08

Преобразователь тепловой энергии в электрическую на основе гетероперехода *n*-NiO/*p*-NiO, работающий на термовольтаическом эффекте

© Ю.Е. Калинин, А.Ю. Лопатин, А.В. Костюченко

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
E-mail: lopatin-ayu@mail.ru

Поступило в Редакцию 8 июля 2026 г.
В окончательной редакции 1 сентября 2026 г.
Принято к публикации 3 сентября 2026 г.

На примере многослойной структуры оксида никеля, полученной высокочастотным магнетронным распылением в смешанной атмосфере аргона и кислорода, показана возможность разработки преобразователя тепловой энергии в электрическую, работающего на термовольтаическом эффекте. Показано, что напряжение, возникающее в синтезированной структуре и измеренное при отсутствии градиента температур, достигает 55 μV при температуре $\sim$ 425 K. Выдержка при 625 K в течение 8 h не приводит к деградации генерируемого напряжения.

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

DOI: 10.61011/PJTF.2027.01.64119.20839

Термоэлектрические генераторы, работающие на эффекте Зеебека, обладают такими уникальными достоинствами, как полная автономность, экологичность, высокая надежность и долговечность, достаточно высокие удельные энерговесовые характеристики [1]. Главный же недостаток термоэлектрических генераторов — их низкий КПД, который, как правило, не превышает $\sim$ 25 % [2]. Однако, даже несмотря на столь низкую эффективность, применение термоэлектрических генераторов постоянно растет. Более того, во многих случаях применение термоэлектрических генераторов является фактически безальтернативным (системы энергопитания космических объектов для освоения дальнего космоса, энергоустановки на морских и подводных объектах, различные устройства, удаленные от линий электропередач, например функционирующие в условиях высокогорья и Крайнего Севера и т. д.), т. е. термоэлектрическая генерация занимает нишу уникальных приложений, для которых применение стандартных источников электрической энергии затруднительно или невозможно [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. В последние годы для преобразования тепловой энергии в электрическую предложено применение термовольтаического эффекта с использованием градиентных полупроводников. Термовольтаический эффект, заключающийся в возникновении спонтанной генерации электрического напряжения образцом полупроводника при его равномерном нагреве, был обнаружен группой Каминского (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) при исследовании высокотемпературных электрических свойств полупроводниковых соединений на основе редкоземельных металлов [4]. По мнению авторов, в основе этого физического явления лежит коллективный процесс изменения валентности ионов редкоземельного металла (самария), сопровождающийся скачкообразным увеличением количества свободных электронов [5–7]. Термоэлектрический преобразователь на основе генерации электродвижущей силы при нагреве полупроводникового материала на основе сульфида самария в условиях стационарной температуры обладает рядом преимуществ: отсутствие необходимости создания градиента температуры, меньший удельный вес и т. д. [8].

Однако существующие оценки эффективности тепловых преобразователей на основе термовольтаического эффекта показывают, что они уступают преобразователям на основе эффекта Зеебека. Так, на данный момент лабораторные образцы генераторов на основе SmS имеют мощности порядка 5 mW (лучшее образцы — 10 mW) с квадратного сантиметра, а генерируемое напряжение составляет около 50 mV [9], в работе [4] оно было увеличено до 1 V.

Термовольтаический эффект наблюдался не только в материалах на основе SmS. Прониным с соавторами исследованы структуры ZnO/ZnO$-Me$, где Me = Cu, Fe, полученные золь-гель-методом [10]. При однородном нагреве таких структур в интервале 473$-$573 K регистрировалась электродвижущая сила (ЭДС) 1$-$10 mV. Термовольтаический эффект также обнаружен в варизонных структурах n-Si/p-$Si_{1-x}Ge_x$, полученных методом жидкофазной эпитаксии [11]. В интервале 313$-$523 K в них наблюдались напряжение 0.05$-$0.3 mV и ток 0.0025$-$0.0035 μA. Ввиду существенного преимущества,

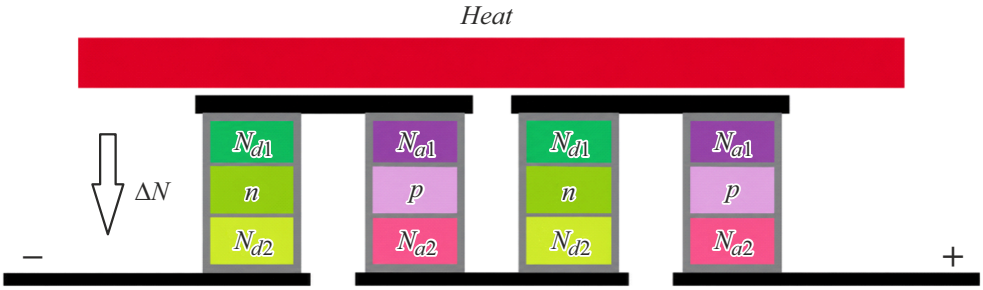


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая принцип работы генератора на основе термовольтаического эффекта.

заключающегося в отсутствии градиента температуры, разрабатываемые преобразователи на основе термовольтаического эффекта имеют большое будущее.

Напряженность электрического поля может быть определена из соотношения [12]:

$$E = K\mathrm{grad}\, N_i, \qquad (1)$$

где N_i — концентрация избыточных (дефектных) ионов самария, K — коэффициент пропорциональности, зависящий сложным образом от параметров материала и температуры.

Движущей силой в данном случае выступает градиент химического потенциала μ 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 эффекте Зеебека 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.

С другой стороны, предложенная группой Каминского модель устройства на основе термовольтаического эффекта [8] представляет собой скорее „батарейку“, а не генератор, поскольку после того, как закончится резерв ионизации носителей заряда, устройство перестанет работать. Предлагаемый преобразователь тепловой энергии в электрическую, работающий на термовольтаическом эффекте, отличается от термоэлектрического генератора заменой градиента температур на градиент концентрации примеси в полупроводниковых ветвях n- и p-типа (рис. 1) [13].

Для реализации предлагаемого преобразователя тепловой энергии в электрическую, работающего на термовольтаическом эффекте, была использована тонкопленочная технология высокочастотного магнетронного распыления, позволяющая изготовить модель термопреобразователя с применением небольшого числа операций [14]. Одним из оксидов, который может проявлять как p-, так и n-тип проводимости, является оксид никеля (NiO) [15]. Большинство пленок NiO обычно обогащено кислородом, что приводит к образованию вакансий никеля и p-типу проводимости. Получение NiO n-типа также возможно, однако управление концентрацией носителей в таком материале является более сложной задачей. Тем не менее, как показано в [15], при небольших концентрациях парциального давления кислорода в камере получить n-тип проводимости в оксиде никеля удается, что и использовано в настоящей работе. В процессе напыления в камеру подавался непрерывный поток аргона и кислорода, а скорость их потока регулировалась в соотношениях, необходимых для формирования слоев $n_1{-}n_2{-}n_3{-}n_4{-}n_5/p_1{-}p_2{-}p_3{-}p_4{-}p_5{-}p_6$. Для формирования градиентных пленок парциальная концентрация кислорода в процессе напыления многослойной структуры менялась как 10–9–8–7–6/50–48–46–44–42–40 % соответственно. В этом случае сначала напылялась градиентная структура n-слоя, а затем p-слоя. При этом в области $n{-}p$-перехода концентрация носителей заряда была выше, чем по краям многослойной структуры. Время напыления при получении n-слоя составляло 24 min при изменении парциальной концентрации кислорода от 10 до 6 % на каждый процент изменения, а при напылении p-слоя — 40 min при изменении парциальной концентрации кислорода от 50 до 40 % на каждые 2 % изменения. Подложка в процессе напыления нагревалась до температуры 400 °C. Температура подложки контролировалась термопарой хромель–алюмель. В качестве подложек использовали пластины окисленного монокристаллического кремния для изучения структуры, пластины ситалла СТ-50 для изучения электрических свойств, а для измерения напряжения термовольтаического эффекта (ТВЭ) использовались подложки из танталовой фольги. Скорость нанесения материала составляла $\sim 0.2 - 0.8\,\mu$m/h. Методика измерения ТВЭ описана в работе [16].

На рис. 2 представлена температурная зависимость ТВЭ для образца с градиентом NiO (10 % O_2)/NiO (6 % O_2)/NiO (50 % O_2)/NiO (40 % O_2) при изменении температуры от комнатной до 625 K. Температурная зависимость напряжения, измеренная для полученной

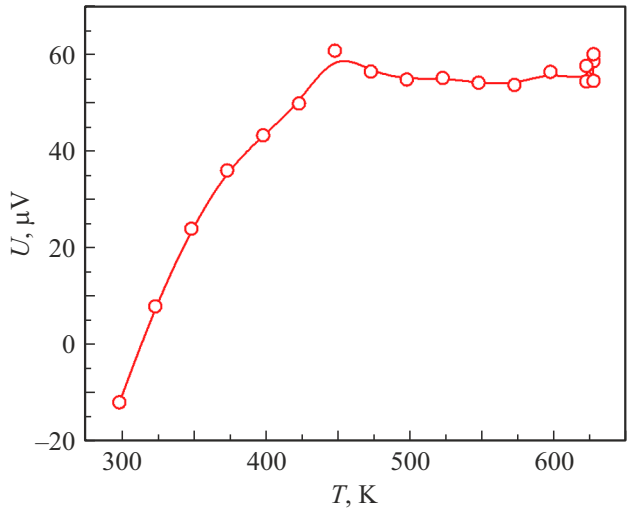


Рис. 2. Температурная зависимость ТВЭ для образца с плавным градиентом NiO (10 % O_2)/NiO (6 % O_2)/ NiO (50 % O_2)/ NiO (40 % O_2).

структуры (рис. 2), показывает, что при начальном нагреве наблюдается изменение знака напряжения, после чего величина напряжения возрастает и при температурах ~ 425 K выходит на стационарный уровень порядка 55 μV. Длительная выдержка при температуре 625 K (в течение 8 h) не приводила к изменению величины напряжения термовольтаического эффекта.

Смену 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 ионизированными при температуре ~ 425 K. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования такой многослойной $n-p$-структуры в качестве прототипа термовольтаического преобразователя тепловой энергии в электрическую.

Для того чтобы понять работу представленного преобразователя, рассмотрим пространственное распределение зарядов и энергетическую диаграмму синтезированного $n-p$-гетероперехода с градиентными слоями (рис. 3). При формировании контакта двух полупроводников с различными типами электропроводности в результате диффузии носителей заряда в области, примыкающей 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 (рис. 3, a).

Энергетическая диаграмма электронно-дырочного гетероперехода синтезированной структуры при термодинамическом равновесии показана на рис. 3, b. При термическом нагреве всей многослойной структуры в ней будут генерироваться равновесные носители заряда (электроны в n-слое и дырки в p-слое), причем их концентрация будет выше в областях, примыкающих к $n-p$-гетеропереходу, поскольку более высокая концентрация вакансий кислорода и никеля формировалась именно в средних слоях структуры. Более высокая концентрация носителей заряда вблизи $n-p$-гетероперехода, чем в крайних областях, 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 обеспечивают при постоянной температуре бóльшую концентрацию дырок (от центральной части к другой стороне образца).

Перемещение носителей заряда, связанное с их диффузией, нарушает электрическую нейтральность в ветвях преобразователя: в центральной части преобразователя остаются нескомпенсированные ионизированные дефектные атомы с оборванными связями (кислорода или никеля), а на краях преобразователя образуется избыток основных носителей заряда. В результате возни-

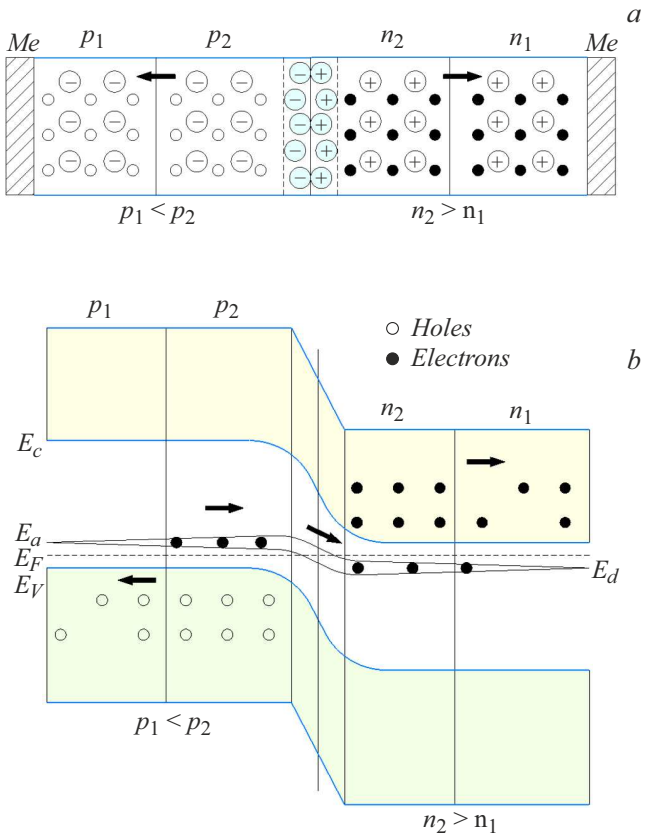


Рис. 3. Пространственное распределение зарядов (a) и энергетическая диаграмма (b) синтезированного $n-p$-гетероперехода с градиентными слоями многослойной структуры NiO(10 % O_2)/NiO (6 % O_2)/NiO(50 % O_2)/NiO (40 % O_2).

кает основная составляющая ЭДС термовольтаического преобразователя, которую в случае термоЭДС называют диффузионной, так как она возникает вследствие процессов диффузии носителей заряда [17].

Следует отметить, что в термоэлектрических генераторах помимо диффузионной составляющей термоЭДС возникают еще две: первая составляющая связана с температурной зависимостью контактной разности потенциалов, вторая обусловлена увлечением носителей заряда квантами тепловой энергии — фононами (другими словами, электрон-фононным взаимодействием) [17]. 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 (рис. 3, *a*) присоединена нагрузка. В этом случае вследствие ЭДС термовольтаического эффекта электроны от *n*-слоя по внешней цепи диффундируют 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 (рис. 3, *b*). Последующие эксперименты с подключением нагрузки могут подтвердить достоверность данной гипотезы.

В заключение отметим, что главным преимуществом представленных преобразователей является отсутствие громоздких радиаторов, обеспечивающих создание градиента температур, благодаря чему они смогут применяться в различных отраслях народного хозяйства и занять свою нишу в качестве источников питания, потеснив химические элементы питания.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Б.С. Поздняков, Е.А. Коптелов, *Термоэлектрическая энергетика* (Атомиздат, М., 1974), с. 3–4.
[2] И.В. Зорин, З.Я. Зорина, *Термоэлектрические холодильники и генераторы* (Энергия, Л., 1973), с. 3–4.
[3] П. Шостаковский, Современная электроника, № 1, 28 (2016).
[4] 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). DOI: 10.1134/S1063785008040263]
[5] В.В. Каминский, С.М. Соловьёв, ФТТ, **43** (3), 423 (2001). [V.V. Kaminskii, S.M. Solov'ev, Phys. Solid State, **43** (3), 439 (2001). DOI: 10.1134/1.1356116]
[6] В.В. Каминский, М.М. Казанин, С.М. Соловьёв, 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). DOI: 10.1134/S106378421206014X]
[7] В.М. Егоров, В.В. Каминский, ФТТ, **51** (8), 1521 (2009). [V.M. Egorov, V.V. Kaminskii, Phys. Solid State, **51** (8), 1613 (2009). DOI: 10.1134/S1063783409080150]
[8] В.В. Каминский, А.В. Голубков, М.М. Казанин, И.В. Павлов, С.М. Соловьёв, Н.В. Шаренкова, *Термоэлектрический генератор (варианты) и способ изготовления термоэлектрического генератора*, патент № RU 2303834 C2 (опубл. 27.07.2007).
[9] И. Грошев, И. Полухин, Компоненты и технологии, № 8, 150 (2014).
[10] И.А. Пронин, И.А. Аверин, А.С. Божинова, А.Ц. Георгиева, Д.Ц. Димитров, А.А. Карманов, В.А. Мошников, К.И. Папазова, Е.И. Теруков, Н.Д. Якушова, Письма в ЖТФ, **41** (19), 22 (2015). [I.A. Pronin, I.A. Averin, A.S. Bozhinova, A.Ts. Georgieva, D.Ts. Dimitrov, A.A. Karmanov, V.A. Moshnikov, K.I. Papazova, E.I. Terukov, N.D. Yakushova, Tech. Phys. Lett., **41** (10), 930 (2015). DOI: 10.1134/S1063785015100132]
[11] А.С. Саидов, А.Ю. Лейдерман, А.Б. Каршиев, Письма в ЖТФ, **42** (14), 21 (2016). [A.S. Saidov, A.Yu. Leyderman, A.B. Karshiev, Tech. Phys. Lett., **42** (7), 725 (2016). DOI: 10.1134/S1063785016070270]
[12] 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). DOI: 10.1134/1.1501362]
[13] Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов, К.С. Габриельс, А.Ю. Лопатин, А.Р. Шакуров, *Генератор электрической энергии на основе термовольтаического эффекта*, патент № RU 234612 U1 (опубл. 03.06.2025).
[14] M. Sumets, V. Ievlev, V. Dybov, A. Kostyuchenko, D. Serikov, S. Kannykin, E. Belonogov, J. Mater. Sci. Mater. Electron., **30** (17), 16562 (2019). DOI: 10.1007/s10854-019-02033-1
[15] M.I. Pintor-Monroy, B.L. Murillo-Borjas, M. Catalano, M.A. Quevedo-Lopez, ACS Appl. Mater., **11** (30), 27048 (2019). DOI: 10.1021/acsami.9b04380
[16] В.А. Макагонов, К.С. Габриельс, Ю.Е. Калинин, А.Ю. Лопатин, Л.А. Близнюк, А.К. Федотов, Изв. вузов. Материалы электронной техники, **27** (2), 165 (2024). DOI: 10.17073/1609-3577j.met202403.575
[17] В.В. Пасынков, Л.К. Чиркин, *Полупроводниковые приборы* (Высш. шк., М., 1987), с. 429–431.