

03.08.15

Термовольтаический отклик в двухслойных тонкопленочных структурах на основе оксида никеля

© Ю.Е. Калинин, А.Ю. Лопатин[✉], А.В. Костюченко, А.В. Ситников, А.Е. Никонов

Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

[✉] E-mail: lopatin-ayu@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 июля 2026 г.

В окончательной редакции 8 сентября 2026 г.

Принята к публикации 8 сентября 2026 г.

Исследованы структура и физические свойства тонких пленок NiO, полученных методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления никелевой мишени в атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$ при температуре подложки 400°C . Показано, что введение кислорода в камеру приводит к формированию нанокристаллической кубической фазы NiO, а увеличение содержания O_2 от 6 до 50% влияет на текстуру, электрическое сопротивление и энергию активации проводимости пленок. Температурные зависимости электрического сопротивления имеют полупроводниковый характер и описываются термоактивационным механизмом с энергией активации от 0.24 ± 0.01 до 0.31 ± 0.01 eV для образцов, полученных при различных концентрациях кислорода. В двухслойных структурах NiO с различным содержанием кислорода в слоях возникает термовольтаический эффект при однородном нагреве. Установлено, что максимальное напряжение термовольтаического эффекта реализуется для структуры NiO (6% O_2)|NiO (10% O_2) и NiO (40% O_2)|NiO (50% O_2). На основе наиболее эффективных градиентных оксидных структур n- и p-типа сформирован макет тонкопленочного термовольтаического генератора $\text{ZnO}:\text{Fe}(x_{\text{Fe}} = 2.18\%) / \text{ZnO}:\text{Fe}(x_{\text{Fe}} = 0.55\%) / \text{NiO}$ (полученный при 50% O_2) / NiO (полученный при 40% O_2), для которого в области $350\text{--}355^\circ\text{C}$ напряжение сохраняется на уровне $210\text{ }\mu\text{V}$ в течение 8 h выдержки.

Ключевые слова: термовольтаический эффект, оксид цинка, тонкие пленки, градиент концентрации носителей.

DOI: 10.61011/FTT.2026.09.63908.10417

1. Введение

В последние годы устойчивый интерес вызывают способы прямого преобразования тепловой энергии в электрическую, не требующие создания градиента температуры в рабочем материале. К числу таких явлений относится термовольтаический эффект (ТВЭ), при котором электродвижущая сила возникает в неоднородном полупроводниковом образце при его однородном нагреве. В отличие от классического эффекта Зеебека, определяемого температурным градиентом, ТВЭ связывают с наличием внутренней неоднородности материала: градиента химического потенциала, концентрации примесей или дефектов и, как следствие, концентрации носителей заряда [1–3]. В частности, для сульфида самария (SmS) было показано, что при однородном нагреве электрическое напряжение появляется в образцах с искусственно созданным градиентом концентрации избыточных ионов самария; при этом напряжение $12\text{--}22.5\text{ mV}$ наблюдалось в интервале температур $370\text{--}485\text{ K}$ [4]. К настоящему времени ТВЭ исследован на ограниченном числе материалов и структур. Наиболее известные работы выполнены для SmS , включая поликристаллические образцы, тонкопленочные структуры и SmS -содержащие гетероструктуры [5,6].

Поскольку большинство исследований ТВЭ было выполнено на полупроводниках n-типа, к которым относится и SmS , то следующим естественным этапом развития этой тематики является переход к оксидным полупроводникам p-типа проводимости, поскольку практические преобразователи тепловой энергии в электрическую на основе ТВЭ в перспективе могут предполагать использование ветвей как n-, так и p-типа. В этой связи оксид никеля NiO представляет особый интерес. NiO относится к числу широкозонных оксидных полупроводников, для которых p-тип проводимости может быть реализован без обязательного введения внешней легирующей примеси. Уже в ранних работах было показано, что тонкие пленки NiO, полученные магнетронным распылением, могут обладать прозрачностью и p-типом проводимости [7]. Благодаря этому NiO рассматривается как один из базовых оксидных материалов p-типа проводимости для прозрачной электроники, электрохромных покрытий, фотодетекторов, гетеропереходов и солнечных элементов [8–10].

Электрические свойства NiO в существенной степени определяются собственной дефектной подсистемой. Согласно современным представлениям, p-тип проводимости в NiO связан прежде всего с отклонением от стехиометрии и образованием акцепторных дефектов, главным образом вакансий никеля. Такие дефекты приводят к появлению дырок, изменению положения уровня Ферми и

формированию дополнительных электронных состояний в запрещенной зоне [11–14]. В работе [12] показано, что вакансии Ni могут возникать в тонких пленках NiO в процессе наращивания методом импульсного лазерного осаждения при относительно высоком парциальном давлении кислорода в рабочей камере (10^{-4} bar). Снижение давления кислорода или последующий термический отжиг приводил к установлению равновесной концентрации вакансий, сопровождающемуся существенным уменьшением проводимости. В работе [13] показано, что для NiO с вакансиями никеля дефектные состояния включают вклады Ni_{3d} и O_{2p} , что подтверждает тесную связь между кислородной нестехиометрией, акцепторными дефектами и электронным строением материала.

Особенно важно, что р-тип проводимости и концентрация носителей заряда в NiO могут эффективно контролироваться условиями роста. Для тонких пленок NiO_x , полученных реактивным распылением металлической Ni-мишени, показано, что изменение парциального давления кислорода позволяет управлять типом и концентрацией носителей заряда без введения внешних легирующих примесей [11]. При этом изменение кислородного режима влияет не только на концентрацию дырок, но и на степень нестехиометрии, соотношение $Ni^{2+}:Ni^{3+}$, концентрацию дефектных состояний, подвижность носителей и электрическое сопротивление пленок [12–17]. Поэтому изменение парциального давления кислорода при реактивном магнетронном распылении следует рассматривать как комплексный технологический фактор, позволяющий управлять дефектной структурой и электрофизическими свойствами NiO.

Анализ литературы показывает, что структурное состояние и электрофизические свойства пленок NiO чувствительны к температуре подложки, кинетике роста, давлению рабочего газа, мощности разряда и кислородному режиму распыления [16–19]. Для распыленных пленок NiO характерно формирование кубической структуры типа NaCl, причем соотношение текстурных компонент, размер зерна, микродеформации и химическое состояние поверхности могут существенно изменяться при варьировании условий осаждения [17–19]. В частности, для пленок NiO, полученных реактивным высокочастотным магнетронным распылением (ВЧМР) при температуре подложки около 300°C, отмечалось формирование кубической однофазной структуры с преимущественной ориентацией (111) [19]. Эти данные показывают, что ВЧМР представляет собой не только способ получения оксида никеля, но и инструмент управления его проводимостью.

Одновременно следует отметить, что в современной литературе NiO в основном изучается как функциональный оксид р-типа для оптоэлектроники, электрохромных покрытий, газовых сенсоров, дырочно-транспортных слоев в солнечных элементах и гетероструктур с широкозонными n-типа оксидами [9,10,16,17,20,21]. Это подчеркивает высокую прикладную значимость материала, но одновременно показывает, что его возможности в

задачах термовольтаического преобразования энергии исследованы недостаточно. В этом смысле двухслойные структуры на основе NiO представляют собой перспективный модельный объект для исследования ТВЭ в оксидных полупроводниках р-типа.

В настоящей работе двухслойные тонкопленочные структуры на основе оксида никеля р-типа синтезированы методом ВЧМР из никелевой мишени в атмосфере $Ar + O_2$ при нагреве подложек до 400°C. Различие парциального давления кислорода при осаждении первого и второго слоя используется для создания градиента концентрации носителей заряда. Целью работы является установление связи между условиями синтеза, структурой получаемых пленок, концентрацией носителей заряда и величиной эдс термовольтаического эффекта.

2. Методика эксперимента

ВЧМР осуществляли на установке, созданной на базе промышленного вакуумного напылительного поста УВН-74, модернизированного планарным магнетроном с размерами катода $45 \times 45 \text{ mm}^2$ [22]. Для подачи на катод магнетрона переменного напряжения использовали генераторный блок УВ-1 ГУ — высокой частоты 13.56 MHz, 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 $1 \cdot 10^{-1}$ Pa, удельная мощность ВЧ-разряда 90 W. В качестве мишени использовали пластину никеля чистотой 99.5%. Подложку в процессе напыления нагревали до 400°C. 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 $\sim 1 \mu\text{m}$.

Для исследования структуры и фазового состава полученных образцов применялась методика рентгеноструктурного фазового анализа (РФА). РФА проводили на дифрактометре Bruker D2 Phaser ($\lambda_{Cu K\alpha_1} = 1.54 \text{ \AA}$) с применением программного обеспечения HighScore Plus и базы данных ICDD PDF Release 2013 [23].

Исследование электрической проводимости и термоэдс полученных образцов проводили дифференциальным методом на установке Netzsch SBA 458 в диапазоне температур 300–550 K [24]. Также с помощью этой установки проводилось измерение напряжения ТВЭ по методике, описанной в [25]. Для проведения данных измерений использовались образцы квадратной формы с длиной стороны 10 mm.

Коэффициент Холла измеряли методом Ван-дер-Пау на установке Esoria HMS-5500. Данный измерительный

комплекс позволяет в автоматическом режиме фиксировать значения подвижности, концентрации носителей заряда и коэффициента Холла [26]. Измерения проводились в постоянном магнитном поле величиной 0.55 Т на образцах в виде квадрата с длиной стороны 10 mm.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структура тонких пленок NiO

На рис. 1 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 nm.

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 $Fm\bar{3}m$, эталонный параметр

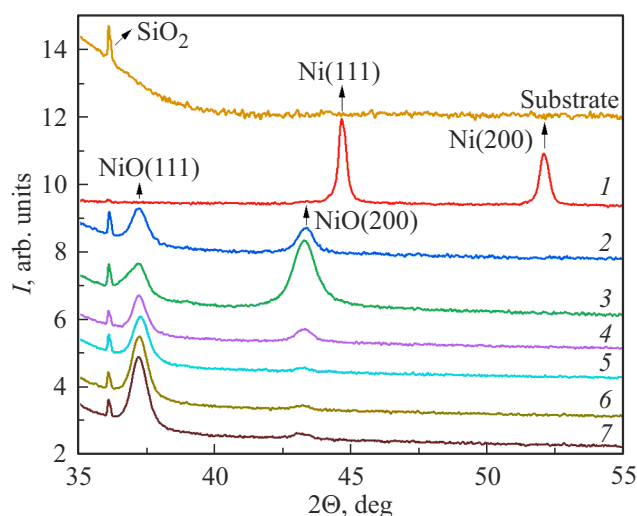


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы ($\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1.54 \text{ \AA}$) тонких пленок NiO: кривая 1 — $n_{\text{O}_2} = 0\%$, 2 — $n_{\text{O}_2} = 6\%$, 3 — $n_{\text{O}_2} = 10\%$, 4 — $n_{\text{O}_2} = 15\%$, 5 — $n_{\text{O}_2} = 20\%$, 6 — $n_{\text{O}_2} = 40\%$, 7 — $n_{\text{O}_2} = 50\%$.

Таблица 1. Рассчитанные параметры решетки для пленок оксида никеля

Образец	Пик	2Θ , deg	d , Å	a , Å	$\Delta a/a_o$, %	D , nm
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
	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			
Эталон NiO	—	—	—	4.177	—	—

решетки $a_o = 4.177 \text{ \AA}$, JCPDS 47-1049). Рассчитанные значения параметра решетки приведены в табл. 1.

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 Å, превышающего эталонное значение. Такое расширение решетки свидетельствует об отклонении от стехиометрии и формировании металлодефицитной фазы Ni_{1-x}O , обусловленной образованием катионных вакансий ($V_{\text{Ni}}^{\bullet}$) при повышенном парциальном давлении кислорода. Средний размер кристаллитов NiO для пленок, определенный по методу Шеррера из уширения рефлекса (111), составляет 14–19 nm и незначительно возрастает с ростом содержания O₂.

Отличное от табличного соотношение интенсивностей отражений I_{111}/I_{200} на дифрактограммах пленок NiO указывает на наличие в пленках текстуры. При этом изменение текстуры при изменении содержания в рабочей среде кислорода немонотонное. 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, соответствен-

Таблица 2. Результат расчета энергии активации полученных тонких пленок NiO

№ образца	n_{O_2} , %	E_a^p , eV	E_a^p , eV	E_a^H , eV
1	6	0.24 ± 0.01 (< 470 K) 0.48 ± 0.01 (> 470 K)	0.23 ± 0.01	0.10 ± 0.01 (< 470 K) 0.48 ± 0.01 (> 470 K)
2	10	0.25 ± 0.01 (< 470 K) 0.56 ± 0.01 (> 470 K)	0.56 ± 0.01 (< 330 K) 0.34 ± 0.01 (> 330 K)	0.10 ± 0.01 (< 470 K) 0.48 ± 0.01 (> 470 K)
3	15	0.24 ± 0.01	—	—
4	20	0.26 ± 0.01 (< 360 K) 0.47 ± 0.01 (> 360 K)	0.16 ± 0.01	0.10 ± 0.01 (< 360 K) 0.45 ± 0.01 (> 360 K)
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

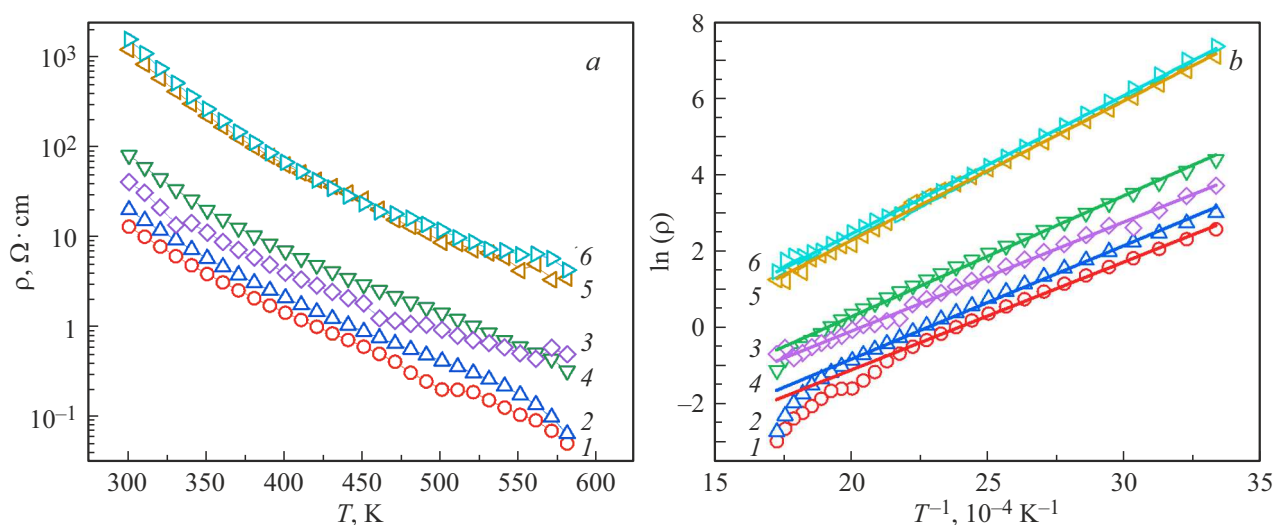


Рис. 2. Зависимости а) $\rho(T)$ и б) $\ln(\rho)(T^{-1})$ для тонких пленок NiO, полученных при различном содержании кислорода в камере: кривая 1 — $n_{O_2} = 6\%$, 2 — $n_{O_2} = 10\%$, 3 — $n_{O_2} = 15\%$, 4 — $n_{O_2} = 20\%$, 5 — $n_{O_2} = 40\%$, 6 — $n_{O_2} = 50\%$.

но, селективным ростом кристаллитов NiO, ориентированных плоскостью (111) параллельно подложке.

3.2. Электрические свойства тонких пленок оксида никеля

Результаты измерений зависимостей удельного электрического сопротивления от температуры синтезированных тонких пленок оксида никеля приведены на рис. 2. Из рис. 2, а видно, что с повышением температуры до 580 К значения удельного электрического сопротивления для всех исследованных пленок уменьшаются. При комнатной температуре величина электрического сопротивления пленок существенно зависит от парциального давления кислорода в распылительной камере в процессе синтеза: увеличение парциального давления от 6 до 50% приводит к росту электрического сопротивления примерно на два порядка (рис. 2, а).

Для установления доминирующего механизма проводимости экспериментальные зависимости $\rho(T)$, пред-

ставленные на рис. 2, а, были перестроены в координатах $\ln(\rho)(T^{-1})$ (рис. 2, б). Представленные на рис. 2, б зависимости указывают на термоактивационный механизм проводимости носителей заряда.

Для термоактивационного механизма проводимости справедливо уравнение [27]:

$$\rho(T) = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где E_a — энергия активации проводимости, T — абсолютная температура, k_B — постоянная Больцмана. Результаты расчета энергии активации полученных тонких пленок NiO представлены в табл. 2, где E_a^p — энергия активации, рассчитанная по удельному сопротивлению; E_a^p — энергия активации, рассчитанная по концентрации носителей заряда; E_a^H — энергия активации, рассчитанная по подвижности.

Термоактивированная проводимость для оксида никеля, полученного при осаждении методом реактивного

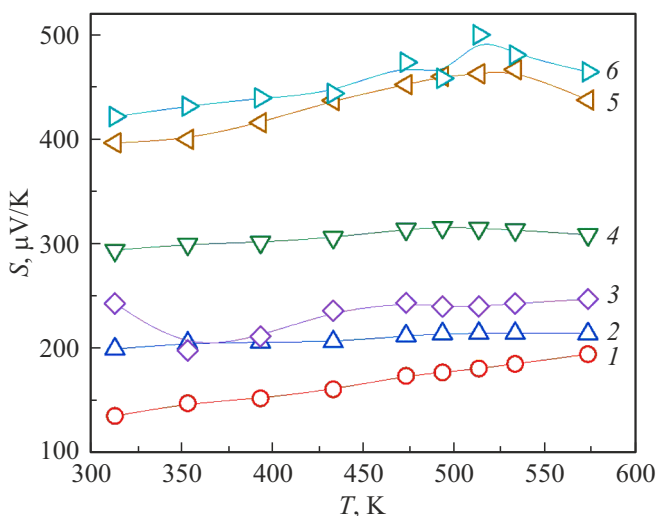


Рис. 3. Зависимости $S(T)$ для тонких пленок NiO, полученных при различном значении содержания кислорода в камере: кривая 1 — $n_{O_2} = 6\%$, 2 — $n_{O_2} = 10\%$, 3 — $n_{O_2} = 15\%$, 4 — $n_{O_2} = 20\%$, 5 — $n_{O_2} = 40\%$, 6 — $n_{O_2} = 50\%$.

распыления никелевой мишени на подложку при 200°C и $50\% \text{ O}_2$, наблюдалась в работе [11] с энергиями активации 0.26 и 0.35 eV для p- и n-типа соответственно, однако знак коэффициента Холла, указывающий на тип проводимости, в работе не приводится. В то же время в NiO, полученном из порошка, смешанного со связующим (раствор терпинеола в этаноле), нанесенном в виде пасты на покровное стекло и отожженном при 550°C в течение 5 h, значение энергии активации составляло 0.5 eV [28]. 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 [4,12]. Дырочный механизм проводимости подтверждается положительным знаком термоэдс S в исследованных пленках (рис. 3). Увеличение концентрации кислорода в распылительной камере с 6 до 50% приводит к росту термоэдс при комнатной температуре с $130 \mu\text{V/K}$ (кривая 1) до $420 \mu\text{V/K}$ (кривая 6). Увеличение температуры сопровождается ростом термоэдс, однако выше 480 K на температурной зависимости термоэдс для оксида никеля, полученного при 20–50% кислорода, наблюдается тенденция к снижению (кривые 4–6).

Чтобы установить причины увеличения электрического сопротивления с увеличением содержания кислорода в камере, были измерены и построены температурные зависимости концентрации носителей заряда в координатах $p(T)$ (рис. 4, а) и $\ln(p)(T^{-1})$ (рис. 4, б) для пленок оксида никеля, при различном значении содержания кислорода в камере, полученные из измерений коэффициента Холла. Анализ полученных зависимостей показал, что для всех образцов знак коэффициента Холла, как и знак термоэдс, положителен, что подтвер-

ждает 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 см. в табл. 2.

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 p-тип проводимости [7,13]. Известно, что в пленках оксида никеля, имеющих никелевые вакансии, никель может находиться в состояниях Ni^{2+} и Ni^{3+} [14,15]. В никель-дефицитных пленках дырки существуют в двух квантово-механически перемешанных состояниях, локализованных вблизи V_{Ni}'' : первое — в O_{2p} (дырки I вида), второе — в Ni^{3+} (дырки II вида).

При содержании 6 и 10% кислорода концентрация носителей увеличивается с ростом температуры (рис. 4, кривые 1 и 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 p-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 [11].

Полученные результаты по температурным зависимостям концентрации носителей заряда свидетельствуют о том, что одним термическим возбуждением дырок с мелких акцепторных уровней нельзя объяснить зависимости $\rho(T)$ (рис. 2). Поэтому были измерены температурные зависимости холловской подвижности носителей заряда (рис. 5). Как видим из рис. 5, 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 вакансии Ni и вызванное ею искажение решетки могут рассматриваться как полярон [16]. Результаты анализа температурных

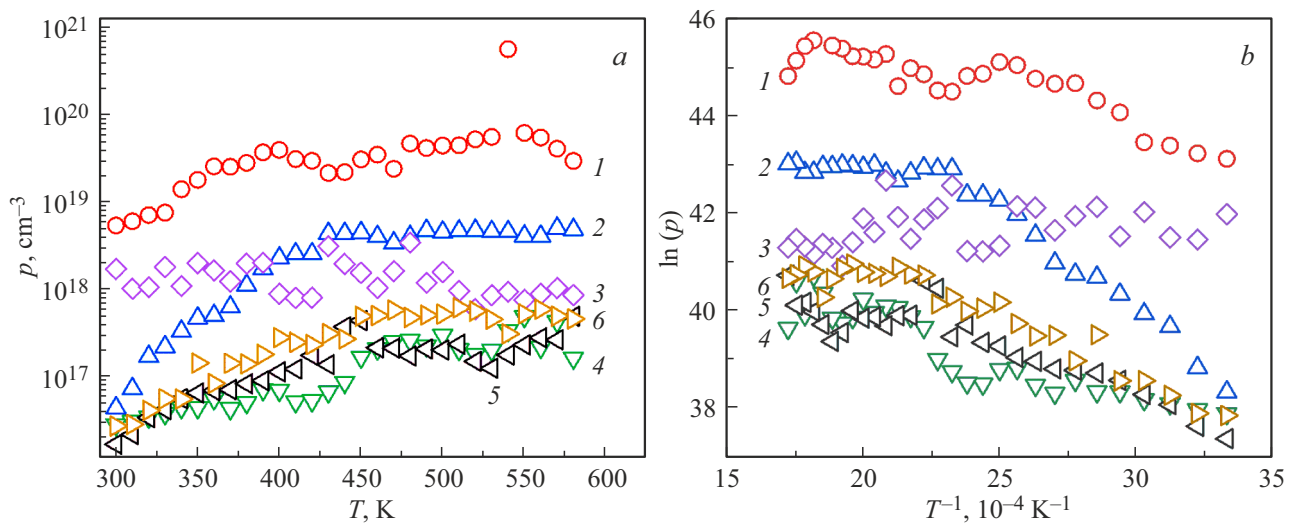


Рис. 4. Зависимости *a*) $p(T)$ и *b*) $\ln(p)(T^{-1})$ для тонких пленок NiO, полученных при различном значении содержания кислорода в камере: кривая 1 — $n_{O_2} = 6\%$, 2 — $n_{O_2} = 10\%$, 3 — $n_{O_2} = 15\%$, 4 — $n_{O_2} = 20\%$, 5 — $n_{O_2} = 40\%$, 6 — $n_{O_2} = 50\%$.

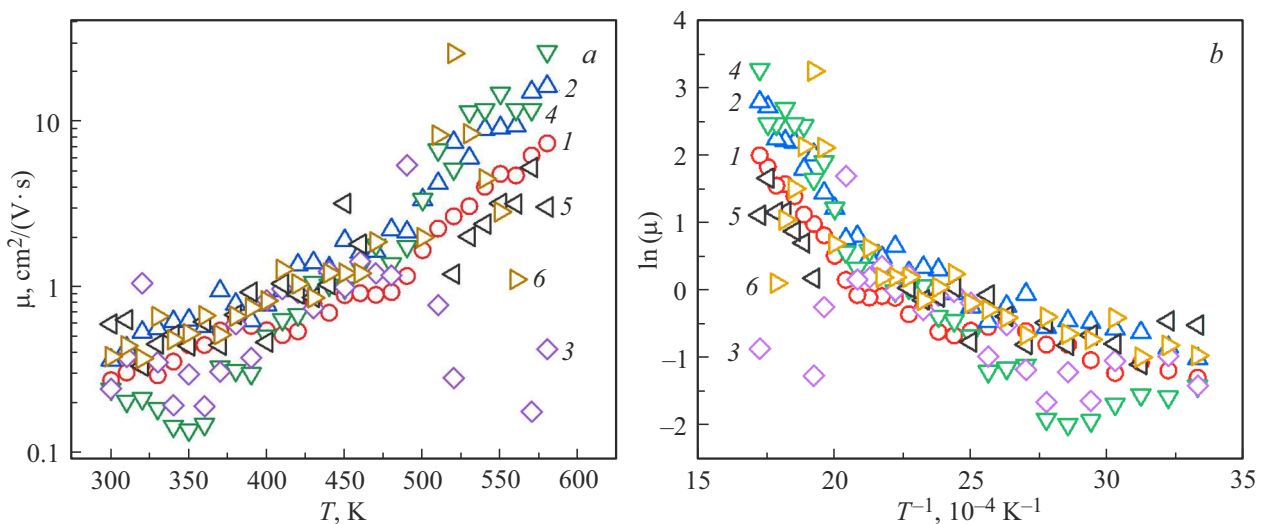


Рис. 5. Зависимости *a*) $\mu(T)$ и *b*) $\ln(\mu)(T^{-1})$ для тонких пленок NiO, полученных при различном значении содержания кислорода в камере: кривая 1 — $n_{O_2} = 6\%$, 2 — $n_{O_2} = 10\%$, 3 — $n_{O_2} = 15\%$, 4 — $n_{O_2} = 20\%$, 5 — $n_{O_2} = 40\%$, 6 — $n_{O_2} = 50\%$.

зависимостей подвижности носителей заряда, определенные из кривых $\ln(\mu)(T^{-1})$ (рис. 5, *b*), представлены в табл. 2.

Таким образом, дырочную проводимость в NiO 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 вакансий 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 NiO по мере увеличения парциального давления кислорода в распы-

лительной 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 [14,15], 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 $Ni^{2+}-O^{2-}$ (рис. 6). 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 [29], которые и могут быть причиной появления акцепторного уровня в запрещенной зоне, расположенного на ~ 0.48 eV выше валентной зоны.

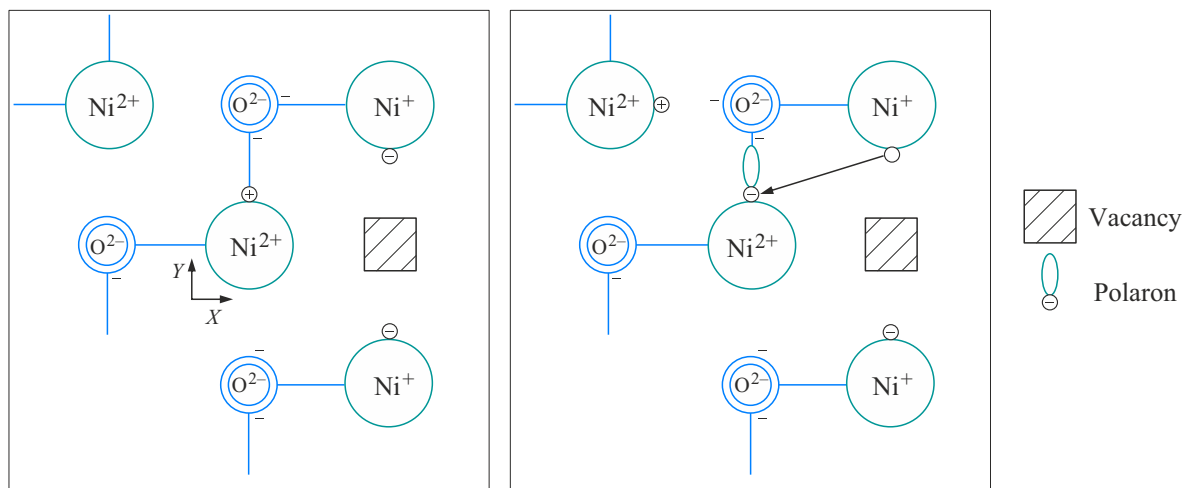


Рис. 6. Схема, поясняющая образование полярона в оксиде никеля.

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 рис. 2, б), то для описания температурной зависимости электрического сопротивления при термическом возбуждении дырок с данного акцепторного уровня можно использовать уравнение [27]

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

где E_a^R — энергия активации дырок от оборванной связи двухвалентного никеля. Полученные из температурных зависимостей электрического сопротивления и эффекта Холла значения энергии активации дырок (~ 0.48 eV) 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 рис. 2), 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 рис. 5). Сильное электрон-фоонное взаимодействие в узкой 3d-зоне приводит к делокализации возбужденного на акцепторный уровень электрона и его перескоку на соседний ион никеля (рис. 6). 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 С.И. Пекаром [30]. 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 [31]

$$\mu = \frac{ea^2\nu_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{W_H}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где μ дрейфовая подвижность носителей заряда; e — элементарный заряд электрона; a — расстояние прыжка полярона, т.е. расстояние между эквивалентными узлами решетки; ν_0 — характерная частота оптических фононов; W_H — энергия активации прыжка полярона.

Полученная в эксперименте энергия активации подвижности (~ 0.48 eV) для оксида никеля, синтезированного при концентрации кислорода 6–10%, вероятно, и представляет энергию прыжка полярона.

Следует подчеркнуть, что линейность зависимостей $\ln(\rho)$ от $1/T$ сама по себе не позволяет однозначно различить термическую активацию носителей и прыжковый перенос малых поляронов, поскольку оба процесса могут описываться выражением (1). 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 рис. 4). В результате температурная зависимость электрического сопротивления также описывается уравнением (2), 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. 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 ~ 0.21 eV 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.

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 [32], для электросопротивления должно выполняться равенство

$$\rho = \rho_{01} \cdot \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right), \quad (4)$$

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 (1).

Для пленок, полученных при содержании кислорода 40–50%, E_a^p составляет ~ 0.31 eV, а E_a^u — ~ 0.10 eV. Поскольку $\rho = 1/(e\mu)$, в рамках принятого термоактивационного описания (энергия активации подвижности соответствует разности энергий между акцепторным уровнем E_D и энергией Ферми E_F) $E_a^p \approx E_a^p + E_a^u$. Поэтому E_a^p , оцененная из данных по сопротивлению и подвижности, составляет $\sim 0.31 - 0.10 = 0.21$ eV. Это значение в пределах погрешности совпадает с E_a^p , непосредственно определенной по измерениям эффекта Холла ($\sim 0.22 - 0.23$ eV). 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 рис. 2).

Таким образом, при малом содержании кислорода, равном 6–10%, в области умеренных температур (до $T = 470$ K) существенный вклад в изменение электропроводности вносит термическая активация дырок с акцепторного уровня, расположенного на ~ 0.48 eV 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 ~ 0.21 eV. Следовательно, содержание кислорода при реактивном распылении управляет не только концентрацией носителей, но и доминирующим механизмом их переноса в тонких пленках NiO.

3.3. Термовольтаический эффект в двухслойных тонкопленочных структурах на основе оксида никеля

На рис. 7 кривыми 1–3 представлены зависимости напряжения U термовольтаического эффекта от температуры T для двухслойных образцов оксида никеля, где первый слой был получен при 6% кислорода в камере, другой же — при различных содержаниях кислорода в камере. Наиболее высокие значения термовольтаического отклика наблюдаются для двухслойных образцов оксида никеля, где второй слой был получен при 10% кислорода в камере (кривая 1), что можно связать с электронным вкладом в напряжение ТВЭ, поскольку увеличение парциального давления кислорода в камере при напылении второго слоя до 15% сопровождается

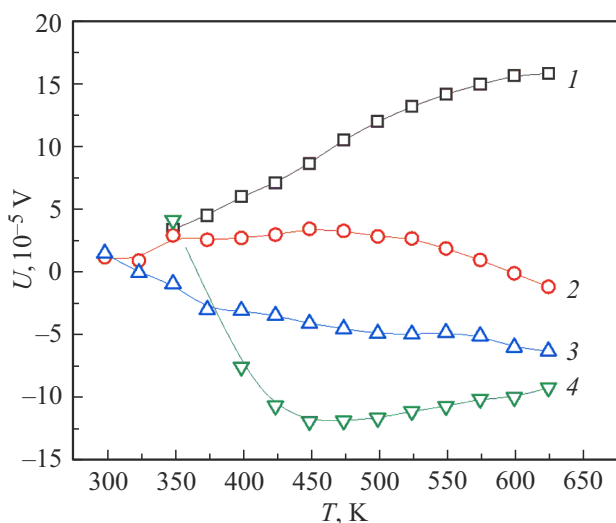


Рис. 7. Зависимости $U(T)$ для двухслойных тонкопленочных образцов пленок NiO, полученных при различном значении содержания кислорода в камере: кривая 1 — образец № 1: 1-й слой — $n_{O_2} = 6\%$, 2-й слой — $n_{O_2} = 10\%$; 2 — образец № 2: 1-й слой — $n_{O_2} = 6\%$, 2-й слой — $n_{O_2} = 15\%$; 3 — образец № 3: 1-й слой — $n_{O_2} = 6\%$, 2-й слой — $n_{O_2} = 20\%$; 4 — образец № 4: 1-й слой — $n_{O_2} = 40\%$, 2-й слой — $n_{O_2} = 50\%$.

снижением величины напряжения ТВЭ при небольших температурах измерения, а затем и изменением его знака (кривая 2), связываемых с компенсацией электронного вклада слоя 1 от междоузельного никеля, дырками от второго слоя. Доминирование электронов в первом и втором слоях оксида никеля связано с тем, что металлический никель дает свой вклад в общую концентрацию в дополнение к дыркам при малых концентрациях кислорода в распылительной камере [21].

Если парциальное давление кислорода в камере при напылении второго слоя повысить до 20%, то напряжение ТВЭ 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 ТВЭ 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 ТВЭ для структуры с дырочной проводимостью.

Отметим, что для электронов знак напряжения ТВЭ 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 [33]

$$J_n = eD_n \cdot \text{grad } n, \quad (5)$$

$$J_p = -eD_p \cdot \text{grad } p, \quad (6)$$

где 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:

$$D_n/\mu_n = k_B T/e, \quad (7)$$

$$D_p/\mu_p = k_B T/e, \quad (8)$$

k_B — постоянная Больцмана.

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 термовольтаической эдс определяется условием равновесия диффузионного и дрейфового потоков, что и приводит к возникновению напряжения ТВЭ.

Для оценки энергии активации ТВЭ в синтезированных структурах температурные зависимости для электронной и дырочной ветвей были перестроены в координатах $\ln(U) = f(1/T)$ (рис. 8).

Из наклонов линейных участков зависимостей $\ln(U)(1000/T)$ были рассчитаны эффективные энергии активации ТВЭ. Для структуры электронного типа проводимости (6/10 O_2) и дырочного (40/50 O_2), они составили соответственно 0.13 и 0.15 eV. Полученные значения энергии активации не соответствуют ни энергии активации 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

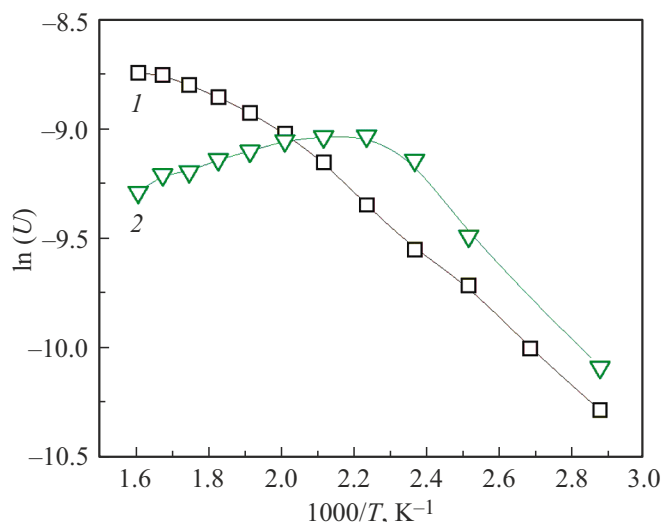


Рис. 8. Зависимости $\ln(U)(1000/T)$ для двухслойных тонкопленочных образцов пленок NiO, полученных при различном значении содержания кислорода в камере: кривая 1 — образец № 1: 1-й слой — $n_{O_2} = 6\%$, 2-й слой — $n_{O_2} = 10\%$; 2 — образец № 4: 1-й слой — $n_{O_2} = 40\%$, 2-й слой — $n_{O_2} = 50\%$.

слоях с более низкой концентрацией: для положительной ветви — дырки с вакансиями никеля, а для отрицательной ветви электрона — с вакансиями кислорода. Энергия рекомбинации будет меньше энергии активации 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.

3.4. Макет термовольтаического генератора

Полученные результаты показывают, что термовольтаический отклик может быть реализован как в градиентных структурах на основе оксидного полупроводника *n*-типа, так и в структурах на основе оксидного полупроводника *p*-типа. В предыдущем нашем исследовании [25] на двухслойных структурах $\text{ZnO:Fe}|\text{ZnO}$ было установлено, что при однородном нагреве образца возникает напряжение, обусловленное градиентом концентрации электронов, а максимальное значение отклика достигало порядка $80\text{ }\mu\text{V}$. 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 ТВЭ отличается от термоэлектрического генератора заменой градиента температур на градиент концентрации примеси в полупроводниках *n*- и *p*-типа [34]. При внедрении тонкопленочной технологии изготовление термопреобразователей можно осуществить небольшим числом операций. Основное преимущество генераторов на ТВЭ — отсутствие громоздких радиаторов, обеспечивающих создание градиента температур, и возможность применения тонкопленочной технологии.

Для проверки возможности практической реализации термовольтаического генератора были использованы ранее исследованные слои оксидных полупроводников ZnO:Fe *n*-типа и NiO *p*-типа, полученные в настоящей работе. В качестве ветви *n*-типа была выбрана структура на основе $\text{ZnO:Fe}(x_{\text{Fe}} = 2.18\%)|\text{ZnO:Fe}(x_{\text{Fe}} = 0.55\%)$ с максимальным ТВЭ-откликом ($80\text{ }\mu\text{V}$). В качестве ветви *p*-типа была использована двухслойная структура NiO (полученный при 40% O_2) $|\text{NiO}$ (полученный при 50% O_2) (рис. 7).

Были сформированы две структуры: многослойные структуры $\text{ZnO:Fe}(x_{\text{Fe}} = 2.18\%)|\text{ZnO:Fe}(x_{\text{Fe}} = 0.55\%)|\text{NiO}$ (полученный при 50% O_2) $|\text{NiO}$ (полученный при 40% O_2), а также $\text{ZnO:Fe}(x_{\text{Fe}} = 2.18\%)|\text{ZnO:Fe}$

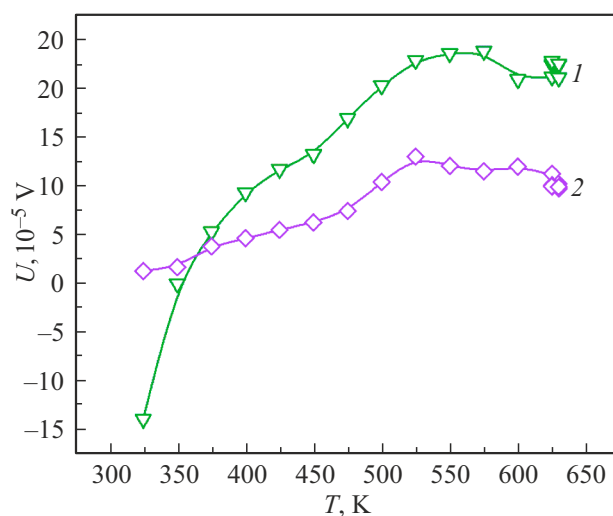


Рис. 9. Зависимости $U(T)$ для четырехслойной тонкопленочной системы — макета термовольтаического генератора, кривая 1 — $\text{ZnO:Fe}(x_{\text{Fe}} = 2.18\%)|\text{ZnO:Fe}(x_{\text{Fe}} = 0.55\%)|\text{NiO}$ (полученный при 50% O_2) $|\text{NiO}$ (полученный при 40% O_2), 2 — $\text{ZnO:Fe}(x_{\text{Fe}} = 2.18\%)|\text{ZnO:Fe}(x_{\text{Fe}} = 0.55\%)|\text{NiO}$ (полученный при 40% O_2) $|\text{NiO}$ (полученный при 50% O_2).

($x_{\text{Fe}} = 0.55\%$) $|\text{NiO}$ (полученный при 40% O_2) $|\text{NiO}$ (полученный при 50% O_2). Такие структуры могут рассматриваться как модельные прототипы термовольтаического генератора, поскольку они содержат две функциональные ветви с различным типом проводимости и внутренними градиентами концентрации носителей заряда (рис. 9).

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 образца № 1 (рис. 9) при начальном нагреве наблюдается изменение знака напряжения, после чего величина напряжения возрастает и при температурах 350–355°C выходит на стационарный уровень порядка $210\text{ }\mu\text{V}$. Длительная выдержка в области 350–355°C в течение 8 h показывает, что напряжение не исчезает со временем, а сохраняется на уровне около $210\text{ }\mu\text{V}$, что свидетельствует о возможности использования такой *n-p* многослойной структуры в качестве прототипа термовольтаического генератора.

4. Заключение

Исследованы структура и физические свойства тонких пленок NiO , полученных методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления в атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$ при температуре подложки 400°C. Показано, что при введении кислорода в распылительную атмосферу формируется нанокристаллическая кубическая фаза

NiO со структурой типа NaCl, а увеличение содержания O₂ от 6 до 50% влияет на текстуру, сопротивление и дефектное состояние пленок.

Температурные зависимости удельного электрического сопротивления имеют полупроводниковый характер и в области 300–500 К описываются термоактивационным механизмом проводимости. Рассчитанные энергии активации составляют от 0.24 ± 0.01 до 0.31 ± 0.01 eV. 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 основной вклад в электропроводность вносит термическая активация дырок с дефектного уровня с энергией около 0.48 eV, 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 Ni³⁺ и расположенными примерно на 0.21 eV выше валентной зоны.

В двухслойных структурах NiO обнаружен термовольтаический эффект при однородном нагреве. Максимальное напряжение наблюдается для структуры NiO(6% O₂)/NiO(10% O₂).

На основе наиболее эффективных n- и p-типа градиентных оксидных структур сформирован макет тонкопленочного термовольтаического генератора ZnO:Fe($x_{\text{Fe}} = 2.18\%$)/ZnO:Fe($x_{\text{Fe}} = 0.55\%$)/NiO (полученный при 50% O₂)/NiO (полученный при 40% O₂). В области 350–355°C напряжение сохраняется на уровне 210 μV в течение 8 h выдержки. Полученные результаты показывают, что градиентные тонкопленочные структуры на основе оксидных полупроводников n- и p-типа перспективны для создания термовольтаических генераторов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FZGM-2026-0003).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.В. Каминский, С.М. Соловьев. ФТТ **43**, 3, 423 (2001). [V.V. Kaminskii, S.M. Solov'ev. Phys. Solid State **43**, 3, 439 (2001).]

- [2] В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев. ФТТ **44**, 8, 1501 (2002). [V.V. Kaminskii, A.V. Golubkov, L.N. Vasil'ev. Phys. Solid State **44**, 8, 1574 (2002).]
- [3] В.М. Егоров, В.В. Каминский. ФТТ **51**, 8, 1521 (2009). [V.M. Egorov, V.V. Kaminskii. Phys. Solid State **51**, 8, 1613 (2009).]
- [4] В.В. Каминский, В.А. Дидик, М.М. Казанин, М.В. Романова, С.М. Соловьев. Письма в ЖТФ **35**, 21, 16 (2009). [V.V. Kaminskii, V.A. Didik, M.M. Kazanin, M.V. Romanova, S.M. Solov'ev. Tech. Phys. Lett. **35**, 11, 981 (2009).]
- [5] В.В. Каминский, М.М. Казанин. Письма в ЖТФ **34**, 8, 92 (2008). [V.V. Kaminskii, M.M. Kazanin. Tech. Phys. Lett. **34**, 4, 361 (2008).]
- [6] В.В. Каминский, М.М. Казанин, С.М. Соловьев, А.В. Голубков. ЖТФ **82**, 6, 142 (2012). [V.V. Kaminskii, M.M. Kazanin, S.M. Solov'ev, A.V. Golubkov. Tech. Phys. **57**, 6, 874 (2012).]
- [7] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada. Thin Solid Films **236**, 1–2, 27 (1993).
- [8] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay. Progr Crystal Growth & Characterization. Mater. **50**, 1–3, 52 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2005.10.001>
- [9] B. Sasi, K.G. Gopchandran, P.K. Manoj, P. Koshy, P. Prabhakara Rao, V.K. Vaidyan. Vacuum **68**, 2, 149 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(02\)00299-3](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00299-3)
- [10] C.-C. Diao, C.-Y. Huang, C.-F. Yang, C.-C. Wu. Nanomater. **10**, 4, 636 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10040636>
- [11] M.I. Pintor-Monroy, B.L. Murillo-Borjas, M. Catalano, M.A. Quevedo-Lopez. ACS Appl. Mater. & Interfaces **11**, 30, 27048 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsami.9b04380>
- [12] R. Karsthof, A.M. Anton, F. Kremer, M. Grundmann. Phys. Rev. Mater. **4**, 3, 034601 (2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.034601>
- [13] K.O. Egbo, C.P. Liu, C.E. Ekuma, K.M. Yu. J. Appl. Phys. **128**, 13, 135705 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0021650>
- [14] R. Poulain, G. Lumbeeck, J. Hunka, J. Proost, H. Savolainen, H. Idrissi, D. Schryvers, N. Gauquelin, A. Klein. ACS Appl. Electron. Mater. **4**, 6, 2718 (2022). <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00230>
- [15] Y.-H. Liu, X.-Y. Liu, H. Sun, B. Dai, P. Zhang, Y. Wang. Coatings **11**, 6, 697 (2021). <https://doi.org/10.3390/coatings11060697>
- [16] E. Turgut, Ö. Çoban, S. Sarıtaş, S. Tüzemen, M. Yıldırım, E. Gür. Appl. Surf. Sci. **435**, 880 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.133>
- [17] Ö. Tuna, A.K. Mak, O. Öztürk, M. Karabulut. Appl. Phys. A **129**, 820 (2023). <https://doi.org/10.1007/s00339-023-07090-2>
- [18] H.W. Ryu, G.P. Choi, W.S. Lee, J.S. Park. J. Mater. Sci. **39**, 13, 4375 (2004). <https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000033431.52659.e5>
- [19] F.A.F. Lahiji, S. Bairagi, R. Magnusson, M.A. Sortica, D. Primetzhof, E. Ekström, B. Paul, A. le Febvrier, P. Eklund. J. Vacuum Sci. & Technol. A **41**, 6, 063402 (2023). <https://doi.org/10.1116/6.0002914>
- [20] M.B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, K. Miyano. ACS Omega **2**, 5, 2291 (2017).
- [21] R. Molaei, R. Bayati, J. Narayan. Crystal Growth & Design **13**, 12, 5459 (2013). <https://doi.org/10.1021/cg401408f>
- [22] M. Sumets, V. Ievlev, V. Dybov, A. Kostyuchenko, D. Serikov, S. Kannykin, E. Belonogov. J. Mater. Sci.: Materials in Electronics **30**, 17, 16562 (2019).

- [23] ICDD PDF-2 Release 2013. Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA (2013).
- [24] NETZSCH-Gerätebau GmbH. SBA 458 Nemesis®: Simultaneous Determination of the Seebeck Coefficient and Electrical Conductivity. Selb: NETZSCH-Gerätebau GmbH.
- [25] V.A. Makagonov, K.S. Gabriel's, Yu.E. Kalinin, A.Yu. Lopatin, L.A. Bliznyuk, A.K. Fedotov. Modern Electron. Mater. **10**, 3, 159 (2024). <https://doi.org/10.3897/j.moem.10.3.140732>
- [26] Ecopia Co., Ltd. HMS-5000 Series Hall Effect Measurement System: HMS-5000/HMS-5300/HMS-5500. Product brochure. Ecopia Co., Ltd.
- [27] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах, т. 1. Мир, М. (1982). 473 с. [N.F. Mott, E.A. Davis. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford (1979).]
- [28] М.Н. Мартышов, В.В. Смирнова, А.С. Ильин, В.Б. Платонов, П.А. Форш, П.К. Кашкаров. Письма в ЖТФ **49**, 4, 20 (2023). [M.N. Martyshov, V.V. Smirnova, A.S. Ilin, V.B. Platonov, P.A. Forsh, P.K. Kashkarov. Tech. Phys. Lett. **49**, 2, 54 (2023). DOI: 10.21883/TPL.2023.02.55372.19305]
- [29] Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, В.Б. Багатнов. ФТТ **68**, 8, 1151 (2026). DOI: 10.61011/FTT.2026.08.63666.10210
- [30] С.И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, М.-Л. (1951). 256 с.
- [31] I.G. Austin, N.F. Mott. Adv. Phys. **8**, 71, 41 (1969).
- [32] В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. Физматлит, М. (2005). 232 с.
- [33] В.В. Пасынков, Л.К. Чиркин. Полупроводниковые приборы. Лань, СПб (2002). 480 с.
- [34] Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов, К.С. Габриельс, А.Ю. Лопатин, А.Р. Шакуров. Генератор электрической энергии на основе термовольтаического эффекта. Патент на полезную модель № 234612 (2025).

Редактор Е.В. Толстякова