательно, что увеличение парциального давления азота (серия 3) приводит к некоторому уменьшению параметров решетки относительно серии 2. Отмеченные выше особенности структуры исследованных тонких пленок ZnO указывают на то, что состав газовой среды является ключевым фактором, определяющим структурное совершенство и, как следствие, электротранспортные свойства пленок ZnO.

Результаты РФА тонких пленок ZnO после проведенных отжига приведены на рисунках 3.5, 3.6. Анализ дифрактограмм выявил, что все синтезированные пленки кристаллизуются в структуре вюрцита ZnO (P6₃mc) с выраженной аксиальной текстурой $\langle 0001 \rangle$, перпендикулярной плоскости пленки, о чем свидетельствует доминирование рефлекса (002). В исходном состоянии параметр решетки с превышает значение для объемного ZnO ($c_0 = 5,2066$ Å): остаточная деформация вдоль оси с составляет $\Delta c / c_0 \approx +0,5 \dots +0,7$ % для пленок, осажденных в чистом азоте (серии 2, 3), и возрастает до $+1,3 \dots +1,5$ % при добавлении кислорода (серии 4, 5). Расширение решетки обусловлено внедренными при осаждении неравновесными точечными дефектами (междоузельным азотом, вакансиями кислорода и цинка) и связанными с ними макронапряжениями. Область когерентного рассеяния (ОКР) азотсодержащих пленок мала ($D \approx 6-12$ нм) и заметно меньше, чем у нелегированного азотом ZnO (≈ 24 нм), что указывает на измельчение зерен при легировании азотом.

Термообработка монотонно смещает рефлекс (002) в сторону объемного положения: параметр с релаксирует к c_0 , а остаточная деформация снижается до $+0,2 \dots +0,7$ % после отжига при 773 К. Это отражает отжиг точечных дефектов и

снятие макронапряжений с приближением структуры к равновесной. Размер ОКР при отжиге ведет себя по-разному в зависимости от атмосферы синтеза: для пленок, полученных в чистом азоте (серии 2, 3), наблюдается монотонный рост зерен до $D \approx 9-11$ нм при 773 К, тогда как для пленок, осажденных в смеси $N_2 + O_2$ (серии 4, 5), зависимость немонотонна. Таким образом, отжиг, особенно при 773 К, повышает структурное совершенство азотсодержащих пленок ZnO — снимает деформацию оси с и укрупняет зерна в бескислородных образцах, тогда как присутствие кислорода изменяет характер рекристаллизации.

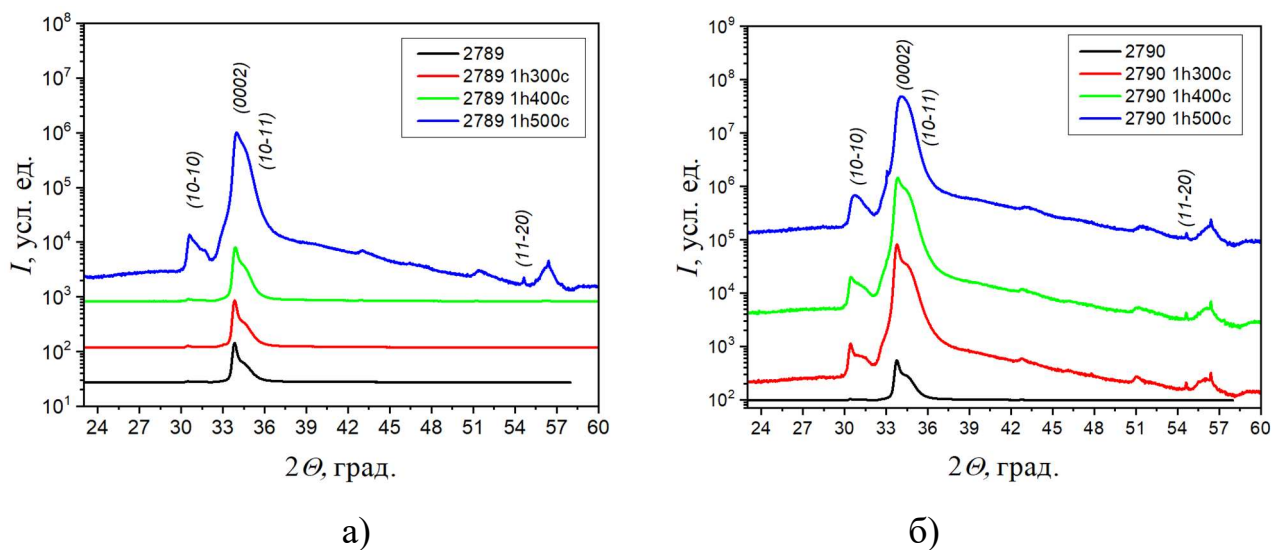


Рисунок 3.5 – РФА ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$) тонких пленок 2 (2789) – $P_{O_2} = 0$, $P_{N_2} = 8,2 \cdot 10^{-5}$ после отжигов и 3 (2790) – $P_{O_2} = 0$, $P_{N_2} = 2,2 \cdot 10^{-4}$

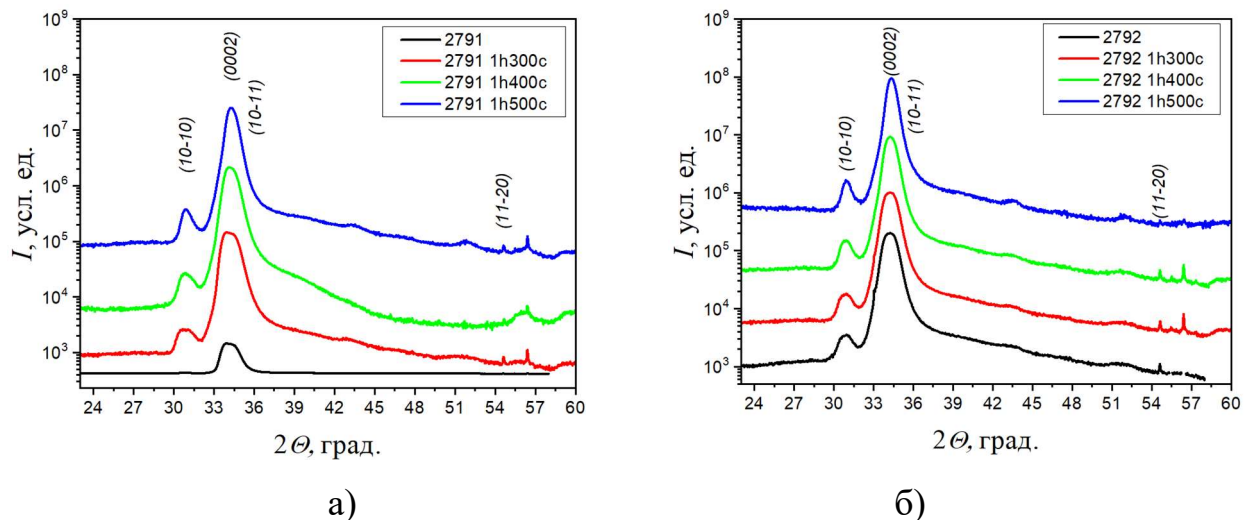


Рисунок 3.6 – РФА ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$) тонких пленок 4 (2791) – $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$, $P_{N_2} = 2,2 \cdot 10^{-5}$, 5 (2792) – $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$, $P_{N_2} = 8,0 \cdot 10^{-5}$

3.4 Структура NiO, полученного при различном содержании кислорода

На рисунке 3.7 представлены рентгеновские дифрактограммы пленки никеля, полученного в бескислородной среде (кривая 1), и тонких пленок NiO, полученных при различных парциальных давлениях кислорода (кривые 2-7). На дифрактограмме пленки, полученной в бескислородной среде, наблюдаются интенсивные максимумы на углах $2\theta \approx 44,63^\circ$ и $2\theta \approx 52,04^\circ$, которые соответствуют отражениям (111) и (200) металлического никеля с гранецентрированной кубической решеткой. Параметр решетки Ni составляет $a = 3,511 \text{ \AA}$, что несколько ниже значения для массивного Ni ($3,524 \text{ \AA}$). Снижение параметра a по нормали к поверхности пленки может быть обусловлено остаточными растягивающими напряжениями вдоль поверхности подложки, возникновение которых связано с различием коэффициентов термического расширения пленки и подложки. Размер кристаллитов составляет около 35 нм.

На дифрактограммах пленок, полученных распылением никелевой мишени в кислородо-аргоновой среде, пики от Ni отсутствуют, и наблюдаются выраженные рефлексы на углах $2\theta \approx 37,2^\circ$ и $2\theta \approx 43,3^\circ$, соответствующие отражениям от плоскостей (111) и (200) кубического оксида никеля NiO со структурой типа NaCl (пространственная группа $Fm3m$, эталонный параметр решетки $a_0 = 4,177 \text{ \AA}$ JCPDS 47-1049). Рассчитанные значения параметра решетки приведены в таблице 3.2. При минимальном содержании кислорода (6 % O₂) параметр решетки $a = 4,176 \text{ \AA}$ практически совпадает с эталонным значением, что соответствует близкой к стехиометрической структуре. При увеличении содержания O₂ до 10 % и выше наблюдается систематическое увеличение параметра решетки до 4,180 - 4,185 $\text{\AA}$, превышающего эталонное значение. Такое расширение решетки свидетельствует об отклонении от стехиометрии и формировании металлодефицитной фазы Ni_{1-x}O, обусловленной образованием катионных вакансий (V''_{Ni}) при повышенном парциальном давлении кислорода. Средний размер кристаллитов NiO для пленок,

определенный по методу Шеррера из уширения рефлекса (111), составляет 14–19 нм и незначительно возрастает с ростом содержания O_2 .

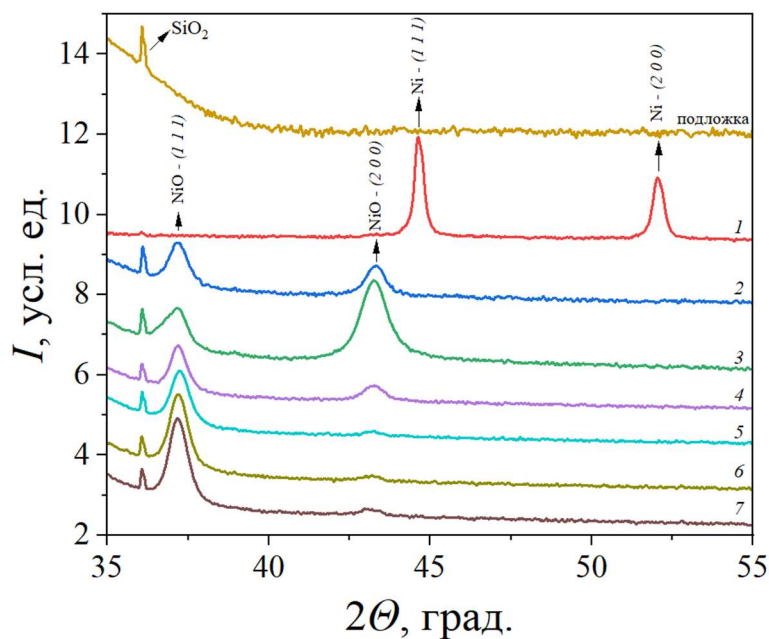


Рисунок 3.7 - Рентгеновские дифрактограммы ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$) тонких пленок NiO: 1 – $n_{O_2} = 0 \%$, 2 – $n_{O_2} = 6 \%$, 3 – $n_{O_2} = 10 \%$, 4 – $n_{O_2} = 15 \%$, 5 – $n_{O_2} = 20 \%$, 6 – $n_{O_2} = 40 \%$, 7 – $n_{O_2} = 50 \%$

Таблица 3.2 – Рассчитанные параметры решетки для пленок оксида никеля

Образец	Пик	2θ (°)	d (Å)	a (Å)	$\Delta a/a_0, \%$	D , нм
6% O_2	NiO(111)	37,177	2,4165	4,175	–0,03	14
	NiO(200)	43,303	2,0877			
10% O_2	NiO(111)	37,041	2,4250	4,179	+0,06	14
	NiO(200)	43,261	2,0897			
15% O_2	NiO(111)	37,190	2,4157	4,182	+0,11	15
	NiO(200)	43,236	2,0908			
20% O_2	NiO(111)	37,238	2,4126	4,179	+0,05	17

Образец	Пик	2θ (°)	d (Å)	a (Å)	$\Delta a/a_0, \%$	D , нм
	NiO(200)	43,168	2,0940			
40% O ₂	NiO(111)	37,184	2,4161	4,185	+0,19	19
	NiO(200)	43,066	2,0991			
50% O ₂	NiO(111)	37,197	2,4152	4,183	+0,15	19
	NiO(200)	43,111	2,0967			

Отличное от табличного соотношение интенсивностей отражений I_{111}/I_{200} на дифрактограммах пленок NiO указывает на наличие в пленках текстуры. При этом изменение текстуры носит немонотонный характер при изменении содержания в рабочей среде кислорода. При 6% O₂ текстура практически не наблюдается. При 10 % O₂ появляется выраженная текстура NiO по оси [200].

При 15 % кислорода происходит инверсия на текстуру с осью [111]. При 20-50 % O₂ наблюдается сильная текстура по оси [111]. Переход к текстуре [111] при повышенном содержании O₂ обусловлен, по-видимому, минимизацией поверхностной энергии грани (111) NiO в кислородно-обогащенной рабочей среде и, соответственно, селективным ростом кристаллитов NiO, ориентированных плоскостью (111) параллельно подложке.

3.5 Выводы по главе 3

Таким образом, все исследованные пленки ZnO кристаллизуются в структуре вюрцита с преимущественной текстурой $\langle 0001 \rangle$; добавление кислорода до 10 % не приводит к образованию вторичных фаз, а увеличение параметров решетки относительно объемного ZnO свидетельствует о дефектности пленок. Повышение температуры подложки с 473 до 673 К улучшает структурное совершенство и укрупняет кристаллиты примерно с 28 до 38 нм. Легирование железом не изменяет

фазовый состав, тогда как введение азота расширяет элементарную ячейку и уменьшает размеры кристаллитов до 11–15 нм, а совместное присутствие кислорода улучшает текстуру и укрупняет зерна до 29–33 нм. Отжиг азотсодержащих пленок смещает рефлекс (002) к положению объемного ZnO, уменьшая остаточную деформацию оси c , причем для пленок в чистом азоте преобладает укрупнение зерен, а присутствие кислорода изменяет ход рекристаллизации.

При распылении никелевой мишени без кислорода формируется металлический Ni, а при содержании O_2 от 6 до 50 % — однофазный кубический NiO: рост содержания кислорода увеличивает параметр решетки до 4,185 Å, что соответствует металлодефицитной фазе $Ni_{1-x}O$, и укрупняет кристаллиты от 14 до 19 нм. Содержание кислорода определяет и текстуру NiO — от практически бестекстурного состояния при 6 % через ориентацию [200] при 10 % к доминирующей ориентации [111] при 20–50 % O_2 , что делает состав атмосферы основным фактором управления структурой и дефектным состоянием пленок.

ГЛАВА 4 Электрофизические и термоэлектрические свойства тонкопленочных материалов на основе ZnO и NiO

В предыдущей главе были рассмотрены структурные особенности тонких пленок оксида цинка и оксида никеля, полученных методами ионно-лучевого и высокочастотного магнетронного распыления. Было показано, что изменение технологических условий синтеза — температуры подложки, состава газовой среды, содержания кислорода, азота и легирующих примесей — оказывает влияние на кристаллическую структуру, текстуру, размер кристаллитов и дефектное состояние формируемых слоев. Для пленок ZnO, в частности, установлено, что состав газовой среды является одним из основных факторов, определяющих структурное совершенство и, следовательно, электротранспортные свойства материала. Для пленок NiO изменение содержания кислорода в рабочей атмосфере приводит к переходу от металлического никеля при отсутствии кислорода к оксидным пленкам различной степени структурного совершенства.

Поскольку электрические свойства оксидных полупроводников определяются не только фазовым составом, но и концентрацией собственных дефектов, характером нестехиометрии, размером кристаллитов, плотностью межзеренных границ и наличием примесных уровней, исследование электрического транспорта является необходимым этапом для установления физической природы процессов, протекающих в полученных тонкопленочных структурах. В данной главе рассматриваются температурные зависимости удельного электрического сопротивления, электропроводности и коэффициента Зеебека для пленок ZnO, ZnO:Fe и NiO, а также анализируется влияние условий синтеза на тип проводимости и механизм переноса заряда.

Задача настоящей главы состоит в том, чтобы установить исходную электрофизическую базу для последующего анализа термовольтаического эффекта: определить характер проводимости, температурную зависимость

электрического сопротивления, знак и величину коэффициента Зеебека, а также энергию активации носителей заряда в исследуемых материалах.

В настоящей главе электрофизические свойства рассматриваются как результат совокупного влияния структурного состояния, стехиометрии и дефектной подсистемы тонких пленок. Такой анализ необходим для дальнейшего перехода к рассмотрению термовольтаического эффекта, поскольку величина и температурная зависимость термовольтаического напряжения не могут быть корректно интерпретированы без предварительного понимания типа проводимости, уровня электрического сопротивления и механизма переноса заряда в каждом из слоев исследуемой структуры. Экспериментальные данные опубликованы в работах [109-119].

4.1 Электрические и термоэлектрические свойства тонких пленок ZnO, полученных при различном содержании кислорода и различной температуре подложки

Результаты измерений зависимостей удельного электрического сопротивления от температуры синтезированных тонких пленок оксида цинка приведены на рисунке 4.1. Из рисунка 4.1а видно, что с повышением температуры до 500 К значения удельного электрического сопротивления для всех исследованных пленок уменьшаются. При комнатной температуре величина электрического сопротивления существенно зависит от парциального давления кислорода в распылительной камере: увеличение парциального давления от 0 до 10 % приводит к росту электрического сопротивления на несколько порядков (рисунок 4.1а).

Для установления доминирующего механизма проводимости экспериментальные зависимости $\rho(T)$, представленные на рисунке 4.1а, были перестроены в координатах $\ln(\rho/\rho_0)(1/T)$, $\ln(\rho/\rho_0)(1/T^{1/2})$, $\ln(\rho/\rho_0)(1/T^{1/4})$ (где ρ_0 - электрическое сопротивление при комнатной температуре), и установлено, что в

области температур 300 – 500 К удельное электрическое сопротивление имеет линейную зависимость в координатах $\ln(\rho/\rho_0)(1/T^{1/4})$ (рисунок 4.1б). Представленные на рисунке 4.1б зависимости указывают на прыжковый механизм проводимости носителей заряда с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. Отметим, что для легированного железом керамического образца оксида цинка линейная зависимость $\rho(T)$ в координатах Мотта наблюдалась в интервале температур 20 К $< T < 40$ К [120]. В случае же тонкопленочного нелегированного образца оксида цинка с нанокристаллической структурой, полученного ионно-лучевым методом в настоящей работе, когда по границам зерен формируется высокая концентрация оборванных химических связей вследствие отсутствия стехиометрии по кислороду, прыжковый механизм проводимости реализуется при температурах выше комнатной.

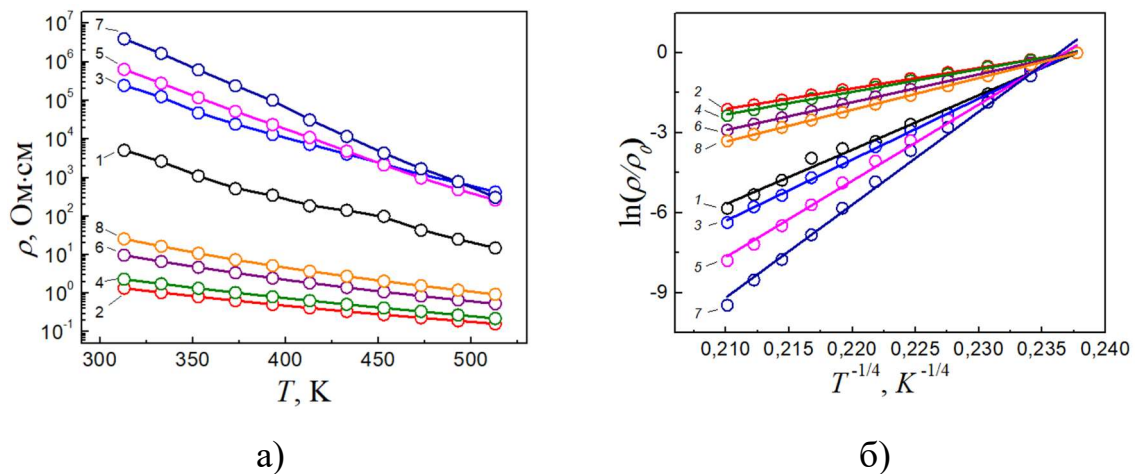


Рисунок 4.1 - Зависимости $\rho(T)$ (а) и $\ln(\rho/\rho_0)(T^{-1/4})$ (б) для тонких пленок оксида цинка, напыленных при $T_{\text{подл}} = 473$ К (1,3,5,7) и $T_{\text{подл}} = 673$ К (2,4,6,8) при различном содержании кислорода в камере:

1, 2 – $n_{O_2} = 0$ %, 3, 4 – $n_{O_2} = 1,4$ %, 5, 6 – $n_{O_2} = 5$ %, 7, 8 – $n_{O_2} = 10$ %

Для прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми справедливо уравнение [121]

$$\sigma = e^2 \cdot R^2 \cdot \nu_{ph} \cdot g(E_F) \cdot \exp \left(-\frac{B}{T} \right)^{1/4}, \quad (4.1)$$

где

$$B = \frac{21}{a^3 \cdot k_B \cdot g_{E_F}}, \quad (4.2)$$

$$K = \left(\frac{3 \cdot a}{2\pi \cdot g(E_F) \cdot k_B \cdot T} \right)^{1/4}, \quad (4.3)$$

где e – заряд электрона, K – средняя длина прыжка, ν_{ph} – фактор спектра фононов взаимодействия, T – абсолютная температура, $g(E_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми, a – радиус локализации волновой функции электрона, k_B – постоянная Больцмана.

Из рисунка 4.1б были определены значения величин B для исследованных пленок. Предполагая, что процесс переноса носителей заряда лимитируется прыжками между оборванными связями по границам кристаллитов, для оценки плотности локализованных состояний принимаем радиус локализации равным боровскому радиусу [122]:

$$a = a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{m^*e^2}, \quad (4.4)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, $\epsilon \approx 9$ – статическая диэлектрическая проницаемость ZnO [123], $\hbar$ – приведенная постоянная Планка, $m^* \approx 0,24m_0$ – эффективная масса электрона для ZnO [123-124], m_0 – масса покоя электрона, e – заряд электрона, что дает $a_B = 2$ нм.

Тогда, применяя выражения (4.1) – (4.4), можно провести оценку параметров тонкой пленки оксида цинка согласно модели прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми, плотность электронных

состояний из уравнения (4.1), а также длину прыжка K и среднюю энергию прыжка W_{VRH} по формуле:

$$W_{VRH} \cong \frac{1}{4} k_B T \left(\frac{B^4}{T} \right)^{1/4}, \quad (4.5)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, B – параметр в уравнении (4.1).

По экспериментальным данным рисунка 4.1б из уравнения (4.3) были определены плотности локализованных состояний на уровне Ферми тонкопленочного оксида цинка (таблица 4.1) и представлены на рисунке 4.2 в виде зависимостей $g(E_F)$ от парциального давления O_2 в камере при напылении (рисунок 4.2а) и от температуры подложки (рисунок 4.2б). Результаты расчета других параметров также приведены в таблице 4.1. Данные расчеты были автоматизированы с помощью разработанного программного обеспечения [125].

С ростом парциального давления O_2 в распылительной камере наблюдается монотонное уменьшение $g(E_F)$ (рисунок 4.2а) как для $T_{подл} = 473$ К, так и для $T_{подл} = 673$ К, что, вероятно, обусловлено снижением концентрации вакансий по кислороду. При этом при низких температурах подложки эффект более выражен: при $T_{подл} = 473$ К $g(E_F)$ снижается на два порядка при увеличении парциального давления O_2 в распылительной камере.

На рисунке 4.2б показана зависимость $g(E_F)$ от $T_{подл}$ при различных концентрациях O_2 в камере при напылении. Из рисунка 4.2а и б видно, что с увеличением температуры подложки плотность локализованных состояний на уровне Ферми растет. Это может быть связано с тем, что взаимодействие кислорода с цинком в процессе синтеза пленки происходит на поверхности подложки, а при увеличении ее температуры происходит десорбция атомов кислорода, что приводит к образованию кислородных вакансий и росту плотности локализованных состояний, связанных с ними.

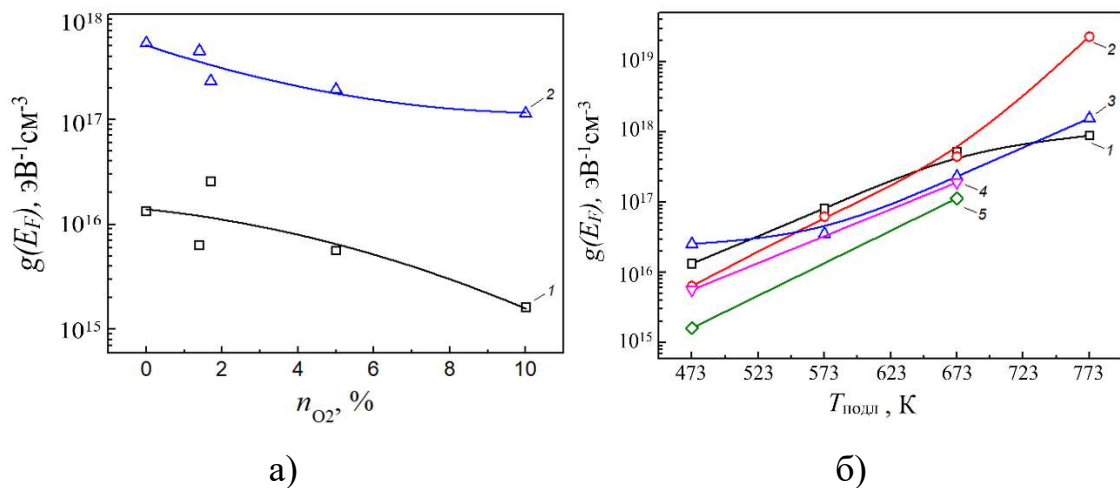


Рисунок 4.2 - Зависимости $g(E_F)$ от концентрации O_2 (n_{O_2}) в камере при напылении (а), где 1 – $T_{\text{подл}} = 473$ К, 2 – $T_{\text{подл}} = 673$ К и температуры подложки (б):

1 – $n_{O_2} = 0$ %, 2 – $n_{O_2} = 1,4$ %, 3 – $n_{O_2} = 1,7$ %, 4 – $n_{O_2} = 5$ %, 5 – $n_{O_2} = 10$ %

Таким образом, увеличение парциального давления кислорода в распылительной камере в процессе роста пленки оксида цинка и изменение температуры подложки позволяют изменять плотность локализованных состояний в тонких пленках оксида цинка в широких пределах (на несколько порядков величины) и управлять электрическими свойствами формируемых пленок.

Как отмечалось во введении, прыжковый механизм проводимости, реализуемый при недостатке кислорода в пленке, должен сказаться на снижении подвижности носителей заряда, для чего была исследована температурная зависимость подвижности электронов, определяемой как произведение электрической проводимости на коэффициент Холла. На рисунке 4.3а показаны зависимости подвижности носителей заряда от температуры для синтезированных образцов оксида цинка. Из рисунка 4.3а видно, что при комнатной температуре наблюдаемые значения имеют величины, характерные для прыжковой проводимости, и с повышением температуры подвижность возрастает для всех исследованных в работе образцов.

Такое поведение отличает исследуемые пленки от обычных полупроводников, в которых подвижность при температурах выше комнатной, наоборот, падает из-за усиления рассеяния на тепловых колебаниях решетки.

Таблица 4.1 – Параметры тонких пленок ZnO, рассчитанные согласно модели прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми

Атмосфера при напылении	$T_{\text{подл}}, \text{K}$	$n_{\text{O}_2}, \%$	$B^{1/4}, \text{K}^{1/4}$	$g(E_F), \text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$	$K, \text{нм}$ ($T = 300 \text{ K}$)	$W_{VRH}, \text{эВ}$ ($T = 300 \text{ K}$)	$\left(\frac{\partial \ln \left(\frac{g(E_F)}{g_0} \right)}{\partial E} \right)_{E=E_F}$, $\text{эВ}^{-1} (T = 300 \text{ K})$
Ar	473	-	204,1	$1,3 \cdot 10^{16}$	40,8	0,32	-0,024
	573	-	130,1	$8,1 \cdot 10^{16}$	26,0	0,21	-
	673	-	81,3	$5,3 \cdot 10^{17}$	16,2	0,13	-0,238
	773	-	71,4	$8,9 \cdot 10^{17}$	14,3	0,11	-
Ar+O ₂	473	1,4	245,5	$6,4 \cdot 10^{15}$	49,0	0,38	-0,016
	573		138,8	$6,2 \cdot 10^{16}$	27,7	0,22	-
	673		84,8	$4,5 \cdot 10^{17}$	16,9	0,13	-0,220
	773		31,7	$2,3 \cdot 10^{19}$	6,3	0,05	-
	473	1,7	173,6	$2,6 \cdot 10^{16}$	34,7	0,27	-0,032
	573		159,7	$3,6 \cdot 10^{16}$	31,9	0,24	-
	673		100,1	$2,3 \cdot 10^{17}$	20,0	0,25	-0,173
	773		61,9	$1,6 \cdot 10^{18}$	12,4	0,16	-
	473	5	253,2	$5,6 \cdot 10^{15}$	50,6	0,39	-0,023
	673		104,8	$1,9 \cdot 10^{17}$	20,9	0,16	-0,189
	473	10	346,1	$1,6 \cdot 10^{15}$	69,1	0,54	-0,029
	673		119,4	$1,1 \cdot 10^{17}$	23,9	0,19	-0,210

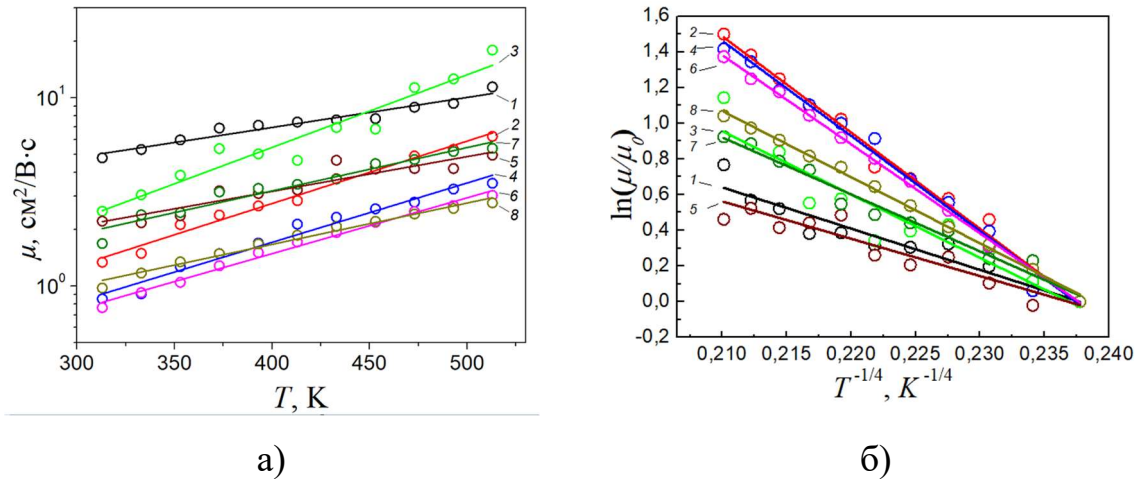


Рисунок 4.3 - Зависимости $\mu(T)$ (а) и $\ln(\mu/\mu_0)(T^{-1/4})$ (б) для тонких пленок оксида цинка, напыленных при $T_{\text{подл}} = 473$ К (1,3,5,7) и $T_{\text{подл}} = 673$ К (2,4,6,8) при различном содержании кислорода в камере:

1, 2 – $n_{O_2} = 0$ %, 3, 4 – $n_{O_2} = 1,4$ %, 5, 6 – $n_{O_2} = 5$ %, 7, 8 – $n_{O_2} = 10$ %

На рисунке 4.3б представлены зависимости подвижности в координатах Мотта $\ln(\mu/\mu_0)(1/T^{1/4})$, где μ_0 – значения подвижности носителей заряда при комнатной температуре. Наблюдаемые линейные зависимости свидетельствуют о том, что подвижность увеличивается с ростом температуры по закону, характерному для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Таким образом, анализ подвижности независимо и однозначно подтверждает вывод о доминировании прыжкового механизма проводимости в полученных пленках оксида цинка.

Экспериментальное изучение термоэдс в полупроводниковых пленках позволяет получить дополнительную информацию о механизмах электронного переноса, для чего в синтезируемых пленках ZnO были исследованы температурные зависимости термоэдс, результаты измерений которых представлены на рисунке 4.4а. При комнатной температуре для пленок, синтезированных в атмосфере аргона, величина термоэдс относительно невелика ($S \sim 60$ мкВ/К) и слабо растет с увеличением температуры (кривые 1,2 на рисунке

4.4а). Увеличение парциального давления кислорода в распылительной камере до 10 % приводит к росту термоэдс до $S \sim 220$ мкВ/К при комнатной температуре (кривая 7 на рисунке 4.4а). Отметим, что для всех синтезированных образцов знак термоэдс отрицательный, что указывает на электронный тип носителей заряда.

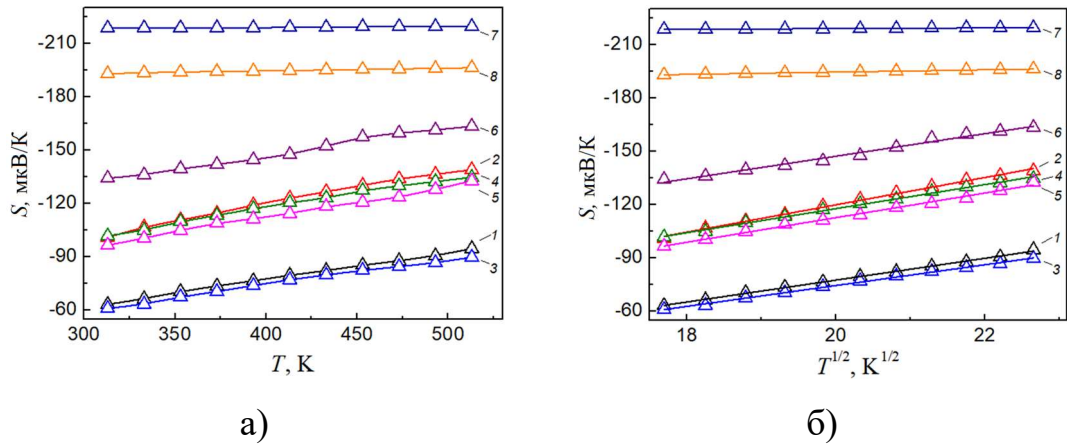


Рисунок 4.4 - Зависимости $S(T)$ (а) и $S(T^{1/2})$ (б) для пленок оксида цинка, напыленных при $T_{подл} = 473$ К (1,3,5,7) и $T_{подл} = 673$ К (2,4,6,8) при различном содержании кислорода в камере:

1, 2 – $n_{O_2} = 0$ %, 3, 4 – $n_{O_2} = 1,4$ %, 5, 6 – $n_{O_2} = 5$ %, 7, 8 – $n_{O_2} = 10$ %

Если в исследованном интервале температур имеет место прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми, то для термоэдс должно быть справедливо выражение [126]:

$$S = \frac{k_B}{2e} \sqrt{BT} \left(\frac{\partial \ln \left(\frac{g(E_F)}{g_o} \right)}{\partial E} \right)_{E=E_F}, \quad (4.6)$$

где k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, T – абсолютная температура, B

– параметр в уравнении (4.1), $\left(\frac{\partial \ln \left(\frac{g(E_F)}{g_o} \right)}{\partial E} \right)_{E=E_F}$ – производная логарифма плотности

локализованных состояний на уровне Ферми по энергии.

Если перестроить экспериментальные зависимости термоэдс в координатах $S(T^{1/2})$, то можно видеть, что измеренные образцы демонстрируют линейную зависимость (рисунок 4.4б). Данные зависимости являются подтверждением того, что в исследуемом интервале температур преобладает прыжковая проводимость по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Учитывая полученные ранее значения B и S , можно оценить значения производной логарифма плотности локализованных состояний на уровне Ферми по энергии для различных температур. Результаты таких оценок для исследованных образцов представлены в таблице 4.1.

В заключение отметим, что, изменяя такие условия синтеза тонких пленок ZnO, как температура подложки и парциальное давление кислорода, можно управлять концентрацией кислородных вакансий и плотностью локализованных состояний на уровне Ферми, получая пленки с заданными электрическими свойствами.

4.2 Электрические свойства тонких пленок ZnO, легированных Fe

Для полученных образцов оксида цинка, легированного железом, 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 К (рисунок 4.5), которая равнялась $\Delta n_1 \approx 4,5 \times 10^{19}$, $\Delta n_2 \approx 7,1 \times 10^{19}$ и $\Delta n_3 \approx 1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) соответственно. Анализ полученных зависимостей показал, что наблюдается корреляция между концентрацией носителей и концентрацией легирующей примеси: увеличение концентрации железа в пленках оксида цинка приводит к увеличению концентрации носителей заряда. Отрицательный знак коэффициента Холла согласуется с результатами измерения термоэдс и подтверждает, что носителями заряда в тонких пленках оксида цинка, легированных железом, являются электроны.

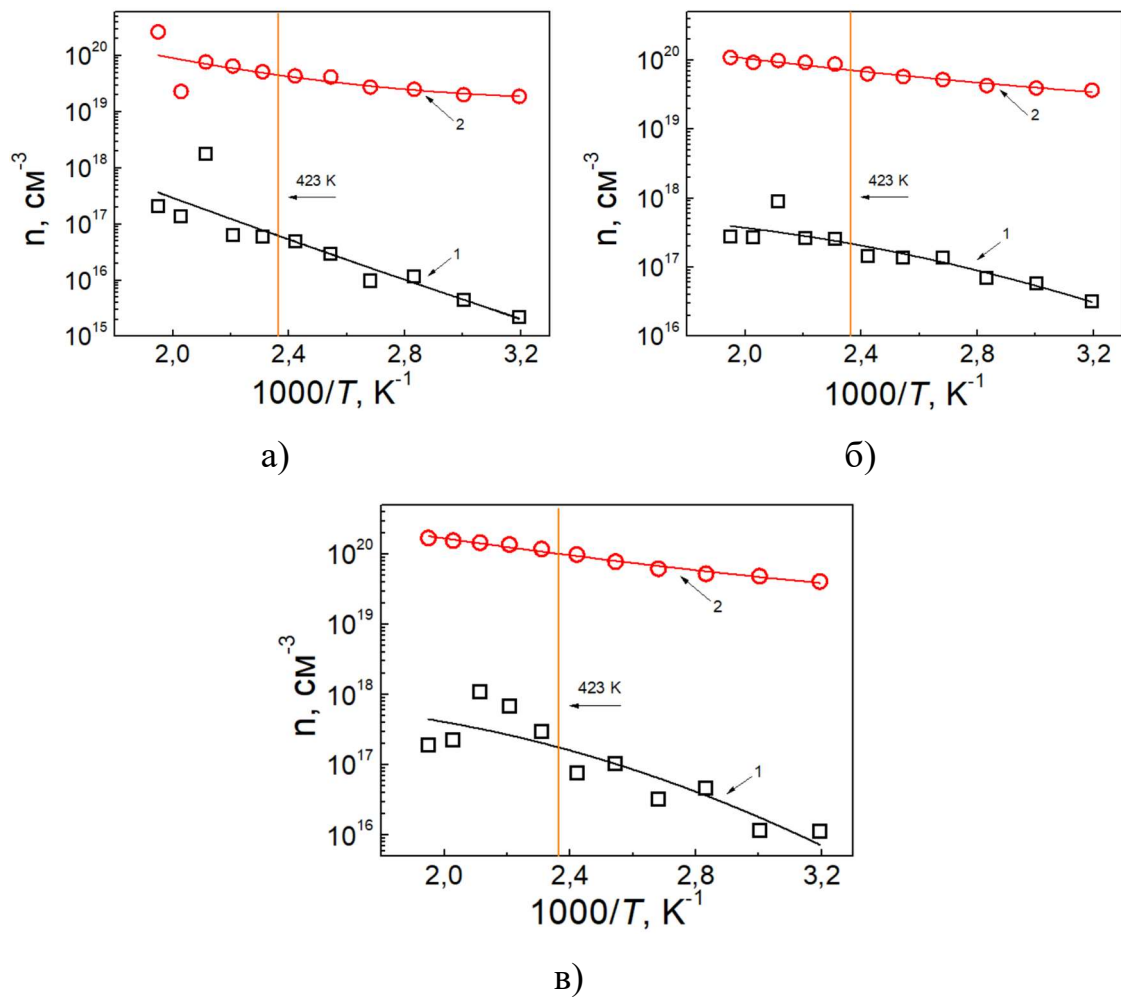


Рисунок 4.5 - Температурные зависимости концентрации носителей заряда в диапазоне температур 300 – 550 К отдельно для нижнего и верхнего слоев легированного ZnO для экспериментальных образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) соответственно. Штриховая линия соответствует температуре 423 К
а: 1 – первый слой $x_{Fe} = 0,34 \%$, 2 - второй слой $x_{Fe} = 4,00 \%$; б: 1 – первый слой $x_{Fe} = 0,47 \%$, 2 - второй слой $x_{Fe} = 4,18 \%$; в: 1 – первый слой $x_{Fe} = 0,55 \%$, 2 - второй слой $x_{Fe} = 2,18 \%$

4.3 Электрические и термоэлектрические свойства тонких пленок ZnO, полученных при различном содержании азота и различной температуре подложки

Результаты измерений зависимостей удельного электрического

сопротивления от температуры синтезированных тонких пленок оксида цинка, легированных азотом, приведены на рисунке 4.6. Из рисунка 4.6а видно, что с повышением температуры до 500 К значения удельного электрического сопротивления для всех исследованных пленок уменьшаются.

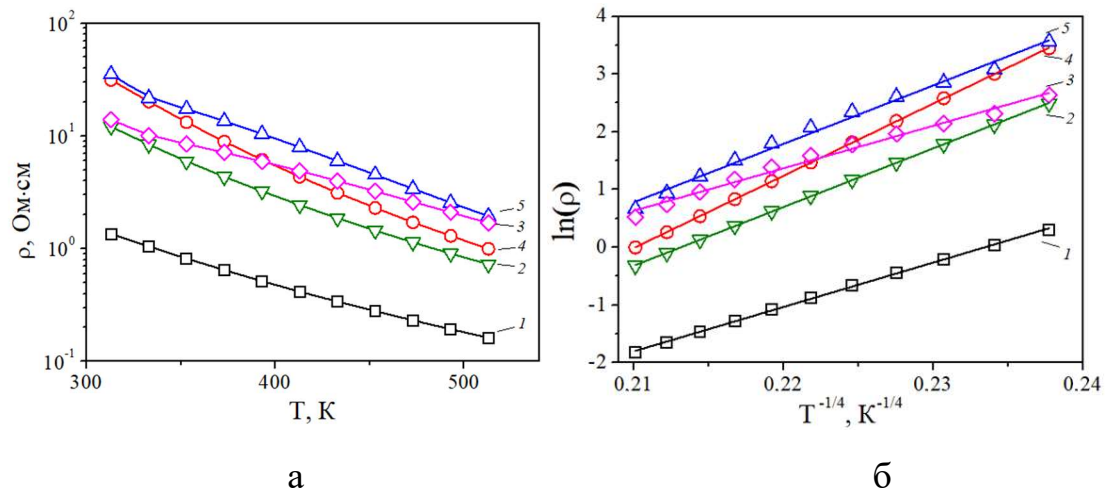


Рисунок 4.6 - Зависимости $\rho(T)$ (а) и $\ln(\rho)(T^{-1/4})$ (б) для тонких пленок оксида цинка, полученных методом ионно-лучевого распыления в газовых средах различного состава: 1 – $P_{O_2} = 0$, $P_{N_2} = 0$, 2 – $P_{O_2} = 0$, $P_{N_2} = 8,2 \cdot 10^{-5}$, 3 – $P_{O_2} = 0$, $P_{N_2} = 2,2 \cdot 10^{-4}$, 4 – $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$, $P_{N_2} = 2,2 \cdot 10^{-5}$, 5 – $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$, $P_{N_2} = 8,0 \cdot 10^{-5}$

Для установления доминирующего механизма проводимости экспериментальные зависимости $\rho(T)$, представленные на рисунке 4.6а, были перестроены в координатах $\ln(\rho)(1/T)$, $\ln(\rho)(1/T^{1/2})$, $\ln(\rho)(1/T^{1/4})$, и установлено, что в области температур 300 – 500 К удельное электрическое сопротивление демонстрирует линейность в координатах $\ln(\rho)(1/T^{1/4})$ (рисунок 4.6б). Представленные на рисунке 4.6б зависимости указывают на прыжковый механизм проводимости носителей заряда с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми.

Для прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми справедливо уравнение (4.1).

Из рисунка 4.6б были определены значения величин B для исследованных пленок. Предполагая, что процесс переноса носителей заряда лимитируется прыжками между оборванными связями по границам кристаллитов, для оценки плотности локализованных состояний принимаем радиус локализации равным боровскому радиусу.

Тогда, применяя выражения (4.1) – (4.4), можно провести оценку параметров тонкой пленки оксида цинка согласно модели прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. По экспериментальным данным рисунка 4.6б из уравнения (4.2) были определены плотности локализованных состояний на уровне Ферми, расстояние прыжка (R_{hop}), энергия прыжка (W_{hop}). Параметры синтезированных тонких пленок, рассчитанные согласно модели прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми, представлены в таблице 4.2.

Анализ представленных в таблице 4.2 экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы о влиянии состава газовой среды на параметры прыжкового транспорта в пленках ZnO:N. Наблюдается корреляция между условиями осаждения и рассчитанными параметрами. Пленки, полученные в чистой азотной атмосфере (образцы 2 и 3), характеризуются максимальными значениями плотности состояний вблизи уровня Ферми $g(E_F)$ по сравнению с пленками, осажденными в смеси O_2/N_2 (образцы 4 и 5) и особенно с чистым ZnO (образец 1). Увеличение $g(E_F)$ с ростом парциального давления азота (образцы 2 и 3) свидетельствует о том, что восстановительные условия и повышенное содержание азота способствуют созданию дополнительных локализованных состояний в запрещенной зоне.

Таблица 4.2 - Параметры тонких пленок, рассчитанные согласно модели прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми

№ образца	Атмосфера при напылении	P_{O_2} , Па	P_{N_2} , Па	$g(E_F)$, эВ ⁻¹ см ⁻³	R_{hop} , нм	W_{hop} , эВ	$\left(\frac{\partial \ln g(E)}{\partial E}\right)_{E=E_F}$, эВ ⁻¹ (T=300 К)
1	Ar	-	-	$6,64 \cdot 10^{17}$	15,36	0,12	-1,56
2	Ar + N ₂	-	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$2,45 \cdot 10^{17}$	19,71	0,15	-5,17
3		-	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$9,88 \cdot 10^{17}$	13,91	0,11	-6,24
4	Ar + O ₂ +N ₂	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$9,47 \cdot 10^{16}$	24,99	0,19	-3,35
5		$5 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,22 \cdot 10^{17}$	20,21	0,16	-4,73

Рассчитанная средняя длина прыжка R_{hop} демонстрирует обратную зависимость от $g(E_F)$: наибольшая плотность состояний (образец 3) соответствует наименьшему расстоянию между центрами прыжков (~13,9 нм), что полностью соответствует модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Энергия активации прыжка W_{hop} также уменьшается с ростом $g(E_F)$, что указывает на облегчение прыжкового транспорта в наиболее дефектных пленках, полученных в условиях максимального содержания азота.

Также были исследованы температурные зависимости коэффициента Зеебека (термоэдс), которые представлены на рисунке 4.7. Увеличение температуры сопровождается ростом термоэдс для всех исследованных образцов, а отрицательный знак свидетельствует об электронном типе проводимости как для чистой пленки оксида цинка, так и для пленок, полученных с добавлением азота и смеси азота с кислородом.

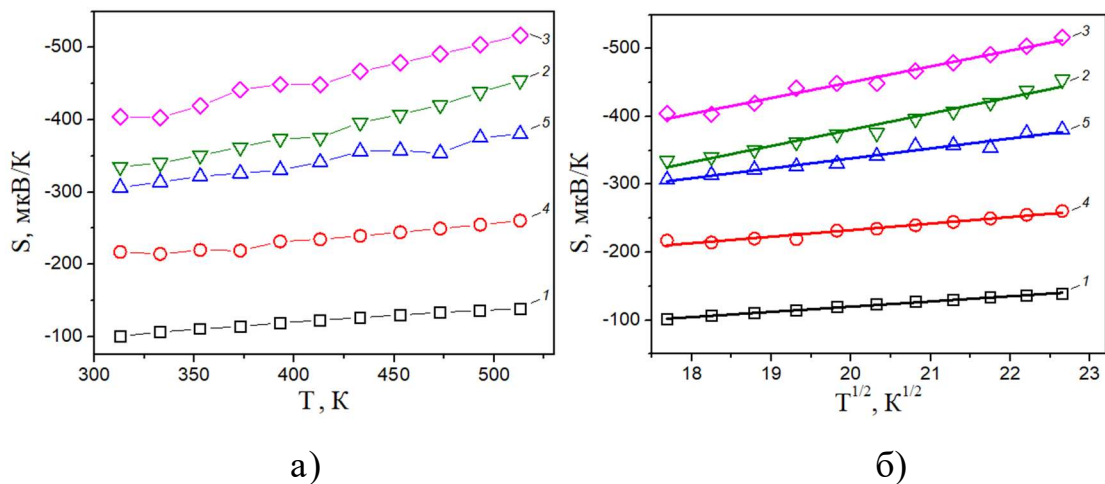


Рисунок 4.7 - Зависимости $S(T)$ (а) и $S(T^{1/2})$ (б) для тонких пленок оксида цинка, полученных методом ионно-лучевого распыления в газовых средах различного состава: 1 – $P_{O_2} = 0$, $P_{N_2} = 0$, 2 – $P_{O_2} = 0$, $P_{N_2} = 8,2 \cdot 10^{-5}$, 3 – $P_{O_2} = 0$, $P_{N_2} = 2,2 \cdot 10^{-4}$, 4 – $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$, $P_{N_2} = 2,2 \cdot 10^{-5}$, 5 – $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$, $P_{N_2} = 8,0 \cdot 10^{-5}$

Если в изучаемом температурном диапазоне наблюдается прыжковая проводимость, то термоэдс должна описываться уравнением (4.6). Монотонный рост термоэдс с увеличением температуры в диапазоне 300-500 К, наблюдаемый в эксперименте (рисунок 4.7а), характерен для полупроводниковых систем с прыжковым механизмом проводимости. При этом зависимости термоэдс демонстрируют линейность в координатах $S(T^{1/2})$ (рисунок 4.7б), что служит подтверждением прыжкового механизма переноса по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми (см. формулу 4.6). На основе полученных экспериментальных данных была рассчитана производная логарифма плотности локализованных состояний по энергии. Результаты приведены в таблице 4.2.

Наибольшие значения термоэдс наблюдаются для пленок, полученных при добавлении максимального использованного в работе парциального давления азота без кислорода (образец 3), что свидетельствует о существенном влиянии добавления азота при напылении на распределение локализованных состояний вблизи уровня Ферми. Для образцов, осажденных в смеси кислорода и азота

(образцы 4 и 5), значения термоэдс меньше, чем для пленок ZnO, полученных при добавлении азота без добавления кислорода (образцы 2 и 3). Это указывает на конкурирующую роль азота и кислорода: внедрение азота способствует увеличению плотности локализованных состояний (образцы 2 и 3) и ее производной по энергии, что приводит к увеличению термоэдс, а наличие дополнительного кислорода понижает плотность локализованных состояний и ее производную по энергии. Полученные закономерности изменения плотности локализованных состояний и ее производной в зависимости от состава газовой среды при напылении хорошо согласуются с данными о размере кристаллитов, что позволяет выдвинуть предположение, что локализованные состояния сосредоточены в основном по границам зерен.

Таким образом, систематический анализ параметров прыжковой проводимости подтверждает, что варьирование состава газовой среды (O_2/N_2) позволяет эффективно управлять дефектной структурой и электронными свойствами пленок ZnO. Напыление в чистой азотной атмосфере, особенно при повышенном давлении, приводит к увеличению плотности локализованных состояний и изменению их энергетического распределения, что непосредственно влияет на механизм и параметры прыжкового транспорта.

Анализ экспериментальных зависимостей показал, что для пленок ZnO в исходном состоянии температурная зависимость сопротивления линеаризуется в координатах $\ln(\rho) \propto T^{-1/4}$, что указывает на прыжковый механизм проводимости в исследованном интервале температур. После отжига при 573–773 К зависимости удельного сопротивления становятся линейными в координатах $\ln(\rho) \propto T^{-1}$, что свидетельствует о переходе к термоактивированному механизму переноса.

Таким образом, отжиг изменяет электронные свойства пленок ZnO, полученных в атмосфере азота. Термообработка при 573–773 К вызывает переход от прыжкового механизма проводимости к термоактивированному переносу. Полученные результаты показывают, что с помощью отжига возможно управлять электрическими свойствами тонких пленок ZnO.

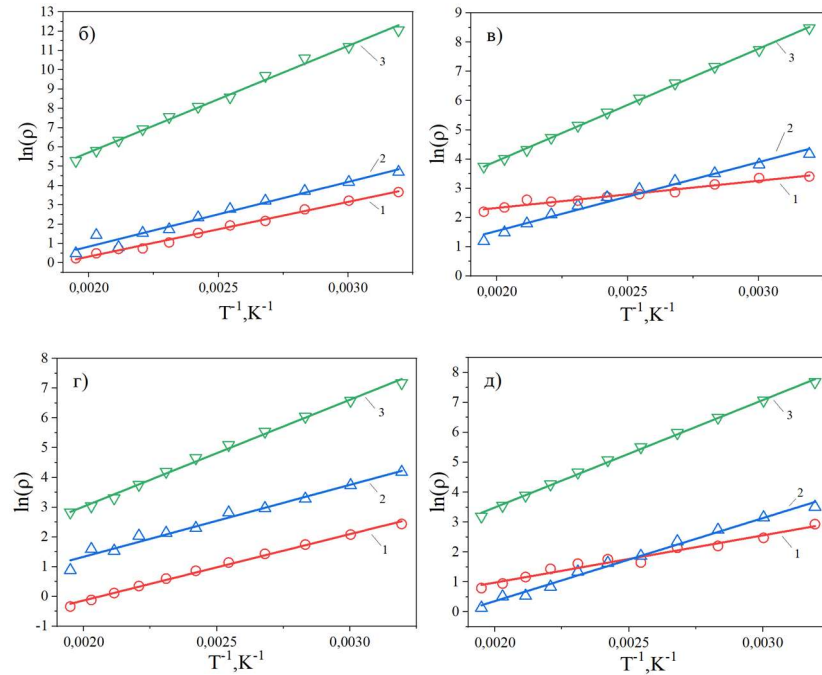


Рисунок 4.8 - Зависимости $\ln(\rho) \propto T^{-1}$ (б-д) после отжига (где образцы б-д соответствуют б – $P_{O_2} = 0$, $P_{N_2} = 8,2 \cdot 10^{-5}$, в – $P_{O_2} = 0$, $P_{N_2} = 2,2 \cdot 10^{-4}$, г – $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$, $P_{N_2} = 2,2 \cdot 10^{-5}$, д – $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$, $P_{N_2} = 8,0 \cdot 10^{-5}$; цифрами обозначены отжижки 1 – 573 К, 2 – 673 К, 3 – 773 К).

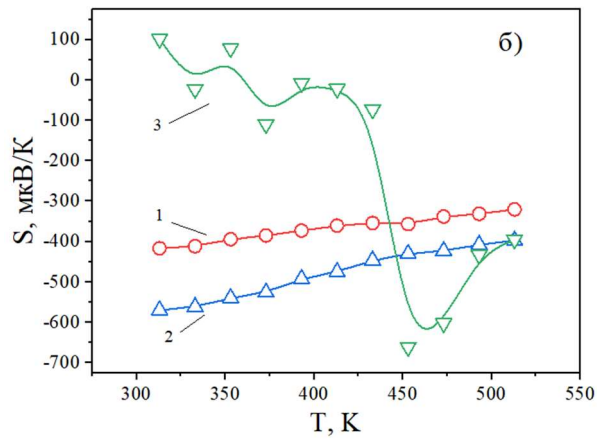


Рисунок 4.9 - Зависимости $S \propto T$ (б) после отжига (для образца б – $P_{O_2} = 0$, $P_{N_2} = 8,2 \cdot 10^{-5}$, цифрами обозначены отжижки 1 – 573 К, 2 – 673 К, 3 – 773 К)

Установлено, что в исходном состоянии для пленок ZnO:N характерен отрицательный знак термоэдс, что соответствует электронному типу проводимости, а также прыжковый механизм проводимости, так как зависимости

термоэдс линейны в координатах $S \propto T^{1/2}$. После термообработки при температурах ниже 673 К наблюдается переход к термоактивационному механизму переноса, при котором зависимости термоэдс становятся линейными в координатах $S \propto T^{-1}$. Наиболее интересный результат получен для образца б – $P_{O_2} = 0$, $P_{N_2} = 8,2 \cdot 10^{-5}$ (рисунок 4.9). Исследование температурных зависимостей термоэдс показало, что после отжига при 773 К с ростом температуры до 360 К наблюдается монотонное уменьшение величины термоэдс. При дальнейшем нагреве происходит инверсия знака термоэдс с положительного на отрицательный.

Таким образом, показано, что отжиг при 773 К способствует формированию дырочного типа проводимости в тонких пленках ZnO:N. Возникновение положительной термоэдс и последующая инверсия ее знака свидетельствуют о перераспределении дефектов и конкуренции дырочного и электронного каналов переноса.

4.4 Электрические и термоэлектрические свойства оксида никеля

Результаты измерений зависимостей удельного электрического сопротивления от температуры синтезированных тонких пленок оксида никеля приведены на рисунке 4.10. Из рисунка 4.10а видно, что с повышением температуры до 580 К значения удельного электрического сопротивления для всех исследованных пленок уменьшаются. При комнатной температуре величина электрического сопротивления существенно зависит от парциального давления кислорода в распылительной камере: увеличение парциального давления от 6 до 50 % приводит к росту электрического сопротивления примерно на два порядка (рисунок 4.10а).

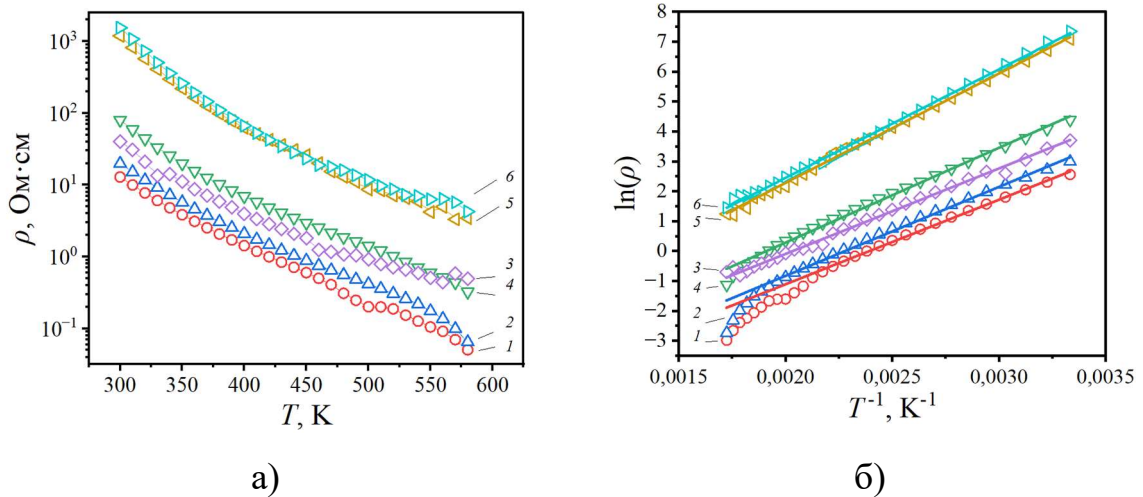


Рисунок 4.10 - Зависимости $\rho(T)$ (а) и $\ln(\rho)(T^{-1})$ (б) для тонких пленок оксида никеля, полученных при различном содержании кислорода в камере:

1 – $n_{O_2} = 6\%$, 2 – $n_{O_2} = 10\%$, 3 – $n_{O_2} = 15\%$, 4 – $n_{O_2} = 20\%$,

5 – $n_{O_2} = 40\%$, 6 – $n_{O_2} = 50\%$

Для установления доминирующего механизма проводимости экспериментальные зависимости $\rho(T)$, представленные на рисунке 4.10а, были перестроены в координатах $\ln(\rho)(T^{-1})$. Представленные на рисунке 4.10б зависимости указывают на термоактивационный механизм проводимости носителей заряда.

Для термоактивационного механизма проводимости справедливо уравнение [126]:

$$\rho(T) = \rho_0 \cdot \exp \left(\frac{E_a}{k_B T} \right), \quad (4.7)$$

где E_a – энергия активации проводимости, T – абсолютная температура, k_B – постоянная Больцмана. Результаты расчета энергии активации полученных тонких пленок NiO представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты расчета энергий активации тонких пленок NiO

№ образца	n_{O_2} , %	E_a^p , эВ	E_a^n , эВ	E_a^μ , эВ
1	6	0.24±0.01 (до 470 К) 0.48±0.01 (выше 470 К)	0.23±0.01	0.10±0.01 (до 470 К) 0.48±0.01 (выше 470 К)
2	10	0.25±0.01 (до 470 К) 0.56±0.01 (выше 470 К)	0.56±0.01 (до 330 К) 0.34±0.01 (выше 330 К)	0.10±0.01 (до 470 К) 0.48±0.01 (выше 470 К)
3	15	0.24±0.01	-	-
4	20	0.26±0.01 (до 360 К) 0.47±0.01 (выше 360 К)	0.16±0.01	0.10±0.01 (до 360 К) 0.45±0.01 (выше 360 К)
5	40	0.31±0.01	0.23±0.01	0.10±0.01
6	50	0.31±0.01	0.22±0.01	0.10±0.01

Термоактивированная проводимость для оксида никеля, полученного при осаждении методом реактивного распыления никелевой мишени на подложку при 473 К и 50 % O₂ наблюдалась в работе [63] с энергиями активации 0,26 и 0,35 эВ для р- и n-типа соответственно, однако знак коэффициента Холла, указывающий на тип проводимости в работе не приводится. В то же время в оксиде никеля, полученном из порошка, смешанного со связующим (раствор терпинеола в этаноле), нанесенном в виде пасты на покровное стекло и отожженном при 823 К в течение 5 часов, значение энергии активации составляло 0,5 эВ [71]. При этом уже длительное время остается дискуссионным вопрос о том, обусловлена ли проводимость в NiO термическим возбуждением дырок с мелких акцепторных

уровней или термическим возбуждением подвижности, то есть прыжковым механизмом поляронов [44, 56].

Дырочный механизм проводимости подтверждается положительным знаком термоэдс в исследованных пленках (рисунок 4.11). Увеличение концентрации кислорода в распылительной камере с 6 до 50 % приводит к росту термоэдс при комнатной температуре примерно с 130 мкВ/К (кривая 1) до 420 мкВ/К (кривая 6). Увеличение температуры сопровождается ростом термоэдс, однако выше 480 К на температурной зависимости термоэдс для оксида никеля, полученного при 20-50 % кислорода, наблюдается тенденция к снижению (кривые 4-6).

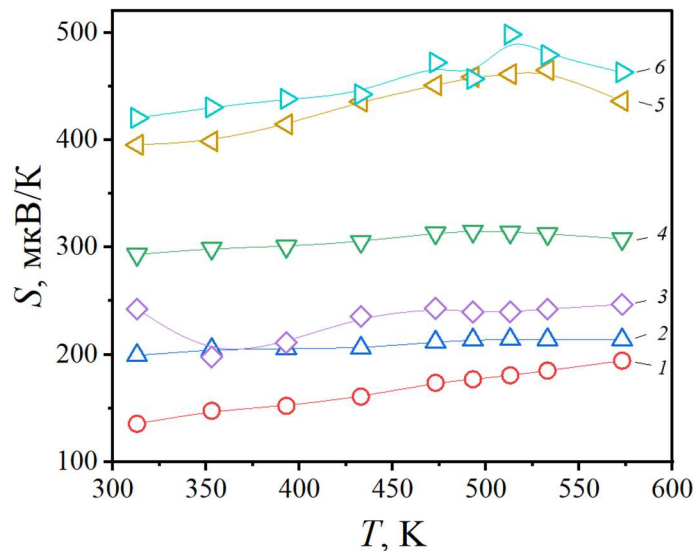


Рисунок 4.11 - Зависимости $S(T)$ для тонких пленок оксида никеля, полученных при различном содержании кислорода в камере:

1 – $n_{O_2} = 6\%$, 2 – $n_{O_2} = 10\%$, 3 – $n_{O_2} = 15\%$, 4 – $n_{O_2} = 20\%$,

5 – $n_{O_2} = 40\%$, 6 – $n_{O_2} = 50\%$

Для того чтобы установить причины увеличения электрического сопротивления с увеличением содержания кислорода в камере, были измерены температурные зависимости концентрации носителей заряда в координатах $p(T)(a)$ и $\ln(p)(T^{-1})$ (б) для пленок оксида никеля, при различном значении содержания

кислорода в камере, полученные из измерений коэффициента Холла (рисунок 4.12).

Анализ полученных зависимостей показал, что для всех образцов знак коэффициента Холла, как и знак термоэдс, положителен, что подтверждает дырочный механизм проводимости. Однако характер температурных зависимостей коэффициента Холла отличается. При увеличении концентрации кислорода в камере с 6 % (кривая 1) до 15 % (кривая 3) наблюдается выход концентрации носителей заряда на насыщение и для кривой 3 концентрация не меняется, что характерно для вырожденных полупроводников. При дальнейшем росте содержания кислорода до 50 % (кривая 6) вновь наблюдается линейный участок роста уже с другой энергией активации. Результаты расчета приведены в таблице 4.3.

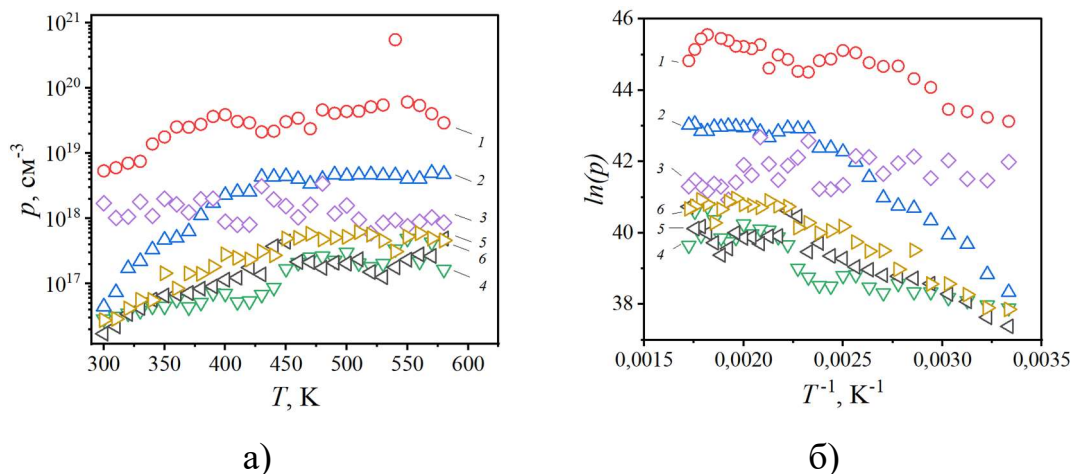


Рисунок 4.12 - Зависимости $p(T)$ (а) и $\ln p(T^{-1})$ (б) для тонких пленок оксида никеля, полученных при различном содержании кислорода в камере:

1 – $n_{O_2} = 6\%$, 2 – $n_{O_2} = 10\%$, 3 – $n_{O_2} = 15\%$, 4 – $n_{O_2} = 20\%$,

5 – $n_{O_2} = 40\%$, 6 – $n_{O_2} = 50\%$

Такое изменение концентрации носителей заряда может быть связано с разной природой их возникновения. Поскольку знак термоэдс и эффекта Холла в исследуемых пленках положительный, основными носителями являются дырки, а

энергия образования вакансий никеля существенно ниже энергии образования других дефектов, то считается, что именно вакансии никеля ответственны за р-тип проводимости [44, 54]. Известно, что в пленках оксида никеля, имеющих никелевые вакансии, никель может находиться в состояниях Ni^{2+} и Ni^{3+} [55, 56]. В никель-дефицитных пленках дырки существуют в двух квантово-механически перемешанных состояниях, локализованных вблизи $V''\text{Ni}$: первое - в О 2р (дырки I вида), второе - в Ni^{3+} (дырки II вида).

При содержании 6 и 10 % кислорода концентрация носителей увеличивается с ростом температуры (рисунок 4.12, кривые 1, 2). При содержании 15 % кислорода концентрация носителей не меняется с температурой (кривая 3), а при дальнейшем увеличении содержания кислорода наблюдается увеличение концентрации дырок с ростом температуры. Характер изменения концентрации носителей с ростом содержания кислорода, вероятно, связан с изменением соотношения концентраций двух видов носителей р-типа. При этом общая концентрация дырок минимальна для пленок, полученных при содержании 20 % кислорода. Аналогичную зависимость концентрации дырок в пленках NiO от содержания кислорода в процессе напыления наблюдали в [63].

Полученные результаты по температурным зависимостям концентрации носителей заряда свидетельствуют о том, что одним термическим возбуждением дырок с мелких акцепторных уровней нельзя объяснить зависимости $\rho(T)$ (рисунок 4.10). Поэтому были измерены температурные зависимости холловской подвижности носителей заряда (рисунок 4.13). Как видим из рисунка 4.13, с увеличением температуры подвижность растет, что свидетельствует о ее термоактивированной природе и подтверждает смешанный механизм проводимости: электрическое сопротивление изменяется не только за счет изменения концентрации носителей заряда, но и в результате изменения их подвижности. А в это изменение могут давать вклад как изменение концентрации дырок, так и термическое возбуждение подвижности, то есть прыжковый механизм поляронов, где вакансия Ni и вызванное ею искажение решетки могут

рассматриваться как полярон [56]. Результаты анализа температурных зависимостей подвижности носителей заряда, определенные из кривых $\ln\mu(T^{-1})$ (рисунок 4.13б), представлены в таблице 4.3.

Совместный анализ температурных зависимостей удельного сопротивления, концентрации и холловской подвижности показывает, что изменение сопротивления исследованных пленок NiO не может быть описано только термической активацией концентрации дырок. Вклад в электропроводность вносят как изменение числа носителей заряда, так и температурно-активированное изменение их подвижности. При этом относительный вклад указанных процессов закономерно изменяется с содержанием кислорода в рабочей атмосфере. При малых парциальных содержаниях кислорода и умеренных температурах изменение концентрации носителей заряда дает больший вклад в электропроводность, а при больших парциальных содержаниях кислорода и более высоких температурах доминирующий вклад дает прыжковая проводимость.

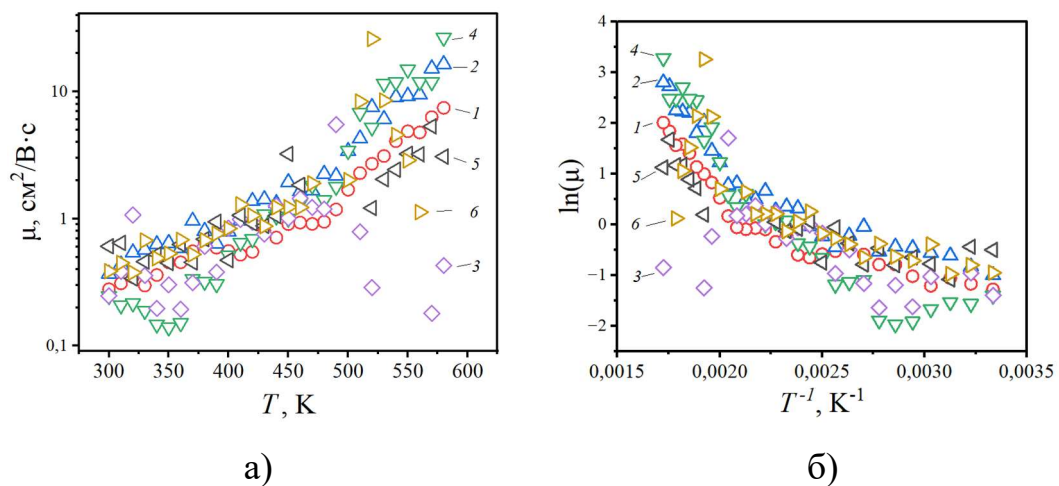


Рисунок 4.13 - Зависимости $\mu(T)$ (а) и $\ln\mu(T^{-1})$ (б) для тонких пленок оксида никеля, полученных при различном содержании кислорода в камере:

1 – $n_{O_2} = 6\%$, 2 – $n_{O_2} = 10\%$, 3 – $n_{O_2} = 15\%$, 4 – $n_{O_2} = 20\%$,

5 – $n_{O_2} = 40\%$, 6 – $n_{O_2} = 50\%$

Таким образом, дырочную проводимость в оксиде никеля можно связать с вакансиями никеля в структуре NiO и появлением состояний Ni^{3+} . Однако в случае дефицита кислорода предположение о возникновении вакансий никеля вызывает вопросы к достоверности данной гипотезы, поскольку наличие вакансии никеля предполагает, что в структуре NiO преобладают атомы кислорода, которые должны приводить к электронному типу проводимости. Поэтому выскажем альтернативную версию возникновения дырочной проводимости и следующую картину формирования структуры тонкопленочного оксида никеля по мере увеличения парциального давления кислорода в распылительной камере. Поскольку в пленках оксида никеля, имеющих никелевые вакансии, никель может находиться в состояниях Ni^{2+} и Ni^{3+} , причем двухвалентных ионов никеля больше, чем трехвалентных [55, 56], то при малых концентрациях (6-10 %) кислорода формируется дефектная структура типа NaCl с выраженной текстурой NiO по оси [200], подобная линейному полимеру с преобладанием связей $\text{Ni}^{2+}\text{-O}^{2-}$ (рисунок 4.14). Поскольку при этом наблюдается дефицит кислорода, часть атомов двухвалентного никеля обладает ненасыщенными связями с кислородом, аналогично оборванным связям с двухвалентными ионами олова аморфного оксида олова [127], которые и могут быть причиной появления акцепторного уровня в запрещенной зоне, расположенного на $\sim 0,48$ эВ выше валентной зоны.

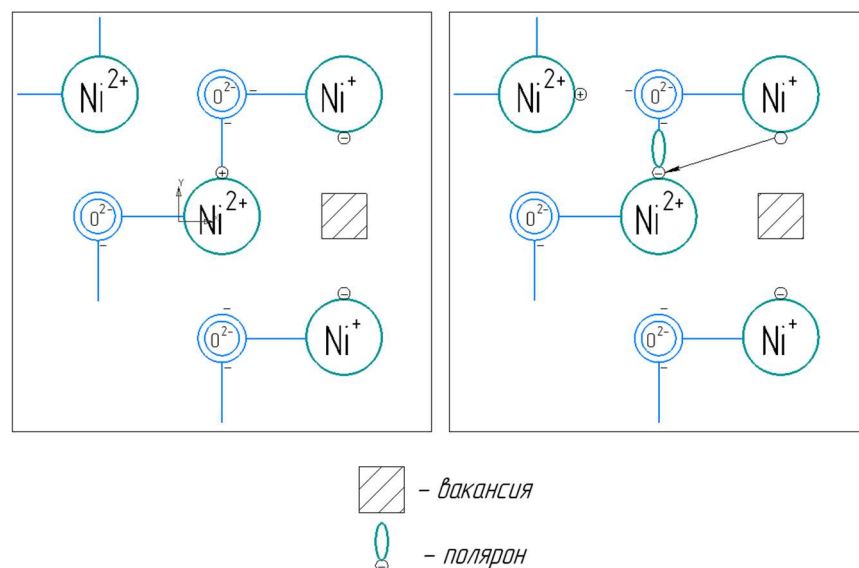


Рисунок 4.14 – Схема, поясняющая образование полярона в оксиде никеля

Поскольку температурные зависимости удельного электрического сопротивления в интервале температур от комнатной до 470 К имеют линейные участки на зависимости $\ln(\rho) (T^{-1})$ (кривые 1 и 2 на рисунке 4.10б), то для описания температурной зависимости электрического сопротивления при термическом возбуждении дырок с данного акцепторного уровня можно использовать уравнение [126]

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp \left(-\frac{E_a^R}{2k_B T} \right), \quad (4.8)$$

где E_a^R – энергия ионизации дырок от оборванной связи двухвалентного никеля; k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. Полученные из температурных зависимостей электрического сопротивления и эффекта Холла значения энергии ионизации дырок ($\sim 0,48$ эВ) в пределах погрешности свидетельствуют о том, что температурную зависимость электрического сопротивления в тонкопленочных оксидах NiO, полученных при малых концентрациях кислорода, до температуры 470 К можно связать с термическим возбуждением дырок с этого акцепторного уровня (кривые 1 и 2 на рисунке 4.10), обусловленного оборванными связями двухвалентного никеля. При этом возбужденные из валентной зоны электроны никеля при образовании ионной связи с кислородом отдают свои электроны кислороду и заряжаются положительно до состояния Ni^{2+} . Если же при синтезе пленок наблюдается дефицит кислорода, т.е. возникают нестехиометрические вакансии, то атом никеля не может отдать свой электрон вакансии и образует ион Ni^+ . Такой ион на внешней оболочке имеет свободный электрон, который при термической активации может совершать перенос заряда на другие положительно заряженные ионы никеля.

При более высоких температурах, когда все состояния ионизованы, т.е. на акцепторном уровне все состояния заполнены электронами из валентной зоны двухвалентного никеля, наступает прыжковый механизм проводимости, что отражается экспоненциальным ростом подвижности носителей заряда (кривые 1 и

2 на рисунке 4.13). Сильное электрон-фононное взаимодействие в узкой 3d-зоне приводит к делокализации возбужденного на акцепторный уровень электрона, и его перескоку на соседний ион никеля (рисунок 4.14). А если на ионной связи появится лишний электрон, то он вызовет искажение кристаллической решетки, поскольку ион кислорода также заряжен отрицательно и два отрицательных заряда отталкиваются. Такой электрон вместе с вызванным искажением решетки рассматривается как малый полярон, понятие которого введено советским физиком-теоретиком Пекаром С.И. [128]. Следовательно, когда все состояния на акцепторном уровне будут ионизованы, повышение температуры приведет к делокализации полярона и его миграции по узлам кристаллической решетки. При отсутствии электрического поля такие скачки будут хаотичными, а при наложении электрического поля появится направленное движение, поскольку электрон заряжен отрицательно. В этом случае перенос заряда осуществляется термоактивированными прыжками полярона между эквивалентными узлами. В адиабатическом приближении подвижность поляронов описывается выражением [68]

$$\mu = \frac{ea^2\nu_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{W_H}{k_B T}\right), \quad (4.9)$$

где μ — дрейфовая подвижность носителей заряда; e — элементарный заряд; a — расстояние прыжка полярона, то есть расстояние между эквивалентными узлами решетки; ν_0 — характерная частота оптических фононов; k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; W_H — энергия активации прыжка полярона.

Полученную в эксперименте энергия активации подвижности ($\sim 0,48$ эВ) для оксида никеля, синтезированного при концентрации кислорода 6-10 %, вероятно и представляет энергию прыжка полярона.

Следует подчеркнуть, что линейность зависимостей $\ln \mu$ от (T^{-1}) сама по себе не позволяет однозначно различить термическую активацию носителей и

прыжковый перенос малых поляронов, поскольку оба процесса могут описываться выражением (4.7). Разделение их вкладов становится возможным только при совместном анализе сопротивления, концентрации и подвижности носителей. Если температурная зависимость сопротивления преимущественно обусловлена изменением концентрации, значения энергий активации сопротивления и концентрации должны быть близки. Если же концентрация изменяется слабо, а подвижность возрастает экспоненциально, основной вклад в температурную зависимость сопротивления связан с активацией движения носителей.

Для тонких пленок, синтезированных при 15 % кислорода, происходит инверсия текстуры с [002] на текстуру с осью [111] и часть атомов никеля занимает позиции подрешетки кислорода, имеющего отрицательный заряд. Этот результат сопровождается переходом оксида никеля в состояние полностью компенсированного полупроводника, когда заряды анионной и катионной решеток равны и не изменяются с температурой (кривая 3 на рисунке 4.10). В результате температурная зависимость электрического сопротивления также описывается уравнением (4.8), а концентрация носителей не изменяется, поскольку увеличение концентрации положительного заряда в катионной подрешетке компенсируется отрицательным зарядом в анионной подрешетке.

При больших концентрациях кислорода в распылительной камере (40-50 % O_2) в пленках оксида никеля наблюдается сильная текстура по оси [111], а количество кислорода становится достаточным для заполнения анионных узлов вокруг трехвалентного иона никеля (рисунок 4.15). В этом случае ионы трехвалентного никеля в результате взаимодействия с ионами кислорода также имеют одну ненасыщенную связь, которая и является причиной появления другого акцепторного уровня в запрещенной зоне, расположенного на $\sim 0,21$ эВ выше валентной зоны, однако в оксидах, полученных при малых концентрациях кислорода таких дырок мало по причине его дефицита и в электрическую проводимость они дают вклад для оксида никеля, полученного при больших концентрациях кислорода.

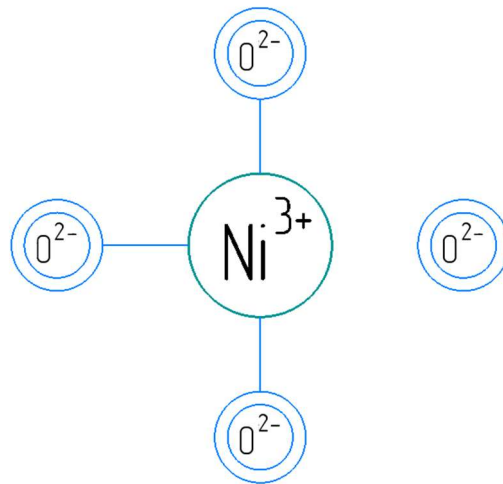


Рисунок 4.15 – Схема, поясняющая образование оборванной связи от Ni^{3+}

Учитывая неупорядоченное расположение в кристаллической решетке ионов трехвалентного никеля, для описания электрического сопротивления можно применить теорию аморфных полупроводников, а температурную зависимость электрического сопротивления таких тонких пленок можно описать прыжковой проводимостью по ближайшим соседям. Тогда, согласно [129], для электросопротивления должно выполняться равенство:

$$\rho = \rho_{01} \cdot \exp \left(\frac{E_D - E_F}{k_B T} \right), \quad (4.10)$$

где E_D - энергия уровня от дефектов аморфной структуры в запрещенной зоне, E_F - энергия Ферми, ρ_{01} - коэффициент, характеризующий плотность состояний на уровне E_D , который также экспоненциально зависит от температуры в соответствии с уравнением (4.7), k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Если принять, что полученная в эксперименте энергия активации подвижности ($\sim 0,1$ эВ) соответствует разности энергий между акцепторным уровнем (E_D) и энергией Ферми (E_F), то полученное значение энергии ионизации дырок из измерений энергии активации электрического

сопротивления ($\sim 0,31-0,1 = 0,21$ эВ) и в пределах ошибки совпадает с энергией ионизации дырок, определенной из измерений эффекта Холла ($\sim 0,22-0,23$ эВ). Следовательно, температурную зависимость электрического сопротивления в тонкопленочных оксидах NiO, полученных при больших концентрациях кислорода, можно связать с прыжковой проводимостью носителей заряда между соседними центрами, обусловленной оборванными связями трехвалентного никеля (кривые 5 и 6 на рисунке 4.10).

Таким образом, при малом содержании кислорода, равном 6–10 %, в области умеренных температур (до $T = 470$ К) существенный вклад в изменение электропроводности вносит термическая активация дырок с акцепторного уровня, расположенного на $\sim 0,48$ эВ выше валентной зоны. При повышении температуры возрастает вклад термоактивированной подвижности поляронов. Пленки, полученные при 15–20 % кислорода, соответствуют переходной области, в которой происходит перестройка дефектной подсистемы и меняется соотношение вкладов от прыжковой проводимости и изменения концентрации носителей заряда. При содержании кислорода 40–50 % сопротивление определяется совместным влиянием прыжковой проводимости и термической активации дырок, связанных с ионами Ni^{3+} , которые расположены на уровне ($\sim 0,21$ эВ). Следовательно, содержание кислорода при реактивном распылении управляет не только концентрацией носителей, но и доминирующим механизмом их переноса в тонких пленках NiO.

4.5 Выводы по главе 4

В пленках ZnO, синтезированных в смешанной атмосфере аргона и кислорода, в интервале 300–500 К реализуется прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми, что подтверждается линеаризацией зависимостей удельного сопротивления, подвижности и коэффициента Зеебека в координатах модели Мотта. Все

нелегированные пленки имеют электронный тип проводимости: рост содержания кислорода повышает удельное сопротивление и модуль коэффициента Зеебека, снижая плотность локализованных состояний $g(E_F)$, а повышение температуры подложки увеличивает $g(E_F)$ вследствие десорбции кислорода и роста концентрации кислородных вакансий; в целом $g(E_F)$ регулируется в пределах нескольких порядков, а коэффициент Зеебека при комнатной температуре возрастает примерно от 60 до 220 мкВ/К. Пленки ZnO:Fe сохраняют электронный тип, а разность концентраций носителей между слоями закономерно изменяется с содержанием железа.

Отжиг пленок ZnO:N при 573–773 К переводит транспорт от прыжкового к термоактивационному механизму: после 773 К возникает положительный коэффициент Зеебека с инверсией знака выше ≈ 360 К, что свидетельствует о конкуренции дырочного и электронного каналов.

Для всех пленок NiO при малом содержании кислорода, равном 6–10 %, в области умеренных температур существенный вклад в изменение электропроводности вносит термическая активация дырок с дефектного уровня ($\sim 0,48$ 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 концентрационного и подвижностного вкладов. При содержании кислорода 40–50 % сопротивление определяется прыжковой проводимостью носителей заряда между ближайшими центрами, связанными с ионами Ni^{3+} , которые образуют в запрещенной зоне акцепторный уровень с энергией $\sim 0,21$ эВ. Установлено, что содержание кислорода при реактивном распылении управляет не только концентрацией носителей, но и доминирующим механизмом их переноса в тонких пленках NiO.

ГЛАВА 5 Термовольтаический эффект в градиентных и многослойных тонкопленочных структурах на основе ZnO и NiO

В предыдущих главах были рассмотрены структурные особенности, фазовый состав и электрофизические свойства тонких пленок ZnO, ZnO:Fe и NiO, полученных методами ионно-лучевого и высокочастотного магнетронного распыления. Было показано, что изменение условий синтеза приводит к изменению дефектного состояния, типа проводимости, удельного электрического сопротивления и характера температурной активации носителей заряда. Эти результаты являются необходимой основой для анализа термовольтаического эффекта, поскольку величина возникающей ЭДС определяется не только составом материала, но и внутренней неоднородностью его электрофизических свойств.

Термовольтаический эффект представляет собой возникновение электрического напряжения в полупроводниковом материале или структуре при его равномерном нагреве, то есть в условиях отсутствия внешнего температурного градиента. В отличие от эффекта Зеебека, при котором ЭДС возникает вследствие разности температур между двумя областями образца, напряжение термовольтаического эффекта связано с внутренними градиентами химического потенциала, концентрации носителей заряда, распределения легирующих примесей или собственных дефектов. Поэтому ключевым условием реализации ТВЭ является не создание разности температур, а формирование внутренне неоднородной структуры, в которой при нагреве возникает направленное перераспределение термически активированных носителей заряда.

В настоящей работе такие неоднородности формировались двумя принципиально различными путями. Для структур на основе ZnO использовалось градиентное легирование железом, при котором изменение концентрации примеси по толщине пленки должно приводить к изменению положения уровня Ферми и формированию внутреннего электрического поля. Для структур на основе NiO внутренний градиент задавался изменением условий реактивного магнетронного

распыления, прежде всего содержанием кислорода в рабочей атмосфере, что влияло на концентрацию собственных дефектов — вакансий никеля и кислорода — и, соответственно, на тип и концентрацию носителей заряда. Такой подход соответствует общей задаче диссертационной работы, связанной с исследованием влияния типа градиента примесей и дефектов на величину ТВЭ и температурный интервал его проявления.

Таким образом, цель настоящей главы состоит в установлении закономерностей проявления термовольтаического эффекта в градиентных и многослойных тонкопленочных структурах на основе ZnO и NiO, а также в обосновании физического механизма генерации ЭДС при равномерном нагреве. Для этого последовательно рассматриваются напряжения термовольтаического эффекта структур на основе ZnO:Fe, структур на основе NiO с различным содержанием кислорода, а затем — многослойных n–p-композиций, предназначенных для реализации прямого преобразования тепловой энергии в электрическую при отсутствии внешнего градиента температур.

5.1 Термовольтаический эффект в структурах на основе ZnO

На рисунке 5.1 представлены зависимости напряжения термовольтаического эффекта (ТВЭ) от температуры для двухслойных образцов, один из слоев которых содержал различную концентрацию железа. С увеличением температуры измерения напряжение термовольтаического эффекта растет с увеличением концентрации железа в легированном (верхнем) слое. При температуре примерно 423 К для первого и второго образца наступает насыщение, а для третьего образца (с меньшей концентрацией железа в верхнем слое) насыщения не достигнуто. Для того чтобы установить причины такого различия в поведении напряжения термовольтаического эффекта 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 К (рисунок 4.5), которая равнялась $\Delta n_1 \approx 4,5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\Delta n_2 \approx 7,1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $\Delta n_3 \approx 1,0 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) соответственно. Кроме того, были исследованы зависимости напряжения термовольтаического эффекта от температуры для двухслойного тонкопленочного образца № 3 после последовательных нагревов до температур 498 К и 623 К (рисунок 5.2).

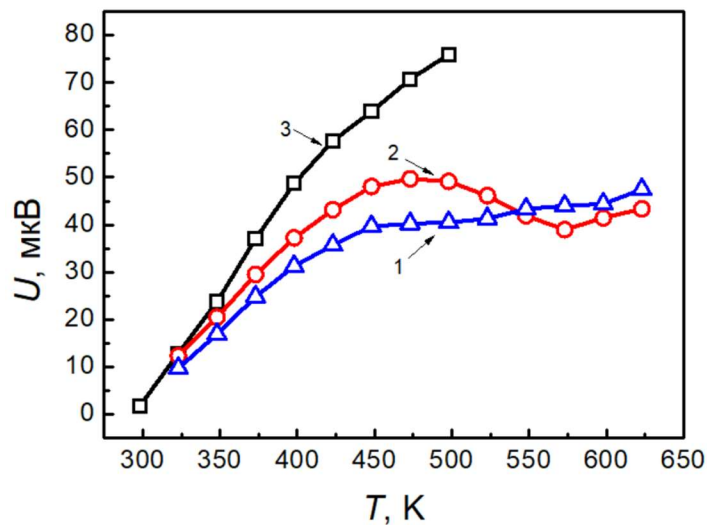


Рисунок 5.1 - Зависимости напряжения термовольтаического эффекта от температуры для двухслойных тонкопленочных образцов ZnO/ZnO:Fe с различной концентрацией железа 1 – образец №1: x_{Fe} – 1 слой = 0,34 %, 2 слой = 4,00 %; 2 - образец №2: x_{Fe} – 1 слой = 0,47 %, 2 слой = 4,18 %; 3 - образец №3: x_{Fe} – 1 слой = 0,55 %, 2 слой = 2,18 %

Не рассматривая основные закономерности наблюдаемых изменений термовольтаического эффекта и причины роста от температуры концентрации носителей заряда в синтезированных слоях, можно констатировать, что наибольшая разность концентраций носителей заряда между слоями при температуре 423 К наблюдается для образца № 3, имеющего меньшую концентрацию железа (2,18 %) в верхнем, более сильно легированном слое оксида цинка (рисунок 4.5в). Вероятно, именно этим обусловлено более высокое значение

напряжения ТВЭ для данного образца. Анализ зависимостей, представленных на рисунке 5.2, показал, что после последовательных нагревов до 498 и 623 К напряжение ТВЭ уменьшается и, как для образцов № 1 и 2, выходит на насыщение. При однородном нагреве градиентно легированного образца носители заряда диффундируют из слоя с большей концентрацией в слой с меньшей концентрацией.

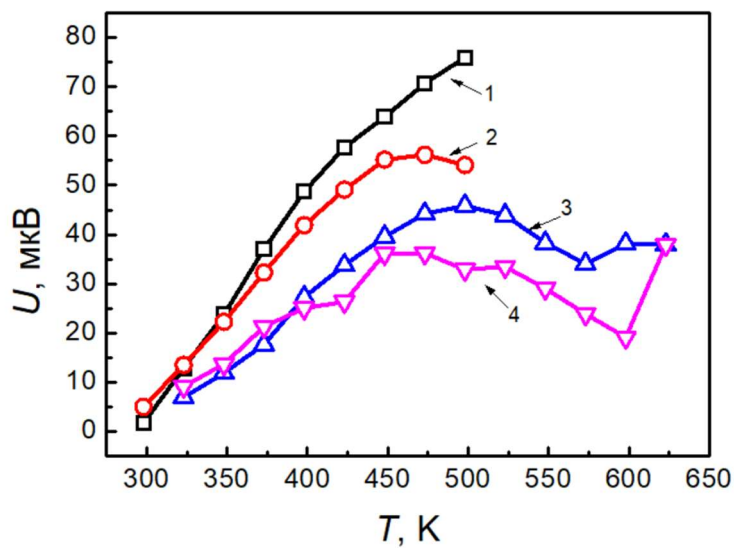


Рисунок 5.2 - Зависимости напряжения термовольтаического эффекта от температуры для двухслойного тонкопленочного образца ZnO/ZnO:Fe № 3 после последовательных нагревов (1-4) до 498 и 623 К

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 напряжения термовольтаического эффекта 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 примерно 12 часов, 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 термовольтаического эффекта в синтезированных структурах температурные зависимости были перестроены в координатах $\ln U = f(1/T)$ (рисунок 5.3). Представленные на рисунке графики имеют линейную зависимость на начальном участке, по которой были сделаны оценки энергии активации термовольтаического эффекта, значения которых лежат в пределах $0,010 \pm 0,005$ эВ. Полученные значения энергии активации логично связать с флуктуациями подвижности носителей заряда или наличием прыжковой проводимости, признаки которых наблюдались в работе [88]. Можно также предположить, что полученные значения энергии активации ТВЭ соответствуют энергии рекомбинации носителей заряда на донорный уровень в слоях с более низкой концентрацией примеси. Энергия рекомбинации будет меньше энергии ионизации носителей с примесных уровней, потому что для рекомбинации носители заряда должны найти дефект в пленке с более низкой концентрацией дефектов. А для этого носителю заряда требуется затратить энергию на диффузию. 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 термовольтаического эффекта лежит та же причина (градиент химического потенциала), что приводит к возникновению термоэдс. Разница же заключается в том, что градиент температур, вызывающий в образце термоэдс, заменяется градиентом концентрации легирующей примеси, который обеспечивает генерацию напряжения термовольтаического эффекта даже при нулевом градиенте температуры.

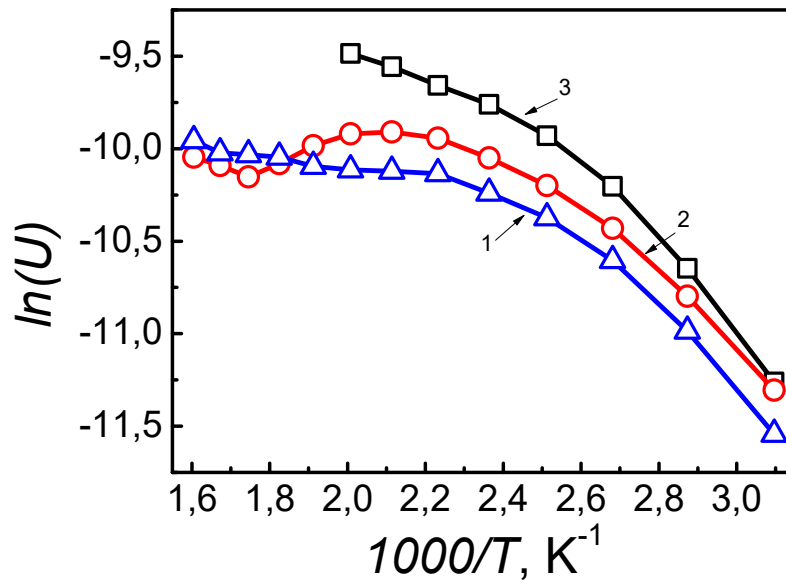


Рисунок 5.3 - Зависимости логарифма напряжения термовольтаического эффекта от обратной температуры для тонких пленок ZnO/ZnO:Fe. 1 – образец №1: x_{Fe} – 1 слой = 0,34 %, 2 слой = 4,00 % ; 2 - образец №2: x_{Fe} – 1 слой = 0,47 %, 2 слой = 4,18 %; 3 - образец №3: x_{Fe} – 1 слой = 0,55 %, 2 слой = 2,18 %

5.2 Термовольтаический эффект в структурах на основе NiO

На рисунке 5.4 кривыми 1–3 представлены зависимости напряжения термовольтаического эффекта (ТВЭ) от температуры для двухслойных образцов оксида никеля, в которых первый слой был получен при содержании кислорода в камере 6 %, а второй — при различном содержании кислорода. Наиболее высокие значения напряжения термовольтаического эффекта наблюдаются для двухслойных образцов оксида никеля, в которых второй слой был получен при 10 % кислорода в камере (кривая 1), что можно связать с электронным вкладом в напряжение ТВЭ. Увеличение парциального давления кислорода в камере при напылении второго слоя до 15 % сопровождается снижением величины напряжения термовольтаического эффекта при относительно низких температурах

измерения, а затем изменением его знака (кривая 2). Это можно связать с компенсацией электронного вклада первого слоя, обусловленного присутствием металлического никеля, дырочным вкладом второго слоя. Преобладание электронного вклада в первом и втором слоях оксида никеля связано с тем, что при малом содержании кислорода металлический никель вносит дополнительный вклад в общую концентрацию носителей заряда наряду с дырками [74].

Если парциальное давление кислорода в камере при напылении второго слоя повысить до 20 %, то напряжение термовольтаического эффекта меняет знак с положительного на отрицательный (кривая 3). Если же оба слоя имеют более высокие значения кислорода при синтезе пленок (40 и 50 %), то напряжение термовольтаического эффекта полностью меняет знак на отрицательный (кривая 4), что связывается с диффузией дырок от слоя с их большей концентрацией (50 % O_2) к слою с меньшей концентрацией (40 % O_2). Начальный спад напряжения связан с электронами танталовой фольги, обладающей высокой концентрацией электронов, которые оказывают негативное влияние на величину термовольтаического эффекта для структуры с дырочной проводимостью.

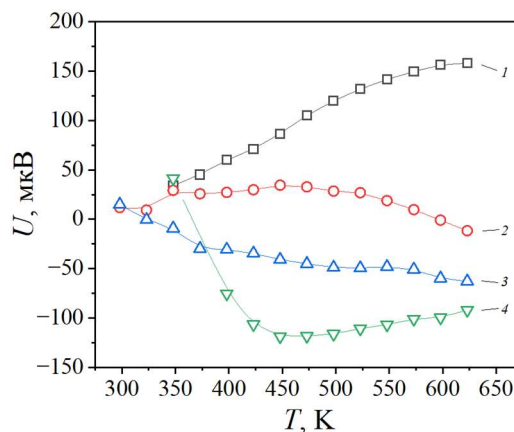


Рисунок 5.4 - Зависимости $U(T)$ для двухслойных тонкопленочных образцов оксида никеля, полученных при различном содержании кислорода в камере: 1 - образец №1: n_{O_2} - 1 слой = 6 %, 2 слой = 10 %; 2 - образец №2: n_{O_2} - 1 слой = 6 %, 2 слой = 15 %; 3 - образец №3: n_{O_2} - 1 слой = 6 %, 2 слой = 20 %, 4 – образец №4: n_{O_2} - 1 слой = 40%, 2 слой = 50 %

Отметим, что для электронов знак напряжения термовольтаического эффекта положителен (кривая 1), а для дырок – отрицателен (кривая 4). При наличии градиента концентрации дефектов в двухслойных структурах между слоями возникнет диффузионный ток, плотность которого можно представить, как [130]

$$J_n = eD_n \text{grad } n, \quad (5.1)$$

$$J_p = -eD_p \text{grad } p, \quad (5.2)$$

где e - заряд электрона, D_n , D_p – коэффициенты диффузии электронов и дырок соответственно, $\text{grad } n$, $\text{grad } p$ – градиенты концентрации этих частиц.

В свою очередь, коэффициенты диффузии связаны с подвижностью μ носителей заряда соотношением Эйнштейна

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{kT}{e}; \quad (5.3)$$

$$\frac{D_p}{\mu_p} = \frac{kT}{e}. \quad (5.4)$$

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 ЭДС термовольтаического эффекта определяется условием равновесия диффузионного и дрейфового потоков, что и приводит к возникновению напряжения ТВЭ.

Для оценки энергии активации термовольтаического эффекта в синтезированных структурах температурные зависимости для электронной и дырочной ветвей были перестроены в координатах $\ln U = f(1/T)$ (рисунок 5.5).

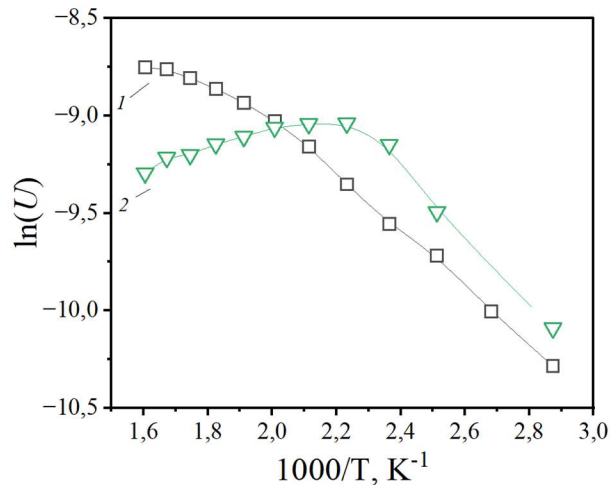


Рисунок 5.5 - Зависимости $\ln U(1000/T)$ для двухслойных тонкопленочных образцов оксида никеля, полученных при различном содержании кислорода в камере: 1 - образец №1: n_{O_2} - 1 слой = 6 %, 2 слой = 10 %; 2- образец №4: n_{O_2} - 1 слой = 40 %, 2 слой = 50 %.

Из наклонов линейных участков зависимостей $\ln U(1000/T)$ были рассчитаны эффективные энергии активации термовольтаического эффекта. Для структур электронного (6/10 % O_2) и дырочного (40/50 % O_2) типов проводимости эффективные энергии активации составили соответственно 0,13 и 0,15 эВ. Полученные значения энергии активации не соответствуют ни энергии ионизации электронов и дырок, ни энергии активации прыжковой проводимости.

Можно предположить, что полученные значения энергии активации ТВЭ соответствуют энергии рекомбинации носителей заряда с ионизованными дефектами в слоях с более низкой концентрацией: для положительной ветви – рекомбинации дырок с вакансиями никеля, а для отрицательной - электронов с вакансиями кислорода. Энергия рекомбинации будет меньше энергии ионизации носителей с дефектов кристаллической решетки, потому что для рекомбинации носители заряда должны найти дефект в пленке с более низкой концентрацией дефектов. А для этого носителю заряда требуется затратить энергию на диффузию путем прыжкового механизма проводимости. Дальнейшие исследования должны прояснить предлагаемую гипотезу.

5.3 Термовольтаический эффект в многослойных структурах

5.3.1 Термовольтаический эффект в многослойной градиентной структуре на основе NiO

На рисунке 5.6 представлена температурная зависимость ТВЭ для образца с градиентом NiO (10 % O₂)/NiO (6 % O₂)/NiO (50 % O₂)/NiO (40 % O₂) при изменении температуры от комнатной до 625 К.

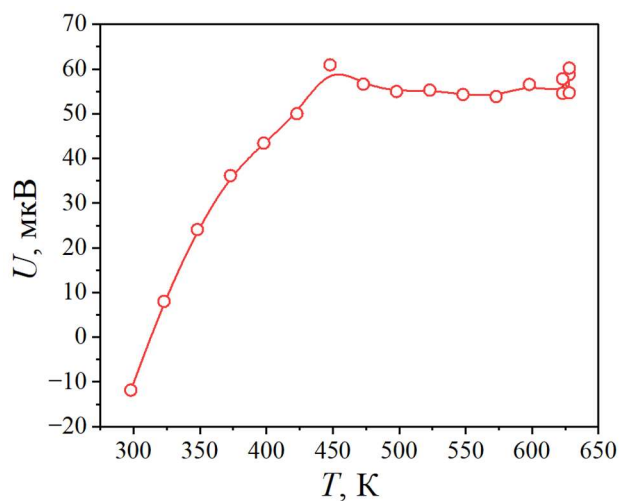


Рисунок 5.6 - Температурная зависимость ТВЭ для образца с плавным градиентом NiO (10 % O₂) / NiO (6 % O₂) / NiO (50 % O₂) / NiO (40 % O₂) (10, 9, 8, 7, 6, 50, 48, 46, 44, 42, 40 – градиент O₂)

Температурная зависимость напряжения, измеренная для полученной четырехслойной структуры (рисунок 5.6), показывает, что при начальном нагреве наблюдается изменение знака напряжения, после чего величина напряжения возрастает и при температурах ~ 425 К выходит на стационарный уровень порядка 55 мкВ. Длительная выдержка при температуре 625 К (в течение 8 часов) не приводила к изменению величины напряжения термовольтаического эффекта.

Наличие смены знака на низкотемпературном участке можно связать с конкуренцией вкладов в результирующую ЭДС от различных слоев (n- и p-слоя), тогда как последующее устойчивое положительное напряжение указывает на

суммирование вкладов обоих слоев многослойной структуры и выход на стационарный режим, когда все носители одного из слоев оказываются ионизованными при температуре ~ 425 К. Длительная выдержка в области 625 К в течение 8 часов показывает, что напряжение не исчезает со временем, а сохраняется на уровне около 55 мкВ, что свидетельствует о возможности использования такой n – p многослойной структуры в качестве прототипа термовольтаического преобразователя тепловой энергии в электрическую.

5.4 Термовольтаический эффект в гибридной структуре ZnO:Fe/NiO

Полученные результаты показывают, что напряжение термовольтаического эффекта может быть реализовано как в градиентных структурах на основе оксидного полупроводника n -типа, так и в структурах на основе оксидного полупроводника p -типа. В нашем предыдущем исследовании на двухслойных структурах ZnO:Fe/ZnO было установлено, что при однородном нагреве образца возникает напряжение, обусловленное градиентом концентрации электронов, а максимальное значение напряжения достигало порядка 80 мкВ [109]. В настоящей работе аналогичный подход был распространен на двухслойные структуры p -типа проводимости на основе NiO, в которых изменение парциального давления кислорода при напылении позволило сформировать слои с различными электрофизическими параметрами. Это означает, что оба типа оксидных ветвей — n -типа и p -типа — могут быть использованы как функциональные элементы многослойной термовольтаической системы.

Принцип работы преобразователя тепловой энергии в электрическую на термовольтаическом эффекте отличается от термоэлектрического генератора заменой градиента температур на градиент концентрации примеси в полупроводниках n - и p -типа [131]. При внедрении тонкопленочной технологии изготовление термопреобразователей можно осуществить небольшим числом операций. Основное преимущество генераторов на термовольтаическом эффекте – отсутствие

громоздких радиаторов, обеспечивающих создание градиента температур и возможность применения тонкопленочной технологии.

Для проверки возможности практической реализации термовольтаического преобразователя были использованы ранее исследованные слои оксидных полупроводников ZnO:Fe n-типа и NiO p-типа, полученные в данной работе. В качестве ветви n-типа была выбрана структура на основе ZnO:Fe ($x_{Fe} = 2,18 \%$)/ZnO:Fe ($x_{Fe} = 0,55 \%$) с максимальным ТВЭ напряжением (80 мкВ). В качестве ветви p-типа была использована двухслойная структура NiO (полученный при 40 % O₂)/NiO (полученный при 50 % O₂).

Были сформированы две структуры: многослойные структуры ZnO:Fe ($x_{Fe} = 2,18 \%$)-ZnO:Fe ($x_{Fe} = 0,55 \%$)/NiO (полученный при 50 % O₂)-NiO (полученный при 40 % O₂), а также ZnO:Fe ($x_{Fe} = 2,18 \%$)-ZnO:Fe ($x_{Fe} = 0,55 \%$)/NiO (полученный при 40 % O₂)-NiO (полученный при 50 % O₂). Такие структуры могут рассматриваться как модельные прототипы термовольтаического преобразователя, поскольку они содержат две функциональные ветви с различным типом проводимости и внутренними градиентами концентрации носителей заряда (рисунок 5.7).

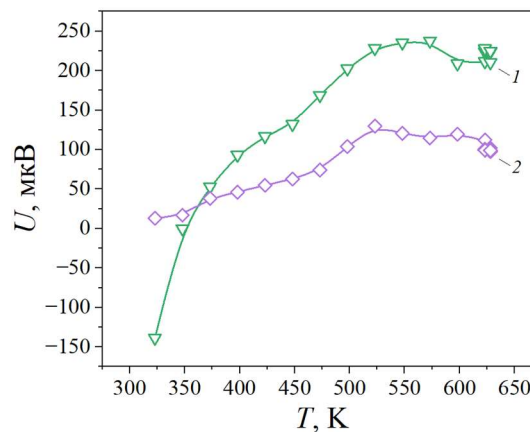


Рисунок 5.7 - Зависимости $U(T)$ для четырехслойной тонкопленочной системы – прототипа термовольтаического преобразователя. 1 - ZnO:Fe ($x_{Fe} = 2,18 \%$)/ZnO:Fe ($x_{Fe} = 0,55 \%$)/NiO (полученный при 50 % O₂)/NiO (полученный при 40 % O₂), 2 - ZnO:Fe ($x_{Fe} = 2,18 \%$)/ZnO:Fe ($x_{Fe} = 0,55 \%$)/NiO (полученный при 40 % O₂)/NiO (полученный при 50 % O₂)

Температурные зависимости напряжения, измеренные для полученных четырехслойных структур, показали, что для достижения большего генерируемого напряжения в середине генератора необходимо использовать слои с большей концентрацией носителей заряда, где и происходит генерация электронно-дырочных пар. Для 1 образца (рисунок 5.7) при начальном нагреве наблюдается изменение знака напряжения, после чего величина напряжения возрастает и при температурах 623–628 К выходит на стационарный уровень порядка 210 мкВ. Длительная выдержка в области 623–628 К в течение 8 часов показывает, что напряжение не исчезает со временем, а сохраняется на уровне около 210 мкВ, что свидетельствует о возможности использования такой n–р многослойной структуры в качестве прототипа термовольтаического генератора.

5.5 Физическая модель генерации ЭДС при равномерном нагреве

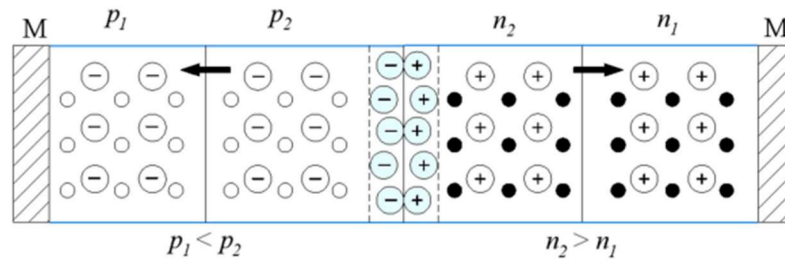
На основании полученных экспериментальных результатов можно предложить физическую модель генерации ЭДС при равномерном нагреве градиентных и многослойных тонкопленочных структур на основе ZnO и NiO. Основой данной модели является представление о том, что термовольтаический эффект возникает не вследствие внешнего температурного градиента, как в случае эффекта Зеебека, а вследствие внутренней неоднородности электрофизических свойств материала. Такой неоднородностью в исследуемых структурах является градиент концентрации легирующей примеси, собственных дефектов, концентрации носителей заряда и, как следствие, градиент химического потенциала.

В обычном однородном полупроводнике при равномерном нагреве все области образца находятся в одинаковых температурных условиях. Поэтому при отсутствии внешнего температурного градиента обычная термоэдс должна быть равна нулю. В градиентной структуре ситуация принципиально иная. Даже при одинаковой температуре во всех точках образца различные его области

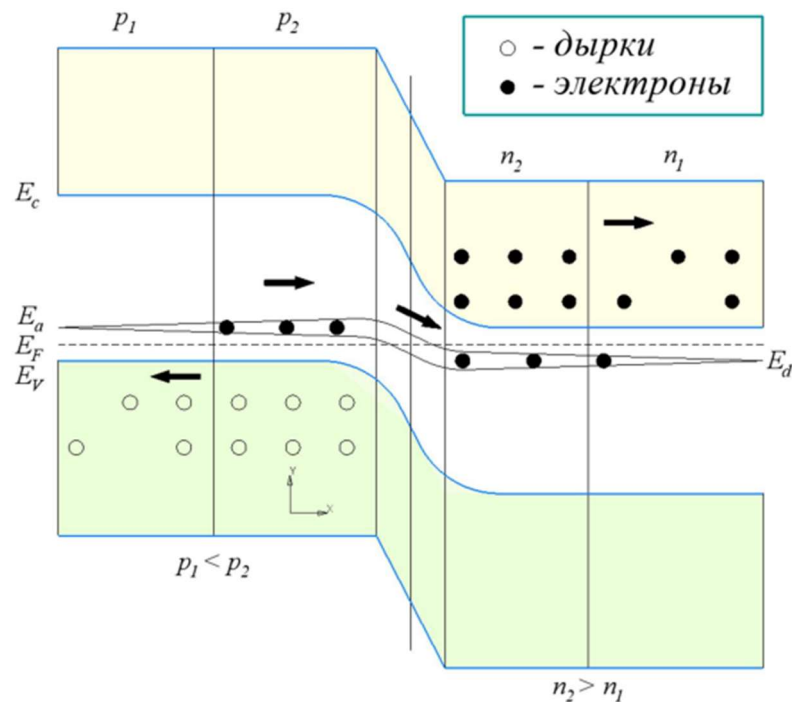
характеризуются разной концентрацией носителей заряда, различным положением уровня Ферми, различной плотностью локализованных состояний и разной энергией активации проводимости. Поэтому равномерный нагрев приводит не к симметричному возбуждению носителей по всему объему структуры, а к неравномерному изменению их концентрации в различных слоях.

Для того чтобы понять работу представленного преобразователя, рассмотрим пространственное распределение зарядов и энергетическую диаграмму синтезированного р-п-перехода с градиентными слоями (рисунок 5.8). При формировании контакта двух полупроводников с различными типами электропроводности в результате диффузии носителей заряда в примыкающей области к контакту нарушается электрическая нейтральность структуры и образуется область пространственного заряда, состоящая из двух разноименно заряженных слоев. Между нескомпенсированными разноименными зарядами ионизированных атомов возникает электрическое поле, которое препятствует дальнейшей диффузии основных носителей заряда через контакт (рисунок 5.8а).

Энергетическая диаграмма электронно-дырочного перехода синтезированной структуры при термодинамическом равновесии показана на рисунке 5.8б. При термическом нагреве всей многослойной структуры в ней будут генерироваться равновесные носители заряда (электроны в п-слое и дырки в р-слое), причем их концентрация будет выше в областях, примыкающих к р-п-переходу, поскольку более высокая концентрация вакансий кислорода и никеля формировалась именно в средних слоях структуры. Более высокая концентрация носителей заряда вблизи р-п-перехода по сравнению с крайними областями приведет к их диффузии, которая в отрицательной ветви преобразователя происходит от центральной части к периферийной. Аналогично, дырки в положительной ветви преобразователя также диффундируют от слоя с большей концентрацией дефектов-акцепторов, которые также обеспечивают при постоянной температуре большую концентрацию дырок (от центральной части к другой стороне образца).



а)



б)

Рисунок 5.8 - Пространственное распределение зарядов (а) и энергетическая диаграмма (б) синтезированного p-n-перехода с градиентными слоями многослойной структуры NiO(10 % O₂)/NiO (6 % O₂)/NiO(50 % O₂)/NiO (40 % O₂) и ZnO:Fe (x_{Fe} = 2,18 %)/ZnO:Fe (x_{Fe} = 0,55 %)/NiO (полученный при 50 % O₂)/NiO (полученный при 40 % O₂)

Перемещение носителей заряда, связанное с их диффузией, нарушает электрическую нейтральность в ветвях преобразователя – в центральной части преобразователя остаются нескомпенсированные ионизованные дефектные атомы с оборванными связями (кислорода или никеля), а на краях преобразователя

образуется избыток основных носителей заряда. В результате возникает основная составляющая ЭДС термовольтаического преобразователя, которую в случае термоэдс называют диффузионной, так как она возникает вследствие процессов диффузии носителей заряда [130].

Следует отметить, что в термоэлектрических генераторах помимо диффузионной составляющей термоэдс возникают еще две: составляющая, связанная с температурной зависимостью контактной разности потенциалов и обусловленная увлечением носителей заряда квантами тепловой энергии – фононами (другими словами, электрон-фононного взаимодействия) [130]. В результате возникающая термоэдс термоэлектрического генератора будет существенно превышать ЭДС преобразователя тепловой энергии в электрическую, работающего на термовольтаическом эффекте.

Наконец, рассмотрим ситуацию, когда к металлическим контактам синтезированной структуры (рисунок 5.8а) присоединить нагрузку. В этом случае вследствие ЭДС термовольтаического эффекта электроны от n-слоя перемещаются по внешней цепи к p-слою, где будут рекомбинировать с дырками, что обеспечит непрерывную работу преобразователя. Возникающие на акцепторном уровне p-слоя электроны имеют более высокую энергию и могут переходить на донорный уровень n-слоя (рисунок 5.8б). В рамках предложенной физической модели при подключении внешней нагрузки возникающая ЭДС должна обеспечивать направленное движение носителей заряда по внешней цепи. Экспериментальная проверка нагрузочных характеристик прототипа является предметом дальнейших исследований.

5.6 Выводы по главе 5

При равномерном нагреве двухслойных структур ZnO:Fe зарегистрирован термовольтаический эффект, обусловленный градиентом концентрации электронов между слоями; максимальное напряжение около 80 мкВ отвечает

структуре с наибольшей разностью концентраций, а выход сигнала на насыщение при ≈ 423 К связан с балансом диффузионного и дрейфового потоков. Эффективная энергия активации ТВЭ ZnO:Fe составляет 0,010 эВ, а снижение напряжения после повторных нагревов обусловлено релаксацией неравновесной дефектной подсистемы.

В двухслойных структурах NiO знак и величина ТВЭ определяются содержанием кислорода при формировании каждого слоя и последовательностью их нанесения: структуры 6/10 % и 40/50 % O₂ дают напряжения противоположной полярности, а переход от 6/10 к 6/15 и 6/20 % O₂ сопровождается уменьшением амплитуды и инверсией знака (эффективные энергии активации около 0,13 и 0,15 эВ).

Четырехслойная градиентная структура NiO после начальной смены полярности выходит при ≈ 425 К на устойчивое напряжение около 55 мкВ, не деградирующее при выдержке 625 К в течение 8 ч, а гибридная структура ZnO:Fe ($x_{\text{Fe}} = 2,18$ %)/ZnO:Fe ($x_{\text{Fe}} = 0,55$ %)/NiO (полученный при 50 % O₂)/NiO (полученный при 40 % O₂) при оптимальной последовательности слоев дает стационарный ТВЭ около 210 мкВ при 623–628 К. Установлено, что амплитуда термовольтаического эффекта определяется не только разностью концентраций носителей, но и их подвижностью и энергией активации, удельным и контактным сопротивлениями, состоянием межслойных границ, направлением градиента электрохимического потенциала и релаксацией дефектной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 $T = 470$ К) 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 ($x_{\text{Fe}} = 2,18\%$)/ZnO:Fe ($x_{\text{Fe}} = 0,55\%$)/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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТВЭ — термовольтаический эффект;

ТЭДС (термоздс) — термоэлектродвижущая сила;

ЭДС — электродвижущая сила;

ППТЭ — прямой преобразователь тепловой энергии;

ТЭГ — термоэлектрический генератор;

РФА — рентгенофазовый анализ;

ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия;

РЭМ — растровая (сканирующая) электронная микроскопия;

ЭДС-анализ (ЭДА/EDX) — энергодисперсионный рентгеновский микроанализ;

ВЧ — высокочастотный (магнетрон);

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поздняков Б. С. Термоэлектрическая энергетика / Б. С. Поздняков, Е. А. Коптелов. — М. : Атомиздат, 1974. — 263 с.
2. Зорин И. В. Термоэлектрические холодильники и генераторы / И. В. Зорин, З. Я. Зорина. — Л. : Энергия, 1973. — 136 с.
3. Шостаковский П. Г. Термоэлектрические генераторы промышленного применения. Часть 2 // Современная электроника. 2016. № 1. С. 2–5.
4. Каминский В. В. Термовольтаический эффект в тонкопленочных структурах на основе сульфида самария / В. В. Каминский, М. М. Казанин // Письма в Журнал технической физики. — 2008. — Т. 34, вып. 8. — С. 92–94.
5. Рогозин И.В. Приготовление пленок ZnO:N методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, вып. 8. – С. 954–958.
6. Чернышова Е.В., Сергиенко И.А., Колесников Е.А., Воронин А.И., Железный М.В., Федотов А.К., Ховайло В.В. Влияние наночастиц NiO на термоэлектрические свойства композитов $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{NiO})_x$ // Российские нанотехнологии. – 2021. – Т. 16, № 3. – С. 418–423.
7. Ozgur U., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys. – 2005. – V.98. – P.041301.
8. Morkoç H., Özgür Ü. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009. – 488 p.
9. Zhang Q. Comparison of nickel foam/Ag-supported ZnO, TiO₂, and WO₃ for toluene photodegradation / Q. Zhang, F. Li, X. Chang, D. He // Materials and Manufacturing Processes. — 2014. — Vol. 29, no. 7. — P. 789–794. — DOI: 10.1080/10426914.2014.892616.

10. Vilalta-Clemente A. [et al.]. Correlative Study of Enhanced Excitonic Emission in ZnO Coated with Al Nanoparticles using Electron and Laser Excitation // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – Article number 2553.
11. Tang K., Gu S.-L., Ye J.-D., Zhu S.-M., Zhang R., Zheng Y.-D. Recent progress of the native defects and p-type doping of zinc oxide // *Chinese Physics B*. – 2017. – Vol. 26, № 4. – P. 047702.
12. Chao L.-C., Chen J.-W., Peng H.-C., Ho C.-H. Characterization of nitrogen doped p-type ZnO thin films prepared by reactive ion beam sputter deposition // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 231. – P. 492–495.
13. Dinesha M.L., Jayanna H.S., Ashoka S., Chandrappa G.T. Effect of Fe doping concentration on electrical and magnetic properties of ZnO nanoparticles prepared by solution combustion method // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 11, № 7. – P. 964–969.
14. Djurišić A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. Review ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. // *Prog. Quant. Electron.*, 2010, v. 34, p. 191–259.
15. Wurtzite ZNO Hexagonal Structure Crystal Lattice Model [Electronic resource] // Indigo Instruments. – URL: https://www.indigostruments.com/molecular_models/orbit/kits/wurtzite-crystal-structure-model-kit-68764w.html (дата обращения: 27.04.2026).
16. Zhao K., Xie J., Zhao Y., Han D., Wang Y., Liu B., Dong J. Investigation on Transparent, Conductive ZnO:Al Films Deposited by Atomic Layer Deposition Process // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12, № 1. – Article 172. – DOI: 10.3390/nano12010172.
17. Wang Z., Wang G. Thermovoltaic Effects of van der Waals Heterojunctions based on Inert Conductor/Solution Interfaces. – arXiv:2208.01275. – 2022. – 14 p.
18. Patel J., Sharpe R.K., Quijada M.A., Rana M.M. A Review of Transparent Conducting Films (TCFs): Prospective ITO and AZO Deposition Methods and Applications // *Nanomaterials*. – 2024. – Vol. 14, № 24. – Article 2013. – DOI: 10.3390/nano14242013.

19. Qingyu H., Zhen Ch. The origin of p-type conduction in Li-N codoped ZnO: An ab initio calculation study // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 110, № 1. – P. 013711. – DOI: 10.1063/1.3606410.
20. Ramanenka A.A. [et al.]. Artificial Intelligence-Guided Pulsed Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures on Thin Metal Shells // *Processes*. – 2025. – Vol. 13, № 11. – Article 3755. – DOI: 10.3390/pr13113755.
21. Zhu L. [et al.]. Formation of p-type ZnO films with annealing in NH₃ ambient // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2011. – Vol. 22, № 7. – P. 835–839.
22. Peng H., Zakutayev A., Lany S., Paudel T.R., D'Avezac M., Ndione P.F. [et al.]. Li-Doped Cr₂MnO₄: A New p-Type Transparent Conducting Oxide by Computational Materials Design // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – Vol. 23, № 42. – P. 5267–5276. – DOI: 10.1002/adfm.201300807.
23. Бураков, В.С. Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электроразрядного распыления / В.С. Бураков, Н.В. Тарасенко, Е.А. Невар, М.И. Неделько // *Ж. техн. физики*. – 2011. Т. 81. – № 2. – С. 89 – 97.
24. Zhao, J.–L. Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD) / J.–L.Zhao, X.–M.Li, J.–M.Bian // *J. of Crystal Growth*. – 2005. – V. 276. – P. 507 – 512.
25. Лянгузов, Н.В. Использование различных катализаторов роста для лазерного напыления микро- и наностержней ZnO / Н.В. Лянгузов, Е.М. Кайдашев, Захарченко И.Н, Куприна Ю.А // *Журнал технической физики*. – 2012. – Т. 82. – № 4. – с. 108–116.
26. Жилин, Д.А. УФ фотоприемник на основе наностержней и пленок оксида цинка / Д.А. Жилин, Н.В. Лянгузов, Е.М. Кайдашев // *Инженерный вестник Дона*. – 2013. – №4. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/1883>

27. Nomoto, J.I. Effect of inserting a buffer layer on the characteristics of transparent conducting impurity-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering / J.I. Nomoto, J.I.Oda, T. Miyata, T. Minami // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 519. – № 5. – P. 1587 – 1593.
28. Besleaga, S. Double layer structure of ZnO thin films deposited by RF-magnetron sputtering on glass substrate / S. Besleaga, G.E. Stan, A.C. Galka, L. Ion, S. Antohe // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. - № 22. – P. 8819 – 8824.
29. Purica, M. Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD) / M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrila // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 403. – P. 485 – 488.
30. Подрезова, Л.В. Рост наностержней оксида цинка, полученных методом гидротермального синтеза и химического парового осаждения / Л. В. Подрезова // *Вестник КазНТУ*. – 2013. – № 2, вып. 96. – С. 247 – 256.
31. Shinagawa, T. Electroless deposition of transparent conducting and (0001)-oriented ZnO films from aqueous solutions // T. Shinagawa, S. Otomo, J. –I. Katayama // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 53. – P. 1170 – 1174.
32. Fathy, N. Electrochemical deposition of ZnO thin films from acidic solutions / N. Fathy, Ichimura M // *J. of Crystal Growth*. – 2006. – V. 294. – P. 191 – 196.
33. Heo, Y.W. Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy / Y.W. Heo, D.P.Norton, S.J.Pearton // *J.Appl.Phys*. – 2005. – V. 98. – P. 73 – 81.
34. Yang, X. Glancing– incidence X-ray analysis of ZnO thin films and ZnO/Zn–MgO heterostructures grown by laser–MBE / X.Yang, J.Zhang, Z.Bi, Y.He, Q.Xu, H.Wang, W.Zhang // *J. Cryst. Growth*. – 2005. – V. 284. – P. 123 –128.
35. Liu, T.Q. Preparation of spherical fine ZnO particles by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques / T.Q. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato // *J. Mater Science* – 1986. – V. 21. № 10. – P. 3698 – 3702.
36. Ayouchi R., Leinen D., Martin F., Gabas M., Dalchiele E., Ramos-Barrado J.R. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray

pyrolysis // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 426. – P. 68–77. – DOI: 10.1016/S0040-6090(02)01331-7

37. Vyas S., Giri P., Singh S., Chakrabarti P. Comparative Study of As-Deposited ZnO Thin Films by Thermal Evaporation, Pulsed Laser Deposition and RF Sputtering Methods for Electronic and Optoelectronic Applications // *Journal of Electronic Materials*. – 2015. – Vol. 44, No. 10. – P. 3403–3409. – DOI: 10.1007/s11664-015-3861-y

38. Zhang Y., Zhao W., Wu Q., Lin X., Zhu Z., Li R., Liu Y., Huang K., Liu X. The impact of oxygen on Ga doped ZnO film // *RSC Advances*. – 2023. – Vol. 13. – P. 9503–9510. – DOI: 10.1039/D2RA08263B.

39. Chen S.J., Liu Y.C., Ma J.G., Zhao D.X., Zhi Z.Z., Lu Y.M., Zhang J.Y., Shen D.Z., Fan X.W. High-quality ZnO thin films prepared by low temperature oxidation of metallic Zn // *Applied Surface Science*. – 2004. – Vol. 230, № 1-4. – P. 349–354. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.02.041.

40. Park J.Y., Weon Y.B., Jung M.J., Choi B.J. Structural, electrical, and optical properties of ZnO films grown by atomic layer deposition at low temperature // *Archives of Metallurgy and Materials*. – 2022. – Vol. 67, № 4. – P. 1503–1506. – DOI: 10.24425/amm.2022.141082.

41. Kim D., Kim H., Lee S., Park J., Kim J. Effects of substrate temperature on the structural, morphological, electrical and optical properties of Al and Ga co-doped ZnO thin films grown by DC magnetron sputtering // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2014. – Vol. 25, № 12. – P. 5410–5415. – DOI: 10.1007/s10854-014-2321-1.

42. Karaköse E., Çolak H. Effect of substrate temperature on the structural properties of ZnO nanorods // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – Vol. 28, № 17. – P. 12636–12642.

43. Hsu C.-H., Geng X.-P., Wu W.-Y., Zhao M.-J., Huang P.-H., Zhang X.-Y., Su Z.-B., Chen Z.-R., Lien S.-Y. Effect of oxygen annealing temperature on properties of spatial atomic layer deposited aluminum-doped zinc oxide films // *Journal of Alloys and*

Compounds. – 2020. – Vol. 830. – Article 154652. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154652.

44. Sato H., Minami T., Takata S., Yamada T. Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 1993. Vol. 236, № 1–2. P. 27–31. DOI: 10.1016/0040-6090(93)90636-4

45. Banerjee A. N., Chattopadhyay K. K. Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2005. Vol. 50. P. 52–105. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2005.10.001

46. Sasi B., Gopchandran K. G., Manoj P. K., Koshy P., Prabhakara Rao P., Vaidyan V. K. Preparation of transparent and semiconducting NiO films // *Vacuum*. 2003. Vol. 68, № 2. P. 149–154. DOI: 10.1016/S0042-207X(02)00299-3

47. Diao C.-C., Huang C.-Y., Yang C.-F., Wu C.-C. Morphological, optical, and electrical properties of p-type nickel oxide thin films by nonvacuum deposition // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, № 4. P. 636. DOI: 10.3390/nano10040636

48. Islam M. B., Yanagida M., Shirai Y., Nabetani Y., Miyano K. NiO_x hole transport layer for perovskite solar cells with improved stability and reproducibility // *ACS Omega*. 2017. Vol. 2, № 5. P. 2291–2299. DOI: 10.1021/acsomega.7b00538

49. Powder Diffraction File PDF-2 Release 2013: база порошковых дифракционных данных [Электронный ресурс] / International Centre for Diffraction Data. — Newtown Square, PA: ICDD, 2013. — URL: <https://www.icdd.com/pdf-2/> (дата обращения: 10.06.2026).

50. Shull C. G., Strauser W. A., Wollan E. O. Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances // *Physical Review*. 1951. Vol. 83. P. 333–345. DOI: 10.1103/PhysRev.83.333

51. Roth W. L. Magnetic structures of MnO, FeO, CoO, and NiO // *Physical Review*. 1958. Vol. 110. P. 1333–1341. DOI: 10.1103/PhysRev.110.1333

52. Zaanen J., Sawatzky G. A., Allen J. W. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds // *Physical Review Letters*. 1985. Vol. 55, № 4. P. 418–421. DOI: 10.1103/PhysRevLett.55.418
53. Sawatzky G. A., Allen J. W. Magnitude and origin of the band gap in NiO // *Physical Review Letters*. 1984. Vol. 53, № 24. P. 2339–2342. DOI: 10.1103/PhysRevLett.53.2339
54. Egbo K. O., Liu C. P., Ekuma C. E., Yu K. M. Vacancy defects induced changes in the electronic and optical properties of NiO studied by spectroscopic ellipsometry and first-principles calculations // *Journal of Applied Physics*. 2020. Vol. 128, № 13. P. 135705. DOI: 10.1063/5.0021650
55. Poulain R., Lumbeeck G., Hunka J., Proost J., Savolainen H., Idrissi H., Schryvers D., Gauquelin N., Klein A. Electronic and chemical properties of nickel oxide thin films and the intrinsic defects compensation mechanism // *ACS Applied Electronic Materials*. 2022. Vol. 4, № 6. P. 2718–2728. DOI: 10.1021/acsaelm.2c00230
56. Liu Y.-H., Liu X.-Y., Sun H., Dai B., Zhang P., Wang Y. Tuning the electrical properties of NiO thin films by stoichiometry and microstructure // *Coatings*. 2021. Vol. 11, № 6. P. 697. DOI: 10.3390/coatings11060697
57. T. Ivanova, A. Harizanova, M. Shipochka, P. Vitinov Nickel Oxide Films Deposited by Sol-Gel Method: Effect of Annealing Temperature on Structural, Optical, and Electrical Properties // *Materials*. — 2022. — Vol. 15, № 5. — Art. 1742. — DOI: 10.3390/ma15051742.
58. Zhang W.-B., Yu N., Yu W.-Y., Tang B.-Y. Stability and magnetism of vacancy in NiO: a GGA+U study // *The European Physical Journal B*. 2008. Vol. 64. P. 153–158. DOI: 10.1140/epjb/e2008-00303-x
59. Lany S., Osorio-Guillén J., Zunger A. Origins of the doping asymmetry in oxides: hole doping in NiO versus electron doping in ZnO // *Physical Review B*. 2007. Vol. 75. P. 241203. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.241203

60. Turgut E., Çoban Ö., Sarıtaş S., Tüzemen S., Yıldırım M., Gür E. Oxygen partial pressure effects on the RF sputtered p-type NiO hydrogen gas sensors // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 435. P. 880–885. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.11.133
61. Tuna Ö., Mak A. K., Öztürk O., Karabulut M. Influence of oxygen partial pressure on the structural, optical and electrochromic properties of NiO thin films grown by magnetron sputtering // *Applied Physics A*. 2023. Vol. 129. P. 820. DOI: 10.1007/s00339-023-07090-2
62. Karsthof R., Anton A. M., Kremer F., Grundmann M. Nickel vacancy acceptor in nickel oxide: doping beyond thermodynamic equilibrium // *Physical Review Materials*. 2020. Vol. 4, № 3. P. 034601. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.034601
63. Pintor-Monroy M. I., Murillo-Borjas B. L., Catalano M., Quevedo-Lopez M. A. Controlling carrier type and concentration in NiO films to enable in situ PN homojunctions // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 11, № 30. P. 27048–27056. DOI: 10.1021/acsami.9b04380
64. Ryu H. W., Choi G. P., Lee W. S., Park J. S. Preferred orientations of NiO thin films prepared by RF magnetron sputtering // *Journal of Materials Science*. 2004. Vol. 39. P. 4375–4377. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000033431.52659.e5
65. Lahiji F. A. F., Bairagi S., Magnusson R., Sortica M. A., Primetzhofer D., Ekström E., Paul B., le Febvrier A., Eklund P. Growth and optical properties of NiO thin films deposited by pulsed dc reactive magnetron sputtering // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2023. Vol. 41, № 6. P. 063402. DOI: 10.1116/6.0002914
66. Holstein T. Studies of polaron motion. Part I. The molecular-crystal model // *Annals of Physics*. 1959. Vol. 8, № 3. P. 325–342.
67. Holstein T. Studies of polaron motion. Part II. The «small» polaron // *Annals of Physics*. 1959. Vol. 8, № 3. P. 343–389.
68. Austin I. G., Mott N. F. Polarons in crystalline and non-crystalline materials // *Advances in Physics*. 1969. Vol. 18, № 71. P. 41–102.

69. Bosman A. J., van Daal H. J. Small-polaron versus band conduction in some transition-metal oxides // *Advances in Physics*. 1970. Vol. 19, № 77. P. 1–117. DOI: 10.1080/00018737000101071
70. Emin D. *Polarons*. Cambridge : Cambridge University Press, 2013. 232 p.
71. Мартышов М. Н., Смирнова В. В., Ильин А. С., Платонов В. Б., Форш П. А., Кашкаров П. К. Особенности проводимости композитов нановолокон ZnO и NiO // *Письма в журнал технической физики*. 2023. Т. 49, вып. 4. С. 20–23.
72. Chaikin P. M., Beni G. Thermopower in the correlated hopping regime // *Physical Review B*. 1976. Vol. 13, № 2. P. 647–651. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.647
73. Heikes R. R., Ure R. W. *Thermoelectricity: Science and Engineering*. New York : Interscience, 1961.
74. Molaei R., Bayati R., Narayan J. Crystallographic characteristics and p-type to n-type transition in epitaxial NiO thin film // *Crystal Growth & Design*. 2013. Vol. 13, № 12. P. 5459–5465. DOI: 10.1021/cg401408f
75. Berg S., Nyberg T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 476, № 2. P. 215–230. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.10.051
76. Strijckmans K., Schelfhout R., Depla D. Tutorial: Hysteresis during the reactive magnetron sputtering process // *Journal of Applied Physics*. 2018. Vol. 124. P. 241101. DOI: 10.1063/1.5042084
77. Каминский В.В., Соловьев С.М. Возникновение электродвижущей силы при электронных фазовых переходах в моносulfиде самария // *Физика твердого тела*. – 2001. – Т. 43, вып. 3. – С. 423–426.
78. 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. – Т. 41, вып. 19. – С. 22–28.

79. Turkiewicz M., Prociów E., Dziedzic A. Thermovoltaic Effect in a Multilayer Junction Structure with an Oxide Insulation Barrier // *Acta Polytechnica Hungarica*. – 2020. – Vol. 17, № 9. – P. 125–142.
80. Усмонов Ш., Мягкий А., Саидов А., Усмонова С. Термовольтаический эффект в варизонных полупроводниках // *Материалы конференции ФТИ*. – 2021. – С. 1–7.
81. Каминский В.В., Соловьев С.М., Шаренкова Н.В., Казанин М.М., Судак Н.М., Залдастанишвили М.И. Исследования термовольтаического эффекта в полупроводниках в среднетемпературном интервале // *Известия вузов России. Радиоэлектроника*. – 2019. – Т. 22, № 6. – С. 37–44. – DOI: 10.32603/1993-8985-2019-22-6-37-44.
82. Andreev O.V., Ivanov V.V., Gorshkov A.V., Miodushevskiy P.V., Andreev P.O. Chemistry and Technology of Samarium Monosulfide // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2016. – P. 55–65.
83. Kaminskii V.V., Kazanin M.M. Thermovoltaic Effect in Thin-Film Samarium-Sulfide-Based Structures // *Technical Physics Letters*. – 2008. – Vol. 34, № 4. – P. 361–362. – DOI: 10.1134/S1063785008040263.
84. Pronin I.A., Averin I.A., Bojinova A.S., Georgieva A.Ts., Dimitrov D.Ts., Karmanov A.A., Moshnikov V.A., Papazova K.I., Terukov E.I., Yakushova N.D. The thermovoltaic effect in zinc oxide inhomogeneously doped with mixed-valence impurities // *Technical Physics Letters*. – 2015. – Vol. 41, № 10. – P. 930–932. – DOI: 10.1134/S1063785015100132.
85. Pronin I.A., Averin I.A., Karmanov A.A., Moshnikov V.A., Yakushova N.D., Terukov E.I., Dimitrov D.Ts., Papazova K.I., Georgieva A.Ts. Development of a Physical Model of Thermovoltaic Effects in the Thin Films of Zinc Oxide Doped with Transition Metals // *Coatings*. – 2018. – Vol. 8, № 12. – P. 433. – DOI: 10.3390/coatings8120433.

86. Isik M., Gasanly N.M. Vanadium promoted ZnO films: Effects on optical and photocatalytic properties // *Surface Engineering*. – 2023. – Vol. 39, № 11-12. – P. 1422–1430. – DOI: 10.1080/02670844.2023.2264530.

87. Kazakov S.A. [et al.]. Samarium monosulfide ceramics: Preparation and properties // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2025. – Vol. 45, № 11. – P. 3206–3212. – DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2025.01.013.

88. 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. – Vol. 895. – Article 162621. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162621.

89. Небольсин В.А., Swaikat N., Воробьев А.Ю., Юрьев В.А. Перспективный путь повышения эффективности кремниевых солнечных элементов — введение нитевидных кристаллов с р-п-переходом // *Письма в Журнал технической физики*. – 2023. – Т. 49, вып. 2. – С. 7–12. – DOI: 10.21883/PJTF.2023.02.54284.19285.

90. Sun J., Li Y., Liu Y., Zhang Y., Zhu J. Gradient oxygen doping triggered a microscale built-in electric field in CdIn₂S₄ for photoelectrochemical water splitting // *Nanoscale*. – 2024. – Vol. 16, № 4. – P. 1892–1902. – DOI: 10.1039/D3NR05609K.

91. Arif D., Khan R., Younas A., Safeen K., Ali A., Amin M.A., Akram K., Hussain Khan K., Ali Z., Safeen A. Influence of defects on the enhancement of thermoelectric properties in Sn-doped ZnO nanostructure synthesized via hydrothermal route // *Frontiers in Chemistry*. – 2025. – Vol. 13. – Article 1598509. – DOI: 10.3389/fchem.2025.1598509.

92. He H., Li S., Sun L., Ye Z. Hole traps and Cu-related shallow donors in ZnO nanorods revealed by temperature-dependent photoluminescence // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15, № 19. – P. 7484–7487. – DOI: 10.1039/C3CP50764E.

93. Lisoni J.G., Govaerts K., Vereecken P.M. Samarium Monosulfide (SmS): Reviewing Properties and Applications // *Materials*. – 2017. – Vol. 10, № 8. – Article 953. – DOI: 10.3390/ma10080953.
94. Bhachu D.S., Sankar G., Parkin I.P., Carmalt C.J. Highly conductive and transparent gallium doped zinc oxide thin films via chemical vapor deposition // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – Article number 638. – DOI: 10.1038/s41598-020-57532-7.
95. Zhou C., Lee Y.K., Yu Y., Byun S., Luo Z.Z., Lee H., Im J., Lee J., Chung I., Kanatzidis M.G. Polycrystalline SnSe with a thermoelectric figure of merit greater than the single crystal // *Nature Materials*. – 2021. – Vol. 20. – P. 1378–1384. – DOI: 10.1038/s41563-021-01064-6.
96. Каминский В.В. [и др.]. Обнаружение термовольтаического эффекта в гетероструктуре на основе теллурида свинца // *Письма в Журнал технической физики*. – 2020. – Т. 46, вып. 1. – С. 32–35. – DOI: 10.21883/PJTF.2020.01.48866.17834.
97. Shittu S., Li G., Zhao X., Ma X. Review of the Nanostructuring and Doping Strategies for High-Performance ZnO Thermoelectric Materials // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12, № 8. – Article 1076. – DOI: 10.3390/cryst12081076.
98. Serhiienko I., Novitskii A., Garmroudi F., Kolesnikov E., Chernyshova E., Sviridova T., Bogach A., Voronin A., Nguyen H. D., Kawamoto N., Bauer E., Khovaylo V., Mori T. Record-High Thermoelectric Performance in Al-Doped ZnO via Anderson Localization of Band Edge States // *Advanced Science*. – 2024. – Vol. 11. – Article 2309291. – DOI: 10.1002/advs.202309291.
99. Гревцев М.А., Казаков С.А., Казанин М.М., Каминский В.В. Электрические характеристики термовольтаического элемента на основе сульфида самария // *Журнал технической физики*. – 2020. – Т. 90, вып. 10. – С. 1698–1702. – DOI: 10.21883/JTF.2020.10.49807.247-19.
100. Гриднев С.А. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2012. – 352 с.

101. Ситников А.В. Электрические и магнитные свойства наногетерогенных систем металл-диэлектрик: дис. ... д-ра. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Ситников Александр Викторович. – Воронеж. – 2009. – 318 с.

102. Sumets M. Synthesis and properties of multifunctional Si–LiNbO₃ heterostructures for non-volatile memory units / M. Sumets, V. Ievlev, V. Dybov, A. Kostyuchenko, D. Serikov, S. Kannykin, E. Belonogov // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2019. — Vol. 30, № 17. — P. 16562–16570. — DOI: 10.1007/s10854-019-02033-1.

103. Дыбов В. А. Электрические и оптические свойства тонкопленочного феррита висмута / В. А. Дыбов, Ю. Е. Калинин, А. А. Камынин, М. А. Каширин, В. А. Макагонов, А. Е. Никонов, Д. В. Сериков, А. В. Ситников // Журнал технической физики. — 2022. — Т. 92, № 12. — С. 1951–1958. — DOI: 10.21883/JTF.2022.12.53762.182-22.

104. Scherer R. Nachrichten Von der Gesellschaft der Wissenschaften Zu Göttingen / R. Scherer // Mathematisch-Physikalische Klasse. – 1918. – Vol. 2. – P. 98

105. 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.

106. Van der Pauw L. J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape / L. J. Van der Pauw // Philips Research Reports. — 1958. — Vol. 13, No. 1. — P. 1–9.

107. Van der Pauw L. J. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape / L. J. Van der Pauw // Philips Technical Review. — 1958–1959. — Vol. 20, No. 8. — P. 220–224.

108. Kanchana S., Chithra M. J., Suhashini E., Pushpanathan K. Violet emission from Fe doped ZnO nanoparticles synthesized by precipitation method // Journal of Luminescence – 2016. – Vol. 176. – P. 6–14. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.12.047.

109. 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.moe.10.3.140732. – EDN BMMCOW.

110. 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. – EDN VJGGFP.

111. 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. – EDN TXAWSZ.

112. 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. – EDN HCTXGY.

113. 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.

114. 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. – С. 24.

115. 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.

116. 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. Секции «Физика твердого тела», «Материалы и технология полупроводниковых приборов», «Проектирование и надежность полупроводниковых приборов и ИС. Микроэлектромеханические системы»: Тезисы докладов. Электронный ресурс, Воронеж, 13 апреля 2023 года. – Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2023. – С. 17. – EDN KAHYJQ.

117. 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.

118. 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.

119. 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.

120. Пашкевич А. В., Федотов А. К., Касюк Ю. В., Близнюк Л. А., Федотова Ю. А., Басов Н. А., Федотов А. С., Свито И. А., Подденежный Е. Н. Структура и электрические свойства легированных железом керамик на основе оксида цинка // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2018. – Т. 21, № 3. – С. 133–145. – DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-133-145.

121. Guo Y., Yu X. W., Li Y. X. Spin filtering and spin-polarization reversal in multilayered ferromagnetic metal/semiconductor heterostructures // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 98, no. 5. – Art. 053902. – DOI: 10.1063/1.2030410.

122. Каминский В. В., Васильев Л. Н., Романова М. В., Соловьев С. М. Механизм возникновения электродвижущей силы при нагревании монокристаллов SmS // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43, вып. 6. – С. 997–999.

123. Vegesna S. V., Bhat V. J., Bürger D., Dellith J., Skorupa I., Schmidt O. G., Schmidt H. Increased static dielectric constant in ZnMnO and ZnCoO thin films with bound magnetic polarons // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. – Art. 6698. – DOI: 10.1038/s41598-020-63195-1.

124. Baer W. S. Faraday Rotation in ZnO: Determination of the Electron Effective Mass // Physical Review. – 1967. – Vol. 154, no. 3. – P. 785–789. – DOI: 10.1103/PhysRev.154.785.

125. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025685177 Российская Федерация. Программа обработки результатов измерений для установки измерения свойств полупроводников на основе эффекта Холла Есоріа HMS-5500: заявл. 06.08.2025: опубл. 19.09.2025 / **А. Ю. Лопатин**, В. А. Окорочков, Ю. Е. Калинин, В. А. Макагонов; заявитель Федеральное

государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет».

126. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах: в 2 т. / пер. с англ. – М. : Мир, 1982. – Т. 1. – 368 с.

127. Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Багатнов В. Б. Влияние дефектов структуры на физические свойства аморфных твердых тел (Обзор) // Физика твердого тела. – 2026. – Т. 68, вып. 8. – С. 1151–1165. – DOI: 10.61011/FTT.2026.08.63666.10210.

128. Пекар С. И. Исследования по электронной теории кристаллов. – М.; Л.: Гостехиздат, 1951. – 256 с.

129. Гантмахер В. Ф. Электроны в неупорядоченных средах. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Физматлит, 2005. – 232 с. – ISBN 5-9221-0578-7.

130. Пасынков В. В., Чиркин Л. К. Полупроводниковые приборы: учебник для вузов. – 6-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2002. – 479 с.

131. 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.