

ТЕПЛОВЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОЙ ЖЕЛЕЗОМ

А. В. ПАШКЕВИЧ^{1), 2)}, Л. А. БЛИЗНЮК³⁾,
А. К. ФЕДОТОВ¹⁾, В. В. ХОВАЙЛО⁴⁾, В. В. ФЕДОТОВА³⁾, А. А. ХАРЧЕНКО¹⁾

¹⁾Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

³⁾Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. Петруся Бровки, 19, 220072, г. Минск, Беларусь

⁴⁾Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
пр. Ленинский, 4, 119049, г. Москва, Россия

Изучено влияние добавления оксидов железа FeO и Fe₂O₃ в соотношении 1 : 9 на тепловые и термоэлектрические характеристики керамики на основе оксида цинка ZnO. Исследуемые образцы были изготовлены в два этапа с использованием керамической технологии спекания порошковых смесей в открытой атмосфере. В ходе анализа теплопроводности выявлен преобладающий вклад решеточной теплопроводности при комнатной температуре. Установлено, что уменьшение теплопроводности в результате легирования обусловлено увеличением рассеяния фононов на введенных в решетку ZnO точечных дефектах (за счет замещения ионов цинка ионами железа) и на границах зерен (за счет измельчения микроструктуры), а также ростом пористости (снижением плотности)

Образец цитирования:

Пашкевич АВ, Близнюк ЛА, Федотов АК, Ховайло ВВ, Федотова ВВ, Харченко АА. Тепловые и термоэлектрические свойства керамики на основе оксида цинка, легированной железом. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022;3:56–67.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-56-67>

For citation:

Pashkevich AV, Bliznyuk LA, Fedotov AK, Khovaylo VV, Fedotova VV, Kharchanka AA. Thermal and thermoelectric properties of ceramics based on zinc oxide alloyed with iron. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022;3:56–67. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-56-67>

Авторы:

Алексей Владимирович Пашкевич – младший научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов¹⁾, аспирант кафедры физики твердого тела физического факультета²⁾. Научный руководитель – А. А. Харченко.

Людмила Александровна Близнюк – заведующий лабораторией электронной керамики.

Александр Кириллович Федотов – доктор физико-математических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов.

Владимир Васильевич Ховайло – доктор физико-математических наук; профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Института новых материалов и нанотехнологий.

Вера Васильевна Федотова – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник лаборатории неметаллических ферромагнетиков.

Андрей Андреевич Харченко – кандидат физико-математических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов.

Authors:

Aliaksei V. Pashkevich, junior researcher at the laboratory of advanced materials physics^a and postgraduate student at the department of solid state physics, faculty of physics^b.

alexei.pashkevich@yandex.by

<https://orcid.org/0000-0002-7787-4449>

Ludmila A. Bliznyuk, head of the laboratory of electronic ceramics.

luyda@physics.by

<https://orcid.org/0000-0002-2695-9477>

Alexander K. Fedotov, doctor of science (physics and mathematics), full professor; chief researcher at the laboratory of advanced materials physics.

akf1942@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-7008-847X>

Vladimir V. Khovaylo, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of functional nanosystems and high-temperature materials, Institute of New Materials and Nanotechnologies.

khovaylo@mis.ru

<https://orcid.org/0000-0001-7815-100X>

Vera V. Fedotova, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the laboratory of non-metallic ferromagnets.

fedotova@physics.by

<https://orcid.org/0000-0002-5993-3839>

Andrei A. Kharchanka, PhD (physics and mathematics), doцент; senior researcher at the laboratory of advanced materials physics.

xaatm@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7274-1380>

и формированием частиц дополнительной фазы феррита ZnFe_2O_4 . Отмечено, что легирование железом и сопутствующее ему изменение структуры керамики (уменьшение размеров зерен, возрастание пористости, выделение ферритной фазы) приводят к увеличению термоэлектрической добротности ZT в 2 раза (вследствие уменьшения удельного электросопротивления и теплопроводности при относительно небольшом снижении коэффициента термоЭДС). Полученные результаты могут быть использованы для изготовления керамики на основе ZnO , обладающей оптимальными термоэлектрическими характеристиками.

Ключевые слова: керамика; оксид цинка; плотность; теплопроводность; рассеяние фононов; термоэлектрическая добротность.

Благодарность. Исследование выполнено за счет государственной программы научных исследований «Физматтех, новые материалы и технологии» (грант № 1.15.1).

THERMAL AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF CERAMICS BASED ON ZINC OXIDE ALLOYED WITH IRON

A. V. PASHKEVICH^{a, b}, L. A. BLIZNYUK^c,
A. K. FEDOTOV^a, V. V. KHOVAYLO^d, V. V. FEDOTOVA^c, A. A. KHARCHANKA^a

^a*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

^b*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*

^c*Scientific-Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus,
19 Piatrusia Broŭki Street, Minsk 220072, Belarus*

^d*National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninskiy Avenue, Moscow 119049, Russia*

Corresponding author: A. V. Pashkevich (alexei.pashkevich@yandex.by)

In this work, we study the effect of adding iron oxides FeO and Fe_2O_3 in a ratio of 1 : 9 on the thermal and thermoelectric characteristics of ceramics based on zinc oxide ZnO . The samples themselves were made in two stages based on the ceramic technology of sintering powder mixtures in an open atmosphere. Thermal conductivity studies point to the dominant contribution of lattice thermal conductivity at room temperature. The decrease in thermal conductivity as a result of alloying is due to an increase in phonon scattering at point defects introduced into the ZnO lattice (due to the replacement of zinc ions by iron ions) and at grain boundaries (due to microstructure refinement), as well as an increase in porosity (a decrease in density) and the formation of particles of an additional ZnFe_2O_4 ferrite phase. Alloying with iron and the accompanying change in the structure of ceramics (decrease in grain size, increase in porosity, precipitation of the ferrite phase) leads to an increase in the thermoelectric figure of merit ZT by 2 times (due to a decrease in electrical resistivity and thermal conductivity with a relatively small decrease in the thermoelectric coefficient). The results obtained can be used to fabricate ZnO -based ceramics with optimal thermoelectric characteristics.

Keywords: ceramics; zinc oxide; density; thermal conductivity; phonon scattering; thermoelectric figure of merit.

Acknowledgements. This research was funded by the state program of scientific research «Physmattech, new materials and technologies» (grant No. 1.15.1).

Введение

Оксид цинка, отличающийся уникальным сочетанием физических свойств и разнообразием способов получения, на протяжении многих десятилетий остается объектом пристального внимания исследователей. Керамические функциональные материалы на основе ZnO находят все более широкое применение в оптоэлектронике, датчиках и преобразователях различных видов энергии в электрическую [1; 2], газовых сенсорах [3], силовой электронике, где отвод тепла имеет большое значение [4], и других приложениях. Для улучшения свойств и расширения областей применения керамических материалов на основе ZnO в настоящее время особое внимание уделяется поиску различных комбинаций элементов (в частности, с переходными металлами) для их легирования. Это требует нахождения корреляций между структурой (фазовый и химический состав), морфологией (размеры и форма зерен, пористость и др.), электронными и тепловыми свойствами композиционной керамики на основе ZnO и разработки экономических технологий ее получения [5–9]. Керамика имеет ряд преимуществ перед монокристаллами, поликристаллическими слитками и тонкими пленками, а также другими видами материалов на основе

ZnO, полученными по более дорогим технологиям. Керамические технологии позволяют изготавливать изделия различных форм и размеров, с разными морфологией, структурным и фазовым состоянием. Это дает возможность эффективно управлять функциональными свойствами керамики путем изменения температуры, атмосферы и длительности синтеза и последующих термообработок, а также типа легирующих агентов, добавляемых в исходные порошковые смеси [6–8; 10–12]. В последние годы все большее внимание привлекает еще одно очень перспективное применение керамики на основе ZnO: она может использоваться как термоэлектрический материал *n*-типа, обладающий высокой подвижностью электронов, термической стабильностью и коррозионной стойкостью, а также низкой токсичностью. Однако теплопроводность нелегированного ZnO настолько велика, что показатель безразмерной термоэлектрической добротности

$$ZT = \frac{S^2 T}{(\kappa_p + \kappa_e) \rho} \quad (1)$$

оказывается существенно ниже, чем требуется для практического использования. Здесь Z – добротность; T – абсолютная температура; S – коэффициент термоЭДС; κ_p – коэффициент решеточной теплопроводности; κ_e – коэффициент электронной теплопроводности; ρ – удельное сопротивление. Следовательно, в контексте термоэлектрических приложений важно существенно снизить высокие значения коэффициента теплопроводности κ и удельного сопротивления ρ , не снижая при этом значения коэффициента термоЭДС S . Коэффициент теплопроводности κ состоит из двух вкладов – решеточного κ_p и электронного κ_e :

$$\kappa = \kappa_p + \kappa_e = \lambda C_p v_o, \quad (2)$$

где λ – коэффициент температуропроводности; C_p – удельная изобарная теплоемкость; v_o – плотность образцов. В этом смысле легирование становится одним из основных инструментов согласования значений κ , S и ρ для увеличения термоэлектрической добротности ZT в соотношении (1). Поскольку непосредственное измерение коэффициента теплопроводности κ является очень трудоемким процессом, для его оценки часто используют более простую методику – измерение коэффициента температуропроводности λ методом лазерной вспышки.

В литературе описан широкий набор вариантов легирования материалов на основе ZnO для изменения их микроструктуры в целях согласования термоэлектрических и транспортных свойств. В работах [13–19] приведены данные о влиянии на термоэлектрические и транспортные свойства таких легирующих элементов, как Al, Bi, Co, Fe, Ni, Ga, Mn, Sb, Sn, а также их двойных комбинаций. Кроме того, указанные работы содержат полезную информацию о корреляции между структурой и разнообразными свойствами в результате легирования. Однако в них отсутствует систематическое исследование такой взаимосвязи между термоэлектрическими и тепловыми свойствами, а также микроструктурой и фазовым составом, морфологией (пористость, размер зерен) как в пленках, так и в керамике [20]. Большое количество экспериментальных и теоретических исследований показало, что существуют два эффективных метода снижения теплопроводности – формирование сплавов замещения и их наноструктурирование (например, путем уменьшения размеров зерен, введения пор и наноразмерных фаз) [21]. В связи с этим в данной работе исследуется влияние добавления оксидов железа Fe_xO_y ($x = 1, 2$; $y = 1, 3$) на сочетание тепловых, электрических и термоэлектрических свойств в керамике на основе ZnO.

Материалы и методы исследования

Образцы на основе ZnO изготавливались с использованием керамической технологии спекания порошковых смесей в открытой атмосфере. В качестве компонентов для приготовления шихты применялись порошки ZnO и оксидов железа Fe_xO_y типа вюстита FeO (50 % кислорода) и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (60 % кислорода) марки «ос. ч.». При расчете исходной шихты использовалась формула $\text{Fe}_x\text{O}_{y(10)}\text{ZnO}_{(90)}$, где масса порошков оксидов железа в исследуемых образцах соответствовала 10 мас. %. Образцы $\text{ZnO}_{(90)}\text{FeO}_{(10)}$ -2 и $\text{ZnO}_{(90)}\text{Fe}_2\text{O}_{3(10)}$ -2 изготавливались в виде таблеток с применением двухэтапного процесса, описанного в работах [6; 22].

Фазовый состав синтезированных образцов устанавливался с помощью рентгенодифракционного анализа (РДА), комбинационного рассеяния света (КРС) и ядерного гамма-резонанса (ЯГР). РДА выполнялся при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 М с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$. Обработка данных осуществлялась в программе *FullProf* путем разложения рентгенограмм на сумму интегральных интенсивностей. Данная программа использует анализ, основанный на методе Ритвельда (полнопрофильный анализ), который применяется в нейтроно- и рентгенографии [23]. Исследования структуры и химического состава синтезированной керамики выполнялись на сканирующих электронных

микроскопах (СЭМ) Tescan VEGA3 LMU (Tescan, Чехия) и LEO 1455VP (Zeiss, Германия), снабженных приставками для микрорентгенофлуоресцентного анализа. Особенности использования и результаты применения указанных методик приведены в публикации [24].

Для измерения электросопротивления ρ , коэффициента термоЭДС S и плотности d при комнатной температуре из таблеток готовой керамики вырезались прямоугольные образцы шириной 2–3 мм и длиной 7–10 мм. На их торцы ультразвуковым паяльником наносился индий, что способствовало более равномерному распределению тока и температуры по образцу и снижению теплового сопротивления. Коэффициент термоЭДС S и удельное электросопротивление ρ измерялись при комнатной температуре с использованием измерительной ячейки и перемещаемого градиентного нагревателя с медным наконечником, мультиметров Agilent 34410A и Agilent 34411A (Agilent Technologies, США). Контроль температуры на концах образца, помещенного в ячейку, осуществлялся с помощью платиновых термометров PT-100M. Измерение температуропроводности λ проводилось на образцах керамики размером $8 \times 8 \times 1,5$ мм в диапазоне температур 300–573 К методом лазерной вспышки с использованием анализаторов LFA 467 (Netzsch, Германия) и TC-1000 (Ulvac-Riko, Япония).

Результаты и их обсуждение

Как следует из представленных на рис. 1 рентгенограмм, при добавлении в оксид цинка оксидов железа в соотношении 9 : 1, помимо вюрцитной (гексагональной) фазы ZnO, в керамике присутствуют включения феррита ZnFe_2O_4 с кубической структурой, что соответствует приведенным в литературе результатам РДА, ЯГР и КРС [14; 20; 25]. Наличие вторичных фаз способствует дополнительному рассеянию фононов на них, что снижает фоновый вклад в теплопроводность. Цифры над пиками на рис. 1, а, соответствуют индексам Миллера плоскостей (hkl) для соответствующих фаз. При анализе РДА-дифрактограмм на рис. 1 (кривые 2, 3) можно увидеть, что индексы Миллера для фазы ZnFe_2O_4 в образцах $\text{ZnO}_{(90)}\text{FeO}_{(10)}$ -2 и $\text{ZnO}_{(90)}\text{Fe}_2\text{O}_{3(10)}$ -2 совпадают. При этом интенсивность пиков для данной фазы у образца $\text{ZnO}_{(90)}\text{Fe}_2\text{O}_{3(10)}$ -2 несколько превышает аналогичную интенсивность у образца $\text{ZnO}_{(90)}\text{FeO}_{(10)}$ -2. Это может указывать на то, что концентрация фазы феррита ZnFe_2O_4 в массовых процентах в образце $\text{ZnO}_{(90)}\text{Fe}_2\text{O}_{3(10)}$ -2 немного выше, чем в образце $\text{ZnO}_{(90)}\text{FeO}_{(10)}$ -2. Согласно данным энергодисперсионного рентгеновского анализа, полученным в предыдущем исследовании [20], средняя концентрация железа, зафиксированная в образце $\text{ZnO}_{(90)}\text{Fe}_2\text{O}_{3(10)}$ -2, действительно превосходит таковую в образце $\text{ZnO}_{(90)}\text{FeO}_{(10)}$ -2.

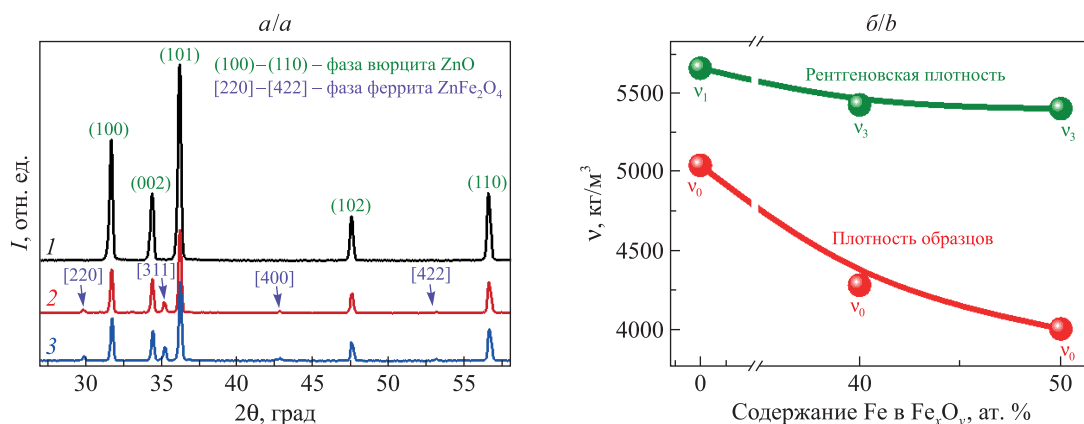


Рис. 1. Рентгенограммы керамики на основе ZnO (а)
(1 – нелегированный ZnO; 2 – $\text{ZnO}_{(90)}\text{FeO}_{(10)}$ -2; 3 – $\text{ZnO}_{(90)}\text{Fe}_2\text{O}_{3(10)}$ -2)
и зависимости плотностей от содержания железа в добавляемых оксидах (б)

Fig. 1. Radiographs of ceramics based on ZnO (a)
(1 – unalloyed ZnO; 2 – $\text{ZnO}_{(90)}\text{FeO}_{(10)}$ -2; 3 – $\text{ZnO}_{(90)}\text{Fe}_2\text{O}_{3(10)}$ -2)
and density dependences on the iron content in the added oxides (b)

Экспериментально определенные значения параметров решетки фаз представлены в табл. 1, из которой видно, что в керамике на основе ZnO с добавлением оксидов Fe_xO_y (образцы № 2 и 3) параметры решетки a и c для фазы вюрцита меньше параметров решетки в чистом ZnO (образец № 1). Это сжатие решетки в работе [20] объяснялось тем, что ионы Fe^{3+} , обладающие меньшим ионным радиусом [26], замещают до ~1 ат. % атомов цинка в решетке фазы вюрцита ZnO.

Измеренные параметры решетки позволили оценить рентгеновскую плотность вещества (в кг/м^3) с помощью соотношений

$$v_1 = \frac{N_1 A_1}{V_1} = N_1 A_1 / \left(\frac{6a^2 \sqrt{3}}{4} c \right) = \frac{2N_1 A_1}{3\sqrt{3}a^2 c}, \quad (3)$$

$$v_2 = \frac{N_2 A_2}{V_2} = \frac{N_2 A_2}{b^3}, \quad (4)$$

$$v_3 = 0,9v_1 + 0,1v_2 = 0,9 \frac{N_1 A_1}{V_1} + 0,1 \frac{N_2 A_2}{V_2} = 0,9 \frac{2N_1 A_1}{3\sqrt{3}a^2 c} + 0,1 \frac{N_2 A_2}{b^3}, \quad (5)$$

где v_1 , v_2 и v_3 – рентгеновская плотность фазы ZnO, фазы ZnFe_2O_4 и суммы фаз 90 % ZnO + 10 % ZnFe_2O_4 соответственно; $V_1 = \frac{6a^2 \sqrt{3}}{4} c$ – объем гексагональной элементарной ячейки; $N_1 = 6$ – количество атомов в гексагональной элементарной ячейке; $V_2 = b^3$ – объем кубической элементарной ячейки; $N_2 = 4$ – количество атомов в кубической элементарной ячейке; $A_1 = 81$ а. е. м. (для фазы ZnO), $A_2 = 241$ а. е. м. (для фазы ZnFe_2O_4) – вес одного атома (1 а. е. м. = $1,66 \cdot 10^{-24}$ г); a , c – параметры решетки для фазы ZnO типа вюрцита; b – параметр решетки для фазы ZnFe_2O_4 типа феррита-шпинели.

Полученные с использованием соотношений (3)–(5) значения рентгеновской плотности представлены на рис. 1, б, и в табл. 1. Как видно из этих данных, рентгеновская плотность самой фазы ZnO (т. е. без наличия ZnFe_2O_4) в образцах № 2 и 3 увеличивается по сравнению с таковой в образце № 1, что обусловлено уменьшением параметров решетки a и c вследствие упомянутого сжатия решетки. В то же время при добавлении в ZnO оксидов железа плотность конечной керамики, наоборот, снижается. Это можно объяснить тем, что подавляющее большинство оксидов в массовом эквиваленте FeO (образец № 2) или Fe_2O_3 (образец № 3) уходит на образование феррита-шпинели ZnFe_2O_4 кубической сингонии, рентгеновская плотность которого ниже рентгеновской плотности ZnO гексагональной сингонии.

Различия на рис. 1 и в табл. 1 между рентгеновской плотностью v_1 (фаза ZnO), v_3 (сумма фаз 90 % ZnO + 10 % ZnFe_2O_4) и плотностью конечных образцов v_o , определенной методом взвешивания, обусловлены наличием пор в керамике. Это позволило рассчитать пористость образцов (в %):

$$\Pi = \frac{v_1 - v_o}{v_1} \cdot 100, \quad (6)$$

$$\Pi = \frac{v_3 - v_o}{v_3} \cdot 100. \quad (7)$$

Формула (6) используется для расчета пористости образца ZnO, а формула (7) – для расчета пористости образцов $\text{ZnO}_{(90)}\text{FeO}_{(10)}$ -2 и $\text{ZnO}_{(90)}\text{Fe}_2\text{O}_{3(10)}$ -2.

Как видно из табл. 1, при добавлении 10 % Fe_xO_y в керамику на основе ZnO пористость возрастает в 2 раза, что, вероятно, обусловлено наличием дополнительной фазы феррита цинка ZnFe_2O_4 и отличием параметров отжига нелегированного и легированного оксида цинка.

Таблица 1

Рассчитанные значения параметров решетки a , b , c , рентгеновской плотности v_1 , v_2 , v_3 фаз, плотности образцов v_o и пористости Π в керамике на основе ZnO

Table 1

The calculated values of the lattice parameters a , b , c , the X-ray density v_1 , v_2 , v_3 of the phases, the density of samples v_o and porosity Π in ceramics based on ZnO

№ п/п	Образец	Параметры решетки фазы ZnO, нм	Параметр решетки фазы ZnFe_2O_4 , нм	v_1 , кг/м ³	v_2 , кг/м ³	v_3 , кг/м ³	v_o , кг/м ³	Π , %
1	ZnO	$a = 0,325\,01$ $c = 0,520\,21$	–	5650,9	–	–	5036,0	11
2	$\text{ZnO}_{(90)}\text{FeO}_{(10)}$ -2	$a = 0,324\,18$ $c = 0,519\,00$	$b = 0,838\,92$	5693,2	2710,3	5394,9	4000,0	26
3	$\text{ZnO}_{(90)}\text{Fe}_2\text{O}_{3(10)}$ -2	$a = 0,323\,67$ $c = 0,518\,09$	$b = 0,840\,74$	5721,1	2692,8	5418,3	4277,0	21

Данные СЭМ, представленные на рис. 2, свидетельствуют, что в легированных образцах, полученных по двухступенчатой технологии, наблюдается некоторое уменьшение размеров зерен по сравнению с таковыми в нелегированном оксиде цинка. Ранее авторами было показано, что размеры зерен в керамике с добавлением оксидов железа, изготовленной с использованием одноступенчатой технологии отжига, также превышают размеры зерен в аналогичной керамике, полученной по двухступенчатой технологии [20]. Исходя из этого, уменьшение размеров зерен в образцах, изготовленных на основе двухэтапного отжига, можно связать с увеличением числа центров рекристаллизации, возникших в результате второго помола на границах гранул таблетированных образцов.

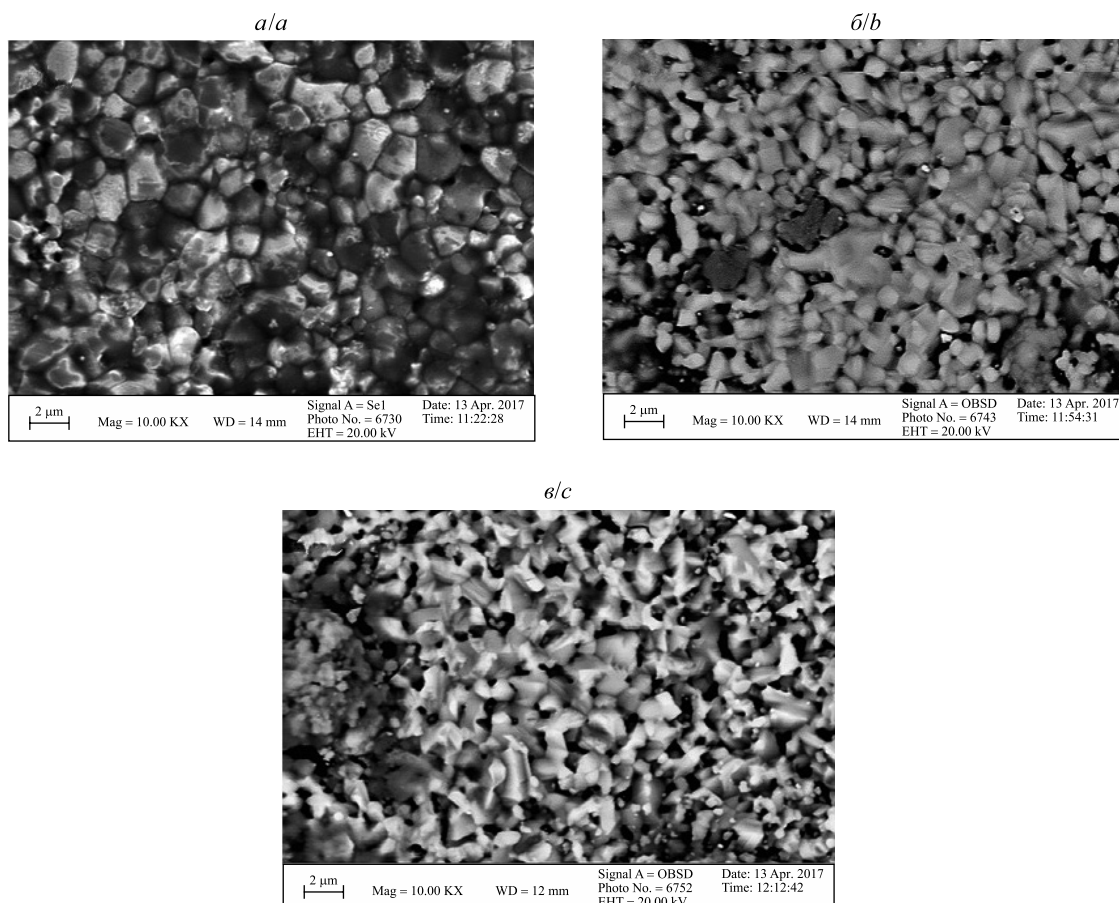


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов ZnO (а), $\text{ZnO}_{(90)}\text{FeO}_{(10)}-2$ (б) и $\text{ZnO}_{(90)}\text{Fe}_2\text{O}_{3(10)}-2$ (в)

Fig. 2. SEM images of ZnO (a), $\text{ZnO}_{(90)}\text{FeO}_{(10)}-2$ (b) and $\text{ZnO}_{(90)}\text{Fe}_2\text{O}_{3(10)}-2$ (c) samples

Исследуемые образцы были подвергнуты измерениям коэффициента термоЭДС S и удельного электро-сопротивления ρ при комнатной температуре (300 K), а также температурной зависимости температуро-проводности $\lambda(T)$ в диапазоне температур 300–600 K. Измеренные зависимости $\lambda(T)$ представлены на рис. 3, а. Они описываются гиперболическим законом типа

$$\lambda(T) \sim T^{-B}, \quad (8)$$

где значения показателя степени B представлены в табл. 2 ($B \approx 1,40-1,51$). Значения параметра B были определены из наклонов прямых $\lg \lambda - \lg T$ на вставке к рис. 3, а. Как видно из рис. 3, а, при комнатной температуре температуропроводность керамики снижалась в результате легирования несколько сильнее, чем при высоких температурах. Это можно связать с уменьшением роли решеточного вклада в теплопроводность при увеличении температуры [14; 27; 28].

Для определения температурных зависимостей теплопроводности $\kappa(T)$ образцов необходимо знать значения их удельной изобарной теплоемкости C_p и плотности ν_0 , что следует из приведенного выше соотношения (2). Температурная зависимость удельной изобарной теплоемкости $C_p(T)$ в диапазоне температур 300–600 K для исследуемых образцов оценивалась по методу Неймана – Коппа [29]. Зависимости $C_p(T)$ фаз, заимствованные из литературы [30], представлены на рис. 3, б. В методе Неймана – Коппа

теплоемкость легированной керамики приближенно вычисляется как сумма теплоемкостей фаз, входящих в ее состав, с учетом масс этих фаз в керамике: 90 % ZnO + 10 % ZnFe₂O₄. Как видно из рис. 3, б, оцененная удельная изобарная теплоемкость C_p фаз и образцов изменяется по закону

$$C_p(T) \sim T^A, \quad (9)$$

где $A \approx 0,23$ – $0,25$. При расчетах полагалось, что практически все добавленное железо уходило на формирование феррита, доля которого не могла быть больше 10 % от общей массы керамики. Наличие феррита слабо увеличивает значение теплоемкости, что и видно из рис. 3, б.

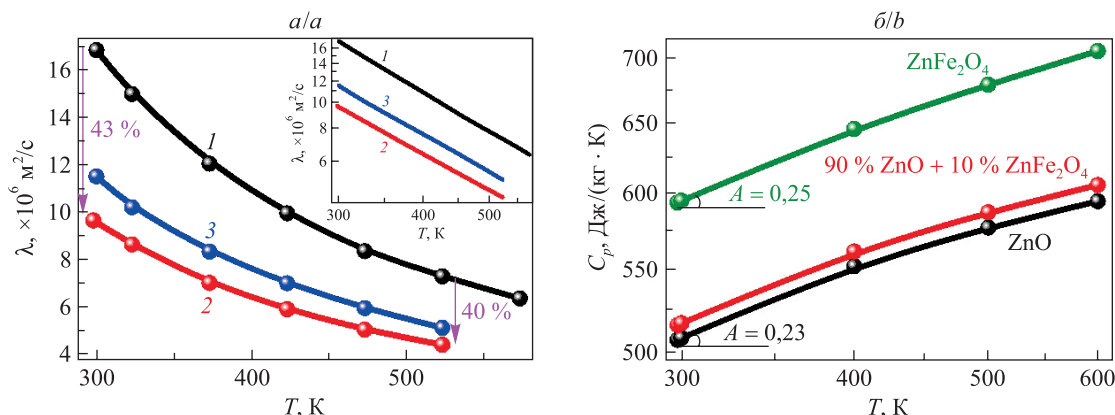


Рис. 3. Температурные зависимости температуропроводности $\lambda(T)$ керамики в линейном масштабе (а) (1 – ZnO; 2 – ZnO₍₉₀₎FeO₍₁₀₎-2; 3 – ZnO₍₉₀₎Fe₂O₃₍₁₀₎-2) и удельной изобарной теплоемкости $C_p(T)$ оксида цинка (образец № 1), феррита и отожженной керамики 90 % ZnO + 10 % ZnFe₂O₄ (образцы № 2 и 3) в двойном логарифмическом масштабе (б). На вставке приведены соответствующие зависимости $\lambda(T)$ в двойном логарифмическом масштабе

Fig. 3. Temperature dependences of the thermal diffusivity $\lambda(T)$ of ceramics on a linear scale (a) (1 – ZnO; 2 – ZnO₍₉₀₎FeO₍₁₀₎-2; 3 – ZnO₍₉₀₎Fe₂O₃₍₁₀₎-2) and the specific isobaric heat capacity $C_p(T)$ of zinc oxide (sample No. 1), ferrite and annealed ceramics 90 % ZnO + 10 % ZnFe₂O₄ (samples No. 2 and 3) on a double logarithmic scale (b). The box shows the corresponding dependencies $\lambda(T)$ on a double logarithmic scale

Измеренные величины плотности ν_0 и зависимости $\lambda(T)$ исследуемых образцов, а также оцененные значения их удельной изобарной теплоемкости C_p позволили рассчитать температурные зависимости теплопроводности $\kappa(T)$ изученных образцов с помощью соотношения (2). Как видно из рис. 4, а, они описываются соотношением

$$\kappa(T) \sim T^{-C}, \quad (10)$$

где значения показателя C приведены в табл. 2 ($C \approx 1,16$ – $1,27$).

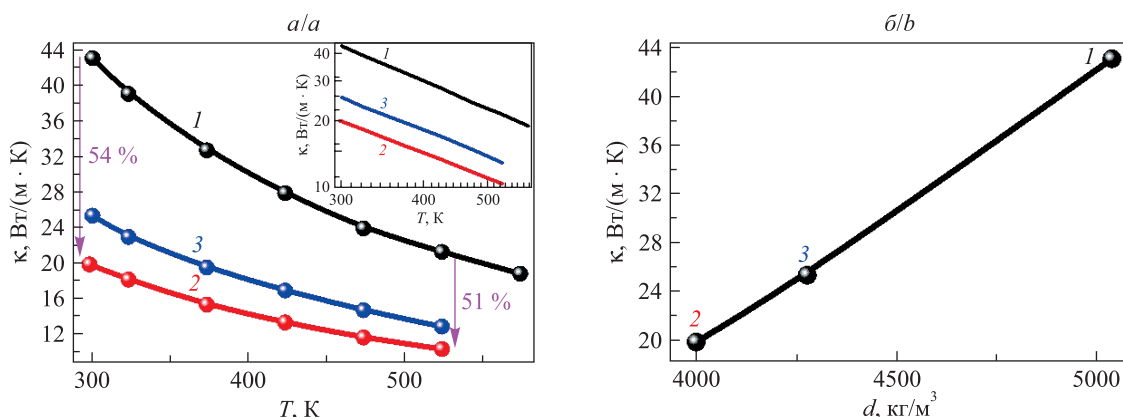


Рис. 4. Зависимости теплопроводности κ керамики от температуры (а) и плотности ν_0 (б) в линейном масштабе: 1 – ZnO; 2 – ZnO₍₉₀₎FeO₍₁₀₎-2; 3 – ZnO₍₉₀₎Fe₂O₃₍₁₀₎-2. На вставке приведены соответствующие зависимости $\kappa(T)$ в двойном логарифмическом масштабе

Fig. 4. Dependences of thermal conductivity κ of the ceramics on the temperature (a) and the density ν_0 (b) on a linear scale: 1 – ZnO; 2 – ZnO₍₉₀₎FeO₍₁₀₎-2; 3 – ZnO₍₉₀₎Fe₂O₃₍₁₀₎-2. The box shows the corresponding dependencies $\kappa(T)$ on a double logarithmic scale

Для определения роли электронного вклада κ_e в полную теплопроводность κ был использован закон Видемана – Франца [27; 31]

$$\kappa_e = \frac{LT}{\rho}, \quad (11)$$

где L – число Лоренца. В модели Видемана – Франца число Лоренца для вырожденного предела равно $2,44 \cdot 10^{-8}$ Вт · Ом/К² [31].

Поскольку в теплопроводность ZnO существенный вклад вносят оптические фононы, в данной работе число Лоренца рассчитывалось с помощью соотношения, полученного путем решения уравнений переноса Больцмана [31]:

$$L = \left(1,5 + \exp \left[-\frac{|S|}{116} \right] \right) \cdot 10^{-8}. \quad (12)$$

Найденное по формуле (12) число Лоренца для всех образцов составило $1,50 \cdot 10^{-8}$ – $1,58 \cdot 10^{-8}$ Вт · Ом/К², что соответствует 40 % отклонению от вырожденного предела, которое имеет место для невырожденных полупроводников с рассеянием только акустических фононов [31]. Из приведенных в табл. 2 значений вкладов в полную теплопроводность видно, что основную роль в ней играет решеточная компонента κ_p , тогда как электронный вклад κ_e , оцененный с помощью закона Видемана – Франца (11), несравнимо мал. Поэтому падение полной теплопроводности с ростом температуры, а также различия в расхождении кривых $\kappa(T)$ при высоких и низких температурах можно объяснить влиянием фононного спектра.

Таблица 2

Экспериментальные значения температуропроводности λ и вычисленной полной теплопроводности κ , показателей степени в зависимостях (8)–(10), электронного κ_e и решеточного κ_p вкладов в теплопроводность κ для образцов керамики при температуре 300 К

Table 2

Experimental values of thermal diffusivity λ and calculated total thermal conductivity κ , exponents in dependences (8)–(10), electron κ_e and lattice κ_p contributions to thermal conductivity κ for ceramic samples at a temperature of 300 K

№ п/п	Образец	λ , м ² /с	A	B	C	κ , Вт/(м · К)	κ_e , Вт/(м · К)	κ_p , Вт/(м · К)
1	ZnO	$1,68 \cdot 10^{-5}$	0,23	1,51	1,27	43,05	$1,19 \cdot 10^{-7}$	43,05
2	ZnO ₍₉₀₎ FeO ₍₁₀₎ -2	$9,64 \cdot 10^{-6}$	0,23	1,40	1,16	19,89	$2,12 \cdot 10^{-6}$	19,89
3	ZnO ₍₉₀₎ Fe ₂ O ₃₍₁₀₎ -2	$1,15 \cdot 10^{-5}$	0,23	1,44	1,20	25,36	$2,15 \cdot 10^{-6}$	25,36

Сравнение представленных на рис. 3, а, и рис. 4, а, температурных зависимостей фононной теплопроводности в виде соотношения (10) и температуропроводности в виде соотношения (8) показывает, что разница показателей степени у них как раз соответствует показателю степени в соотношении (9), т. е. $B - C = A$. Ход температурной зависимости теплопроводности соответствует известным литературным данным [4; 27; 32]: падение $\kappa(T)$ обусловлено ростом фонон-фононного рассеяния при повышении температуры. В этом смысле можно отметить, что теплопроводность и температуропроводность ведут себя вполне согласованно.

Отличие значений теплопроводности исходного оксида цинка от значений теплопроводности легированной керамики (а также многих других полупроводников) обычно связывают с большей щелью между оптической и акустической ветвями в законе дисперсии для фононов. Последнее может сильно препятствовать выполнению законов сохранения энергии и квазиимпульса при трехфононном рассеянии, вызывая рост времени жизни фонона, которое сочетается с меньшим ангармонизмом (параметр Грюнайзена) и большими групповыми скоростями фононов (вследствие более сильных межатомных связей) [4].

В целом наблюдаемое на рис. 4, а, уменьшение теплопроводности при введении оксидов железа в керамику на основе ZnO можно объяснить следующими четырьмя факторами: увеличением рассеяния фононов на точечных дефектах, возникающих вследствие замещения ионов цинка ионами железа в решетке ZnO [33]; усилением рассеяния фононов на границах зерен за счет измельчения микроструктуры (увеличения площади границ зерен) [14]; ростом пористости керамики в результате легирования [32]; формированием выделений фазы ZnFe₂O₄ со слоистой структурой типа шпинели, которые приводят к дополнительному рассеянию фононов.

Для расчета фактора мощности [27]

$$PF = \frac{S^2}{\rho}$$

и безразмерной термоэлектрической добротности ZT из соотношения (1) [31] были дополнительно измерены значения коэффициента термоЭДС S и удельного сопротивления ρ при температуре 300 К (табл. 3).

Таблица 3

Термоэлектрические, электрические и тепловые
характеристики керамики на основе ZnO при температуре 300 К

Table 3

Thermoelectric, electrical and thermal characteristics
of ceramics based on ZnO at a temperature of 300 K

№ п/п	Образец	ρ , Ом · м	$-S$, мВ/К	PF, Вт/(м · К ²)	κ , Вт/(м · К)	ZT
1	ZnO	37,96	435 ± 3	$4,99 \cdot 10^{-9}$	43,05	$3,47 \cdot 10^{-8}$
2	ZnO ₍₉₀₎ FeO ₍₁₀₎ -2	2,23	295 ± 3	$3,90 \cdot 10^{-8}$	19,89	$5,73 \cdot 10^{-7}$
3	ZnO ₍₉₀₎ Fe ₂ O ₃₍₁₀₎ -2	2,18	321 ± 21	$4,72 \cdot 10^{-8}$	25,36	$5,58 \cdot 10^{-7}$

Из табл. 3 следует, что добавление железа в керамику на основе ZnO приводит к увеличению (практически в 2 раза) термоэлектрической добротности (см. также [14]). Это происходит вследствие уменьшения удельного электросопротивления на один порядок (что можно связать с примесной проводимостью, обусловленной появлением мелких донорных центров с низкой энергией ионизации [20]), а также вследствие описанного в настоящей работе уменьшения теплопроводности. Снижение коэффициента термоЭДС в легированной керамике по сравнению с данными работ [14; 34], по мнению авторов, связано с уменьшением холловской концентрации носителей заряда [20], которое произошло из-за нагрева (фактически дополнительного отжига) образцов в процессе высокотемпературных измерений температуропроводности.

Заключение

В настоящей работе было изучено влияние легирования железом на тепловые, электрические и термоэлектрические характеристики керамики на основе оксида цинка. Из данных РДА следует, что добавление 10 % FeO или Fe₂O₃ в керамику на основе ZnO со структурой вюрцита приводит к выделению вторичной фазы феррита цинка ZnFe₂O₄ в процессе двухэтапного отжига. Расчеты параметров решетки a и c указывают на сжатие решетки вюрцитной фазы в образцах керамики вследствие того, что ионы железа, обладающие меньшим ионным радиусом, замещают до 1 ат. % атомов цинка в решетке фазы вюрцита ZnO. В керамике на основе ZnO с добавлением оксидов железа, изготовленной с помощью двухэтапного отжига, пористость увеличивается в 2 раза. Уменьшение размеров зерен обусловлено увеличением числа центров рекристаллизации, возникших в результате дополнительного помола перед реализацией второго этапа отжига. При комнатной температуре основной вклад в полную теплопроводность керамик вносит решеточная теплопроводность. Уменьшение теплопроводности вследствие легирования обусловлено увеличением рассеяния фононов на введенных в решетку ZnO точечных дефектах (за счет замещения ионов цинка ионами железа) и на границах зерен (за счет измельчения микроструктуры), а также ростом пористости (снижением плотности) и формированием частиц дополнительной фазы феррита ZnFe₂O₄. В итоге показано, что легирование железом и сопутствующее ему изменение структуры керамики (уменьшение размеров зерен, рост пористости, выделение ферритной фазы) приводят к увеличению термоэлектрической добротности ZT в 2 раза (за счет уменьшения удельного электросопротивления и теплопроводности при относительно небольшом снижении коэффициента термоЭДС).

Библиографические ссылки

1. Ponja SD, Sathasivam S, Parkin IP, Carmalt CJ. Highly conductive and transparent gallium doped zinc oxide thin films via chemical vapor deposition. *Scientific Reports*. 2020;10:638. DOI: 10.1038/s41598-020-57532-7.
2. Lee Yu-Ping, Lin Chieh-Chuan, Hsiao Chih-Chung, Chou Po-An, Cheng Yao-Yi, Hsieh Chih-Chen, et al. Nanopiezoelectric devices for energy generation based on ZnO nanorods / flexible-conjugated copolymer hybrids using all wet-coating processes. *Micromachines*. 2020;11(1):14. DOI: 10.3390/mi11010014.
3. Bernik S, Daneu N. Characteristics of SnO₂-doped ZnO-based varistor ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001;21(10–11):1879–1882. DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00135-2.

4. Wu X, Lee J, Varshney V, Wohllwend JL, Roy AK, Luo T. Thermal conductivity of wurtzite zinc-oxide from first-principles lattice dynamics – a comparative study with gallium nitride. *Scientific Reports*. 2016;6:22504. DOI: 10.1038/srep22504.
5. Levinson LM, Hirano S, editors. *Grain boundaries and interfacial phenomena in electronic ceramics*. Westerville: The American Ceramic Society; 1994. IX, 390 p. (Ceramic transactions; volume 41).
6. Sawalha A, Abu-Abdeen M, Sedky A. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system. *Physica B: Condensed Matter*. 2009;404(8–11):1316–1320. DOI: 10.1016/j.physb.2008.12.017.
7. Winarski D. *Synthesis and characterization of transparent conductive zinc oxide thin films by sol-gel spin coating method* [master's thesis]. Bowling Green: Graduate College of Bowling Green State University; 2015. XII, 87 p.
8. Chen Haoxian, Zheng Liaoying, Zeng Jiangtao, Li Guorong. Effect of Sr doping on nonlinear current-voltage properties of ZnO-based ceramics. *Journal of Electronic Materials*. 2021;50(7):4096–4103. DOI: 10.1007/s11664-021-08960-2.
9. Li Jiaqi, Yang Shuaijun, Pu Yong, Zhu Dachuan. Effects of pre-calcination and sintering temperature on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistor ceramics. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021;123:105529. DOI: 10.1016/j.mssp.2020.105529.
10. Mohammed MA, Sudin I, Noor AM, Rajoo S, Uday MB, Obayes NH, et al. A review of thermoelectric ZnO nanostructured ceramics for energy recovery. *International Journal of Engineering & Technology*. 2018;7(2.29):27–30. DOI: 10.14419/IJET.V7I2.29.13120.
11. Colder H, Guilmeau E, Harnois C, Marinell S, Retoux R, Savary E. Preparation of Ni-doped ZnO ceramics for thermoelectric applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011;31(15):2957–2963. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.006.
12. Jeong A, Suekuni K, Ohtaki M, Jang B-K. Thermoelectric properties of In- and Ga-doped spark plasma sintered ZnO ceramics. *Ceramics International*. 2021;47(17):23927–23934. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.101.
13. Liang Xin. Thermoelectric transport properties of naturally nanostructured Ga – ZnO ceramics: effect of point defect and interfaces. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016;36(7):1643–1650. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.017.
14. Liang Xin. Thermoelectric transport properties of Fe-enriched ZnO with high-temperature nanostructure refinement. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015;7(15):7927–7937. DOI: 10.1021/am509050a.
15. Walia S, Balendhran S, Nili H, Zhuiykov S, Rosengarten G, Wang QH, et al. Transition metal oxides – thermoelectric properties. *Progress in Materials Science*. 2013;58(8):1443–1489. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.06.003.
16. Li Pengfei, Zhang Hong, Gao Caiyun, Jiang Guoxiang, Li Zhicheng. Electrical property of Al/La/Cu modified ZnO-based negative temperature coefficient (NTC) ceramics with high ageing stability. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019;30(21):19598–19608. DOI: 10.1007/s10854-019-02333-6.
17. Quarta A, Novais RM, Bettini S, Iafisco M, Pullar RC, Piccirillo C. A sustainable multi-function biomorphic material for pollution remediation or UV absorption: aerosol assisted preparation of highly porous ZnO-based materials from cork templates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7(2):102936. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102936.
18. Sun Qianying, Li Guorong, Tian Tian, Zeng Jiangtao, Zhao Kunyu, Zheng Liaoying, et al. Co-doping effects of (Al, Ti, Mg) on the microstructure and electrical behavior of ZnO-based ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020;103(5):3194–3204. DOI: 10.1111/jace.16999.
19. Vu Doanh Viet, Le Dang Hai, Nguyen Chien Xuan, Trinh Thong Quang. Comparison of structural and electric properties of ZnO-based *n*-type thin films with different dopants for thermoelectric applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019;91(1):146–153. DOI: 10.1007/s10971-019-05024-0.
20. Pashkevich AV, Fedotov AK, Poddenezhny EN, Bliznyuk LA, Fedotova JA, Basov NA, et al. Structure, electric and thermoelectric properties of binary ZnO-based ceramics doped with Fe and Co. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;895(part 2):162621. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162621.
21. Wu Zi-Hua, Xie Hua-Qing, Zhai Yong-Biao. Preparation and thermoelectric properties of Co-doped ZnO synthesized by sol-gel. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2015;15(4):3147–3150. DOI: 10.1166/jnn.2015.9658.
22. Chiba D, Shibata N, Tsukazaki A. Co thin films deposited directly on ZnO polar surfaces. *Scientific Reports*. 2016;6:38005. DOI: 10.1038/srep38005.
23. Кржижановская МГ, Фирсова ВА, Бубнова РС. *Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии*. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский университет; 2016. 67 с.
24. Зеер ГМ, Фоменко ОЮ, Ледяева ОН. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2009;2(4):287–293.
25. Bosi F, Biagioni C, Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. *European Journal of Mineralogy*. 2019;31(1):183–192. DOI: 10.1127/ejm/2019/0031-2788.
26. Багаев СН, Борисевич НА, Мартынович ЕФ, редакторы. *Сборник трудов IX Международной школы-семинара по люминесценции и лазерной физике; 13–17 сентября 2004 г.; Иркутск, Россия*. Иркутск: Издательство Иркутского университета; 2005. 299 с.
27. Chernyshova E, Serhienko I, Kolesnikov E, Voronin A, Zheleznyy M, Fedotov A, et al. Influence of NiO nanoparticles on the thermoelectric properties of (ZnO)_{1-x}(NiO)_x composites. *Nanobiotechnology Reports*. 2021;16(3):381–386. DOI: 10.1134/S2635167621030034.
28. Zhu Beibei, Chen Cong, Yao Zhichao, Chen Jiayi, Jia Chuang, Wang Zhehan, et al. Multiple doped ZnO with enhanced thermoelectric properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(7):4182–4188. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.054.
29. Adun H, Kavaz D, Wole-Osho I, Dagbasi M. Synthesis of Fe₃O₄ – Al₂O₃ – ZnO/water ternary hybrid nanofluid: investigating the effects of temperature, volume concentration and mixture ratio on specific heat capacity, and development of hybrid machine learning for prediction. *Journal of Energy Storage*. 2021;41:102947. DOI: 10.1016/j.est.2021.102947.
30. Barin I. *Thermochemical data of pure substances*. 3rd edition. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH; 1995. 2 volumes.
31. Kim H-S, Gibbs ZM, Tang Y, Wang H, Snyder GJ. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*. 2015;3(4):041506. DOI: 10.1063/1.4908244.
32. Gadzhiev GG. The thermal and elastic properties of zinc oxide-based ceramics at high temperatures. *High Temperature*. 2003;41(6):778–782. DOI: 10.1023/b:hite.0000008333.59304.58.
33. Köster-Scherger O, Schmid H, Vanderschaeghe N, Wolf F, Mader W. ZnO with additions of Fe₂O₃: microstructure, defects, and Fe solubility. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007;90(12):3984–3991. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02066.x.
34. Cheng H, Xu XJ, Hng HH, Ma J. Characterization of Al-doped ZnO thermoelectric materials prepared by RF plasma powder processing and hot press sintering. *Ceramics International*. 2009;35(8):3067–3072. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.04.010.

References

1. Ponja SD, Sathasivam S, Parkin IP, Carmalt CJ. Highly conductive and transparent gallium doped zinc oxide thin films via chemical vapor deposition. *Scientific Reports*. 2020;10:638. DOI: 10.1038/s41598-020-57532-7.
2. Lee Yu-Ping, Lin Chieh-Chuan, Hsiao Chih-Chung, Chou Po-An, Cheng Yao-Yi, Hsieh Chih-Chen, et al. Nanopiezoelectric devices for energy generation based on ZnO nanorods / flexible-conjugated copolymer hybrids using all wet-coating processes. *Micromachines*. 2020;11(1):14. DOI: 10.3390/mi11010014.
3. Bernik S, Daneu N. Characteristics of SnO₂-doped ZnO-based varistor ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001;21(10–11):1879–1882. DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00135-2.
4. Wu X, Lee J, Varshney V, Wohlwend JL, Roy AK, Luo T. Thermal conductivity of wurtzite zinc-oxide from first-principles lattice dynamics – a comparative study with gallium nitride. *Scientific Reports*. 2016;6:22504. DOI: 10.1038/srep22504.
5. Levinson LM, Hirano S, editors. *Grain boundaries and interfacial phenomena in electronic ceramics*. Westerville: The American Ceramic Society; 1994. IX, 390 p. (Ceramic transactions; volume 41).
6. Sawalha A, Abu-Abdeen M, Sedky A. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system. *Physica B: Condensed Matter*. 2009;404(8–11):1316–1320. DOI: 10.1016/j.physb.2008.12.017.
7. Winarski D. *Synthesis and characterization of transparent conductive zinc oxide thin films by sol-gel spin coating method* [master's thesis]. Bowling Green: Graduate College of Bowling Green State University; 2015. XII, 87 p.
8. Chen Haoxian, Zheng Liaoying, Zeng Jiangtao, Li Guorong. Effect of Sr doping on nonlinear current-voltage properties of ZnO-based ceramics. *Journal of Electronic Materials*. 2021;50(7):4096–4103. DOI: 10.1007/s11664-021-08960-2.
9. Li Jiaqi, Yang Shuaijun, Pu Yong, Zhu Dachuan. Effects of pre-calcination and sintering temperature on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistor ceramics. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021;123:105529. DOI: 10.1016/j.mssp.2020.105529.
10. Mohammed MA, Sudin I, Noor AM, Rajoo S, Uday MB, Obayes NH, et al. A review of thermoelectric ZnO nanostructured ceramics for energy recovery. *International Journal of Engineering & Technology*. 2018;7(2.29):27–30. DOI: 10.14419/IJET.V7I2.29.13120.
11. Colder H, Guilmeau E, Harnois C, Marinel S, Retoux R, Savary E. Preparation of Ni-doped ZnO ceramics for thermoelectric applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011;31(15):2957–2963. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.006.
12. Jeong A, Suekuni K, Ohtaki M, Jang B-K. Thermoelectric properties of In- and Ga-doped spark plasma sintered ZnO ceramics. *Ceramics International*. 2021;47(17):23927–23934. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.101.
13. Liang Xin. Thermoelectric transport properties of naturally nanostructured Ga – ZnO ceramics: effect of point defect and interfaces. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016;36(7):1643–1650. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.017.
14. Liang Xin. Thermoelectric transport properties of Fe-enriched ZnO with high-temperature nanostructure refinement. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015;7(15):7927–7937. DOI: 10.1021/am509050a.
15. Walia S, Balendhran S, Nili H, Zhuikov S, Rosengarten G, Wang QH, et al. Transition metal oxides – thermoelectric properties. *Progress in Materials Science*. 2013;58(8):1443–1489. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.06.003.
16. Li Pengfei, Zhang Hong, Gao Caiyun, Jiang Guoxiang, Li Zhicheng. Electrical property of Al/La/Cu modified ZnO-based negative temperature coefficient (NTC) ceramics with high ageing stability. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019;30(21):19598–19608. DOI: 10.1007/s10854-019-02333-6.
17. Quarta A, Novais RM, Bettini S, Iafisco M, Pullar RC, Piccirillo C. A sustainable multi-function biomorphic material for pollution remediation or UV absorption: aerosol assisted preparation of highly porous ZnO-based materials from cork templates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7(2):102936. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102936.
18. Sun Qianying, Li Guorong, Tian Tian, Zeng Jiangtao, Zhao Kunyu, Zheng Liaoying, et al. Co-doping effects of (Al, Ti, Mg) on the microstructure and electrical behavior of ZnO-based ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020;103(5):3194–3204. DOI: 10.1111/jace.16999.
19. Vu Doanh Viet, Le Dang Hai, Nguyen Chien Xuan, Trinh Thong Quang. Comparison of structural and electric properties of ZnO-based *n*-type thin films with different dopants for thermoelectric applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019;91(1):146–153. DOI: 10.1007/s10971-019-05024-0.
20. Pashkevich AV, Fedotov AK, Poddenezhny EN, Bliznyuk LA, Fedotova JA, Basov NA, et al. Structure, electric and thermoelectric properties of binary ZnO-based ceramics doped with Fe and Co. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;895(part 2):162621. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162621.
21. Wu Zi-Hua, Xie Hua-Qing, Zhai Yong-Biao. Preparation and thermoelectric properties of Co-doped ZnO synthesized by sol-gel. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2015;15(4):3147–3150. DOI: 10.1166/jnn.2015.9658.
22. Chiba D, Shibata N, Tsukazaki A. Co thin films deposited directly on ZnO polar surfaces. *Scientific Reports*. 2016;6:38005. DOI: 10.1038/srep38005.
23. Krzhizhanovskaya MG, Firsova VA, Bubnova RS. *Primenenie metoda Ritvel'da dlya resheniya zadach poroshkovoi difrakto-metrii* [Application of the Rietveld method for solving problems of powder diffractometry]. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University; 2016. 67 p. Russian.
24. Zeer GM, Fomenko OYu, Ledyeva ON. Application of scanning electron microscopy in material science. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2009;2(4):287–293. Russian.
25. Bosi F, Biagioni C, Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. *European Journal of Mineralogy*. 2019;31(1):183–192. DOI: 10.1127/ejm/2019/0031-2788.
26. Bagaev SN, Borisevich NA, Martynovich EF, editors. *Sbornik trudov IX Mezhdunarodnoi shkoly-seminara po lyuminescentsii i lazernoi fizike; 13–17 sentyabrya 2004 g.; Irkutsk, Rossiya* [Proceedings of the 9th International school-seminar on luminescence and laser physics; 2004 September 13–17; Irkutsk, Russia]. Irkutsk: Publishing House of the Irkutsk State University; 2005. 299 p. Russian.
27. Chernyshova E, Serhiienko I, Kolesnikov E, Voronin A, Zheleznyy M, Fedotov A, et al. Influence of NiO nanoparticles on the thermoelectric properties of (ZnO)_{1-x}(NiO)_x composites. *Nanobiotechnology Reports*. 2021;16(3):381–386. DOI: 10.1134/S2635167621030034.
28. Zhu Beibei, Chen Cong, Yao Zhichao, Chen Jiayi, Jia Chuang, Wang Zhehan, et al. Multiple doped ZnO with enhanced thermoelectric properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(7):4182–4188. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.054.

29. Adun H, Kavaz D, Wole-Osho I, Dagbasi M. Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ /water ternary hybrid nanofluid: investigating the effects of temperature, volume concentration and mixture ratio on specific heat capacity, and development of hybrid machine learning for prediction. *Journal of Energy Storage*. 2021;41:102947. DOI: 10.1016/j.est.2021.102947.
30. Barin I. *Thermochemical data of pure substances*. 3rd edition. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH; 1995. 2 volumes.
31. Kim H-S, Gibbs ZM, Tang Y, Wang H, Snyder GJ. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*. 2015;3(4):041506. DOI: 10.1063/1.4908244.
32. Gadzhiev GG. The thermal and elastic properties of zinc oxide-based ceramics at high temperatures. *High Temperature*. 2003; 41(6):778–782. DOI: 10.1023/b:hite.0000008333.59304.58.
33. Köster-Scherger O, Schmid H, Vanderschaeghe N, Wolf F, Mader W. ZnO with additions of Fe_2O_3 : microstructure, defects, and Fe solubility. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007;90(12):3984–3991. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02066.x.
34. Cheng H, Xu XJ, Hng HH, Ma J. Characterization of Al-doped ZnO thermoelectric materials prepared by RF plasma powder processing and hot press sintering. *Ceramics International*. 2009;35(8):3067–3072. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.04.010.

Получена 02.08.2022 / исправлена 23.08.2022 / принята 23.08.2022.
Received 02.08.2022 / revised 23.08.2022 / accepted 23.08.2022.