

## НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 621.362

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ZnO, ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ И КОБАЛЬТОМ

© 2021 г. А. К. Федотов<sup>1,\*</sup>, А. В. Пашкевич<sup>1,2</sup>, В. В. Ховайло<sup>3</sup>,А. А. Харченко<sup>1</sup>, Е. Н. Подденежный<sup>4</sup>, Л. А. Близинок<sup>5</sup>, В. В. Федотова<sup>5</sup><sup>1</sup> Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия<sup>4</sup> Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого, Гомель, Беларусь<sup>5</sup> Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

\*E-mail: fedotov@bsu.by

Поступила в редакцию 11.09.2020 г.

После доработки 19.09.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

Исследована взаимосвязь между химическим составом, фазовой структурой, размерами зерен, электросопротивлением и коэффициентом Зеебека в композиционных керамиках  $(\text{ZnO})_z[(\text{TM})_x\text{O}_y]_{1-z}$  (TM = Fe, Co;  $0 \leq x \leq 3$ ,  $1 \leq y \leq 4$ ,  $0.5 \leq z \leq 50$  мас. %), изготовленных по одно- и двухступенчатой технологии. Приведены экспериментальные данные по электропроводности, эффекту Холла и термоэлектрическим параметрам легированных и нелегированных керамик. В вюрцитной фазе исследованных керамик обнаружены два уровня: мелкий с энергией ионизации  $\Delta E_1 \approx 0.04\text{--}0.05$  эВ и глубокий уровень с  $\Delta E_2 \approx 0.24\text{--}0.37$  эВ. Установлена взаимосвязь между фазовым составом, электропроводностью и термоэдс в изученных керамиках. Показана перспективность легирования оксида цинка железом для увеличения эффекта Зеебека.

DOI: 10.1134/S1992722321030043

#### ВВЕДЕНИЕ

Большое внимание в последнее время уделяется поиску эффективных и дешевых термоэлектрических материалов (ТЭМ), изготавливаемых наиболее дешевым способом и применяемых для изготовления термоэлементов Пельтье и Зеебека [1, 2]. К таким ТЭМ относятся керамические композиции на основе ZnO, легированные переходными элементами, которые пригодны и для других технических применений (варисторов [1, 2], магниточувствительных приборов [3, 4] и т.п.). Керамические ТЭМ на основе ZnO, легированного Fe и Co, представляют особый интерес [2–6], так как их структурные, электрические, магнитные и оптические свойства зависят не только от концентрации примесей, но и от того, равномерно ли они распределены, включены в кристаллическую решетку вюрцитной матрицы или образуют субмикронные/наноразмерные зерна и магнитные кластеры. Гибридные наноконкомпозитные материалы, содержащие магнитные частицы с высокой спиновой поляризацией (например,  $(\text{TM})_x\text{O}_y/\text{ZnO}_z$  (TM = Fe, Co),  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  и др.), могут быть использованы в устройствах спинтроники [7, 8], микроволнового поглощения

[9], фотокатализаторах [10], иммунотерапии рака [11], для детоксикации воды [12], для газочувствительных сенсоров [13], а также других приложений. Исследования влияния легирования на моно- и поликристаллические пленки, наноструктурированные порошки и нанопроволоки широко известны [14–16]. Железо и кобальт часто включаются в ZnO в процессе синтеза, являясь наиболее распространенными примесями группы *d*-переходных металлов (TM) [2, 3, 14, 15]. Моделирование и экспериментальные исследования показывают [15, 17], что в вюрцитоподобных образцах со структурой вюрцита на основе ZnO ионы TM создают как относительно мелкие, так и более глубокие донорные центры с энергией ионизации 0.1–0.4 эВ [15, 17, 18]. Тем не менее исследования композиций на основе ZnO, спеченных по керамическим технологиям, далеки от завершения (возможно, за исключением варисторной керамики [1, 2]). В частности, до сих пор до конца не ясно, как и почему введение магнитных примесей в ZnO и изменение режимов синтеза/отжига керамик на его основе влияет на структуру и свойства образующихся фаз, в том числе на

**Таблица 1.** Электрические параметры керамических образцов  $(\text{ZnO})_z[(\text{TM})_x\text{O}_y]_{1-z}$  при 300 К

Образец	Состав образца	$\rho$ , Ом м	$R_H$ , м <sup>3</sup> /Кл	$S$ , мкВ/К	$P = S^2/\rho$ , Вт/К <sup>2</sup> м
1	ZnO-A	$3.67 \times 10^1$	$6.71 \times 10^{-3}$	$385 \pm 10$	$4.04 \times 10^{-9}$
2	ZnO-B	$2.98 \times 10^{-1}$	$6.92 \times 10^{-3}$	$229 \pm 15$	$1.76 \times 10^{-7}$
3	$(\text{ZnO})_{98}(\text{FeO})_2-1$	$7.69 \times 10^{-3}$		$595 \pm 25$	$4.60 \times 10^{-5}$
4	$(\text{ZnO})_{95}(\text{FeO})_5-1$	$5.70 \times 10^{-3}$		$609 \pm 26$	$6.51 \times 10^{-5}$
5	$(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}-1$	$1.34 \times 10^0$	$1.09 \times 10^{-3}$	$735 \pm 15$	$4.77 \times 10^{-7}$
6	$(\text{ZnO})_{98}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_2-1$	$1.70 \times 10^{-2}$		$409 \pm 37$	$9.87 \times 10^{-6}$
7	$(\text{ZnO})_{95}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5-1$	$1.13 \times 10^2$		$400 \pm 4$	$1.41 \times 10^{-9}$
8	$(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10}-1$	$9.71 \times 10^0$	$1.04 \times 10^{-3}$	$765 \pm 5$	$6.03 \times 10^{-8}$
9	$(\text{ZnO})_{98}(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)_2-1$			$582 \pm 149$	
10	$(\text{ZnO})_{95}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_5-1$			$592 \pm 50$	
11	$(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}-1$	$2.86 \times 10^5$		$955 \pm 55$	$3.19 \times 10^{-7}$
12	$(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}-2$	$7.89 \times 10^2$	$3.89 \times 10^{-1}$	$603 \pm 43$	$4.61 \times 10^{-10}$
13	$(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10}-2$	$3.18 \times 10^3$	$7.58 \times 10^{-1}$	$299 \pm 28$	$2.83 \times 10^{-11}$
14	$(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}-2$	$6.12 \times 10^2$			
15	$(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)_{10}-2$	$4.37 \times 10^1$	$6.71 \times 10^{-3}$	$835 \pm 26$	$1.6 \times 10^{-8}$
16	$\text{ZnO}_{98}(\text{CoO})_2-1$	$1.70 \times 10^{-2}$		$409 \pm 37$	$9.87 \times 10^{-6}$
17	$\text{ZnO}_{95}(\text{CoO})_5-1$	$1.13 \times 10^2$		$400 \pm 4$	$1.41 \times 10^{-9}$
18	$(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10}-1$	$4.67 \times 10^0$	$1.51 \times 10^{-4}$	$386 \pm 8$	$3.19 \times 10^{-8}$
19	$(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10}-2$	$5.1 \times 10^0$	$2.0 \times 10^{-4}$	$580 \pm 20$	
20	$[(\text{CoO})_{50}(\text{ZnO}_{50})]_{100}-1$	$2.11 \times 10^1$	$9.67 \times 10^{-3}$	$363 \pm 27$	$6.24 \times 10^{-9}$
21	$(\text{ZnO})_{99.5}[(\text{CoO})_{50} \cdot (\text{ZnO}_{50})]_{0.5}-1$	$4.17 \times 10^{-3}$		$350 \pm 15$	$2.94 \times 10^{-5}$

Примечание. ТМ – transition metals (Fe или Co). А, В – при изготовлении образцов использовались исходные порошки оксида цинка разного фракционного (по размерам зерен) состава. Цифры 1 и 2 в маркировке образцов означают вид использованной технологии: 1 – одноэтапная, 2 – двухэтапная.

транспорт носителей заряда, эффект Зеебека и другие свойства.

В этой связи в работе основное внимание уделяется изучению влияния режимов синтеза и отжига, а также типа легирующих агентов ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$  или  $\text{CoO}$ ), добавляемых в шихту, на фазовую структуру, размер зерен и характер распределения кобальта и железа, на электрическое сопротивление, эффект Холла и коэффициент Зеебека в бинарных керамических композициях  $(\text{ZnO})_z[(\text{TM})_x\text{O}_y]_{1-z}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов  $\text{ZnO}$  и  $(\text{ZnO})_z[(\text{TM})_x\text{O}_y]_{1-z}$  применяли стандартную керамическую технологию спекания на воздухе [1, 2]. В качестве исходных компонентов использовали высокочистые порошки  $\text{ZnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$ . Массовое содержание  $z$  оксида ТМ в исходных порошковых смесях изменя-

лось от 0.5 до 50 мас. %. Исходные гомогенные порошковые смеси готовили в атриторе из нержавеющей стали с твердосплавными шарами в присутствии спирта в качестве увлажнителя. Для удаления влаги исходные порошки сушили при температуре 500–900°C. После перемешивания высушенных порошков к ним добавляли 3 мас. % специального органического клея. Порошковые смеси подвергали одноосному прессованию при 200 МПа для формирования образцов керамик в виде таблеток диаметром 10–18 мм и толщиной 2–5 мм. Спрессованные таблетки подвергали термообработке на воздухе по одностадийной (образцы 1–12 в табл. 1) или двухстадийной (образцы 1–5, 13, 14) технологии. Отжиг первой ступени проходил при температуре 900°C в течение 2 ч. В случае двухстадийной технологии после предварительного спекания таблеток на первом этапе их перетирали в порошок субмикронных размеров, смешивали с клеем, снова прессовали при 200 МПа. Отжиг на втором этапе проходил при 1200°C в течение 2–3 ч.

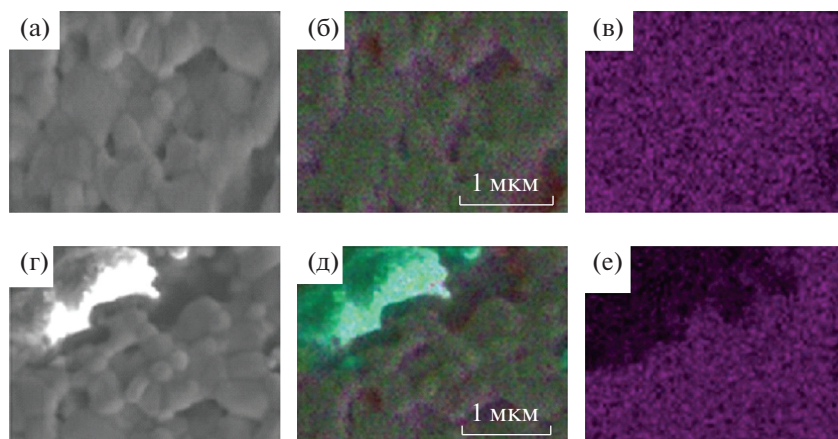


Рис. 1. СЭМ- (а, г) и EDX-изображения (б, в, д, е) в композитных керамиках  $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10}$  (образец 12, а–в) и  $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}$  (образец 3, г–е): распределения Co (б), Fe (д) и Zn (в, е).

Структурную характеристику керамических образцов проводили при комнатной температуре методом рентгенодифракционного анализа (РДА), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), мессбауэровской спектроскопии (МС) и магнитометрии.

Для РДА использовали  $\text{CuK}\alpha$ -излучение на приборах ДРОН-4 (Россия), сканирование  $2\theta = 20^\circ\text{--}60^\circ$  с шагом около  $0.03^\circ$  при времени экспозиции порядка 5 с в каждой точке. Моделирование рентгенограмм проводили на основе метода Ритвелда с использованием программы Full-Prof [19]. Сканирующей электронной микроскоп Tescan Vega 3LMU (Чехия) использовали в режиме вторичных электронов для оценки формы и размеров зерен, а также для измерения концентраций химических элементов на приставке для энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX). Для определения магнитного статуса и локального атомного порядка, а также зарядового состояния ионов Fe и содержания оксидов железа в исследуемых образцах использовали мессбауэровский спектрометр MS4 (SEE Co) (США) для порошковых образцов в геометрии пропускания с источником  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  (20 Ci). Мессбауэровские спектры измеряли в интервале температур 20–300 К и аппроксимировали методом Ранкура с использованием кода MOSMOD [20]. Кривые намагничивания, коэрцитивную силу и другие магнитные параметры исследовали на магнитометре Quantum Design VSM-PPMS (США) в диапазоне температур  $T = 5\text{--}300$  К и приложенного магнитного поля  $B = 0\text{--}9$  Тл.

Удельное сопротивление  $\rho(T, B)$  и постоянную Холла  $R_H(T, B)$  измеряли в интервале температур 6–300 К и в магнитных полях до 8 Тл на прямоугольных образцах, вырезанных из синтезированных таблеток. В измерениях использовали си-

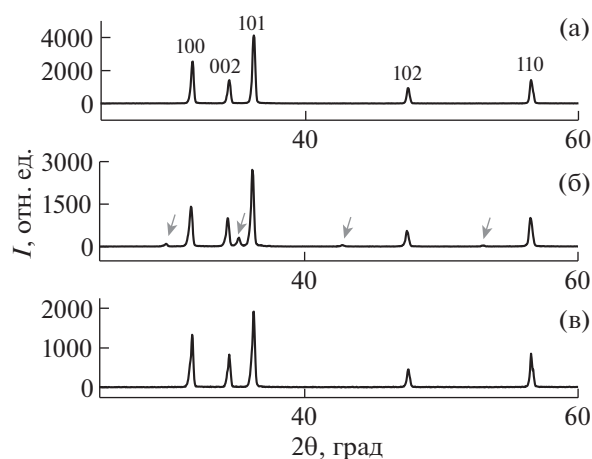
стему с рефрижератором замкнутого цикла (Cryogenic Ltd., Лондон), которая позволяла измерять удельное сопротивление и постоянную Холла с точностью не хуже 5%. Термоэдс при комнатной температуре (300 К) измерено с точностью до 5–7%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные структурные особенности образцов  $(\text{ZnO})_z[(\text{TM})_x\text{O}_y]_{1-z}$ , исследованные методами СЭМ и EDX, представлены на рис. 1. Также они были изучены ранее [21]. Примеры СЭМ- и EDX-изображений на рис. 1а для одностадийных таблеток  $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}$ -1 (образец 3) и  $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10}$ -1 (образец 18) показывают, что размер гранул вюрцитной фазы у них близок к 1–2 мкм. Кроме того, в керамике  $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}$ -1 наблюдаются более крупные гранулы размером до 20–40 мкм (рис. 2г). Как показали исследования EDX, эти гранулы обогащены железом (рис. 2д). В то же время в керамике  $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10}$ -1 распределение кобальта и цинка на рис. 2б, 2в однородно, что вместе с РДА указывает на полную растворимость Co в ZnO.

В целом результаты СЭМ и EDX (а также результаты [21]) показывают, что после дополнительного отжига образцов на второй стадии размеры зерен вюрцитной фазы уменьшаются до 500–800 нм (образцы 12–15).

Как следует из РДА-измерений [21, 22], параметры решетки  $a$  и  $c$  в фазе вюрцита  $\text{Zn}_{1-\delta}(\text{TM})_{\delta}\text{O}_z$  при легировании становятся меньше. РДА показывает отсутствие вторичных фаз у композиций  $(\text{ZnO})_z(\text{CoO})_{1-z}$ , тогда как в керамиках  $(\text{ZnO})_z(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{1-z}$  вторичные фазы наблюдаются (они соответствуют крупным частицам, обога-



**Рис. 2.** Примеры типичных РДА-спектров ZnO (а) и керамик  $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}$  (б) и  $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10}$  (в). На рис. 2а показаны индексы Миллера для вюрцитной решетки. Стрелки на рис. 2б указывают рефлексы, соответствующие фазе  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

шенным железом, рис. 2г). Данные СКР и результаты [41, 42] также подтвердили результаты РДА.

Для дополнительного фазового анализа образцов были измерены их кривые намагничивания, а также МС для железосодержащих образцов как в исходных порошковых смесях, так и после процедур синтеза керамик. Детальное изложение этих результатов будет опубликовано в следующих работах. Здесь отметим, что МС подтверждает данные РДА, EDX и СКР о наличии в исследуемых керамиках  $(\text{ZnO})_z(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{1-z}$  обогащенных железом вторичных фаз. Как следует из МС, для этих керамик при комнатной температуре синглет порошковой смеси после спекания и отжига трансформируется в дублет (с изомерным сдвигом  $\text{IS} = 0.35$  мм/с) и квадрупольным расщеплением  $\Delta = 0.34$  мм/с), соответствующий парамагнитному ферриту  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [1, 13, 23]. Как для одно-, так и двухстадийной технологии у МС наблюдается один дублет, соответствующий ионам железа в зарядовом состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ . Сверхтонкие параметры полученных фаз не зависят от количества стадий в методике синтеза. Отметим, что в композите  $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}$ -2 наблюдается магнитно-расщепленный секстет с  $\text{IS} = 0.37$  мм/с с характеристическим магнитным полем  $B_{\text{eff}} = 51.7$  Тл. Его вклад в мессбауэровский спектр составлял  $\sim 23\%$ , что согласуется с результатами [24].

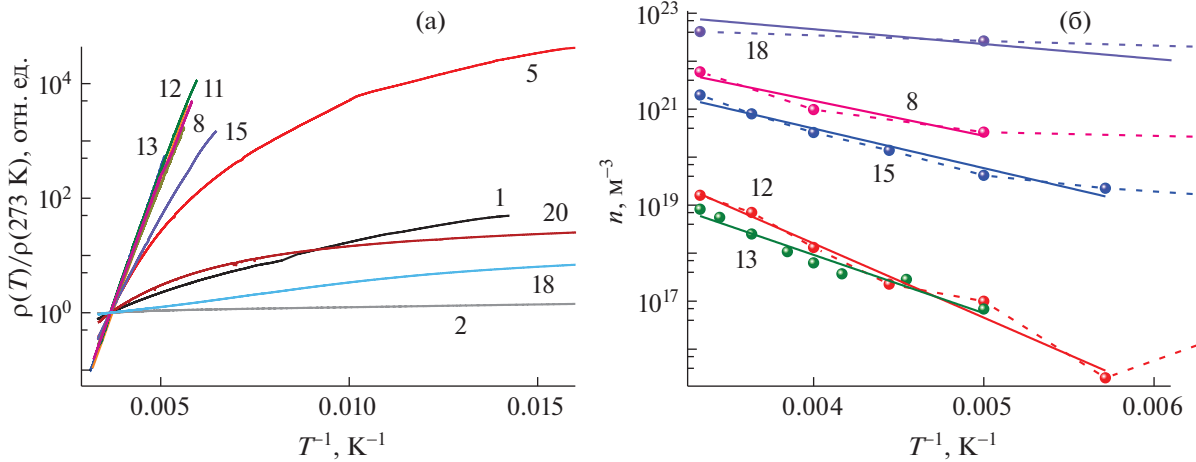
Для подтверждения отмеченного выше магнитного состояния наблюдаемых фаз в керамике  $(\text{ZnO})_z(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{1-z}$  были дополнительно изучены кривые намагничивания  $M(B)$  в интервале температур 5–300 К для двухстадийных образцов  $(\text{ZnO})_{90}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{10}$ -2 (образец 13) и  $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}$ -2 (образец 14), что будет опубликовано позднее.

Здесь укажем лишь, что кривые  $M(B)$  продемонстрировали парамагнитный вид в интервале 150–300 К, который остается преимущественно парамагнитным и при температурах 10–50 К, где  $M(B)$  имеет гистерезис с коэрцитивной силой  $H_c \sim 350\text{--}450$  Э. Такое поведение обусловлено парамагнитным характером феррита  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  в керамике, что также подтверждается данными РДА и МС и результатами [7, 25].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим результаты измерения удельного сопротивления, эффекта Холла и эффекта Зеебека у керамических образцов  $(\text{ZnO})_z[(\text{TM})_x\text{O}_y]_{1-z}$  в зависимости от технологии приготовления, типа добавляемых оксидов и температуры. Как видно из рис. 3, исследуемые образцы (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1) по характеру зависимостей нормированного удельного сопротивления в масштабе Аррениуса условно можно разделить на две группы. Для группы образцов 8, 11–15, 18, 19 кривые  $\lg[\rho(T)/\rho(273\text{ К})] - (1/T)$  в интервале температур 150–300 К дают прямолинейные участки с энергиями активации проводимости  $\Delta E_\sigma \approx 0.35 \pm 0.02$  эВ. Близкие значения дают энергии ионизации глубоких центров (0.24–0.37 эВ), оцененные из температурных зависимостей постоянной Холла (рис. 3б, табл. 2). В то же время аррениусовы кривые для групп образцов 1, 2, 5, 18, 20 характеризуются “скользящими” (переменными) энергиями активации проводимости ниже 250 К, уменьшающимися при охлаждении. В [26–30] такое поведение зависимостей  $\rho(T)$  полупроводников в области низких температур обычно связывают с прыжковой проводимостью по локализованным состояниям и (или) с формированием так называемого крупномасштабного потенциального рельефа (КМПР) в гетерогенных и (или) сильно неупорядоченных полупроводниках. Наличие КМПР подтверждается неизмеримостью эффекта Холла при температурах ниже 100 К и степенной зависимостью подвижности электронов  $\mu_n(T) = (R_H/\rho) \sim T^k$ , где показатель степени  $k$  выше 200 К близок к теоретическому значению для рассеяния электронов на ионизованных примесях ( $-2.1 < k < -2.7$ ) [31], а ниже 150 К показатель  $k > 3.0$ .

Анализ температурных зависимостей  $n(T)$  показал, что для нелегированных образцов оксида цинка 1 и 2, а также некоторых легированных керамик (образцы 12, 15, 18, 20) кривые  $\lg n(1/T)$  линейны не только при температурах выше 150 К (с наклонами, как указано выше, 0.24–0.37 эВ), но и ниже 100 К, но с другим наклоном. Это свидетельствует о формировании в вюрцитной матрице керамик двух типов центров – мел-



**Рис. 3.** Температурные зависимости нормированного удельного сопротивления  $\rho(T)/\rho(273\text{ К})$  (а) и концентрации электронов  $n$  (б) в шкале Аррениуса для нелегированных (1, 2) и легированных (5, 8, 11–14, 18, 19) керамик. Цифры возле кривых соответствуют образцам в табл. 1.

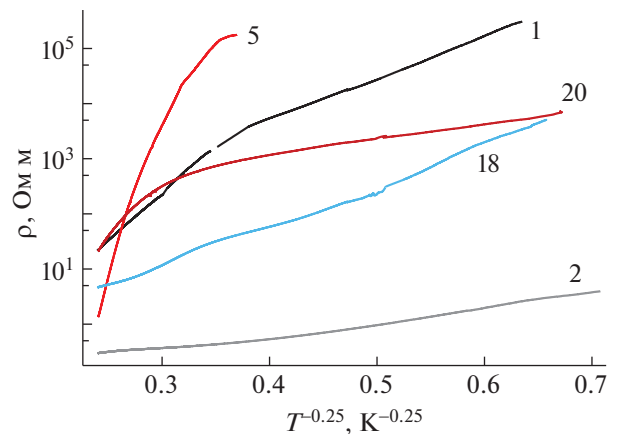
кого с энергией ионизации  $\sim \Delta E_1 \approx 0.04\text{--}0.05\text{ эВ}$  и глубоких с  $\Delta E_2 \approx 0.24\text{--}0.37\text{ эВ}$  (табл. 2). Полученные значения  $\Delta E_1$  близки к описываемым в литературе значениям для мелких доноров в решетке вюрцита. Эти мелкие центры обычно связывают с такими собственными дефектами, как кислородные вакансии и (или) межузельные атомы цинка [28–30].

При высоких температурах оценочные значения  $\Delta E_2$  и  $\Delta E_0$  для легированных образцов указывают на образование глубоких доноров (табл. 2). Однако эти значения в легированных железом керамиках для температурного диапазона 150–300 К значительно превышают таковые, приводимые в литературе. Например, в [18, 30, 32–34] это наблюдалось для пленок поликристаллического ZnO с энергиями активации проводимости около 0.15 эВ даже в нелегированном оксиде цинка, что объяснялось либо образованием примесной полосы при легировании, которая перекрывается дном С-зоны, и (или) образованием “хвостов” локализованных состояний в С-зоне из-за разупорядочения решетки [35, 36]. В [33, 34] также не исключалось формирование собственных донороподобных дефектов. В рассматриваемом случае при изготовлении керамик на воздухе увеличение количества атомов кислорода может приводить к увеличению концентрации вакансий цинка, которые, согласно [34], будут играть роль глубоких доноров. Более того, образование вакансий цинка может быть усилено уходом значительной части атомов цинка на образование феррита  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , что наблюдалось в образцах, легированных Fe. С другой стороны, замещение части атомов цинка атомами железа в решетке вюрцита, а также увеличение концентрации атомов кислорода во время предварительного спекания и по-

следующего отжига на воздухе могут приводить к образованию Fe–O-комплексов. В таком случае наблюдаемый глубокий уровень в легированной керамике ZnO(Fe) можно связать с образованием этих комплексов.

Анализ кривых  $\rho(T)$  для нелегированных и легированных образцов оксида цинка (1, 2, 18, 20) показал, что ниже 20 К, где мелкие центры уже не проявляются и энергия активации проводимости становится переменной, температурные зависимости электросопротивления описываются соотношением Мотта [35, 36] для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (режим VRH – Variable Range Hopping):

$$\rho(T) = \rho_{01} \exp[-(T_{01}/T)^\alpha], \quad (1)$$



**Рис. 4.** Температурные зависимости электросопротивления нелегированного оксида цинка (образцы 1 и 2) и легированных керамик  $(\text{ZnO})_z[(\text{TM})_x\text{O}_y]_{1-z}$  (образцы 5, 18, 20) в координатах Мотта  $\lg(\rho) \sim T^{-0.25}$ .

**Таблица 2.** Значения энергий ионизации  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$ , оцененные из  $n(T)$ , энергии активации проводимости  $\Delta E_\sigma$ , оцененные из  $\rho(T)$ , и показатель степени  $k$  в соотношении  $\mu_H(T) \sim T^k$ , рассчитанный из температурных зависимостей постоянной Холла для нелегированной ZnO (образцы 1, 2) и легированной (образцы 12, 13, 15, 18–20) керамики

Образец	Состав образца	$n, \text{м}^{-3}$ ( $T = 300 \text{ К}$ )	$\Delta E_1, \text{эВ}$ ( $T < 150 \text{ К}$ )	$\Delta E_2, \text{эВ}$ ( $T > 200 \text{ К}$ )	$\Delta E_\sigma, \text{эВ}$	$\mu_H, \text{м}^2/\text{В с}$ ( $T = 300 \text{ К}$ )	$k$
1	ZnO-A	$9.3 \times 10^{20}$	0.09		0.05	$1.83 \times 10^{-4}$	-2.10
2	ZnO-B	$1.9 \times 10^{21}$	0.04		0.05	$7.38 \times 10^{-5}$	0.71
3	(ZnO) <sub>90</sub> (FeO) <sub>10</sub> -1	$5.73 \times 10^{21}$		0.09	0.26	$8.09 \times 10^{-4}$	-3.2
4	(ZnO) <sub>90</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> -1	$5.97 \times 10^{21}$		0.15	0.34	$2.04 \times 10^{-3}$	-4.3
2	(ZnO) <sub>90</sub> (FeO) <sub>10</sub> -2	$1.6 \times 10^{19}$	0.04	0.306	0.36	$4.93 \times 10^{-4}$	-2.9
13	(ZnO) <sub>90</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> -2	$8.2 \times 10^{18}$		0.241	0.37	$2.38 \times 10^{-4}$	-2.5
15	(ZnO) <sub>90</sub> (FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> -2	$1.9 \times 10^{21}$	0.014	0.164	0.24	$7.38 \times 10^{-5}$	-2.7
18	(ZnO) <sub>90</sub> (CoO) <sub>10</sub> -1	$4.12 \times 10^{22}$	0.05	0.061	0.02	$3.24 \times 10^{-5}$	0.3
21	[(CoO) <sub>50</sub> (ZnO <sub>50</sub> )] <sub>100</sub> -1	$6.45 \times 10^{20}$	0.06	0.070	0.009	$4.58 \times 10^{-4}$	-1.6

с показателем степени  $\alpha$ , близким к 0.25. Здесь  $\rho_{01}$  и  $T_{01}$  – характерные параметры соответствующего процесса VRH, зависящие от плотности локализованных состояний и радиусов локализации электронов на дефектах.

Сравнение зависимостей  $\rho(T)$  для образцов 1, 2, 18, 20 указывает на их согласие с данными [18, 29, 34, 37]. Например, в [29] показано, что сочетание моттовской прыжковой и обычной зонной проводимости наблюдается в монокристаллах ZnO, легированных собственными дефектами (такими как межузельные атомы цинка и (или) кислородные вакансии), имеющими мелкие и глубокие донорные уровни с энергиями ионизации  $\sim 0.03$  и  $0.06$  эВ соответственно.

Отметим, что в интервале температур от 50 до 200 К у некоторых образцов с умеренно высоким сопротивлением (кривые 2, 5, 18 на рис. 2) наблюдается переход к другому типу зависимости  $\rho(T)$ , описываемому выражением

$$\rho(T) = \rho_{03} \exp[-(\Delta E(T)/k_B T)]. \quad (2)$$

Здесь энергия активации  $\Delta E$  не совпадает с энергией ионизации примеси, так как становится зависимой от температуры. Согласно [54–56]  $\Delta E \approx E_p - E_F$ , где  $E_F$  и  $E_p$  – энергия Ферми и уровень перколяции соответственно, зависящие от температуры. Такой ход  $\rho(T)$  подтверждает формирование ранее упомянутого КМПП, приводящего к появлению перколяционной проводимости [34, 35], когда уровень перколяции  $E_p$  в соотношении (2) приближается к уровню Ферми  $E_F$ . Отметим, что формирование КМПП подтверждается описанным выше поведением температурных зависимостей подвижности электронов (резкое увеличение показателя  $k$  в соотношении  $\mu_H(T) \sim T^k$  при понижении температуры) и неизмеримостью

эффекта Холла ниже 200 К. Поэтому образование КМПП в исследованных керамиках можно объяснить ростом неоднородности керамических образцов из-за сильного разупорядочения как вследствие неоднородного распределения примесей при легировании (это видно на EDX-картинках на рис. 1), так и из-за выделения вторичных фаз в образцах, легированных Fe [26–28].

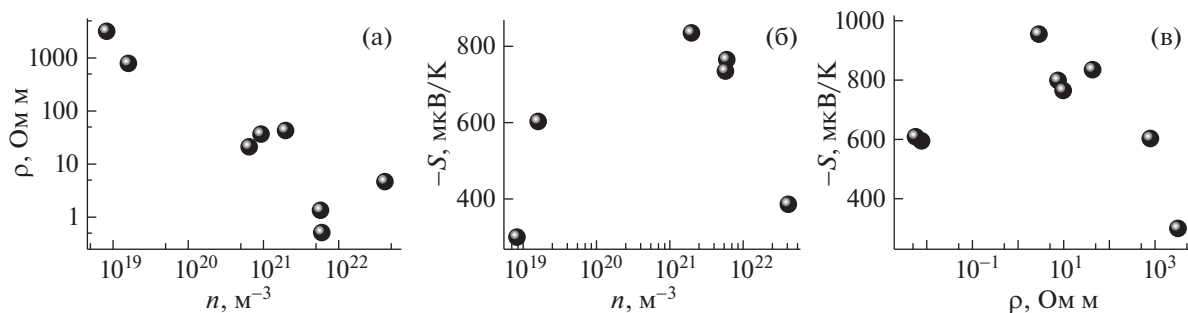
Как следует из рис. 2, рост температуры выше 150–200 К приводит к переходу зависимости  $\rho(T)$  у некоторых легированных керамических образцов и нелегированного образца 1 к обычной зонной проводимости, описываемой соотношением [27, 31]:

$$\rho(T) = \rho_{04} \exp[-(\Delta E_\sigma/k_B T)] \quad (3)$$

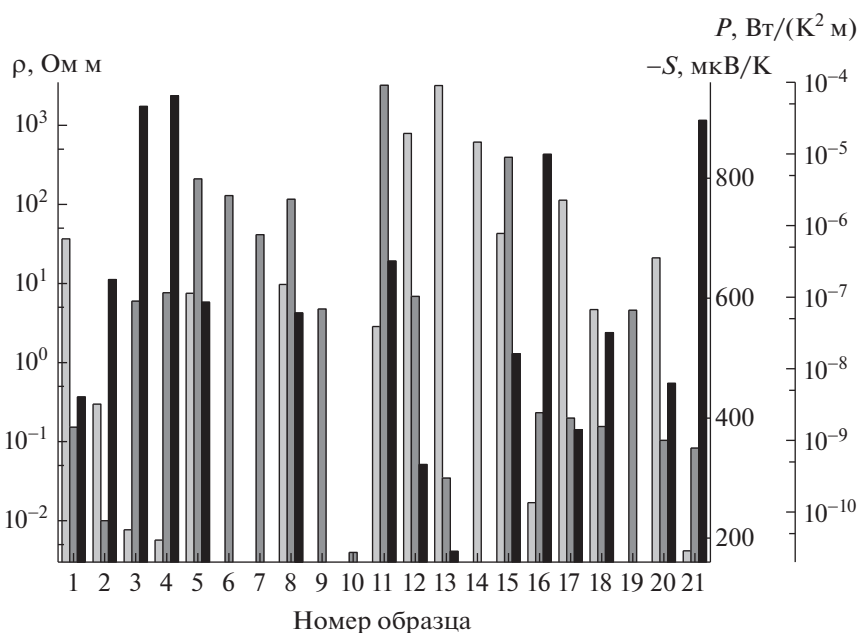
с энергией активации  $\Delta E_\sigma$ , близкой к 0.35–0.37 эВ (табл. 2).

Совместный анализ измеренных при  $T = 300 \text{ К}$  значений коэффициента Зеебека  $S$  и сопротивления  $\rho$  с оценками концентраций электронов  $n$  из постоянной Холла  $R_H$  позволяет установить определенные корреляции между ними для исследованных керамик. Эти данные вместе с рассчитанными значениями фактора мощности  $P = S^2/\rho$  представлены в табл. 1, 2 и на рис. 5, 6.

Как видно из табл. 1, существует вполне понятная корреляция между легированием оксида цинка и изменением его удельного электросопротивления: для подавляющего числа исследованных керамических образцов легирование железом и кобальтом приводит к увеличению  $\rho(300 \text{ К})$  по сравнению с нелегированным оксидом цинка. В то же время изменение электрических свойств ( $S$ ,  $\rho$ ) и  $n$  при легировании имеют более сложный характер, поскольку некоторые корреляции определяются типом легирующих примесей. Как



**Рис. 5.** Зависимости удельного сопротивления  $\rho$  (а) и коэффициента Зеебека  $S$  (б) от концентрации электронов  $n$ , а также  $S(\rho)$  (в) для исследованных керамик на основе ZnO.



**Рис. 6.** Распределение удельного сопротивления (светло-серые столбики), коэффициента Зеебека (темно-серые) и коэффициента мощности (черные) по исследованным керамическим образцам.

следует из рис. 5а, удельное сопротивление  $\rho(300\text{ K})$  имеет тенденцию монотонно падать с увеличением концентрации электронов в результате легирования независимо от типа легирующей примеси. При этом ход изменения коэффициента термоэдс  $S(300\text{ K})$  при увеличении  $n$  имеет вид зависимости с максимумом около  $1000\text{ мкВ}$  при  $n \approx 10^{21}\text{ м}^{-3}$  (рис. 5б), что соответствует тенденциям [39].

Отметим еще одну важную особенность, следующую из рис. 5 и табл. 1, 2: поведение значений  $S(300\text{ K})$  и  $\rho(300\text{ K})$  для легированных керамик существенно зависит от типа легирующей примеси. Как следует из табл. 1, на зависимостях  $S(\rho)$  наблюдаются две принципиально разные тенденции для исследуемых керамик  $(\text{ZnO})_z[(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{1-z}]$  и  $(\text{ZnO})_z[(\text{CoO})_{1-z}]$ . Значения  $S(\rho)$ , относящиеся к

нелегированной керамике ZnO и  $(\text{ZnO})_z[(\text{CoO})_{1-z}]$ , показывают, что  $\rho(300\text{ K})$  практически не влияет на значение  $S(300\text{ K})$ . В то же время поведение зависимости  $S(\rho)$  на рис. 5в для керамики  $(\text{ZnO})_z[(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{1-z}]$  выглядит как зависимость  $S(n)$  на рис. 5б. Описанный характер зависимости  $S(n)$  и  $\rho(n)$  в исследуемых керамиках  $(\text{ZnO})_z[(\text{TM})_x\text{O}_y]_{1-z}$  в целом хорошо укладывается в известные модели для описания термоэлектрических свойств в полупроводниках [5, 6, 38, 39].

Проведенные измерения показали, что коэффициент Зеебека  $S(300\text{ K})$  в среднем увеличивается при легировании железом, а легирование ZnO кобальтом (в диапазоне концентраций CoO от 2 до 50 мас. %) практически не приводит к изменению значений  $S(300\text{ K})$ . Это указывает на то, что наблюдаемое увеличение концентрации электро-

нов  $n$  при легировании кобальтом немедленно компенсируется падением подвижности электронов  $\mu$  в  $(\text{ZnO})_z[\text{CoO}]_{1-z}$  из-за увеличения их рассеяния. Такое различие в поведении  $S(\rho)$ ,  $n$  и  $\mu$  при разном легировании керамик естественно связать с их различным фазовым состоянием: образцы  $(\text{ZnO})_z[\text{CoO}]_{1-z}$  представляют собой однофазные твердые растворы с решеткой вюрцита, а образцы  $(\text{ZnO})_z(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{1-z}$  являются двухфазными, так как они содержат частицы феррита цинка и (или) остаточных оксидов железа, встроженных в матрицу вюрцита. Следовательно, увеличение коэффициента Зеебека (примерно с 230–400 мкВ/К для нелегированного ZnO до более чем 1000 мкВ/К при оптимальной концентрации электронов после легирования железом) происходит именно из-за наличия вторичных фаз. Дополнительно это подтверждается тем, что более неоднородные образцы  $(\text{ZnO})_z(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{1-z}$ , полученные одностадийным синтезом (по данным РДА они содержали большую концентрацию вторичных фаз), в среднем имеют более высокие значения коэффициента Зеебека, чем керамики, полученные по двухступенчатой технологии (табл. 2).

Расчеты фактора мощности  $P = (S^2/\rho)$  для исследуемых образцов, представленные в табл. 1 и на рис. 6, свидетельствуют о том, что его наибольшие значения ( $\sim 10^{-5}$  Вт/К м) достигаются для керамик с наименьшими значениями удельного сопротивления. К ним относятся наиболее неоднородные керамики  $(\text{ZnO})_z(\text{CoO})_{1-z}-1$  (образцы 16 и 21), а также  $(\text{ZnO})_z(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{1-z}-1$  (образцы 3 и 4), полученные по одностадийной технологии и содержащие наибольшее количество частиц феррита цинка.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние структуры, типа легирующих примесей и температуры на удельное сопротивление, эффект Холла, коэффициент Зеебека керамических композиций  $(\text{ZnO})_z(\text{TM})_x\text{O}_y)_{1-z}$ , где ТМ – переходные металлы Fe и Co;  $0 \leq x \leq 3$ ,  $1 \leq y \leq 4$ ,  $0.5 \leq z \leq 50$  мас. %. Образцы готовили по одно- и двухстадийной технологии с использованием FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или CoO в качестве легирующих агентов. В образцах  $(\text{ZnO})_z(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{1-z}$  обнаружены три фазы: вюрцит Zn<sub>1- $\delta$</sub> Fe <sub>$\delta$</sub> O, феррит ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели, а также остаточные ОЦК-оксиды железа. В образцах  $(\text{ZnO})_z(\text{CoO})_{1-z}$  наблюдались только твердые растворы со структурой вюрцита. Методом СЭМ обнаружено, что размеры зерен фазы вюрцита уменьшаются при использовании одностадийного синтеза до 500–900 нм при двухступенчатой технологии.

Приведенные экспериментальные данные по электропроводности, эффекту Холла и термоэлектрическим параметрам изученных керамик позволили обнаружить в вюрцитной фазе два уровня: мелкий с энергией ионизации  $\Delta E_1 \approx 0.04$ – $0.05$  эВ и глубокий уровень с  $\Delta E_2 \approx 0.24$ – $0.37$  эВ. Установлено, что наличие вторичных фаз в образцах керамик, содержащих железо, увеличивает коэффициент Зеебека почти в 3 раза по сравнению с вюрцитной фазой в нелегированном оксиде цинка и керамиках, содержащих кобальт.

Работа выполнена при поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь “ФизМатТех. Новые материалы и технологии” (задание 1.15.1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Levinson L.M., Hirano Shin-ichi* // Am. Ceram. Soc. 1994. V. 41. P. 176.
2. *Sawalha A., Abu-Abdeen M., Sedky A.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 404. P. 1316.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.12.017>
3. *Winarski D.* Synthesis and characterization of transparent conductive zinc oxide thin films by sol-gel spin coating method. Graduate College of Bowling Green State University: Thesis of master science, 2015.
4. *Pearnton S.J., Norton D.P., Heo Y.W. et al.* // J. Electron. Mater. 2006. V. 35. P. 862.  
<https://doi.org/10.1007/BF02692541>
5. *Goldsmid H.J.* Introduction to Thermoelectricity. Springer, 2010.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-00716-3>
6. *Rowe D.M.* Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, 1995.
7. *Zou P., Hong X., Chu X. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. V. 10. P. 1992.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2098>
8. *Hasanpour A., Niyafar M., Asan M., Amighian J.* // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 334. P. 41.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.01.016>
9. *Li P., Guo B.L., Bai H.L.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 013908.  
<https://doi.org/10.1063/1.3528202>
10. *Wang Z., Wu L., Zhou J. et al.* // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 3309.  
<https://doi.org/10.1039/c2ra23404a>
11. *Cho N.-H., Cheong T.-C., Min J.H. et al.* // Nature. Nanotechnol. 2011. V. 6. P. 675.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2011.149>
12. *Singh S., Barick K.C., Bahadur D.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 3325.  
<https://doi.org/10.1039/c2ta01045c>
13. *Karpova S., Moshnikov V.A., Mjakin S.V., Kolovan-gin E.S.* // Semiconductors. 2013. V. 47. P. 369.  
<https://doi.org/10.1134/S1063782613030123>
14. *Janotti A., Van de Walle C.G.* // Rep. Prog. Phys. 2009. V. 72. P. 26501.  
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>



15. *Janotti A., Van de Walle C.G.* // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. P. 165202.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165202>
16. *Wu X.L., Siu G.G., Fu C.L., Ong H.C.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 2285.  
<https://doi.org/10.1063/1.1361288>
17. *Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J.L.* // *Mater. Today.* 2007. V. 10. P. 40.  
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70078-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70078-0)
18. *Chiu S.-P., Lin Y.-H., Lin J.-J.* // *Nanotechnology.* 2009. V. 20. P. 1.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/1/015203>
19. *Rodriguez-Carvajal J.* // *Physica B.* 1993. V. 192. P. 55.  
[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
20. *Rancourt D.G.* // *Nucl. Instrum. Methods. B.* 1989. V. 44. P. 199.  
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(89\)90428-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(89)90428-X)
21. *Fedotov A.S., Pashkevich A.V., Bliznyuk L.A. et al.* // *Przełąd Elektrotechniczny.* 2018. V. 94. P. 197.  
<https://doi.org/10.15199/48.2018.03.39>
22. *Pashkevich A.V., Fedotov A.K., Kasyuk Yu.V. et al.* // *Mater. Electron. Eng.* 2018. V. 21. № 3. P. 133.  
<https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-3-133-145>
23. *Stewart S.J., Figueroa S.J.A., Sturla M.B. et al.* // *Physica B.* 2007. V. 389. P. 155.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.07.045>
24. *Roychowdhury A., Mishra A.K., Pati S.P., Das D.* // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1447. P. 283.  
<https://doi.org/10.1063/1.4709990>
25. *Bodker F., Morup S.* // *Europhys. Lett.* 2000. V. 52. P. 217.  
<https://doi.org/10.1209/epl/i2000-00426-2>
26. *Shik Ya.* // *Soviet Physics – ZhETP.* 1974. V. 20. P. 14.
27. *Kurtz S.R., Allerman A.A., Klein J.F. et al.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002. V. 692. P. 21.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-692-H1.7.1>
28. *Kasiyand V.A., Nedeogloa D., Simashkevi V.* // *Phys. Status Solidi. B.* 1986. V. 136. P. 341.
29. *Look D.C.* // *Mater. Sci. Eng. B.* 2001. V. 80. P. 383.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(00\)00604-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(00)00604-8)
30. *Jiang Y., Giles N.C., Halliburton L.E.* // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 093706.  
<https://doi.org/10.1063/1.2723872>
31. *Seeger K.* *Semiconductor Physics. An Introduction, ninth edition.* Berlin: Springer-Verlag, 2004.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-09855-4>
32. *Shklovski V.I., Efros A.L.* *Electronic properties of Doped Semiconductors.* Springer-Verlag, 1984.
33. *Kohan A.F., Ceder G., Morgan D.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 15019.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.15019>
34. *Lien C.-C., Wu C.-Y., Li Z.-Q., Lin J.-J.* // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. P. 063706.  
<https://doi.org/10.1063/1.3638120>
35. *Quemener V., Vines L., Monakhov E.V., Svensson B.G.* // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 232102.  
<https://doi.org/10.1063/1.4809941>
36. *Mott N.F., Davis E.A.* *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, second ed.* Oxford: Clarendon, 1979.
37. *Von Wenckstern H., Schmidt H., Grundmann M. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 91. P. 022913.  
<https://doi.org/10.1063/1.2757097>
38. *Kagan V.D.* // *Phys. Solid Stte.* 2005. V. 47. P. 446.
39. *Dmitriev A.V., Zvyagin I.P.* // *Physics-Usp ekhi.* 2010. V. 53. P. 789.