

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Объект авторского права

УДК 621.362.1; 537.58; 53.072; 53.06

ПАШКЕВИЧ
АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**Структура и термоэлектрические свойства керамик
на основе ZnO с добавлением оксидов Fe, Co, Al, Ni, Ti**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Минск, 2024

Научная работа выполнена в Белорусском государственном университете и в научно-исследовательском учреждении «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета.

Научный руководитель – **Харченко Андрей Андреевич**,
кандидат физико-математических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник лаборатории
физики перспективных материалов
НИУ «Институт ядерных проблем»
Белорусского государственного университета.

Официальные оппоненты: **Лукашевич Михаил Григорьевич**,
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры физики
полупроводников и наноэлектроники
Белорусского государственного университета

Желудкевич Александр Ларионович,
кандидат физико-математических наук, доцент,
заведующий лабораторией физики магнитных
материалов ГНПО «Научно-практический центр
НАН Беларуси по материаловедению»

Оппонирующая организация – Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Защита состоится 13 декабря 2024 г. в 16.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.16 при Белорусском государственном университете по адресу: г. Минск, ул. Ленинградская 8 (корпус юридического факультета), ауд. 407. Телефон ученого секретаря: 209-57-09.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан « 6 » ноября 2024 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций Д 02.01.16,
доктор физико-математических наук,
профессор



А.К.Федотов

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка обладает уникальным сочетанием физических свойств при большом разнообразии способов получения, что на протяжении многих десятилетий делает его объектом пристального внимания многих исследователей. Керамические материалы на основе оксида цинка (ZnO) находят все более широкое применение в датчиках и преобразователях тепловой энергии в электрическую. Однако для улучшения свойств и расширения применений этих материалов в настоящее время особое внимание уделяется поиску различных комбинаций легирующих элементов, в частности переходных металлов (ПМ).

Керамики на основе ZnO имеют ряд преимуществ по сравнению с монокристаллами и тонкими пленками. Затраты на изготовление керамических образцов существенно ниже, чем производство монокристаллов и тонких пленок. По порошковым технологиям проще производить керамические изделия различной формы и размеров, управлять элементным и фазовым составами, морфологией их структуры (размером гранул, пор). Это позволяет эффективно управлять функциональными свойствами керамик путем изменения режимов получения: атмосферы, длительности синтеза и последующих термообработок, а также типами легирующих агентов, вводимых в исходные порошковые смеси. Однако для нахождения оптимальных композиций керамик на основе ZnO с точки зрения технологий их получения и применения требуется понимание закономерностей связей между структурой (фазовым и элементным составом), морфологией (форма и размеры гранул, фаз и пор) и сочетанием их электрофизических, термоэлектрических и теплофизических свойств.

В данной работе устанавливаются вышеперечисленные взаимосвязи для развития возможности применения керамик на основе ZnO в качестве термоэлектрических материалов *n*-типа, которые к тому же обладают термической стабильностью, коррозионной стойкостью и низкой токсичностью. Известно, что теплопроводность $\kappa = \kappa_p + \kappa_e = \alpha d_0 C_p$ беспримесного ZnO настолько велика, что его термоэлектрическая добротность $ZT = S^2 T / \kappa \rho$ оказывается существенно ниже, чем требуется для практического использования. Здесь T – температура, S – коэффициент термоЭДС, ρ – удельное электросопротивление, κ_p и κ_e – коэффициенты решеточной и электронной теплопроводности, d_0 – плотность образцов, α – коэффициент температуропроводности, C_p – удельная изобарная теплоемкость. Следовательно, в контексте термоэлектрических приложений важно существенно снизить высокие значения κ и ρ одновременно, не уменьшая при этом значения S , например, с помощью добавления примесных оксидов металлов и подбора оптимального режима отжига.

Экспериментальные и теоретические исследования пленочных, поли- и монокристаллических материалов на основе ZnO, направленные на согласование термоэлектрических, теплофизических и электротранспортных свойств, показали, что существует два наиболее эффективных метода снижения теплопроводности: формирование сплавов замещения с разными вариантами добавления примесных атомов, а также их наноструктурирование (например, путем снижения размеров гранул, введения пор и наноразмерных фаз). В то же время для керамических материалов на основе ZnO систематических исследований такого рода явно недостаточно.

В связи с вышеперечисленным, данная диссертационная работа направлена на установление возможности улучшения термоэлектрических, теплофизических и электрофизических свойств керамик на основе ZnO полученных на основе бинарных и более сложных порошковых смесей ZnO- Me_xO_y, где Me = Al, Co, Fe, Ni, Ti, а x=1-3, y=1-4 при различных режимах отжига.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами и темами

Диссертационная работа выполнена на кафедре физики твердого тела и нанотехнологий Белорусского государственного университета и в лаборатории физики перспективных материалов научно-исследовательского учреждения "Институт ядерных проблем" Белорусского государственного университета. Тема работы соответствует перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2021 – 2025 годы №4. Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы: композиционные и многофункциональные материалы (перечень утвержден Указом президента Республики Беларусь от 7 мая 2020 г. №156).

Диссертационные исследования выполнялись в рамках заданий государственных программ и проектов: 1) «Магниторезистивные, термоэлектрические и оптические свойства оксидных материалов с магнитными примесями и кластерами» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии» (задание 1.15.1), 2016-2018. Номер государственной регистрации 20161883; 2) «Электрические, магнитные и оптические свойства оксидов цинка, германия и кремния с металлическими и полупроводниковыми наночастицами» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов» (задание 1.15) 2019-2020. Номер государственной регистрации 20190535.

Цель, задачи, объект и предмет исследования

Основная *цель* работы заключалась в установлении закономерностей влияния структуры и морфологии керамик, полученных на основе бинарных и более сложных порошковых смесей из ZnO и оксидов металлов Me_xO_y (Me: Fe, Co, Al, Ni, Ti) при различных режимах их отжига, на электрофизические, термоэлектрические и теплофизические свойства для увеличения термоэлектрической добротности.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) определить из экспериментальных данных элементный и фазовый состав, зависимость размеров гранул и пористости от режимов отжига образцов керамик, получаемых из порошковых смесей ZnO и оксидов металлов (Fe, Co, Al, Ni, Ti) разных типов;

2) установить из экспериментальных данных механизмы электропереноса при различных температурах и взаимосвязь между значениями удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС в керамиках на основе ZnO, с добавлением окислов железа и кобальта;

3) определить из экспериментальных данных механизмы снижения теплопереноса при добавлении оксидов металлов в керамику на основе ZnO;

4) выявить основные факторы, определяющие взаимосвязь удельного электросопротивления, коэффициента термоЭДС и теплопроводности керамик с целью увеличения их термоэлектрической добротности.

В качестве **объектов** исследований были выбраны керамики, полученные одно- и двухэтапным отжигами из смесей порошков оксида цинка с окислами металлов типа $(100-z)ZnO+(z)Me_xO_y$ с $x = 1-3$, $y = 1-4$, где Me = Al, Co, Fe, Ni, Ti и $z = 0,25-22,5$ вес. %.

Предметом исследований явились структурно-фазовые характеристики (типы формируемых фаз, параметры решетки, размеры гранул, пористость, типы дефектов), электрофизические (удельное электросопротивление, концентрация и подвижность носителей заряда), теплофизические (температуро- и теплопроводность) и термоэлектрические (коэффициент термоЭДС и термоэлектрическая добротность) свойства керамик в зависимости от добавляемых оксидов.

Научная новизна

Научная новизна проведенных исследований заключается в установлении закономерностей связи между структурой, фазовым составом, электрофизическими, термоэлектрическими и теплофизическими свойствами керамик на основе порошковых смесей из ZnO и оксидов Fe, Co, Al, Ni, Ti, которые приводят

к увеличению термоэлектрической добротности ZT : 1) Наибольший прирост термоэлектрической добротности (на 3 порядка) получен у керамик на основе ZnO , изготовленных с применением одноэтапного отжига, с добавлением Al_2O_3 и TiO_2 , а увеличение термоЭДС (в 2,5 раза) характерно для керамик, содержащих феррит цинка; 2) Рост ZT обусловлен изменением структуры керамик (уменьшение размеров гранул, увеличение пористости, выделение вторичных фаз) и уменьшением удельного электросопротивления и теплопроводности при относительно небольшом снижении коэффициента термоЭДС.

Положения, выносимые на защиту

1. Введение в керамику ZnO оксидов металлов (MeO , $Me = Fe, Co, Al, Ti$) в диапазоне 3-10 вес. % приводит к образованию дополнительных фаз $Zn_x(Me)_yO_4$ ($x=1-2$; $y=1-2$), росту пористости (с 11 % до 21-26 %) и снижению размеров гранул (до 3 раз) в результате роста числа центров рекристаллизации, а также частичному растворению примесных металлов в вюрцитной фазе оксида цинка в процессе как одноэтапного (1200 °С, 2-3 часа) так и двухэтапного (900 °С, 2 часа + 1200 °С, 2 часа) отжигов.

2. При температуре $T=300$ К в керамиках, полученных из порошковой смеси состава 90 вес.% ZnO + 10 вес.% Fe_3O_4 по двухэтапной технологии, достигается наиболее высокий фактор мощности $P=1,6 \cdot 10^{-8}$ Вт/К²·м при удельном электросопротивлении $\rho=43,7 \pm 0,8$ Ом·м, концентрации электронов $n=(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{21}$ м⁻³, обусловленных наличием глубоких донорных центров, и коэффициенте термоЭДС $S=835 \pm 26$ мкВ/К вследствие формирования дополнительной фазы $ZnFe_2O_4$.

3. Увеличение термоэлектрической добротности ZT в диапазоне температур 300-573 К в бинарных и небинарных керамиках ZnO с оксидами металлов Me ($Me = Fe, Co, Al, Ni, Ti$) происходит за счет снижения решеточной теплопроводности на 71-64 %, что преимущественно связано с увеличением рассеяния фононов как на неоднородностях, обусловленных измельчением гранул ZnO (до 3 раз), ростом пористости (с 11 % до 21-26 %) и формированием частиц дополнительных фаз (типа шпинелей $Zn_xMe_yO_4$, где $x=1-2$, $y=1-2$), так и на ионах примесных металлов Me , растворенных в кристаллической решетке типа вюрцита.

Личный вклад соискателя ученой степени

Экспериментальные измерения коэффициента термоЭДС и удельного электросопротивления при комнатной температуре, определение структурно-фазовых составов (виды фаз и их параметры решетки, пористость и размеры

гранул), электротранспортных (коэффициент Холла, концентрация и подвижность носителей заряда), теплофизических (теплопроводность и теплоемкость) и термоэлектрических (коэффициент термоЭДС, фактор мощности и термоэлектрическая добротность) свойств керамик на основе оксида цинка, обработка результатов и формулировка выводов были проделаны соискателем. Диссертационная работа выполнена под руководством кандидата физико-математических наук доцента Харченко А.А., который вместе с А.К. Федотовым, принимавшим участие в обсуждении полученных результатов, сформулировали научное направление исследований, его цель и задачи. Соавторами работ Е.Н. Подденежным, Л.А. Близнюк, Н.А. Басовым, А.В. Павленок, Н.Е. Дробышевской и А.А. Бойко были изготовлены керамики на основе оксида цинка с добавлением оксидов металлов, а также проведен рентгеноструктурный дифракционный анализ и описана методика изготовления образцов. Соавторами работ М. Будзинским, М. Виртелем, П. Жуковским и Т.Н. Колтуновичем были проведены измерения химического состава и структуры (методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа) ряда керамик. Соавтором О.В. Королик получены спектры комбинационного рассеяния света исследуемых керамик. Соавтором И.А. Свито измерены температурные зависимости электросопротивления и магнитопольные зависимости холловского напряжения некоторых из исследуемых керамик. Соавтором А.С. Федотовым написано и предоставлено программное обеспечение для расчета термоЭДС и электротранспортных (коэффициент Холла, концентрация и подвижность носителей заряда) свойств. Соавторами Ю.В. Касюк и В.Г. Баевым проведены и описаны результаты измерений ядерного гамма резонанса, а также оказано содействие в идентификации фаз и расчете параметров решетки исследуемых образцов с содержанием железа. Соавтором В.В. Ховайло проведены измерения температурных зависимостей температуропроводности ряда образцов керамик. Остальные соавторы Ю.А. Федотова, К.Н. Кирильчик, Али Араш Ронасси, В.В. Федотова, В.И. Головчук и Т.П. Петроченко принимали участие в обсуждении результатов.

Апробация в диссертации и информация об использовании ее результатов

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: VI Конгрессе физиков Беларуси (г. Минск, 20–23 ноября 2017 г.); 74-й научной конференции студентов и аспирантов Белорусского государственного университета (г. Минск, 15–24 мая 2017 г.); VIII, IX Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики

твердого тела» (г. Минск, 24–28 сентября 2018 г., 22-26 ноября 2021 г.); I, II Международной научно-практической конференции «Альтернативная и интеллектуальная энергетика» (г. Воронеж, 6–8 декабря 2018 г., 16–18 сентября 2020 г.); 10-й, 11-й Международной конференции «NEET-2017», «NEET-2019» (г. Закопане, Польша, 27-30 июня 2017 г., 25-28 июня 2019 г.); Международных конференциях «Open Readings 2018», «Open Readings 2020» (г. Вильнюс, 20-23 марта 2018 г., 17-20 марта 2020 г.).

По результатам диссертации получен 1 акт о внедрении в образовательный процесс.

Опубликованность результатов диссертации

Результаты диссертационной работы опубликованы в 18 научных работах, в числе которых 6 статей в научных журналах в соответствии с пунктом 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий (общим объемом 4,0 авторских листа), 2 статьи в других научных изданиях, 7 статей в сборниках трудов конференций, 3 тезисов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка, 1 приложения. Полный объем диссертации составляет 97 страниц, включая 42 рисунка, занимающих в совокупности 20 страниц, 11 таблиц на 8 страницах и одно приложение на 3 страницах. Библиографический список содержит 123 наименования, включая собственные публикации автора (на 10 страницах).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Первая глава содержит аналитический обзор литературы. Рассмотрены факторы, влияющие на эффективность термоэлектрических материалов. Представлены структура и фазовый состав оксида цинка, беспримесного и с добавлением оксидов металлов. Проведен анализ исследований по влиянию сильного легирования на проводимость полупроводников. Описаны термоэлектрические и теплофизические свойства керамик на основе оксида цинка, с добавлением оксидов металлов.

Анализ литературы указывает на появление дополнительных фаз в керамиках на основе оксида цинка при добавлении в них различных оксидов металлов и их количества, которые наряду с собственными дефектами и примесями влияют на сочетание электропроводности, термоЭДС и теплопроводности керамик и, как следствие, в ряде керамик это ведет к росту

термоэлектрической добротности. На основе проведенного анализа сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

В главе 2 описаны методики получения объектов исследований и проведения измерений. Исследуемые образцы керамик отличаются как по составу, так и по методике режима высокотемпературного отжига. Первая группа образцов состоит из беспримесной керамики из оксида цинка и двухкомпонентных керамик с добавлением оксидов железа в весовых процентах (2-10 вес. %) и кобальта (10 вес. %), изготовленных с использованием одноэтапной ($t=2$ часа и $T=1100-1200$ °С) и двухэтапной с помолотом перед вторым этапом ($t=2$ часа и $T=900$ °С + $t=2$ часа и $T=1200$ °С или $t=4$ часа и $T=900$ °С + $t=48$ часов и $T=1200$ °С) технологий (отжигов). Вторая группа образцов состоит из бинарных и более сложных керамик с добавлением оксидов алюминия (2,8 - 5 вес. %), кобальта (0,25-5 вес. %), титана (10-19,3 вес. %), никеля (0,4 - 0,5 вес. %), и железа с кремнием (до 0,5 вес. %) изготовленных одноэтапным ($t=3$ часа и $T=1200$ °С) отжигом. Перечень образцов представлен в таблице 1 на странице 10 [6-8].

Определение фазового состава керамических образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА), который выполняли на автоматизированных установках ДРОН-3М и ДРОН-4 ($\text{CuK}\alpha$ – излучение). Спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР) керамических образцов проводилась на конфокальном спектрометре Nanofinder High-End [2-4, 7].

Для оценки формы и размеров гранул использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) на приборах LEO 1455VP и Tescan Vega 3LMU в режиме вторичных электронов. Эти приборы были снабжены приставками рентгеноспектрального микроанализа (РСМ) для измерения концентраций химических элементов [2-4, 7].

Ядерную гамма резонансную (ЯГР)-спектроскопию проводили в диапазоне температур 20–300 К на ЯГР-спектрометре MS4 SEE Co для образцов в геометрии пропускания с источником $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (20 мкКи). Магнитометрия исходных порошковых смесей и керамик, с добавлением железа, проводилась на вибрационном магнитометре (VSM) Quantum Design VSM-PPMS при температурах 5–300 К и приложенного магнитного поля $B = 0-9$ Тл [2-4, 7].

Зависимости удельного электросопротивления $\rho(T, B)$ и коэффициента Холла $R_H(T, B)$ в интервале температур $T=6-300$ К и в магнитных полях с магнитной индукцией B до 8 Тл были измерены на бескриогенной системе компании Cryogenics Ltd. [2-4, 7]. Коэффициент термоЭДС S и удельное электросопротивление ρ измерялись при $T=300$ К при помощи измерительной системы с использованием перемещаемого градиентного нагревателя с медным

наконечником для получения разности температур и мультиметров Agilent 34410A и Agilent 34411A [5, 6].

Измерение температурных зависимостей температуропроводности (α) проводилось в диапазонах температур $T=300-573$ К методом лазерной вспышки на анализаторах LFA 467 и TC-1000 [5, 6].

В главе 3 представлены и обсуждены структура и фазовый состав керамик на основе ZnO, содержащих Fe, Co, Al, Ni, Ti. На рисунке 1 (а) показаны результаты СЭМ для керамик беспримесного ZnO (образец 1) и изготовленных двухэтапным отжигом с добавлением 10 вес. % FeO (рисунок 1 (б)) и Fe₂O₃ (рисунок 1 (в)). Двухэтапный отжиг приводит к уменьшению размеров гранул l в результате помола перед вторым этапом отжига, приводящего к росту числа центров рекристаллизации, что в результате увеличения площади поверхности гранул повышает количество рассеиваемых колебаний решетки (фононов) и является одним из механизмов снижения теплопроводности κ . В керамиках ZnO+10 вес.% Fe_xO_y, где $x=1-3$ и $y=1-4$, увеличение длительности второго этапа отжига с 2-х до 48-ми часов приводило коалесценции гранул (росту размеров) [4, 5].

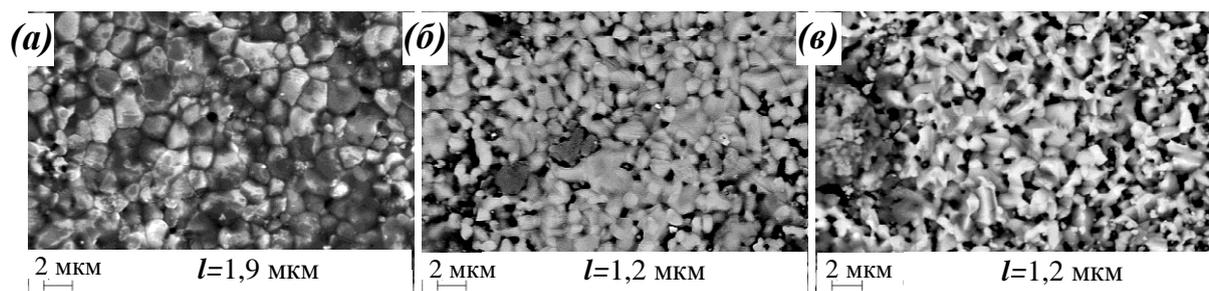


Рисунок 1 – СЭМ изображения для керамик беспримесного ZnO (образец 1) (а) и при добавлении в них оксидов железа – FeO (образец б) (б) и Fe₂O₃ (образец 7) (в), изготовленных двухэтапным отжигом

Из данных РФА и РСМ, представленных на рисунке 2, по образцу (ZnO)_{96,5}(Al₂O₃)₃(Fe₃O₄- SiO₂)_{0,5} следует, что в керамиках ZnO с добавлением оксидов Fe, Co, Al, Ni, Ti помимо исходной фазы ZnO типа вюрцита обнаруживаются дополнительные фазы шпинели Zn_x(Me)_yO₄, где $x=1-2$, $y=1-2$ (ZnFe₂O₄, ZnAl₂O₄, Zn₂TiO₄) (на рисунке 2(а) указаны стрелками), способствующие увеличению рассеивания фононов на них же [2, 13, 18].

Наличие дополнительных фаз подтверждается методами ядерной гамма резонанс-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и магнитометрии. Вышеперечисленные методы указывают на то, что часть ионов примесного металла замещают ионы цинка в решетке ZnO, что приводит к увеличению рассеяния фононов [2, 7, 8].

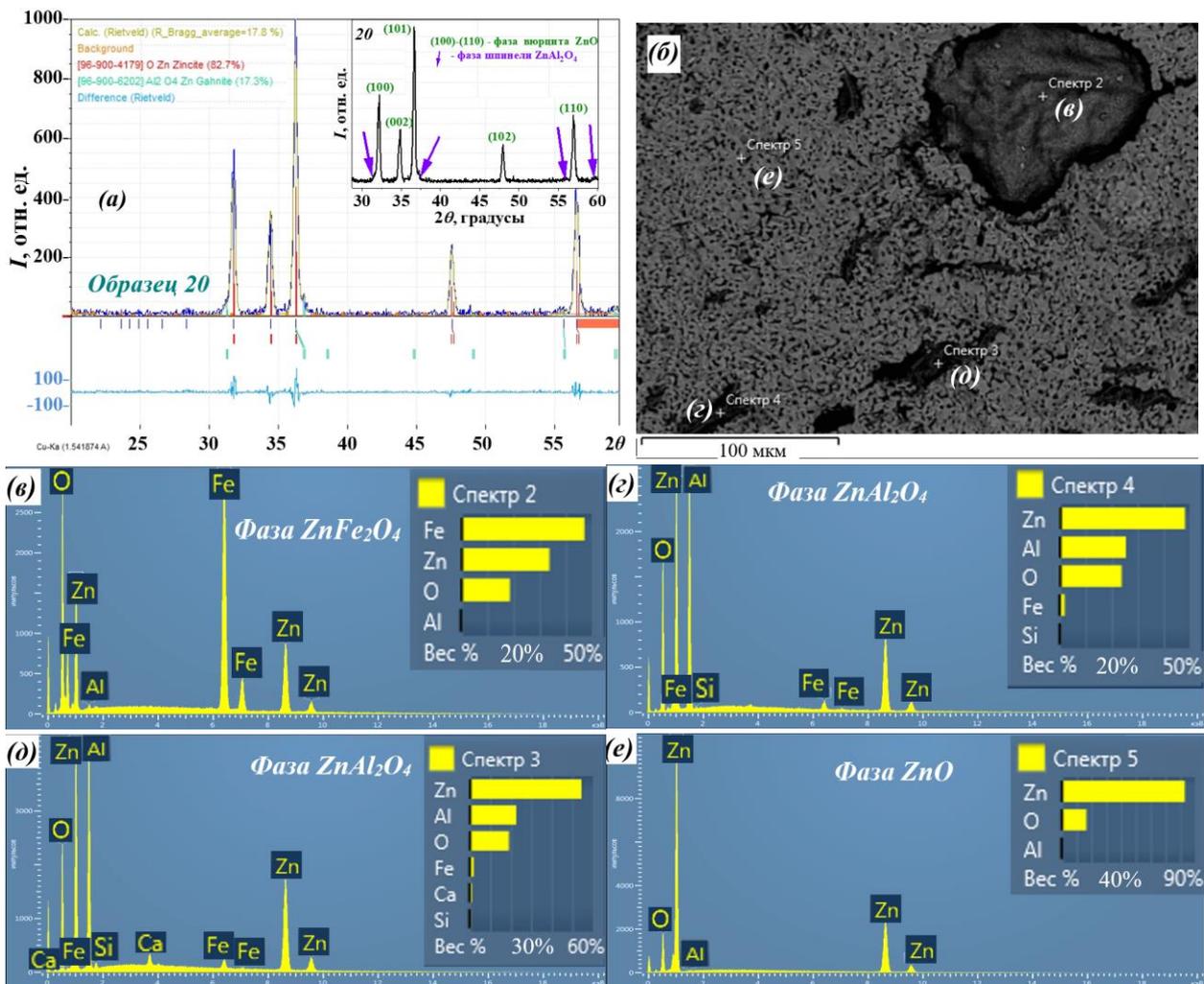


Рисунок 2 – Смоделированная рентгенограмма керамики $(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2)_{0,5}$ (обр. 20) (а) с исходной кривой на вставке и результаты РСМ (б) с составами (в, г, д, е)

Из РФА, через параметры решетки a , c (для ZnO) и b (для $\text{Zn}_x(\text{Me})_y\text{O}_4$, где $x=1-2$, $y=1-2$) рассчитывается рентгеновская плотность. Пористость P рассчитывается как отношение плотности образцов, определенной из результатов их взвешивания и измерения объема к рентгеновской плотности. Рост пористости от 11 % для беспримесного ZnO до 21-26 % для ZnO с добавлением оксидов металлов, является одной из причин снижения теплопроводности [5, 6].

В главе 4 представлены электрофизические свойства керамик ZnO с добавлением оксидов Fe и Co , в области температур 10 – 300 К.

Из температурных зависимостей нормированных удельного электросопротивления и термоЭДС (рисунок 3 (а, б)) следует, что для образцов с наличием оксидов железа рост термоЭДС сопровождается ростом удельного электросопротивления в отличие от образцов с содержанием оксида кобальта.

При этом все образцы можно условно поделить на две группы с наличием одного или нескольких механизмов проводимости.

Таблица 1 – Термоэлектрические, электрофизические и теплофизические характеристики керамик на основе ZnO при $T=300$ К

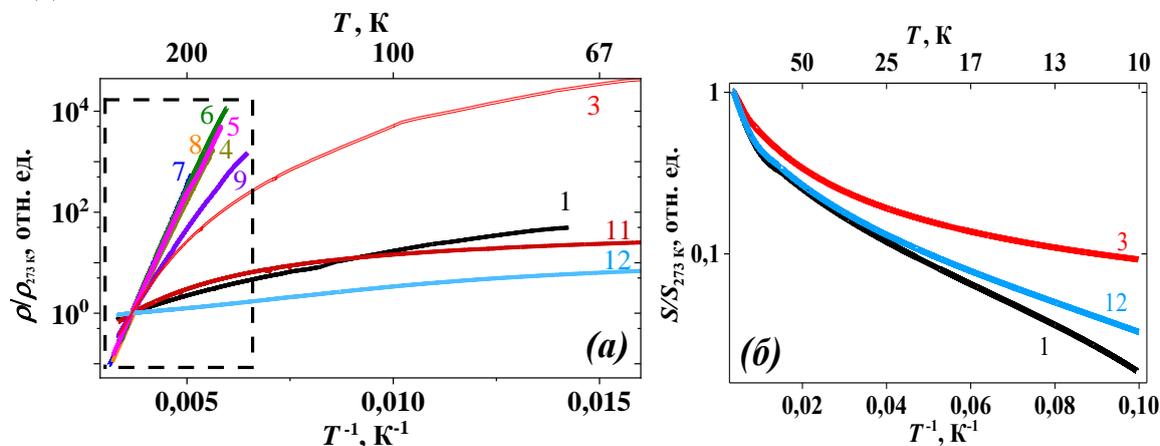
Составы образцов		ρ , Ом·м	$-S$, мкВ/К	κ_p , Вт/м·К	ZT	n , м ⁻³
1	ZnO (1)	$3,67 \cdot 10^1$	385 ± 10	43,05	$2,81 \cdot 10^{-8}$	$9,30 \cdot 10^{20}$
3	90% ZnO+10% FeO	$1,34 \cdot 10^0$	735 ± 15	-	-	$5,73 \cdot 10^{21}$
4	90% ZnO+10% (α -Fe ₂ O ₃)	$7,51 \cdot 10^0$	765 ± 5	-	-	$5,97 \cdot 10^{21}$
5	90% ZnO+10% Fe ₃ O ₄	$2,86 \cdot 10^5$	955 ± 55	-	-	-
6	90% ZnO+10% FeO-II ¹	$7,89 \cdot 10^2$	603 ± 43	19,89	$6,95 \cdot 10^{-9}$	$1,60 \cdot 10^{19}$
7	90% ZnO+10% (α -Fe ₂ O ₃)-II	$3,18 \cdot 10^3$	299 ± 28	25,36	$3,33 \cdot 10^{-10}$	$8,20 \cdot 10^{18}$
8	90% ZnO+10% Fe ₃ O ₄ -II	$6,12 \cdot 10^2$	-	-	-	-
9	90% ZnO+10% Fe ₃ O ₄ -II-48 ²	$4,37 \cdot 10^1$	835 ± 26	-	-	$1,83 \cdot 10^{21}$
10	99,75% ZnO+0,25% CoO	$4,17 \cdot 10^{-3}$	350 ± 15	-	-	-
11	95% ZnO+5% CoO	$2,11 \cdot 10^1$	363 ± 27	-	-	$6,45 \cdot 10^{20}$
12	90% ZnO+10% CoO	$4,67 \cdot 10^0$	386 ± 8	-	-	$4,12 \cdot 10^{22}$
13	90% ZnO+10% CoO-II	$5,10 \cdot 10^0$	580 ± 20	16,36	$3,02 \cdot 10^{-7}$	-
14	90% ZnO+10% TiO ₂	$2,30 \cdot 10^{-2}$	162 ± 8	20,05	$1,46 \cdot 10^{-5}$	-
15	97% ZnO+3% Al ₂ O ₃	$1,90 \cdot 10^{-1}$	221 ± 8	23,98	$3,20 \cdot 10^{-6}$	$5,76 \cdot 10^{22}$
16	95% ZnO+5% Al ₂ O ₃	$3,19 \cdot 10^{-2}$	348 ± 6	12,66	$8,88 \cdot 10^{-5}$	$4,75 \cdot 10^{23}$
17	97% ZnO+3% Al ₂ O ₃	$1,07 \cdot 10^{-1}$	221 ± 15	30,27	$4,86 \cdot 10^{-6}$	$3,05 \cdot 10^{24}$
18	96,5% ZnO+3% Al ₂ O ₃ +0,5% NiO	$2,46 \cdot 10^0$	224 ± 15	14,91	$4,10 \cdot 10^{-7}$	$3,03 \cdot 10^{20}$
19	96,5% ZnO+3% Al ₂ O ₃ +0,5% Fe ₂ O ₃	$5,46 \cdot 10^0$	327 ± 5	17,18	$3,48 \cdot 10^{-7}$	$3,44 \cdot 10^{22}$
20	96,5% ZnO+3% Al ₂ O ₃ +0,5% Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	$4,14 \cdot 10^0$	276 ± 3	20,95	$2,64 \cdot 10^{-7}$	-
21	77,5% ZnO+19,3% TiO ₂ +2,8% Al ₂ O ₃ +0,4% NiO	$2,13 \cdot 10^2$	268 ± 23	-	-	$6,94 \cdot 10^{20}$
22	98% ZnO+2% FeO	$7,69 \cdot 10^{-3}$	595 ± 25	-	-	-
23	95% ZnO+5% FeO	$5,70 \cdot 10^{-3}$	609 ± 26	-	-	-

2 Примечания

1 Цифра «II» в конце обозначения образца означает использование двухэтапного отжига.

2 Цифра «48» в конце обозначения образца означает продолжительность второго отжига.

Установлено, что большинство керамик с добавлением оксида железа, прошедшее одно- и двухэтапные отжиги (прямые внутри прямоугольника на рисунке 3(a)), имеют не зависящую от температуры энергию активации проводимости $\Delta E_{\sigma}=(0,36\pm 0,02)$ эВ, что указывает на примесный механизм проводимости.



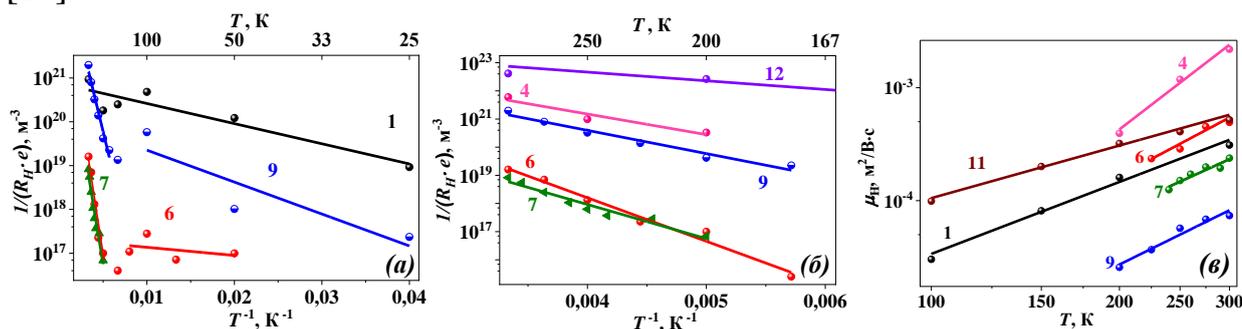
Абсолютная погрешность измерений ρ , соответствует толщине линий

Рисунок 3 – Температурные зависимости нормированного удельного электросопротивления $\rho/\rho_{273\text{ К}}$ и коэффициента термоЭДС $S/S_{273\text{ К}}$ в координатах Аррениуса для керамик ZnO-Fe-Co

После одноэтапного отжига беспримесные и содержащие оксид кобальта керамики обладают зависящей от температуры энергией активации проводимости ΔE_{σ} от 0,01 до 0,26 эВ, что указывает на прыжковый механизм транспорта носителей по законам Мотта и Шкловского-Эффроса, наблюдающегося при температурах ниже 15 К и перколяционной проводимости из-за наличия крупномасштабного потенциального рельефа при более высоких температурах [3, 4]. Данные законы определялись из аппроксимаций кривых температурных зависимостей удельного электросопротивления в координатах $T^{-0,25}$ и $T^{-0,5}$.

На основе измерений температурных зависимостей электросопротивления $\rho(T)$ и коэффициента Холла $R_H(T)$ рассчитаны температурные зависимости концентрации $n(T)=1/R_H e$ (e -заряд электрона) и холловской подвижности $\mu_H(T)=R_H/\rho$ носителей заряда. При внедрении железа и кобальта в фазу типа вюрцита ZnO помимо мелких доноров с энергией ионизации 0,004–0,014 эВ, образуются глубокие донорные центры с энергией ионизации около 0,15–0,31 эВ, рассчитанные из зависимостей $1/R_H e(T)$ (рисунок 4 (а, б)), при общем снижении концентрации носителей заряда. Из анализа кривых $\mu_H(T)$, приведенных на рисунке 4 (в), следует, что в области $150 < T < 300$ К низкие значения $\mu_H(T)$ (до $2,0 \cdot 10^{-3}$ м²/В·с) и степенной характер её зависимости $\mu_H(T) \sim T^{k_{\mu}}$ с $k_{\mu}=2,8 \pm 0,9$

связан с рассеянием электронов на ионизированных дефектах и/или примесях [16].



Точки показывают результаты эксперимента. Сплошные прямые (а, б, в) – аппроксимации линейных частей зависимостей

Рисунок 4 – Температурные зависимости концентрации электронов $n=1/R_H e$ в координатах Аррениуса (а, б) и холловской подвижности μ_H (в) для керамик ZnO - Fe - Co в логарифмическом масштабе

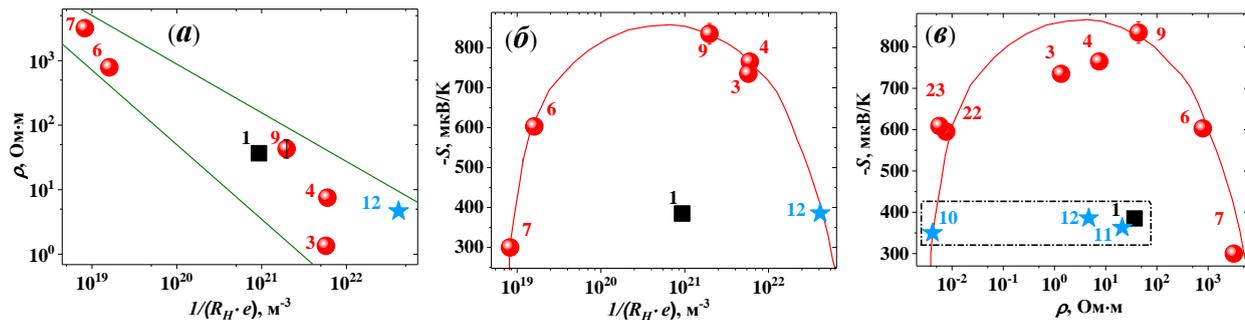
Сопоставляя значения коэффициента термоЭДС S и удельного электросопротивления ρ при комнатной температуре с концентрацией электронов n , полученной из экспериментальных зависимостей коэффициента Холла R_H в керамиках на основе ZnO с добавлением оксидов железа и кобальта, был проведен комплексный анализ представленных на рисунке 5 данных, что позволило установить следующие особенности:

1) керамика, изготовленная двухэтапным отжигом, с добавлением оксидов железа обладает большим ρ по сравнению с беспримесными образцами ZnO. При этом удельное сопротивление ρ имеет тенденцию к монотонному уменьшению с ростом концентрации электронов n для обоих видов добавления примесей;

2) кривая $S(1/R_H e)$ при добавлении оксидов Fe имеет характерный вид типа «колокола» с максимумом $S=835\pm 26$ мкВ/К при $n \sim 10^{21}$ м⁻³. Добавление оксида Co слабо влияет на S по сравнению с беспримесным ZnO (образец 1) [7, 8]. Добавление оксидов Fe приводит к большему росту S в 1,5-2 раза по сравнению с беспримесным ZnO.

Для случая керамики с добавлением оксидов Fe и Co на зависимостях $S(\rho)$, как видно из рисунка 5 (в), наблюдаются два различных сценария поведения зависимостей $S(\rho)$. Зависимости $S(\rho)$ для беспримесной ZnO (черные квадраты) и с добавлением оксида кобальта ZnO-CoO керамики (синие звезды), и показывают, что ρ практически не влияет на величину S . Зависимость $S(\rho)$ для керамик ZnO-Fe_xO_y (красные точки) подобно зависимости $S(1/R_H e)$ на рисунке 5 (б) имеет вид типа «колокола». В итоге установлено, что высокий

фактор мощности $P = S^2/\rho = 1,6 \cdot 10^{-8}$ Вт/К²·м в керамиках ZnO-Fe_xO_y, полученных двухэтапным отжигом, при соотношении между удельным электросопротивлением ($\rho = 43,7 \pm 0,8$ Ом·м), концентрацией электронов ($n = 1,8 \pm 0,2 \cdot 10^{21}$ м⁻³) и коэффициентом термоЭДС ($S = 835 \pm 26$ мкВ/К) при температуре $T = 300$ К достигается для образца, полученного из порошковой смеси состава 90 вес. % ZnO + 10 вес. % Fe₃O₄ вследствие формирования дополнительной фазы ZnFe₂O₄ [3, 4].



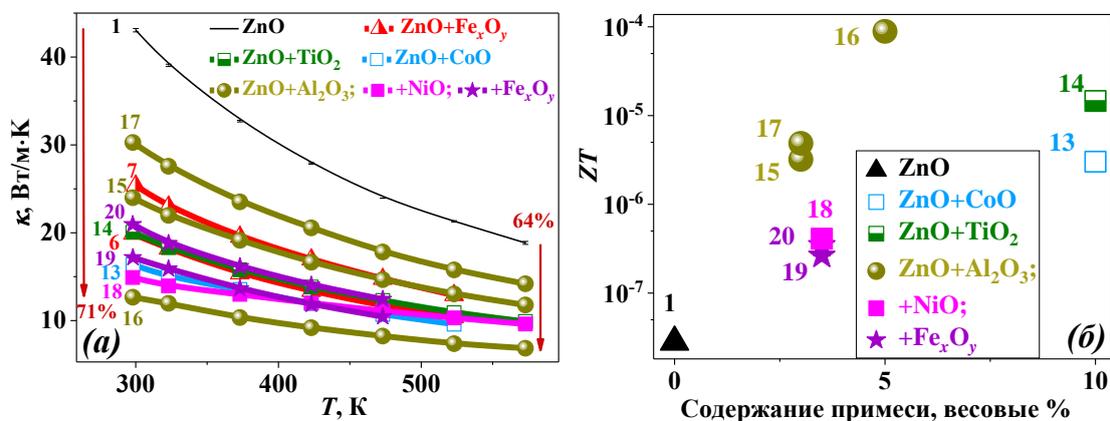
Область на рисунке (в), ограниченная прямоугольником, относится к образцам беспримесного оксида цинка и керамики, с добавлением оксида кобальта. Абсолютная погрешность измерений ρ и S , соответствует размерам точек

Рисунок 5 – Зависимости удельного сопротивления ρ (а) и коэффициента термоЭДС S (б) от концентрации электронов $n=1/R_{He}$, а также коэффициента термоЭДС S от удельного сопротивления ρ (в) для керамик ZnO-Fe-Co

В главе 5 описаны теплофизические и термоэлектрические свойства керамик на основе ZnO с добавлением оксидов Fe, Co, Al, Ni, Ti.

Ввиду невозможности измерения, удельная изобарная теплоемкость образцов бралась и рассчитывалась из литературных источников и имела слабое влияние на теплопроводность в отличие от плотности и температуропроводности. Из температурных зависимостей теплопроводности на рисунке 6 (а) следует, что добавление любого из представленных оксидов металлов приводит к снижению теплопроводности в сравнении с беспримесной керамикой. Из анализа электронного вклада κ_e в теплопроводность, рассчитанного по формулам $\rho\kappa_e = L_0T$ (закон Видемана-Франца) и $\kappa_p = \kappa - \kappa_e$, где L_0 – число Лоренца, выяснилось, что при $T = 300$ К основной вклад в κ вносит решеточная составляющая κ_p , ввиду преобладания фононной составляющей над электронной. При этом, обнаружено уменьшение падения κ в диапазоне температур 300 – 600 К на 64 % при высоких температурах против 71 % при комнатной температуре.

Последнее связывается со снижением роли решеточной теплопроводности при повышении температуры в результате роста фонон-фононного рассеяния [5, 6].



Абсолютная погрешность измерений κ соответствует толщине линии образца 1

Рисунок 6 – Температурные зависимости теплопроводности κ (а) и зависимость термоэлектрической добротности ZT от содержания примеси (б) исследованных керамик на основе ZnO в линейном и логарифмическом масштабах

Сопоставление представленных на рисунке 6 (а) температурных зависимостей теплопроводности $\kappa(T)$ керамик ZnO-10 вес. % Fe_xO_y ($x = 1-2$, $y = 1-3$) и ZnO с добавлением CoO или TiO₂ указывает на существенное влияние на значения κ как пористости, так и количества вторичной фазы. В образцах с добавлением Al₂O₃ в ZnO в концентрациях от 3 до 5 вес. %, снижение κ можно связать не только с увеличением содержания Al₂O₃, но и с величиной пористости образцов. В случае небинарных керамик (образцы 18-20) главную роль играло количество дополнительных фаз, идентифицированных структурно-фазовыми методами.

Результаты исследований теплофизических и электрофизических свойств, представленные в таблице 1, позволяют прогнозировать состав керамик, необходимый для повышения их термоэлектрической добротности ZT , которая рассчитывается по формуле $ZT = S^2 T (\kappa_p + \kappa_s) \rho$. Из рисунка 6 (б) следует, что для образцов керамик на основе ZnO наибольший прирост значения ZT (на 3 порядка) при комнатной температуре достигался при содержании Al₂O₃ в диапазоне 3-5 вес. % и TiO₂ — 10 вес. % [6]. Одновременно зафиксировано, что увеличение термоЭДС (в 2,5 раза) характерно для керамик, в которых присутствует феррит цинка ZnFe₂O₄ [3, 4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Обнаружено, что в керамиках состава 90 вес. % ZnO+10 вес. % Fe_xO_y, где $x=1-3$ и $y=1-4$ при одноэтапном отжиге ($t=2-3$ часа и $T=1100-1200$ °C) образцов размер гранул вюрцитной фазы достигает нескольких десятков микрон, тогда как после двухэтапного отжига ($t=2-4$ часа и $T=900$ °C + $t=2-48$ часа и $T=1200$ °C) размеры гранул снижаются до субмикронных размеров, что обусловлено ростом числа центров рекристаллизации вследствие помола образцов перед вторым этапом отжига [1–А, 2–А, 4–А, 7–А, 8–А, 15–А].

2. Установлено, что в керамиках ZnO - Me_xO_y (Me_xO_y = FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CoO, Al₂O₃, TiO₂), где $x=1-3$ и $y=1-4$ с содержанием оксидов Me_xO_y выше 3 вес.% после синтеза образуется не только вюрцитная фаза на основе ZnO, но и вторичные кубические фазы типа Zn_x(Me)_yO₄, где $x = 1-2$, $y = 1-2$. Исключение составляют керамики ZnO – CoO, где наличие гранул вторичных фаз незначительно либо вовсе отсутствует при весовой концентрации CoO ниже 10 % ввиду относительно высокой растворимости кобальта в вюрците [1–А, 2–А, 11–А–14–А].

3. Установлено, что после двух- и одноэтапного отжига образцы керамики с добавлением железа имеют энергию активации примесной проводимости $\Delta E_{\sigma}=(0,36\pm 0,02)$ эВ. Полученные одноэтапным отжигом беспримесные и с добавлением оксида кобальта керамики, обладают зависящей от температуры энергией активации проводимости ΔE_{σ} от 0,01 до 0,26 эВ вследствие реализации прыжкового механизма Мотта и Шкловского-Эфроса, наблюдающегося при температурах ниже 15 К, и перколяционной проводимости при более высоких температурах из-за формирования крупномасштабного потенциального рельефа [1–А–4–А, 7–А, 9–А].

4. Обнаружено, что при внедрении железа и кобальта в фазу вюрцита ZnO помимо мелких доноров с энергией ионизации 0,004–0,014 эВ, образуются глубокие донорные центры с энергией ионизации 0,15–0,31 эВ, при общем снижении концентрации носителей заряда [3–А, 4–А, 10–А, 15–А].

5. Установлено, что при температурах $150 < T < 300$ К низкие значения (до $2,0 \cdot 10^{-3}$ м²/В·с) и степенная зависимость ($k_{\mu}=2,8\pm 0,9$) холловской подвижности носителей заряда от температуры связаны с рассеянием электронов на ионизированных дефектах и/или примесях [3–А, 4–А, 16–А].

6. Определено, что при наличии вторичной ферритной фазы ZnFe₂O₄ в керамиках ZnO-Fe_xO_y, где $x=1-3$ и $y=1-4$, наблюдается рост значения коэффициента термоЭДС до 1,5-2,5 раз. Максимальные значения S (вплоть до значений 835 ± 26 мкВ/К) при концентрации электронов $n=(1,8\pm 0,2) \cdot 10^{21}$ м⁻³ и

удельном электросопротивлении $\rho=43,7\pm 0,8$ Ом·м, соответствующих фактору мощности $P=1,6\cdot 10^{-8}$ Вт/К²·м, наблюдаются для материала состава 90 вес.% ZnO + 10 вес.% Fe₃O₄ [3–А, 4–А].

7. Установлено, что при $T=300$ К основной вклад в полную теплопроводность керамик ZnO с добавлением оксидов металлов вносит решеточная теплопроводность, с ростом температуры ее роль снижается. Добавлением примесей можно достигнуть уменьшения решеточной теплопроводности за счет повышения рассеяния фононов на увеличенной площади поверхности гранул (за счет измельчения микроструктуры), на большей объемной доле пор, на сформированных частицах дополнительной фазы типа шпинели $Zn_x(Me)_yO_4$, где $x=1-2$, $y=1-2$ ($ZnFe_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, Zn_2TiO_4), а также на введенных в решетку ZnO точечных дефектах (из-за замещения ионов цинка ионами примесных металлов) [5–А, 6–А].

8. Уменьшение теплопроводности в керамиках с содержанием 10 весовых % примесей Fe_xO_y (где $x = 1-2$, $y = 1-3$), CoO, TiO₂ связано с влиянием как пористости, так и количества вторичной фазы. Разница в теплопроводности для образцов с добавлением оксида алюминия связана как с ростом пористости (с 11 % до 21-26 %) и увеличением содержания примеси с 3 до 5 %, так и с увеличением количества дополнительных фаз в случае небинарных керамик [5–А, 6–А].

9. Показано, что добавление оксидов металлов (3–10 %) и сопутствующее ему изменение структуры керамик (уменьшение размеров гранул, увеличение пористости, выделение вторичных фаз) приводит к увеличению термоэлектрической добротности ZT . Наибольший прирост ZT на 3 порядка соответствует образцам с 3-5 весовыми % Al₂O₃ и 10 весовыми % TiO₂ (за счет уменьшения удельного электросопротивления и теплопроводности при относительно небольшом снижении коэффициента термоЭДС) [2–А, 17–А, 18–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Полученные результаты использованы в учебном процессе при чтении специальных курсов лекций «Электроперенос в конденсированных средах», и лекций, описывающих процессы изменения удельного электросопротивления в средах, содержащих частицы переходных металлов (получен 1 акт о внедрении в учебный процесс кафедры физики полупроводников и наноэлектроники). Результаты при доработке технологии могут быть использованы при разработке варисторов и термоэлектрических преобразователей энергии.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

*Статьи в научных изданиях, включенных в Перечень изданий,
и в иностранных научных изданиях*

1–А. Electric properties of composite ZnO-based ceramics doped with Fe / A.S. Fedotov, A.V. Pashkevich, L.A. Bliznyuk, J. Kasiuk, A.K. Fedotov, N.A. Basov, I.A. Svito, M. Budzyński, M. Wiertel, P. Żukowski // *Przegląd Elektrotechniczny*. – 2018. – Vol. 94, № 3. – P. 197–199.

2–А. Electron transport and thermoelectric properties of ZnO ceramics doped with Fe / A.K. Fedotov, A.V. Pashkevich, J.A. Fedotova, A.S. Fedotov, T.N. Kołtunowicz, P. Zukowski, Ali Arash Ronassi, V.V. Fedotova, I.A. Svito, M. Budzyński // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 854. – P. 156169–1–7.

3–А. Electric and Thermoelectric Properties of ZnO-Based Ceramics Doped with Iron and Cobalt / A.K. Fedotov, A.V. Pashkevich, V.V. Khovailo, A.A. Kharchenko, E.N. Poddenezhnyi, L.A. Bliznyuk, V.V. Fedotova // *Nanobiotechnology Reports*. – 2021. – Vol. 16, № 3. – P. 373–380.

4–А. Structure, electric and thermoelectric properties of binary ZnO-based ceramics doped with Fe and Co / A.V. Pashkevich, A.K. Fedotov, E.N. Poddenezhny, L.A. Bliznyuk, J.A. Fedotova, N.A. Basov, A.A. Kharchanka, P. Zukowski, T.N. Koltunowicz, O.V. Korolik, V.V. Fedotova // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 895. – P. 162621–1–17.

5–А. Тепловые и термоэлектрические свойства керамики на основе оксида цинка, легированной железом / А.В. Пашкевич, Л.А. Близнюк, А.К. Федотов, В.В. Ховайло, В.В. Федотова, А.А. Харченко // *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. – 2022. – № 3. – С. 56–67.

6–А. Thermal and thermoelectric properties of metal-doped zinc oxide ceramics / A.V. Pashkevich, A.K. Fedotov, E.N. Poddenezhny, L.A. Bliznyuk, V.V. Khovaylo, V.V. Fedotova, A.A. Kharchenko // *Modern Electronic Materials*. – 2023. – Vol. 9, № 2. – P. 45–56.

Статьи в других научных изданиях

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

8–А. Структура и свойства керамических композиционных материалов на основе оксида цинка / А.В. Павленок, Е.Н. Подденежный, Н.Е. Дробышевская, А.А. Бойко, А.К. Федотов, А.В. Пашкевич, К.Н. Кирильчик // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. – 2018. – № 2. – С. 50–57.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

9–А. Пашкевич, А.В. Электропроводность легированных железом керамик ZnO / А.В. Пашкевич // Сборник работ 74-й научной конференции студентов и аспирантов Белорусского государственного университета, Минск, 15–24 мая 2017 г. В 3 ч. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2017. – Ч. 1. – С. 146–150.

10–А. Пашкевич, А.В. Электропроводность керамик ZnO, легированных железом: / А.В. Пашкевич, К.Н. Кирильчик // VI Конгресс физиков Беларуси, посвящ. году науки в Республике Беларусь : сб. науч. тр., Минск, 20–23 ноября 2017 г. / НАН Беларуси, МО Респ. Бел., И-т физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, БГУ, ОО «Бел. физич. о-во», БРФФИ, НТА «Оптика и лазеры»; редкол.: С.Я. Килин [и др.]. – Мн., 2017. – С. 252–253.

11–А. Electric properties of the ZnO-based ceramic materials doped with magnetic and nonmagnetic impurities / A. Ronassi, A.V. Pashkevich, A.S. Fedotov, I.A. Svito, J.V. Kasyuk, E.N. Poddenezny, N.E. Drobishevskaya, L.A. Bliznyuk, N.A. Basov, A.K. Fedotov // Актуальные проблемы физики твердого тела. ФТТ–2018: сб. докл. VIII Междунар. науч. конф., Минск, 24–28 сент. 2018 г.: В 3 т. / НАН Беларуси, НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ИФТТП), БРФФИ; редкол.: акад. Н.М. Олехнович [и др.]. – Мн., 2018. – Т. 1. – С. 46–48.

12–А. Локальное атомное и магнитное упорядочение в легированных керамиках на основе оксидов титана, цинка и кремния / Ю.В. Касюк, Л.А. Близнюк, Н.А. Басов, Ю.А. Федотова, В.Г. Баев, А.В. Пашкевич // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. VIII Междунар. науч. конф. в 3 т. Минск, 24–28 сентября 2018 г.: В 3 т. / ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; редкол.: Н.М. Олехнович [и др.]. – Мн, 2018. – Т. 2. – С. 51–53.

13–А. Влияние легирования на структуру, электрические и термоэлектрические свойства керамик на основе оксида цинка [Электронный ресурс] / А.К. Федотов, Е.Н. Подденежный, Л.А. Близнюк, Ю.А. Федотова, А.В. Пашкевич // Альтернативная и интеллектуальная энергетика: материалы Междунар. науч.-практич. конф., Воронеж, 6–8 дек. 2018 г. / Мин. Науки и высш. обр. РФ, ФГБОУ ВО «Воронеж. гос. технич. у-т»; редкол.: С.А. Колодяжный [и др.]. – Воронеж, 2018. – С. 25–26. – Режим доступа:

<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36843967&pf=1>. – Дата доступа: 05.04.2024.

14–А. Влияние легирования железом и кобальтом на электрические и термоэлектрические свойства керамик на основе оксида цинка [Электронный ресурс] / А.К. Федотов, Е.Н. Подденежный, Л.А. Близнюк, В.В. Федотова, А.В. Пашкевич // Альтернативная и интеллектуальная энергетика: материалы II Междунар. науч.-практич. конф., Воронеж, 16–18 сент. 2020 г. / ФГБОУ ВО «Воронеж. гос. технич. у-т»; редкол.: Д.А. Коновалов [и др.]. – Воронеж, 2020. – С. 40–41. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

15–А. Interconnection between structure, thermoelectric and electric properties of doped ZnO-based ceramic materials / A.K. Fedotov, L.A. Bliznyuk, A. Pashkevich, A. Kharchenka, E.N. Poddenezhny, T.P. Petrochenko, V.V. Fedotova // Actual Problems of Solid State Physics : proc. book IX Intern.Scient. Conf., Minsk, 22–26 November, 2021 / SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus»; edit. board: V.M. Fedosyuk (chairman) [et al.]. – Minsk, 2021. – P. 18–22.

Тезисы

16–А. Pashkevich, A. Investigation of electrical properties in the magnetic field of ceramics based on ZnO derived by iron / A. Pashkevich, K. Kirylchyk, V. Halauchuk // Open Readings 2018. Programme and Abstracts, Vilnius, 20–23 March 2018 / Vilnius University; ed.: E. Skliutas (conference chair) [et al.]. – Vilnius, 2018. – P. 164.

17–А. Structure, electric and thermoelectric properties of ZnO-based ceramics doped with Al, Co, Ni and Ti / A.K. Fedotov, A.V. Pashkevich, E.N. Poddenezhny, A.S. Fedotov, V.V. Fedotova // Abstract of the 11th International Conference New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation (NEET' 2019), Zakopane, 25–28 June, 2019 / Politechnika Lubelska. – Zakopane, 2019. – P. 67.

18–А. Phase composition and properties of ZnO-metal oxides ceramics / A. Pashkevich A.K. Fedotov, K. Kirylchyk, V. Halauchuk // Open Readings 2020. Programme and Abstracts, Vilnius, 17–20 March 2020 / Vilnius University; ed.: M. Velička (conference chair) [et al.]. – Vilnius, 2020, – P. 268.



РЕЗЮМЕ

Пашкевич Алексей Владимирович

Структура и термоэлектрические свойства керамик на основе ZnO с добавлением оксидов Fe, Co, Al, Ni, Ti

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

Цель работы: установление влияния размеров гранул, размеров и количества фаз, а также пористости керамик, полученных на основе бинарных и более сложных порошковых смесей из ZnO и оксидов металлов Me_xO_y (Me: Fe, Co, Al, Ni, Ti) при различных режимах их отжига, на значения удельного электросопротивления, коэффициента термоЭДС и теплопроводности керамик для увеличения их термоэлектрической добротности.

Методы исследования и использованная аппаратура: структурно-фазовые исследования (ДРОН-3М, ДРОН-4, LEO-1455 VP, Tescan Vega 3LMU, Nanofinder HighEnd), измерение коэффициента термоЭДС и температурных зависимостей электросопротивления (бескриогенная система компании Cryogenic Ltd.), температуропроводности (LFA 467 и TC-1000).

Полученные результаты и их новизна: установлена взаимосвязь между структурой, фазовыми, электрофизическими, термоэлектрическими и теплофизическими свойствами керамик на основе порошковых смесей из ZnO и оксидов Fe, Co, Al, Ni, Ti, что приводит к увеличению термоэлектрической добротности ZT : 1) Наибольший прирост термоэлектрической добротности (на 3 порядка) получен у керамик на основе ZnO с добавлением Al_2O_3 и TiO_2 , а увеличение термоЭДС (в 2,5 раза) характерно для керамик, содержащих феррит цинка; 2) Рост ZT обусловлен изменением структуры керамик (уменьшение размеров гранул, увеличение пористости, выделение вторичных фаз) и уменьшением удельного электросопротивления и теплопроводности при относительно небольшом снижении коэффициента термоЭДС.

Рекомендации по использованию: полученные результаты использованы в учебном процессе при чтении специальных курсов лекций «Электроперенос в конденсированных средах», и лекций, описывающих процессы изменения удельного электросопротивления в средах, содержащих частицы переходных металлов (получен 1 акт о внедрении в учебный процесс).

Область применения: результаты при доработке технологии могут быть использованы при разработке варисторов и термоэлектрических преобразователей энергии.

РЭЗІЮМЭ

Пашкевіч Аляксей Уладзіміравіч

Структура і тэрмаэлектрычныя ўласцівасці керамік на аснове ZnO з даданнем аксідаў Fe, Co, Al, Ni, Ti

Ключавыя словы: кераміка, аксід цынку, шчыльнасць, цеплаправоднасць, расейванне фанопаў, тэрмаэлектрычная дыхтоўнасць.

Мэта працы: ўсталяванне ўплыву памераў гранул, памераў і колькасці фаз, а таксама сітаватасці керамік, атрыманых на аснове бінарных і больш складаных парашковых сумесяў з ZnO і аксідаў металаў Me_xO_y (Me: Fe, Co, Al, Ni, Ti) пры розных рэжымах іх адпалу, на значэнні ўдзельнай электрасупраціўлення, каэфіцыента термоЭДС і цеплаправоднасці керамік для павелічэння іх тэрмаэлектрычнай дыхтоўнасці.

Метады даследавання і выкарыстаная апаратура: структурна-фазавыя даследаванні (ДРОН-3М, ДРОН-4, LEO-1455 VP, Tescan Vega 3LMU, Nanofinder HighEnd), вымярэнне каэфіцыента тэрмаЭРС і тэмпературных залежнасцяў электрасупраціўлення (бяскрыягенная сістэма кампаніі Cryogenic Ltd.), тэмпературная праводнасць (LFA 467 і TC - 1000).

Атрыманы новыя вынікі: 1) ўстаноўлена ўзаемасувязь паміж структурай, фазавымі, электрафізічнымі, тэрмаэлектрычнымі і цеплафізічнымі ўласцівасцямі керамік на аснове парашковых сумесяў з ZnO і аксідаў Fe, Co, Al, Ni, Ti, што прыводзіць да павелічэння тэрмаэлектрычнай дыхтоўнасці ZT : 1) найбольшы прырост тэрмаэлектрычнай дыхтоўнасці (на 3 парадку) атрыманы ў керамік на аснове ZnO з даданнем Al_2O_3 і TiO_2 , а павелічэнне термоЭДС (у 2,5 разы) характэрна для керамік, якія змяшчаюць ферыт цынку; 2) Рост ZT абумоўлены змяненнем структуры керамік (памяншэнне памераў гранул, павелічэнне сітаватасці, вылучэнне другасных фаз) і памяншэннем удзельнага электрасупраціўлення і цеплаправоднасці пры адносна невялікім зніжэнні каэфіцыента тэрмаЭРС.

Рэкамендацыі па выкарыстанню: атрыманыя вынікі выкарыстаны ў навучальным працэсе пры чытанні спецыяльных курсаў лекцый «Электраперанос ў кандэнсаваных асяроддзях», і лекцый, якія апісваюць працэсы змены ўдзельнага электрасупраціўлення ў асяроддзях, якія змяшчаюць часціцы пераходных металаў (атрыманы 1 акт аб укараненні ў навучальны працэс).

Галіна ўжывання: вынікі пры дапрацоўцы тэхналогіі могуць быць выкарыстаны пры распрацоўцы варыстараў і тэрмаэлектрычных пераўтваральнікаў энергіі.

SUMMARY

Pashkevich Aliaksei Vladimirovich

Structure and thermoelectric properties of ceramics based on ZnO with addition of Fe, Co, Al, Ni, Ti oxides

Key words: ceramics, zinc oxide, density, thermal conductivity, phonon scattering, thermoelectric Q-factor.

Goal of the present work: determination of the effect of granule sizes, sizes and number of phases, as well as porosity of ceramics obtained on the basis of binary and more complex powder mixtures of ZnO and metal oxides Me_xO_y (Me: Fe, Co, Al, Ni, Ti) under various annealing modes on the values of electrical resistivity, thermal EMF coefficient and thermal conductivity of ceramics for increasing their thermoelectric Q - factor.

Methods of investigation: structural and phase studies (ДРОН-3М, ДРОН-4, LEO-1455 VP, Tescan Vega 3LMU, Nanofinder HighEnd), measurement of the coefficient of thermal EMF and temperature dependences of electrical resistance (cryogenic system of Cryogenic Ltd.), thermal conductivity (LFA 467 and TC-1000).

Results obtained results and their novelty: the relationship between the structure, phase, electrophysical, thermoelectric and thermophysical properties of ceramics based on powder mixtures of ZnO and oxides of Fe, Co, Al, Ni, Ti has been established, which leads to an increase in the thermoelectric Q-factor of ZT : 1) The greatest increase in thermoelectric Q-factor (by 3 orders of magnitude) was obtained for ceramics based on ZnO with the addition of Al_2O_3 and TiO_2 , and an increase in thermal EMF (2.5 times) is typical for ceramics containing zinc ferrite; 2) The growth of ZT is due to a change in the structure of ceramics (a decrease in the size of granules, an increase in porosity, the release of secondary phases) and a decrease in electrical resistivity and thermal conductivity with a relatively small decrease in the coefficient of thermal EMF.

Recommendations for use: the results obtained were used in the educational process when reading special courses of lectures "Electric transfer in condensed media", and lectures describing the processes of changing electrical resistivity in media containing transition metal particles (1 act on the introduction into the educational process).

Field of application: the results of the refinement of the technology can be used in the development of varistors and thermoelectric energy converters.



Подписано в печать 01.11.2024. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 1,39. Уч.-изд. л. 1,5.
Тираж 60 экз. Заказ 258.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика
в республиканском унитарном предприятии
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.